UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004449

EVOLUÇÃO SUPÉRGENA DAS ROCHAS CARBONATÍTIAS
RICAS EM APATITA DO COMPLEXO ALCALINO DE
JUQUIÁ (SP)

Arnaldo Alcover Neto

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Toledo-Groke

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	<u>Dr^a M.C.Toledo-Groke</u>
Examinadores:	<u>Dr. A.J.Melfi</u>
	<u>Dr. M.L.L.Formoso</u>

ass.

M.C. Toledo-Groke
A.J. Melfi
M.L.L. Formoso

SÃO PAULO

1991

Aos meus pais

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
INDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABELAS	ix
INDICE DE FOTOS	xi
I - INTRODUÇÃO	1
II - METODOLOGIA E OBJETIVOS.....	3
II . 1 - Trabalhos de Campo	5
II . 2 - Trabalhos de Laboratório	6
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
III . 1 - Características gerais dos mantos de alteração desenvolvidos sobre carbonatitos em complexos alcalino-carbonatíticos	8
III . 2 - Importância e comportamento do fósforo	11
IV - O COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE JUQUIÁ	16
IV . 1 - Localização	16
IV . 2 - Geologia Regional	16
IV . 3 - Fisiografia, clima e vegetação	18
IV . 4 - Geologia local	19
IV . 4.1 - Rochas alcalinas	19
IV . 4.2 - Rochas carbonatíticas	25
IV . 4.2.1 - Estrutura, petrografia e mineralogia	25
IV . 4.2.2 - Quimismo	29
V - ALTERITA DO CARBONATITO DE JUQUIÁ	42
V . 1 - Trabalhos anteriores	42
V . 2 - Características gerais do manto de alteração desenvolvido sobre o carbonatito de Juquiá	44
V . 2.1 - Alteração do carbonatito	50
V . 2.1.1 - Início de alteração	50
V . 2.1.2 - Isalterita inicial	54
V . 2.1.3 - Isalterita mais evoluída	58
V . 2.2 - Alteração das rochas alcalinas silicáticas e cobertura pedológica	58

V	2.3 - Transição entre rochas carbonatíticas e alcalina silicática	60
V	2.4 - Veios de barita	64
V	3 - Exemplos de perfis de alteração	64
V	3.1 - Perfil A	64
V	3.1.1 - Alteração dos carbonatitos	66
V	3.1.2 - Rocha alcalina silicática alterada ...	67
V	3.1.3 - Veios de barita	74
V	3.2 - Perfil D	74
V	3.2.1 - Alteração dos carbonatitos	77
V	3.2.2 - Rocha alcalina silicática alterada ...	78
V	3.2.3 - Veios de barita	79
VI	- EVOLUÇÃO MICROMORFOLÓGICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS PRINCIPAIS FASES PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS NO MANTO DE ALTERAÇÃO SOBRE O CARBONATITO DE JUQUIÁ	80
VI	1 - Dolomita	80
VI	2 - Apatita primária	81
VI	3 - Apatita secundária	83
VI	4 - Oxihidróxidos secundários	83
VI	5 - Outros minerais	92
VI	5.1 - Magnetita	92
VI	5.2 - Filossilicatos	92
VI	5.3 - Barita	93
VI	5.4 - Fosfatos secundários não apatíticos	93
VI	6 - Comportamento dos ETR no perfil de alteração	93
VII	- SÍNTESE E CONCLUSÕES	100
VIII	- FOTOS	105
IX	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

AGRADECIMENTOS

Agora que os trabalhos para a obtenção do título de Mestre foram considerados terminados, gostaria de expressar alguns agradecimentos.

À Prof(a) Dr(a) M. Cristina Toledo Groke que me orientou com dedicação e seriedade, e tornou-se para mim um exemplo de otimismo e profissionalismo científico. Sua calma e compreensão para com as minhas limitações e dúvidas foram fundamentais à minha permanência em São Paulo e conclusão deste trabalho. Assim, agradeço de coração sua orientação e ainda mais a sua amizade.

Ao Dr. Bruno Bonlangé da Missão ORSTOM (Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération) no IGc-USP pela participação em viagens para o campo estudado e discussões proveitosas, dando contribuição de valor indiscutível a este trabalho, sempre com muito boa vontade e espírito científico.

Ao Dr. René Flicoteaux da Universidade de Aix-Marselha III, França, pelas informações e dados científicos cedidos relativos ao carbonatito de Juquiá e seu respectivo manto de alteração.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), na figura do geólogo Bruno F. Riffel, por terem possibilitado o uso do microscópio eletrônico de varredura com analisador pontual (MEV-EDS), e também pelas discussões sempre proveitosas.

À ORSTOM onde foram realizadas parte das análises de MEV-EDS e difratometria de raio-X (DRX).

À Dr(a) Ana M. Figueiredo do IPEN-CNEN pela determinação de ETR.

Aos Prof(s) Dr(s) Sônia M. Marros de Oliveira e Joel B. Sígolo deste instituto, pelas sugestões e discussões na fase de exame de qualificação deste trabalho, assim como em outras ocasiões.

Ao Dr. Armand Boujo da Missão ORSTOM no IGc-USP pelas sugestões no decorrer deste trabalho, além da amizade dispensada.

Ao Prof. Dr. Excelso Ruberti, deste instituto, por ter cedido dados geoquímicos inéditos relativos às rochas alcalinas e

carbonatíticas são do Complexo de Juquiá, e também pela atenção em discussões sobre rochas alcalinas e carbonatíticas.

Ao Prof. Ronaldo Montenegro Barbosa da UFBA pela obtenção de alguns espectros de absorção no infra-vermelho na Universidade de Poitiers, França.

Aos químicos Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira pelo auxílio na obtenção e interpretação dos espectros de absorção no infra-vermelho e Rosana Colombara por fornecer padrões de rocha fosfática para esta pesquisa:

À amiga Maria Luiza Melchert de Carvalho e Silva pelas discussões no decorrer deste trabalho e pelo auxílio fundamental na digitação e formatação deste.

Às bibliotecárias e colegas Cida e Estela, deste instituto, pela correção e uniformização das referências bibliográficas citadas neste trabalho.

A secretária Nícia e a laboratorista Verônica, ambas deste instituto, pela amizade dispensada e pelos favores prestados nas partes respectivamente de escritório e laboratório que, sem dúvida, excederam às suas responsabilidades formais.

Aos funcionários deste instituto, principalmente aqueles ligados a área de geoquímica de superfície, sem os quais este trabalho ainda estaria por terminar.

Aos amigos que adquiri neste instituto pelo privilégio da convivência, sem a qual São Paulo seria mais "cinza"; não os cito, pois felizmente são muitos e eles próprios sabem quem são.

Aos "companheiros de República" que, sem excessão, já eram ou tornaram-se pessoas importantes em minha vida.

Como fui representante discente na CPG deste instituto, gostaria de agradecer aos pós-graduandos que confiaram em mim nesta missão. Aproveito e peço aqui desculpas aqueles que não gostaram da minha atuação, ciente de que alguns podem ter as suas razões. Neste contexto agradeço às funcionárias Madalena e Regina da secretaria de pós-graduação pela constante atenção e boa vontade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo - FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, que contribuíram decisivamente para a

realização deste trabalho, com a concessão de auxílios financeiros.

RESUMO

O complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá está localizado nas proximidades das coordenadas geográficas 47°21' de longitude oeste e 24°24' de latitude sul (SE do estado de São Paulo). Intrudiu no Cretáceo Inferior (133ma) num embasamento regional Pré-Cambriano formado predominantemente por rochas guináissicas e migmatíticas. Sobre o complexo de Juquiá, assim como em várias outras localidades da região, houve formação de espessos mantos de intemperismo, evoluídos provavelmente a partir do Terciário Superior.

Este trabalho observou as feições mais típicas da alteração supérgena do corpo carbonatítico de Juquiá (rico em apatita) sob os aspectos macro e microscópicos e também químicos.

As técnicas utilizadas foram basicamente difratometria de raios-X, microscopias óptica e eletrônica de varredura com analisador pontual, análise termodiferencial e espectroscopia infra-vermelho. Algumas dosagens de ETR também foram efetuadas pela técnica de ativação neutrônica.

Através dos dados obtidos confirmou-se a característica isalterítica do manto de alteração desenvolvido sobre as rochas carbonatíticas de Juquiá, onde a grande quantidade de apatita primária residual condiciona a sustentação da estrutura original da rocha. Os carbonatos primários, predominantemente dolomíticos, são totalmente lixiviados durante a alteração do carbonatito e a porosidade gerada é parcialmente ocupada por produtos ferruginosos supérgenos (oxihidróxidos), ricos ou não em manganês, e também por recristalizações de apatita secundária.

Outros minerais secundários de menor importância quantitativa caracterizados nos poros da isalterita estudada foram: barita, fosfato rico em ETR e fosfato de alumínio rico em bário, tipo gorceixita.

ABSTRACT

The late cretaceous Juquiá Alkaline-Carbonatite complex (Southeastern São Paulo State, Brazil) as well as the Precambrian gneissic and migmatitic basement are covered by a thick veneer of weathered products, developed probably since the Late Tertiary.

This research emphasizes the most typical macro and microscopic weathering features of the apatite-rich carbonatite rock, using X-ray diffractometry, optical and scanning electronic microscopy, thermogravimetric analysis and infrared absorption spectroscopy techniques. Some REE analysis were performed by neutron activation.

The data confirm the predominantly isalterite weathering cover developed over the Juquiá carbonatites rocks with their original fabric preserved due to the great amount of residual primary apatite. The primary carbonates (mainly dolomitic) were completely leached during the weathering, and the resulting porosity is partially filled with ferruginous supergenic oxihydrates (Mn-rich or not), as well as with secondary, recrystallized apatite.

Minor amounts of other secondary minerals filling the pores of the isalterite were identified as barite, REE-bearing phosphates and Ba-rich aluminum phosphates, like gorceixite.

ÍNDICE DE FIGURAS

1-Localização no Brasil e mapa geológico do complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá (adaptado de Born, 1971a e Macciotta et al, 1988).....	17
2-Espectro de absorção no infra-vermelho de concentrados de apatitas primárias com(a) e sem(b) auréolas de maior birrefringência (cedidos pelo Dr. R. Flicoteaux da Univ. Aix-Marselha, França).....	30
3-Localização em planta da frente de lavra e dos perfis de alteração estudados (A e D).....	45
4-Localização esquemática em corte dos perfis estudados (corte BC figura 3).....	45
5-Difratogramas típicos para materiais alterados desenvolvidos sobre rocha alcalina silicática de Juquiá(perfil D), (Cr)=crandalita, (G)=goethita, (C)=caolinita.....	46
6-Termogramas (ATD) de concentrados das fases típicas desenvolvidas sobre rocha alcalina silicática alterada de Juquiá (perfil D).....	47
7-Espectros de absorção no infra-vermelho de concentrados das fases típicas desenvolvidas sobre a rocha alcalina silicática alterada de Juquiá (perfil D);(a) DRX=goethita e apatita; (b) DRX=goethita, apatita e fosfato crandalítico; (c) DRX = goethita e fosfato crandalítico.....	48
8-Esquema do perfil de alteração do carbonatito de Juquiá em contato com rocha alcalina silicática (fraturamento, veio de barita e apatitas secundárias não estão representados).....	51
9-Espectro de EDS pontual em produto supérgeno em descontinuidade de cristal de carbonato primário (amostra em lâmina).....	52
10-Difratograma de calcita supérgena em depósito botrioidal instalada sobre volume carbonatítico em início de alteração (base do perfil A).....	53
11-Espectro de EDS pontual em cristal de piro-cloro primário (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 7).....	56
12-Espectro de absorção no infra-vermelho de apatita supérgena de hábito botrioidal, típica das fissuras da alterita do carbonatito de Juquiá (cedido pelo Dr. Flicoteaux da Univ. de Aix-Marselha III, Fra.....	57
13-Espectro de EDS pontual em cristal romboédrico supérgeno de fosfato crandalítico rico em Ba e Sr, tipo	

gorceixita (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 10)....	59
14-Difratograma de material alterado desenvolvido sobre rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D); (C)=caolinita, (G)=goethita e (Cr)=fosfato crandalítico....	61
15-Difratograma de concreção goethítica (G) e crandalítica (Cr) desenvolvida em alterita de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).....	61
16-Difratograma de concreção goethítica desenvolvida em alterita de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).....	62
17-Difratograma de nódulo goethítico (G) desenvolvido em alterita pedogenizada de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).....	62
18-Difratograma de cristais supérgenos de quartzo (Q) associados às lentes goethíticas e manganesíferas marrom escuras a pretas da faixa de transição (perfil D).....	63
19-Perfil A em corte (esquema sem a representação do fraturamento).....	65
20-Perfil A em planta.....	65
21-Difratograma de fosfatos crandalíticos da fase friável da isalterita superior do carbonatito localizado próximo (2m) ao contato com a rocha alcalina silicática alterada (perfil A).....	68
22-Espectro de EDS pontual em glóbulo supérgeo de fosfato de Ca, Ce e La (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 11).....	69
23-Espectro de EDS pontual em barita supérgeo (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 12).....	69
24-Difratograma típico da faixa de transição (perfil A); (Ap)= apatita, (Cr)= Crandalita, (G)= Goethita.....	70
25-Espectro de EDS pontual em fase ferruginosa rica em Ti, constituinte de pseudomorfase filossilicática em rocha alcalina silicática alterada (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 13).....	71
26-Espectro de EDS pontual em fosfato de alumínio rico em Ba, tipo gorceixita, com produtos ferruginosos supérgenos constituintes de pseudomorfase de filossilicato em rocha alcalina silicática alterada (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 13).....	72
27-Difratograma de cristais de barita (B) de veio hidrotermal recobertos por quartzo (Q) supérgeo (perfil A).....	73

28-Difratograma de wavelita (W) e fosfato crandalítico (Cr) de xenólito alterado encontrado na isalterita do carbonatito de Juquiá (perfil A).....	75
29-Difratograma de wavelita (W), fosfato crandalítico (Cr) e goethita (G) de xenólito alterado encontrado na isalterita do carbonatito de Juquiá (perfil A).....	75
30-Perfil D em corte (esquema sem a representação do fraturamento).....	76
31-Espectros de EDS pontual em borda (a) e centro (b) de cristal de carbonato primário (amostra em lâmina).....	82
32-Correlação entre teores de P_2O_5 e Cao obtidos por análises pontuais com EDS para apatitas primárias e secundárias de Juquiá; a)5 análises em partes centrais de apatita primária, b)8 análises em borda de maior birrefringência de apatitas primárias, c)13 análises em apatitas primárias (a+b), d)12 análises em apatitas secundárias.....	85
33-Espectros EDS pontuais em nódulo supérgeno da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em fragmento).....	87
34-Espectros EDS pontual em plasmas ferruginosos supérgenos da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em lâmina).....	89
35-Espectro EDS pontual em plasma ferruginoso supérgeno da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em lâmina).....	90
36-Correlação entre teores de Mn e Ti em plasmas ferruginosos; dados obtidos em análises pontuais por EDS...	91
37-Teores de ETR das amostras A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, D-1, D-2, APT e DOL, normalizados em relação aos teores destes elementos em C-1.....	95
38-Difratogramas das amostras C-1, A-1, A-2, A-3 e A-4 do carbonatito de Juquiá; D = dolomita, A = apatita, G=goethita; ver tabela 19.....	96
39-Difratogramas das amostras D-1 e D-2 do carbonatito de Juquiá; A=apatita, G=goethita; ver tabela 19.....	97
40-Difratograma da amostra D-1 do carbonatito de Juquiá comparado com padrão de goethita (ficha 29-0713/JCPDS).....	97
41-Síntese da evolução morfológica, mineralógica e química da alterita desenvolvida a partir das rochas carbonatíticas de Juquiá.....	104

ÍNDICE DE TABELAS

1-Teores médios de P_2O_5 em coberturas de alteração desenvolvidas sobre complexos carbonatíticos e suas reservas para algumas localidades do Brasil e de outros países.....	13
2-Valores mínimo, máximo, média e mediana para dados químicos de 52 análises de rochas alcalinas silicáticas não classificadas de Juquiá. (Cálculos a partir de dados inéditos cedidos pelo Prof. Dr. E. Ruberti do IGc-USP; técnica ICP).....	24
3-Dados médios de rochas carbonatíticas internas (1) e externas (2) de Juquiá (Felicíssimo, 1948).....	31
4-Composição química para 2 grupos (I e II) de rochas carbonatíticas de Juquiá (Dados inéditos cedidos pelo Prof. Dr. E. Ruberti do IGc-USP; técnica ICP).....	32
5-Norma estimada para rochas carbonatíticas de Juquiá, através dos dados químicos dos grupos I e II da tabela 4.....	34
6-Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de carbonatos primários do carbonatito de Juquiá.....	35
7-Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, para apatitas primárias sãs do carbonatito de Juquiá.....	37
8-Dados para alguns elementos das apatitas 1 e 2 (magmáticas e tardi-magmáticas/hidrotermais) (Walter, 1991; técnica ICP).....	38
9-Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de algumas magnetitas do carbonatito de Juquiá e teórica;.....	38
10-Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de filossilicatos do carbonatito de Juquiá;.....	39
11-Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de baritas do carbonatito de Juquiá;.....	40
12-Teores de ETR em amostras totais de carbonatitos de Juquiá; C-1, C-2, C-3 e C-4 (Walter, 1991; técnica-ICP); C-5 (dados deste trabalho*, técnica ativação neutrônica).....	41
13-Teores de ETR em apatitas e carbonatos do carbonatito de Juquiá;.....	41

- 14-Dados químicos para amostras ferruginosas da jazida de magnetita do Morro do Serrote, em Juquiá (Knecht e Felicíssimo, 1939).....43
- 15-Dados químicos para a cobertura pedológica (1) e carbonatito alterado (2) do Morro do Serrote, em Juquiá (Felicíssimo, 1978).....43
- 16-Transmitâncias observadas no espectro de infra-vermelho (IV) para crandalita, hidroxicarbonato-apatita e caolinita padrões com suas respectivas atribuições, e transmitâncias e atribuições tentativas dos espectros a, b e c da fig.07.....49
- 17-Média e desvio padrão para análises químicas pontuais semiquantitativas (EDS) de apatitas primárias e secundárias do carbonatito alterado de Juquiá;.....84
- 18-Dados químicos semiquantitativos (EDS) pontuais relativos para 100%, de plasmas ferruginosos supérgenos da alterita do carbonatito de Juquiá;.....88
- 19-Teores de ETR de fases ferruginosas e manganesíferas supérgenas (A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, D-1 e D-2), de concentrados apatíticos (APT), dolomíticos (DOL) e rocha carbonatítica (C-1) de Juquiá (técnica ativação neutrônica).....94
- 20-Lista dos pontos de difração obtidos nas amostras C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, D-1 e D-2; D=distância interplanar, %HP=altura do pico em porcentagem (Ver figuras 37, 38 e 39).....98

ÍNDICE DE FOTOS

1-Cristais de dolomita em início de alteração com produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos ocupando seus espaços dissolvidos (microscópio óptico, luz natural).....	105
2-Depósito de calcita supérgena sobre carbonatito parcialmente alterado (amostra natural).....	105
3-Isalterita do carbonatito evidenciando a estrutura original da rocha; as faixas claras são ricas em apatita residual primária; as faixas escuras são ricas em cavidades romboédricas pseudomórficas de dolomitas preenchidas por produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos.....	106
4-Isalterita do carbonatito evidenciando a estrutura original da rocha; as partes claras são ricas em apatita residual primária; as lentes escuras são pseudomórficas dolomíticas preenchidas por produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos.....	106
5-Produtos ferruginosos dentro de cavidades romboédricas pseudomórficas dos carbonatos; a) em películas, b) em pseudoglóbulos (amostra natural).....	107
6-Produtos ferruginosos supérgenos com aspecto dendrítico sobre paredes apatíticas de cavidades romboédricas pseudomórficas (microscópio óptico, luz natural).....	107
7-Pirocloro primário residual associado a produtos ferruginosos supérgenos em cavidade romboédrica pseudomórfica (fragmento observado em MEV; ver figura 11).....	108
8-Apatita supérgena fissural, fibrorradiada, em depósitos de hábito botrioidal (fragmento observado em MEV).....	108
9-Apatita supérgena fissural, idiomórfica, geminada sobre depósitos botrioidais de apatita supérgena (fragmento observado em MEV).....	109
10-Cristais romboédricos de fosfatos crandalíticos sobre matriz apatítica parcialmente dissolvida (fragmento observado em MEV; ver figura 13).....	109
11-Fosfatos de ETR supérgenos depositados sobre carbonato primário parcialmente alterado (fragmento observado em MEV; ver figura 22).....	110
12-Depósito supérgeno de barita sobre cristais de apatita primária em vias de alteração (fragmento observado em MEV; ver figura 23).....	110

13-Pseudomorfose, em goethita e crandalita, de filossilicato da rocha alcalina silicática alterada (amostra natural).....	111
14-Fases constituintes de pseudomorfose de filossilicato da rocha alcalina silicática alterada (fragmento observado em MEV; ver figuras 25 e 26).....	112
15-Cristais de dolomita parcialmente alterados com bordas conservadas (microscópio óptico, luz natural).....	113
16-Cristal de apatita primária em dissolução junto a plasma ferruginoso supérgeno (microscópio óptico, luz natural).....	113
17-Dissolução em cristal de apatita primária (fragmento observado em MEV).....	114
18-Dissolução de cristais de apatita primária; desmonte parcial em "ripas" (fragmento observado em MEV).....	114
19-Dissolução em cristais de apatita primária; estágio avançado de desmonte em "ripas" (fragmento observado em MEV).....	115
20-Dissolução localizada em cristal de apatita primária (fragmento observado em MEV).....	115
21-Dissolução em cristais de apatita primária; a) desmonte em ripas; b) dissolução localizada; c) transformação em plasma poroso (fragmento observado em MEV).....	116
22-Dissolução em cristais de apatita primária; transformação em plasma poroso apatítico ferruginoso (fragmento observado em MEV).....	116
23-Depósito fissural de apatita supérgena; a) acicular com produtos ferruginosos; b) acicular translúcida; c) em pirâmides hexagonais geminadas translúcidas (microscópio óptico, luz natural).....	117
24-Depósito de apatita supérgena sobre cristais de barita primária; a) acicular com produtos ferruginosos; b) em pirâmides hexagonais geminadas translúcidas; c) cristal de barita primária (microscópio óptico, luz natural).....	117
25-Apatita supérgena com hábito hexagonal prismático associada à fase ferruginosa secundária (fragmento observado em MEV).....	118
26-Fase ferruginosa supérgena com hábito em estrela depositada em apatita parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).....	118

27-Fase ferruginosa supérgena com hábito em estrela depositada em dolomita preservada (fragmento observado em MEV).....	119
28-Fase ferruginosa e manganesífera supérgena com hábito em glóbulos geminados (fragmento observado em MEV).....	119
29-Fases supérgenas ferruginosa com hábito em estrelas e ferruginosa e manganesífera com hábito em glóbulos (fragmento observado em MEV).....	120
30-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "esponja", associada à matriz apatítica primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).....	120
31-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "couve-flor", associada à matriz apatítica parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).....	121
32-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "esponja" pseudomorfoseando cristal de carbonato já dissolvido (fragmento observado em MEV).....	121
33-Fase ferruginosa supérgena pseudomorfoseando carbonatos já dissolvidos (fragmento observado em MEV).....	122
34-Detalhe da foto 33.....	122
35-Detalhe da foto 33.....	122
36-Barita primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).....	123
37- Barita primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).....	123

I - INTRODUÇÃO

As primeiras suposições da existência de rochas ígneas ricas em carbonatos são do século passado, feitas por Bose (1884) e Hogbom (1895 apud Heinrich, 1966). Em 1921, quando Broger (apud Heinrich, 1966) denominou esses volumes carbonáticos como carbonatitos, a comunidade geológica da época não só admitia a sua origem ígnea como também acreditava tratar-se de volumes segregados de magmas ultramáficos alcalinos, hipótese hoje totalmente aceita. Já neste tempo era conhecida a grande potencialidade econômica desses complexos alcalino-carbonatíticos com relação a elementos como Nb, Th, ETR, Ce e P, entre outros.

Com o aumento da demanda mundial de recursos minerais, principalmente após a II Grande Guerra, associado ao aperfeiçoamento das técnicas de investigações geofísicas aerofotogeológicas, a descoberta de inúmeros corpos de natureza alcalina foram efetuadas. Paralelamente a essas descobertas, aumentou o conhecimento científico sobre esses corpos, principalmente pelo estudo daqueles com interesse econômico.

Sabe-se, hoje, que os complexos alcalinos podem ou não conter volumes carbonatíticos e que o contrário é muito raro, isto é, corpos carbonatíticos sem rochas alcalinas silicatadas associadas. Sabe-se também, que nos complexos alcalino-carbonatíticos economicamente explorados, as mineralizações estão muitas vezes relacionadas aos carbonatitos (Biondi, 1986), e nesses casos as mais comuns são as de: Nb, Th, U, Ti, Zr, Cu, Mn, Fe, Va, Ba, Sr, ETR, apatita, fluorita, carbonatos e vermiculita.

Os complexos alcalino-carbonatíticos que sofreram intemperismo apresentam parte daqueles elementos e minerais concentrados nos seus respectivos mantos de alteração, atingindo teores bem acima das suas médias para a rocha sã. O manto de alteração sobre o complexo de Barreiro em Araxá, responsável por aproximadamente 70% das reservas mundiais de nióbio com 2,5% de Nb_2O_5 em média (Kamitani & Hirano, 1987), é um bom exemplo desse tipo de concentração supérgena.

No caso das reservas de fósforo, elemento insubstituível na indústria de fertilizantes, as jazidas de origem alcalino-

carbonatítica assumem importância considerável. Responsáveis por aproximadamente 14% das reservas de apatita do mundo, estão geopoliticamente muito bem situadas. Distribuídas caracteristicamente em áreas de plataforma continental estável, essas jazidas suprem regiões geralmente carentes de fosfatos sedimentares marinhos. Estes últimos encerram aproximadamente 85% das reservas mundiais de minério de fosfato mas limitam-se predominantemente às faixas litorâneas, e o baixo preço do minério fosfático torna antieconômico o seu transporte por longas distâncias.

Não obstante a sua importância econômica, o comportamento dinâmico do fósforo e de outros elementos associados nesses materiais fosfáticos supérgenos de origem carbonatítica ainda não é satisfatoriamente bem conhecido.

No caso específico do corpo carbonatítico de Juquiá, local escolhido para esta pesquisa, temos a maior concentração fosfática supérgena de seu gênero no Brasil (16% de P_2O_5 , segundo Rodrigues & Lima, 1984) e uma das maiores do mundo.

Sua intrusão localizada em plataforma continental estável na faixa tropical, associada a megafalhas, com exposição contínua de carbonatito em planta pseudocircular circundada por rochas alcalinas ultramáficas e félsicas, além de apresentar uma cobertura fosfática residual, torna-o um modelo apropriado para o estudo do comportamento supérgeno do fósforo e elementos associados.

II - METODOLOGIA E OBJETIVOS

A metodologia de investigação utilizada neste trabalho é fundamentalmente aquela já consagrada nos últimos anos para os estudos de mantos alteríticos supérgenos, e integra os dados obtidos a partir de diversas técnicas de observação e análise no campo e em laboratório, de modo a possibilitar reconstruir a evolução supérgena morfológica, mineralógica e química do material em questão, o que constitui o objetivo desta pesquisa.

Nas últimas décadas os estudos dos mecanismos geradores das formações supérgenas vêm levando em consideração que os minerais da rocha são sofrem dissoluções congruentes e incongruentes (Delmas, 1979) nas interações com as águas meteóricas, podendo ocorrer, no desenvolvimento da sua evolução intempérica, precipitações e neoformações, adsorções, transformações e epigenias diversas (Henin e Pedro, 1979).

Independentemente da característica geral da solução superficial, a reação tipo que representa os componentes fundamentais do sistema de alteração é hidrolítica e pode ser representada segundo Pedro (1979), pela seguinte equação:

Estas soluções de ataque, dependendo da sua composição, podem promover: 1) acidólises quando carregadas em ácidos orgânicos hidrossolúveis de $\text{pk} < \text{pkAl}$; 2) hidrólises quando puras ou contendo reativos com $\text{pk} > \text{pkAl}$ (CO_2 por ex.); 3) salinólise quando carregadas em sais de ácidos fortes (sulfatos, cloretos, nitratos) e; 4) alcalinólise quando misturadas a sais de ácidos fracos (carbonatos) (Pedro, 1979) «1».

(1): toda reação envolvendo água como constituinte fundamental é hidrolítica. A hidrólise "sensu strictu" se a reação onde a água age sem a participação de outras substâncias intermediárias; a alcalinólise, salinólise acidólise são reações hidrolíticas que envolvem respectivamente álcalis, sais e ácidos em solução.

Até meados dos anos 60, as investigações feitas pelos pesquisadores da área de alteração superficial apoiavam-se fundamentalmente em métodos de observação macroscópicos e análises globais. A partir de então, começou a ser reconhecida a importância das relações espaciais detalhadas entre fases primárias e secundárias e as discontinuidades (Delvigne 1965, Boulet 1964 e outros). As relações morfológicas de campo, tanto local como regional eram bastante consideradas e as técnicas físicas (difratométricas, espectroscópicas, térmicas e granulométricas entre outras) e químicas, aplicadas e interpretadas à luz das relações espaciais entre as fases, em mega, macro e microescala.

Já nesta época, Helgeson (1968), através de estudos termodinâmicos experimentais envolvendo sistemas minerais em meio aquoso sob condições de pressão e temperatura superficiais, considerou o processo global de alteração como irreversível, sendo cada mecanismo desse processo passível de reversibilidade com sua fase imediatamente anterior.

Desta época em diante, com o avanço das técnicas ópticas, que além de alcançarem aumentos da ordem de 30.000 vezes ou mais, aceitavam analisadores químicos pontuais semiquantitativos (EDS) e quantitativos (WDS) de precisão micrométrica, as feições de detalhe das alteritas passaram a ser melhor estudadas, lembrando também a importância das técnicas espectroscópicas, fornecendo dados de natureza cristaloquímica.

Bocquier (1979) deixa claro que a formação dos mantos de alteração supérgena ocorrem como resultado da somatória de muitos mecanismos de desestabilizações e recristalizações sucessivas (Ildefonse et al. 1979), desenvolvidos em microssistemas (micromeios segundo Tardy et al. 1973) com características físico-químicas distintas e eventualmente até antagônicas. A atuação, evolução e classificação desses micromeios foi objeto de investigações de diversos pesquisadores (Proust, 1976 e Meunier, 1980 entre outros), e podem passar, segundo Ildefonse et al. (1979), por três estágios distintos de evolução: a) microssistemas de contato; b) microssistemas plásmicos primário e secundário; c) sistema fissural. Nestes, a porosidade, a

atividade da água e sua dinâmica são distintas (Delvigne, 1981) e levam progressivamente a uma simplificação (estabilização) mineralógica (Pedro e Melfi, 1983).

O método hoje utilizado nas pesquisas de alteração supérgena levam em consideração todos os enfoques e técnicas acima relacionados, e ainda mais aqueles relacionados às atividades biológicas que não foram comentados aqui. Tentam, com detalhe cada vez maior, relacionar as feições micro, macro e megascópicas dos ambientes superficiais, para melhor compreender, no tempo e no espaço, os mecanismos envolvidos neste processo, visando a reconstituição das filiações mineralógicas, das modificações texturais e estruturais e dos itinerários dos elementos químicos envolvidos, podendo chegar a constatações paleoclimáticas e paleogeomorfológicas.

II.1 - TRABALHOS DE CAMPO

Os trabalhos de campo foram efetuados com dois objetivos, relacionados a duas etapas. Na primeira, efetuou-se um reconhecimento geral do manto de alteração sobre os carbonatitos do Morro do Serrote (Juquiá), sobretudo nas partes expostas pelos trabalhos de lavra. Este levantamento visou basicamente reconhecer as diferentes fácies de alteração que ocorrem nos vários setores topográficos e os materiais primários e secundários existentes, através de uma amostragem preliminar, e ainda selecionar locais para descrições e amostragens detalhadas.

Uma vez efetuada a caracterização mineralógica e morfológica geral do material amostrado na primeira etapa, os trabalhos de campo que se seguiram visaram a descrição detalhada dos materiais selecionados, desde os diferentes tipos de rocha sã, passando pelos vários graus de evolução das alteritas relacionadas às variedades litológicas primárias, até os horizontes mais evoluídos de alterita.

Nesta etapa, a descrição deve ser a mais completa possível, visando a compreensão das relações de filiação entre todas as variedades de material e a seleção de locais para amostragem.

A amostragem de detalhe foi feita visando possibilitar a recomposição, no laboratório, do perfil de alteração com todas as suas variações, e, para que houvesse material adequado e suficiente para as diversas análises, foram coletadas amostras deformadas e indeformadas, sempre com um controle de sua posição no perfil e entre si.

II.2 - TRABALHOS DE LABORATÓRIO

A caracterização preliminar do material foi feita através de descrições macroscópicas que complementaram as descrições de campo, com separações manuais, com ímã ou com microbroca, de fases separáveis, diferenciáveis entre si por hábito, cor, textura, dureza, propriedades magnéticas, etc. Tanto amostra total como frações separadas foram submetidas a análise por difração de raios-X e, eventualmente, análise termodiferencial.

As amostras friáveis com uma fração argilosa significativa sofreram uma separação daquela fração, que também foi analisada mineralogicamente. Algumas amostras sofreram ainda separação das frações silte e areia para fracionamento densimétrico e magnético.

Uma etapa fundamental na metodologia aqui utilizada foi a seleção de fragmentos e sua impregnação com resina para a confecção de lâminas delgadas para estudos micromorfológicos e de lâminas delgadas polidas para análises ao microscópio eletrônico de varredura acoplado com analisador. Nesta última técnica também foram utilizados pequenos fragmentos naturais não perturbados.

Estes estudos micromorfológicos visaram a determinação das relações espaciais entre as diversas fases minerais, o que possibilita interpretações de cunho genético. Além disso, as análises químicas semiquantitativas pontuais complementaram os dados, informando sobre a composição química das fases e suas variações, fornecendo dados para a compreensão do comportamento geoquímico dos diversos elementos.

Foi aplicada ainda, sobre algumas amostras de Juquiá, a espectroscopia de absorção infra-vermelho, na busca de informações no âmbito cristalóquímico.

A sequência abaixo resume os trabalhos analíticos efetuados nesta pesquisa 1(*):

Amostras totais:

- DRX, ATD, análise química
- descrição macroscópica
- separação manual ou com broca de fases: DRX, ATD, EIV, análise química
- separação manual de fragmentos: MEV-EDS
- separação granulométrica: DRX, MO, análise química
 - .separação magnética: DRX, MO, análise química
 - .separação densimétrica: DRX, MO, análise química
- impregnação e laminação: MO, MEV-EDS

1DRX: difração de raios-X; ATD: análise térmica diferencial; EIV: espectroscopia de absorção infra-vermelho.
MO: microscopia ótica; MEV: microscopia eletrônica de varredura; EDS: sistema de dispersão de energia.

III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MANTOS DE ALTERAÇÃO DESENVOLVIDOS SOBRE CARBONATITOS EM COMPLEXOS ALCALINO-CARBONATÍTICOS

A maior parte dos complexos alcalino-carbonatíticos está genericamente agrupada em cinco regiões distintas do globo: 1) Brasil meridional; 2) África oriental; 3) Extremo norte da Europa, na península de Kola; 4) Parte centro sul da URSS e 5) Sudeste do Canadá, na Província de Ontário.

Seus mantos de alteração supérgena apresentam espessuras variadas, não sendo as grandes dimensões privilégio daqueles localizados em zonas intertropicais (Deans, 1978). Ainda em relação às espessuras, este último autor comenta a importância do tempo de formação dessas coberturas e a sua eventual preservação sob condições de clima temperado.

Quando se estuda as características gerais dos mantos de alteração supérgenos sobre carbonatitos deve-se levar em conta dois aspectos importantes: 1) a heterogeneidade morfológica, mineralógica e química da rocha carbonatítica dentro de um complexo alcalino-carbonatítico, eventualmente formado por diferentes manifestações magmáticas (por ex., as variações modais dos diques soviéticos de Alnö na Suécia são: calcita 57,9-72,5%; biotita 0,9-16,6%; piroxênio 0,3-21,2%; apatita 4,2-13,1% (Von Eckerman, 1948a in Heinrich, 1966); 2) a associação comumente íntima das rochas carbonatíticas com rochas alcalinas félsicas e ultramáficas, onde se encaixam nas formas de pequenos plugs ou stocks, cone-sheets, ring dikes, stock-works e veios (Heinrich, 1966).

Vartiainen & Paarma (1979) citam espessuras de 25 a 75m para a cobertura supérgena sobre o Maciço de Sokli na Finlândia. Deans (1978) comenta variações de zero a 170m para a cobertura fosfática residual desenvolvida sobre o complexo carbonatítico de Cargil em Ontário-Canadá e Slukin et al. (1989) avaliam em 150 a 300m as espessuras médias das alteritas sobre complexos com carbonatito da URSS, que segundo o mesmo autor são de idade

cretácea-paleogênica, associadas à peneplanação (apud Marchenko et al., 1976).

Para os complexos carbonatíticos brasileiros as espessuras citadas para seus mantos de alteração variam de 20 a 200m em média (Rodrigues e Lima, 1984), sendo que o mais espesso citado é aquele de Seis Lagos (AM), praticamente sobre a linha do Equador (00°17'10"N de latitude), podendo atingir profundidades superiores a 500m (Almeida Corrêa et al., 1988).

Quanto à idade destes mantos, Valarelli (1971), Cruz e Cheney (1976), Felicíssimo Jr. (1978) e Oliveira et al. (1988) citam origem no Terciário respectivamente para os mantos alteríticos desenvolvidos em Catalão (MG), Tapira (MG), Juquiá (SP) e Jacupiranga (SP). Oliveira et al. (op. cit.) correlaciona a época do início da laterização do complexo de Jacupiranga (SP) com o ciclo Velhas de King, do Terciário superior. Mais genericamente, Kapustin (1981) considera não só os mantos alteríticos sobre os complexos carbonatíticos brasileiros, mas também os africanos como de idade pré-quadernária ou pré-holocênica.

As características gerais mais marcantes do processo de alteração supérgena das rochas carbonatíticas são: 1) dissolução dos cristais de carbonato, que ocupam, por definição (Heinrich, 1966), mais de 50% do volume da rocha; 2) acúmulo residual de minerais resistentes à meteorização, como apatita, magnetita, perovskita e pirocloro, entre outros, que podem ser parcialmente alterados; 3) transformações e neoformações supérgenas de acordo com o comportamento dinâmico dos elementos químicos disponíveis.

De acordo com as descrições de diferentes mantos de alteração supérgena desenvolvidos sobre vários maciços carbonatíticos ou alcalino-carbonatíticos feitas por Leonardos (1956), Felicíssimo Jr. (1968), Zanin (1968), Kapustin (1971), Valarelli (1971), Cruz e Cheney (1976), Pogrebnoy et al. (1977), Deans (1978), Felicíssimo Jr. (1978), Issler (1978), Grossi-Sad e Torres (1978), Sheibe (1978), Da Silva et al. (1979), Vartiainen e Paarma (1979), Eliaov et al. (1981), Kapustin (1981), Baecher (1983), Berbert (1984), Gierth et al. (1986), Costa (1987), Kamitani e Hirano (1987), Quash (1987), Almeida Corrêa et al. (1988), Braga e Born (1988), Slukin et al. (1989) e Lottermoser

(1990), Soubies e Melfi (1991), entre outros, os minerais residuais e supérgenos mais encontrados, e que muitas vezes caracterizam a sua importância econômica são: 1) minerais residuais: apatita, magnetita, ilmenita, rutilo, pirocloro, monazita, zircão, perovskita, barita, flogopita, biotita e outros silicatos como aegerina, feldspato e anfibólio. 2) minerais supérgenos: óxidos e/ou hidróxidos predominantemente de Fe, Al, Ti e Mn (goethita, hematita, maghemita, gibbsita, anatásio, pirolusita, psilomelana, holandita, manganita, ramsdelita e litioforita), óxidos complexos da família dos pirocloros, fosfatos diversos (apatita secundária, fosfatos de alumínio da família da crandalita, wavelita, churchita e rhabdofânio), silicatos (esfeno, quartzo, vermiculita, clorita, caolinita/halloysita), sulfato (barita) e carbonatos (calcita, dolomita e siderita).

Kapustin (1981) comenta serem os minerais residuais dos carbonatitos característicos dos mantos de intemperismo desenvolvidos sobre complexos alcalinos com carbonatito. Estes minerais podem ocupar volumes definidos, evidenciando, pelo menos em parte, o espaço ocupado pela rocha carbonatítica de origem, ou estarem associados a argilominerais que segundo Marchenko et al. (1976) e Pogrebnoi et al. (1977) é indicativo do domínio de antigas rochas alcalinas silicatadas.

Os relevos desenvolvidos sobre os complexos carbonatíticos intemperizados podem ser de diferentes tipos. Segundo Kapustin (1981), são diretamente influenciados pela composição dos carbonatos primários da rocha. Quando são de composição mais ferruginosa deixam oxihidróxidos como resíduo neoformado e propiciam relevos positivos em relação às encaixantes alteradas. Quando são calcíticos e/ou dolomíticos tendem a formar relevos negativos do tipo dolinas e depressões.

Como normalmente as rochas carbonatíticas dos complexos alcalino-carbonatíticos podem apresentar diferentes composições, referentes a diferentes pulsos magmáticos carbonatíticos, a morfologia de seus mantos de alteração e consequentemente o relevo desses complexos é particular para cada caso.

Independentemente do tipo de meteorização, a manutenção ou não das estruturas originais (macro e microscópicas) dos corpos

carbonatíticos durante o intemperismo depende, além da sua composição primária (relação entre minerais resistentes e não resistentes e tipo de carbonato), também de: 1) textura e fraturamento do carbonatito original, 2) importância e posicionamento do corpo carbonatítico em relação às encaixantes alcalinas silicatadas.

Esses mantos alterados desenvolvidos sobre complexos alcalino-carbonatíticos encontram-se nos mais diferentes estados de conservação, desde perfis isalteríticos parcialmente coesos com 5m ou mais (Flicoteaux e Walter, 1988; Alcover Neto e Toledo-Groke, 1989), até volumes totalmente friáveis (Zanin, 1968; Vartiainen e Paarma, 1979; Elianov et al., 1981).

Os valores de pH alcançados pelas soluções meteóricas percolantes nos mantos alteríticos desenvolvidos sobre complexos carbonatíticos variam da faixa alcalina, durante a dissolução dos carbonatos, a valores mais ácidos nos estágios mais evoluídos de intemperismo (Lottermoser, 1990; Kapustin, 1981). A presença de sulfetos na rocha original auxilia na redução dos valores de pH destas soluções pela formação de H_2SO_4 (Kapustin, op. cit.).

As mobilidades geoquímicas médias nas águas meteóricas dos mantos de alteração em complexos carbonatíticos pode ser assim indicada: 1) reciclagem com pouca mobilidade de Fe, Ti, Mn, Al, Nb, Zr e Va, entre outros; 2) reciclagem com mobilidades intermediárias de Si, P, Ba, Sr, Ca, ETR e Y, entre outros; 3) lixiviação preferencial e reciclagem restrita de CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ e Mg^{++} (Slukin et al., 1989).

III.2 - IMPORTÂNCIA E COMPORTAMENTO DO FÓSFORO

Os minerais fosfáticos presentes nas rochas carbonatíticas e alcalinas associadas são importantes tanto do ponto de vista científico como econômico.

Tratam-se essencialmente de estruturas apatíticas, predominantemente carbonatofluorapatitas (Slukin et al., 1989), e, em menor importância, monazitas e raramente svambergitas, isokitas e fosfatos de alumínio da família das crandalitas (Heinrich, 1966; Kapustin, 1971).

Podem ocupar grandes volumes na rocha original, por exemplo: 16,5 a 32,5% de apatita em Angico dos Dias - BA (Silva et al., 1988), 7,5 a 29,0% de apatita em Sokli na Finlândia (Vartiainen e Paarma, 1979).

Os mantos alteríticos desenvolvidos sobre complexos alcalino-carbonatíticos são bons exemplos de acumulações relativas e absolutas de fósforo em ambiente supérgeno, podendo atingir até 32% de P_2O_5 (Tab. 1).

Zanin (1989), comentando o comportamento médio do fósforo em ambientes superficiais, citou dois estágios de laterização para os complexos alcalino-carbonatíticos soviéticos: 1) estágio pré-laterítico com acúmulo de apatitas nas partes intermediárias do perfil; 2) estágio laterítico com acúmulo de fosfatos de alumínio (crandalitas e mais raramente milisita) nas partes superiores do perfil.

O itinerário geoquímico do fósforo em mantos de alteração supérgena desenvolvidos sobre carbonatitos inicia-se, portanto, com a desestabilização da apatita primária, que, segundo Gusev et al. (1976) apresenta remoção ordenada de F, Ca e P, nesta ordem, a partir das suas estruturas, quando atacadas experimentalmente com ácido cítrico.

Os valores de pH admitidos como apropriados para a dissolução da apatita são moderadamente ácidos (Lucas et al., 1980; Flicoteaux e Lucas, 1984; Lottermoser, 1990), da ordem de 5,5 a 6,5 (Zanin, 1989). Em pH(s) alcalinos ou fortemente ácidos, Zanin (op. cit) admite acumulação de apatita secundária.

Uma vez nas soluções percolantes, o fósforo nas diferentes formas dissociadas do ácido fosfórico (Vieillard, 1978), pode recrystalizar-se dando origem predominantemente a dois tipos de estruturas: 1) apatíticas, 2) fosfáticas aluminosas, principalmente aquelas da família das crandalitas.

Os parâmetros físico-químicos determinantes do tipo de estrutura secundária formada são, segundo Vieillard et al. (1979) e Schwab et al. (1989): o pH, a atividade do H_3PO_4 e a atividade dos cátions envolvidos nas novas fases (Na, Ca, Sr, Ba, Al, ETR e outros).

As apatitas supérgenas terão invariavelmente outros teores de CO_3^{2-} , F^- e Na^+ , entre outros elementos, em relação às

LOCAL DA JAZIDA	TEOR MÉDIO EM % P_2O_5	RESERVAS (10 ⁶ TON)	FONTE
Araxá - MG	15,03	460	1
Catalão I - GO	7,96	306	1
Tapira - MG	8,32	921	1
Juquiá - SP	16,00	2	1
Ipanema - SP	6,73	117	1
Anitápolis - SC	8,20	53	1
Sukulu (Uganda)	13,00	200	2
Khibiny (URSS)	18,00	2700	2
Sokli (Finlândia)	19,00	50	2
Grenover (Rep.Sul Africana)	20-30	10	2

Tab. 1 - Teores médios de P_2O_5 em coberturas de alteração desenvolvidas sobre complexos carbonatíticos e suas reservas para algumas localidades do Brasil e de outros países.

† Fonte: 1 - Rodrigues e Lima, 1984
2 - Kamitani e Hirano, 1987

primárias: 1) o teor de CO_3^{2-} na maioria das vezes diminui (Lucas et al., 1980; Flicoteaux e Lucas, 1984), podendo, nos casos de apatitas primárias pobres em CO_3^{2-} , aumentar (Zanin, 1989); 2) o teor de F^- costuma diminuir; 3) o Na^+ comum nas apatitas tem comportamento médio semelhante àquele do CO_3^{2-} , aumentando ou diminuindo dependendo da sua concentração na estrutura primária (Zanin, 1989).

Os fosfatos de alumínio da família da crandalita são estruturas de simetria hexagonal, como as apatitas, porém mais abertas, com parâmetros de cela variando nas seguintes faixas: a de 6,97 a 7,018 Å e c de 16,192 a 16,787 Å, contra a de 9,12 a 10,26 Å, e c de 6,20 a 7,79 Å das apatitas (Nriagu e Moore, 1984). Suas condições de formação são de atividade baixa de H_3PO_4 e podem se formar em pH(s) bastante baixos (por volta de 2,0, segundo resultados experimentais de Schwab et al., 1989). A disponibilidade geoquímica de Al e cátions como Ca, Sr, Ba e ETR é fundamental, e, nesta mesma ordem (Ca-Sr-Ba-ETR), estabilizam suas estruturas (Schwab et al., 1989).

Comparando os estudos geoquímicos efetuados por Lucas et al. (1980), Flicoteaux e Lucas (1984) e Slansky (1980), sobre o comportamento superficial do fósforo na alteração de fosforitos marinhos e aqueles termodinâmicos de Schwab et al. (1989) e Vieillard et al. (1979) sobre o mesmo tema, e levando em conta que os fosfatos secundários destes materiais coincidem com aqueles encontrados nos mantos de alteração desenvolvidos sobre rochas carbonatíticas com apatita, pode-se admitir uma sequência típica para o ciclo geoquímico do fósforo em ambientes superficiais sobre estas últimas.

- (1) = apatita primária
- (2) = apatita secundária
- (3) = milisita, crandalita, wardita
- (4) = leucofilita, barrandita
- (5) = variscita, wavelita, augelita, senegalita
- (6) = strengita

A evolução da apatita primária em fosfatos de Fe e/ou Al pode organizar-se com zonalidade vertical nos perfis de alteração, com aqueles últimos no topo dos mantos mais intemperizados. Essa comum associação de PO_4^{3-} e Al^{+3} retarda o processo de gibbsitização, já que o fósforo se fixa utilizando o Al disponível (Vieillard, 1978; Vieillard et al., 1979; Lucas et al., 1980; Flicoteaux e Lucas, 1984; Schwab et al., 1989, entre outros). A gibbsitização, comum nos processos de laterização, inicia-se apenas quando houver excesso de alumínio em relação ao fósforo. Nesta última situação (baixa atividade de H_2PO_4), Schwab et al. (1989) citam a possibilidade de transformação de eventuais fosfatos secundários em fosfatos de alumínio (augelita, senegalita e variscita).

A inibição à formação de gibbsita foi bem evidenciada no Brasil por Costa e Sá (1980) que correlacionou os perfis lateríticos bauxíticos da Amazônia oriental e Paragominas com os fosfáticos aluminosos do nordeste do Maranhão e noroeste do Pará. Segundo o autor, essas formações são da mesma época, Plioceno-Pleistoceno, sofreram condições semelhantes de laterização e apresentam constituições diferentes devido à natureza da rocha original. Aqueles depósitos gibbsíticos desenvolveram-se sobre rochas pobres em fosfatos, e os do Maranhão formaram-se sobre rochas tipo filitos e xistos enriquecidos em fósforo e fosforitos marinhos.

Concluindo, a presença de fosfatos no desenvolvimento de perfis supérgenos sobre carbonatitos (assim como em fosforitos e outras rochas) tende a retardar a lixiviação de cátions como Ca, Sr, Ba, ETR e até mesmo Na e Mg, retidos nas amplas redes fosfáticas aluminosas, comprometendo a laterização (s.s.) e a bauxitização, contrariando portanto as regras clássicas de mobilidade geoquímica dos elementos de Goldschmidt (apud Mason e Moore, 1984).

IV - O COMPLEXO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE JUQUIÁ

IV.1 - LOCALIZAÇÃO

O complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá localiza-se na porção sudeste do estado de São Paulo, no município de Registro, a aproximadamente 170km a sudoeste da cidade de São Paulo, com acesso pela BR-116 (rodovia Régis Bittencourt). Suas coordenadas geográficas aproximadas são 47°21' de longitude oeste e 24°24' de latitude sul, e está incluído na folha topográfica 1:50.000 de Juquiá (SG-23-V-A-1-4/IBGE, 1974) (Fig. 1).

IV.2 - GEOLOGIA REGIONAL

O corpo alcalino-carbonatítico de Juquiá está encaixado no embasamento cristalino pré-cambriano, Maciço de Joinville (Bistrichi et al. 1981), no setor do Complexo Costeiro Paulista, que abrange grande parte da faixa litorânea do Estado de São Paulo, limitando-se, a norte, pela falha de Cubatão, com o complexo Pilar do Sul, a leste e sul com coberturas cenozóicas indivisas e a oeste e extremo sul com o complexo Turvo-Cajati.

Essa faixa litorânea é predominantemente formada por rochas migmatíticas com xistos, anfibolitos, gnaisses, quartzitos e rochas calcossilicatadas em volumes consideráveis. Corpos alongados quartzíticos são observados na região de Juquiá. Apesar da heterogeneidade na sua distribuição litológica, o Complexo Costeiro apresenta um aumento geral no grau de metamorfismo de NW para SE.

Segundo Hasui et al. (1981), a maioria das datações em rochas do Complexo Costeiro são de idade Brasileira e os autores admitem tratar-se de rochas arqueanas retrabalhadas em eventos termodinâmicos policíclicos.

Em termos estruturais, a área do Complexo Costeiro é dominada por lineamentos NE e NW associados. Segundo Algarte (1972), a intrusão alcalina de Juquiá foi condicionada tectonicamente pelo fissuramento Guapiara, de direção NW. Essa faixa de fraqueza estrutural paralela ao Arco de Ponta Grossa, segundo Algarte (op.cit.) e Ferreira et al. (1981), associa-se a

FIG. 1-Localização no Brasil e mapa geológico do complexo alcalino-carbonatítico de Juquía (adaptado de Born, 1971a e Macciotta et al, 1988).

um enxame de diques de diabásio e menos frequentemente de diorito, diorito pórfiro e quartzo diorito (Almeida, 1983), tabulares a irregulares, normalmente subverticais, de espessuras métricas, com idades principalmente entre 120 e 130 M.a. (Amaral et al., 1966 e Melfi, 1967), contemporâneos às intrusões alcalino-carbonatíticas de Juquiá e Jacupiranga.

Próximo à área estudada, testes aeromagnetométricos indicam mais duas intrusões alcalinas situadas nas proximidades dos municípios de Registro e Pariquera-Açú (Ferreira e Algarte, 1979). Essa última mostra idade K/Ar em feldspato potássico de um malignitito da ordem de 200 M.a. (Ferreira et al., 1987), o que comprovaria magmatismo alcalino na região no mínimo desde o Triássico Inferior.

As quatro intrusões alcalinas acima comentadas constituem a sub-província alcalina de Guapiara (Ferreira et al., 1984) contida na província alcalina de Ponta Grossa definida por Almeida (1983).

Coberturas sedimentares fanerozóicas "indivisas" recobrem boa parte do Complexo Costeiro, sendo que localizadamente a região de Juquiá é ocupada por sedimentos plio-pleistocênicos da Formação Pariquera-Açú definida por Bigarella e Mousinho em 1965 (apud Melo, 1990).

IV.3 - FISIOGRAFIA, CLIMA E VEGETAÇÃO

A área estudada situa-se na Província Costeira, zona de morrarias costeiras (Almeida, 1964), que domina uma área aproximada de 2.000 km² entre a Serra de Paranapiacaba e as vastas planícies costeiras da parte inferior do Rio Ribeira de Iguape. O relevo dominante na região é de Morrotes em Meia Laranja. Essa fisiografia monótona é quebrada eventualmente por Colinas Isoladas, Morros Paralelos e Morros com Serras restritas que raramente atingem altitudes superiores a 100-120m acima do nível do mar. A presença de planícies eluviais desenvolvidas e brejos entre os Morros em Meia Laranja originando pequenos córregos que por fim desaguam no Ribeira de Iguape é frequente.

O complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá destaca-se na paisagem, com a elevação do Morro do Serrote atingindo a altitude

de aproximadamente 210m acima do nível do mar (Knecht e Felicíssimo, 1939). Em termos de drenagens, o complexo é cortado pelos riachos Biguá e Guaviruva, ambos com nascentes nos brejos encontrados nas partes baixas do mesmo (Fig. 1).

O clima atual nessa zona de morrarias costeiras, segundo Koppen, é do tipo Cfa (mesotérmico úmido sem estação seca, com verão quente). As temperaturas são superiores a 20°C e a pluviosidade anual média varia entre 1.300 e 1.500mm (Ponçano et al., 1981).

A vegetação na região de Juquiá é, segundo Lima (1966, apud IBGE, 1977), do tipo floresta perenifolia costeira. Trata-se de uma típica floresta tropical úmida com vegetação latifoliada, onde lianas, epífitas, fetos, arborescentes e palmeiras são as espécies dominantes. Sua fisionomia é alta (25-30m) e densa podendo apresentar vários estratos na sua constituição. Seus indivíduos rasteiros são típicos de ambiente sombrio e úmido e suportam grande riqueza de formas biológicas.

IV.4 - GEOLOGIA LOCAL

IV.4.1 - ROCHAS ALCALINAS

A primeira citação das rochas alcalinas de Juquiá data de 1934 quando Leonardos comunicou a presença de barita, na área. Segundo o autor, esta barita estaria encaixada em rochas sienito-gnáissicas. Ainda em relação à barita de Juquiá, Knecht referiu-se à mesma em 1934 e 1940 e Camargo fez uma pequena nota mineralógica em 1942.

Em 1939 o então IGG, através dos geólogos Knecht e Felicíssimo, avaliou as potencialidades econômicas da magnetita encontrada em Juquiá. Nesta época os autores já citavam sienitos e ijolitos como rochas dominantes do complexo e correlacionavam o carbonato lá existente aos metassedimentos do Grupo São Roque.

Os fosfatos de Juquiá só seriam citados por Knecht em 1948, quando comentou a descoberta de reservas de apatita feitas por Felicíssimo no ano anterior. Nesta época os carbonatos da área ainda eram considerados como metassedimentares e Knecht

sugeriu uma correlação estratigráfica com os carbonatos de Jacupiranga, localizados a aproximadamente 50km a SW.

Nos anos seguintes, Guimarães e Felicíssimo Jr. (1950) referiu-se à concentração fosfática de Juquiá e Maciel (1952) descreveu a jazida, comentando sua origem como segregação de um magma alcalino. Este último autor já reconhecia como principais litotologias do complexo: peridotitos, piroxenitos, sienitos e pegmatitos.

Leonardos (1956), fez a primeira citação de rochas carbonatíticas brasileiras justamente no complexo alcalino de Juquiá.

Felicíssimo Jr. (1968) descreveu alguns testemunhos de sondagens feitas pelo IGG-SP nos carbonatitos de Juquiá na década de 40. Considerou-os predominantemente dolomíticos e apontou a apatita como segundo mineral em importância na rocha. Admitiu como sendo carbonato apatita as bordas de maior birrefringência observadas ao redor das apatitas primárias, quando vistas em lâminas delgadas.

Nessa época, Amaral et al. (1967) publicaram trabalho relacionando idades K/Ar de várias rochas do Sudeste do Brasil. Encontraram três idades em amostras de Juquiá e admitiram para o complexo a idade média de 127 M.a. . Sonoki e Garda (1988), recalculando os dados geocronológicos conhecidos até então para 52 ocorrências alcalinas do Brasil meridional e Paraguai oriental (utilizando as novas constantes de decaimento recomendadas por Steiger e Jaguer (1977 apud Sonoki e Garda, op. cit.) para o método K/Ar), listaram 12 idades para o complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá. Desses 12 dados, três obtidos em biotitas de piroxenito, sienito e ijolito e um obtido em rocha total foram considerados mais convenientes e indicaram uma idade de 133 M.a. para a intrusão daquele complexo.

Born (1971a) apresentou tese de doutorado no IG-USP com o título "O Complexo Alcalino de Juquiá" que foi o trabalho mais abrangente feito até então na área estudada. No final desse mesmo ano o autor apresentou no XXV Congresso de Geologia um trabalho com o mesmo título da sua tese, (Born, 1971b), onde resumiu as principais características geológicas e econômicas da área.

Nestes trabalhos, Born apresentou um mapa geológico do complexo onde rochas alcalinas e carbonatíticas se agrupam expondo-se numa forma pseudocircular com aproximadamente 15km² de área. Considerou-as intrudidas no embasamento pré-cambriano predominantemente gnáissico. A litologia mais importante em planta é piroxenítica. Um corpo carbonatítico com aproximadamente 2,5km² expõe-se na parte oeste do complexo, formando o chamado Morro do Serrote. Dois corpos menores de sienito foram apontados: um na parte centro sul que forma o Morro Guaviruva e outro a noroeste de complexo, isolado do mesmo, e que forma o Morro Casa de Pedra. Pequenos volumes de rochas ijolíticas foram observados bordejando os corpos carbonatíticos e sieníticos. Fenitos foram pouco encontrados, sendo as bordas do Morro Casa de Pedra a única área exemplo citada. Diques sieníticos foram encontrados com frequência mas sem disposição regular e, segundo o autor, não foram encontrados no embasamento.

No que se refere ao corpo carbonatítico de Juquiá, Born (1971a e b) considerou-o formado por duas gerações de carbonatitos; uma mais antiga na parte externa do Morro do Serrote, constituída predominantemente por carbonatos cálcio-magnesianos e secundariamente por magnetita, apatita, barita, pirocloro e mica, e uma geração mais recente, ocupando a parte interna do corpo carbonatítico formada predominantemente de carbonatos cálcio-magnesianos ricos em ferro (ankerita, parankenita) e secundariamente por magnetita, ilmenita, barita, rhabdofanita, pirocloro, ancylita, estroncianita, norsetita, pirita e galena.

A pequena frequência de diques carbonatíticos e xenólitos no complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá, quando comparado a outras localidades congêneres, foi ressaltada pelo autor que também observou a dificuldade de mapear a área devido ao espesso manto de intemperismo da região.

Como recursos minerais, Born (op. cit.) estimou que 2 milhões de toneladas de minério fosfático com teores acima de 15% de P₂O₅ podiam ser obtidos em Juquiá.

Felicíssimo (1978), apresentou no I Simpósio Internacional de Carbonatitos, realizado em Poços de Caldas - Brasil, um relatório resumido sobre o complexo alcalino de Juquiá. Neste

trabalho, o autor expôs alguns dados químicos novos (Tab. 15), considerou a jazida de fosfato laterítico de Juquiá comparável às maiores do mundo em teor de P_2O_5 (29%) e traçou algumas correlações com outros complexos alcalino-carbonatíticos, ressaltando a similaridade com o complexo de Bukuso em Uganda.

Nas décadas de 70 e 80, vários autores, tratando de rochas alcalinas e/ou carbonatíticas do Brasil e do mundo, citam o complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá. Herz (1977) propôs um modelo para as intrusões alcalinas brasileiras em função da tectônica envolvida na abertura cretácea do Atlântico Sul. Segundo o autor, Jacupiranga teria sido gerado de um ponto triplo (união de três células de convecção do manto) e Juquiá teria se originado de um magma semelhante, do mesmo ponto triplo.

Ulbrich e Gomes (1981) fizeram uma revisão das rochas alcalinas brasileiras e colocaram Juquiá como sendo uma associação típica contendo dunitos, peridotitos, piroxenitos e carbonatitos (tipo III, segundo a classificação destes autores). Outras localidades com características semelhantes seriam Araxá, Tapira, Serra Negra, Anitápolis e Jacupiranga.

Em 1984, a CBMM publicou um compêndio com todos os corpos carbonatíticos conhecidos até então no Brasil, e mostrou de uma maneira sintética (na forma de tabela) várias informações sobre Juquiá e mais 20 complexos do país (Rodrigues e Lima, 1984).

O Serviço Geológico do Japão e o DNPM - Brasil publicaram, em 1987, um relatório sobre as pesquisas minerais associadas a carbonatitos brasileiros. Neste relatório, Kamitani e Hirano (1987) consideraram a reserva fosfática de Juquiá como a quarta maior concentração em P_2O_5 do mundo (aproximadamente 16%).

Os dados petrológicos e geoquímicos mais recentes publicados sobre o complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá são de Macciotta et al. (1988). Neste trabalho os autores modificaram a distribuição geológica interna daquele mapa proposto por Born (1971 a e b). Consideraram as rochas piroxeníticas e gabróides como as mais importantes, ocupando toda a parte nordeste do complexo (Fig. 1). O corpo carbonatítico foi considerado como um corpo único com 2,5km² de área exposta em planta na parte centro-oeste do complexo, sendo bordejado a norte por rochas da série ijolítica e a sul por rochas nefelino-sieníticas. A elevação do

Morro Casa de Pedra, concordantemente com Born (1971, a e b) foi considerada como um corpo sienítico.

Petrologicamente, os autores descreveram as rochas olivino-clinopiroxeníticas e clinopiroxeníticas como sendo mesocumuláticas com cúmulos de Mg-olivina e clinopiroxênio salítico e intercúmulos de magnetita, plagioclásio, ilmenita e flogopita poiquilítica. Descreveram também, entre rochas da série piroxenítica, os olivina-alcaligabros como ortocumuláticas, com maior quantidade de plagioclásio intercumulático. As rochas da série sienítica como nefelina-sienitos, essexitos e sienodioritos apresentam textura hipidiomórfica com nefelina, ortoclásio e clinopiroxênio variando de salítico, ferro-salítico até acmítico, tendo como minerais acessórios apatita, esfeno e calcita. Os autores atribuíram índices agpaíticos variando de 0,96 a 1,05 para as rochas da série sienítica e ressaltaram as altas quantidades daqueles minerais acessórios, em se tratando de rochas agpaíticas.

Ijolitos, urtitos e melteigitos foram considerados como mesocumuláticos com cúmulos de nefelina e salita zonada para Fe-salita, sendo o primeiro mineral o mais importante. Ti-magnetita, biotita, feldspato alcalino, esfeno, apatita, calcita e perovskita apresentam grande variação nessas rochas ijolíticas.

As rochas carbonatíticas foram consideradas como formadas essencialmente por dolomita, apatita, magnetita, calcita e flogopita e serão melhor comentadas adiante. Como rochas de diques os autores destacaram a presença de ankaratritos e fonólitos.

Macciotta et al. (1988) classificaram o magma original formado do complexo de Juquiá como ankaratrítico (basanítico segundo Gomes et al., 1990), e na evolução para nefelina sienito passando por essexitos propuseram que seus cumulos teriam sido empobrecidos em Ca, Mg, Fe, Ti, Ni, e Cr e a rocha total enriquecida em Si, Al, Na, K, Rb, e Nb (dados inéditos de análises químicas destas rochas alcalinas constam da Tab. 2). A fusão carbonática que não segue a tendência normal de concentração e diluição de elementos constituintes, se imiscibilizaria no final do processo, caracterizado pelo magma nefelina-sienítico.

OXIDOS (Z)	VALOR MINIMO	VALOR MAXIMO	MÉDIA	MEDIANA
SiO ₂	36,27	59,8	49,62	51,34
TiO ₂	0,67	4,76	2,26	2,18
Al ₂ O ₃	1,26	22,26	14,36	16,29
Fe ₂ O ₃	0,97	7,55	3,25	2,9
FeO	1,13	12,51	5,46	5,03
MnO	0,06	0,25	0,15	0,15
MgO	0,55	31,96	6,12	3,13
CaO	0,58	19,66	7,18	5,58
Na ₂ O	0,30	10,16	4,87	5,26
K ₂ O	0,02	9,48	4,95	5,22
P ₂ O ₅	0,01	3,66	0,64	0,49
P.F.	0,42	3,40	1,22	1,12

ELEM. (ppm)	VALOR MINIMO	VALOR MAXIMO	MÉDIA	MEDIANA
Nb	0	258,4	99,70	111,05
Zr	25	701,9	279,24	282,65
Y	0	30,4	10,06	8,30
Sr	124,6	2871,1	1309,15	1351,4
Rb	7,6	243,6	118,04	125,95
Ni	0	1577,2	163,49	20,35
Cr	0	2665,6	326,13	9,65
Ce	12,5	583,7	139,73	125,15
V	65,3	551,4	220,74	193,7
Ba	35,2	4732,9	1741,9	1710,65
La	2,3	319,5	86,77	80,5

TAB. 02 - Valores mínimo, máximo, média e mediana para dados químicos de 52 análises de rochas alcalinas silicáticas não classificadas de Juquiá. (Cálculos a partir de dados inéditos cedidos pelo Prof. Dr. E. Ruberti do IGc - USP; Técnica ICP).

No estudo dos ETR, Macciotta et al. (1988) determinaram para as rochas do Complexo de Juquiá um comportamento semelhante ao da maioria dos complexos congêneres do mundo. Quando comparado aos teores de ETR dos condritos tem-se uma maior concentração de ETR leves em relação aos pesados, com os carbonatitos apresentando os maiores teores daqueles ETR entre as rochas do complexo.

IV.4.2 - ROCHAS CARBONATÍTICAS

IV.4.2.1 - ESTRUTURA, PETROGRAFIA E MINERALOGIA

Os dados aqui apresentados provêm tanto da bibliografia consultada como de observações e análises efetuados pelo autor desta dissertação; o primeiro caso será identificado pelas citações efetuadas no texto.

Plínio de Lima (1948, apud Felicíssimo Jr., 1968) observando testemunhos de sondagens feitas pelo IGG no mesmo ano, descreveu pela primeira vez a petrografia do carbonatito de Juquiá. Segundo o autor, as amostras obtidas a partir do 42^o metro da referida sondagem, dirigida ao centro do Morro do Serrote a partir da sua base sul, são de rocha carbonatítica fresca e apresentam a seguinte composição: 1) carbonatos provavelmente dolomíticos (baseado em dados químicos) em cristais alongados dispostos paralelamente; 2) cristais de apatita alongados formando cordões paralelos no meio da massa carbonática, sendo que alguns cristais apresentam auréolas de maior birrefringência provavelmente de dahilita (carbonato-apatita); 3) magnetita na maior parte limonitizada; 4) biotita alterando para clorita ou vermiculita.

Born (1971a), utilizando dados de sondagens mecânicas e aerofotogeologia, sugeriu duas gerações magmáticas predominantes para a formação do corpo carbonatítico de Juquiá. Propôs uma geometria pseudocircular e um posicionamento concêntrico para os dois corpos carbonatíticos que ele chamou de externo e interno. Segundo Born (op cit.) as características mais marcantes dos dois carbonatitos são:

1) Carbonatito externo: é a intrusão mais antiga das duas e tem composição mineralógica mais simples, sendo carbonatos cálcio-magnesianos e apatita seus minerais mais importantes. As amostras deste carbonatito analisadas pelo autor são aquelas de Lima (1948, apud Felicíssimo Jr., 1968) anteriormente comentadas.

Apresentam granulação variando de 0,5 a 2,0mm com eventuais aglomerados de cristais exclusivamente finos.

Os cristais carbonáticos predominantemente dolomíticos ocupam de 50 a 100% do volume da rocha, inferido pelas lâminas delgadas observadas. Agrupam-se com tendência ao equidimensionalismo e ao idiomorfismo, sendo os cristais maiores eventualmente zonados. A calcita, se ocorrer, o faz em pequena quantidade.

A apatita pode representar de 0 a 50% de rocha. Seus cristais de hábito prismático com tendência ao idiomorfismo são de formação posterior aos carbonatos e podem atingir dimensões de 0,1 a 4,0mm. Dispõem-se em filetes que sugerem a textura fluidal da rocha e podem ser separados em dois grupos distintos. O primeiro grupo forma aglomerações de cristais com dimensões variando de 0,1 a 0,2mm. No segundo grupo as apatitas são maiores e podem atingir até 4,0mm de comprimento. Vários desses cristais maiores apresentam em lâmina bordas de maior birrefringência admitidas como dahilita. Em alguns aglomerados sem formato definido, a dahilita atinge maior importância podendo ocorrer até como monocristais. Estes cristais aglomerados apresentam maior riqueza em inclusões, não identificadas pelo autor, minúsculas cavidades arredondadas e frequentes associações com cristais de mica avermelhada.

A variedade de mica encontrada no carbonatito é a flogopita. Seus cristais têm granulação variando de fina a média com tendência ao idiomorfismo principalmente nos indivíduos isolados. Alguns cristais apresentam zoneamento.

A magnetita é o único mineral opaco identificado. Sua granulação varia de muito fina a fina, raramente atingindo 0,3mm. Associa-se aos carbonatos, apatitas e micas e seus cristais maiores são frequentemente idiomórficos.

Cristais de pirocloro em seção losangular idiomórfica foram identificados no solo localizado acima do corpo carbonatítico externo.

2) Carbonatito interno: é de geração posterior ao externo e tem mineralogia mais variada e a grande diferença com o externo é que a apatita não é mais mineral essencial. Os carbonatos são seus únicos minerais importantes em volume, estando os ferro-magnesianos, ankerita e parankerita, bem representados. Todos os outros minerais encontrados são acessórios e sua ordem de frequência aproximada é: magnetita, barita, ilmenita, pirita, ancylita, pirocloro, quartzo, goethita e galena.

As amostras analisadas pelo autor são provenientes de sondagens e de blocos em superfície localizados no topo do Morro do Serrote e caracterizam-se pela granulação fina a muito fina com predominância de cristais carbonáticos alotriomórficos.

Os cristais de carbonato têm dimensões que variam de 0,1 a 0,3mm e poucas vezes foram observados maiores que 0,5mm. Born identifica três gerações para estes cristais do carbonatito interno: 1) uma geração ankerítica-parankerítica com grãos de até 0,1mm, turvos, de cores amarronzadas, agrupados em filetes orientados ou em volumes de formatos indefinidos que podem ou não envolver cristais carbonáticos maiores; 2) outra geração dolomítica com cristais variando de 0,1 a 0,3mm de comprimento, cor branca, aspecto límpido, aglomerados em filetes orientados ou massas irregulares; 3) uma terceira geração, de composição dolomítica, mais tardia que as anteriores, com cristais bem formados, de cor branca, límpidos e geralmente associados a minerais tardios como a barita.

Em termos de importância, os carbonatos dolomíticos se destacam, seguidos pela ankerita e parankerita. Ancylita ocorre em quantidade reduzida como cristais alotriomórficos-idiomórficos associados a minerais tardios. Estroncianita e norsethita podem estar presentes em cristais límpidos com dimensões maiores que as médias dos carbonatos. Calcita é rara.

A magnetita é o acessório mais comum no carbonatito interno de Juquiá. A granulação de seus cristais varia de 0,1 a 0,5mm, geralmente alotriomórficos. Alguns cristais isolados podem atingir 1mm de comprimento e tendem ao idiomorfismo. Segundo o

autor, lamelas de exsolução de ilmenita são frequentes nestes cristais de magnetita e podem ocupar até 10% do volume do mesmo. Sua ocorrência na rocha ou é disseminada ou em agregados que podem ou não orientarem-se, evidenciando textura fluidal.

Barita é o segundo acessório mais comum, sendo posterior à maioria dos minerais formadores da rocha. Seus cristais atingem granulação milimétrica, são translúcidos, de cor branca ou amarelada e tendem ao idiomorfismo.

Como sulfetos o autor identifica pirita, pirrotita, calcopirita e galena, sendo pirita o mais observado. Todos juntos não chegam a 0,5% do volume da rocha. Apresentam-se em manchas irregulares ou finos veios de até 1cm de comprimento.

O pirocloro é encontrado em maior quantidade no carbonatito interno, que no externo. Sua distribuição é heterogênea, sendo comum em algumas lâminas e ausente em outras. Seus cristais são pequenos, raramente chegando a 0,15mm. Tendem ao idiomorfismo, com seus cristais octaédricos se apresentando em seção losangular. Suas tonalidades em indivíduos isolados variam de incolor a cor de mel ou esbranquiçado pouco translúcido.

Alguma monazita é encontrada. Aglomera-se em finíssimos cristais de coloração verde a amarelada, preenche pequenas cavidades, formando geodos e está frequentemente associada à barita. Foi considerada por Born (1971a) como um mineral tardio. O quartzo é um mineral raro na rocha em questão, tendo sido encontrado pouquíssimas vezes em lâmina delgada. É nitidamente posterior aos carbonatos.

Felicíssimo Jr. (1978) descreveu um volume são de carbonatito encontrado encaixado no seu manto de alteração. Nesta descrição o autor confirmou a textura fluidal da rocha que é evidenciada pelos agregados lenticulares orientados de apatita e pela disposição dos cristais de carbonato. Sua análise modal, forneceu os seguintes resultados: carbonato (dolomítico) - 80%; apatita - 15%; magnetita - 3%; clorita - 1%; barita - 1%.

Alcover Neto e Toledo-Groke (1989) e Flicoteaux e Walter (1988) comentaram o carbonatito externo de Born (1971 a e b), como sendo uma rocha de estrutura fluidal típica, onde alternam-se faixas com variações texturais e mineralógicas. A granulação dos carbonatos é principalmente fina, milimétrica, podendo chegar

a centimétrica; as apatitas são sempre milimétricas a submilimétricas. A variação mineralógica dessas faixas ocorre em termos de abundância relativa entre dolomita e apatita, aparecendo desde faixas pobres em apatita até faixas muito ricas, seguindo a estrutura fluidal.

Walter et al. (1990) admitiram duas gerações para a apatita contida no carbonatito externo de Juquiá. A primeira consiste de fluor-hidroxiapatita, onde grãos ovóides "maiores" estão aglomerados com seus eixos longitudinais dispostos paralelamente à textura fluidal da rocha. Cristalizaram do magma residual carbonatítico e são contemporâneas à formação dos cristais ferro-dolomíticos do corpo carbonatítico externo. A segunda geração de apatita está relacionada à fase final magmática, ou hidrotermal, e são aquelas com auréolas de maior birrefringência formadas por carbonato-apatita já comentadas por Plínio (1948, apud Felicíssimo Jr., 1968). Walter et al. (op cit.) chamaram estas apatitas respectivamente de apatita 1 e apatita 2 e seus espectros de IV comprovaram a sua diferença composicional (Fig. 2).

IV.4.2.2 - QUIMISMO

Os primeiros dados químicos comparativos de amostras de rocha carbonatítica total de Juquiá (Tab. 3) mostraram tratar-se de rocha rica em Ca e Mg com teores consideráveis de Ba, P, Ca, Mn, e Fe.

Dados mais recentes obtidos de amostras não localizadas de rocha carbonatítica total de Juquiá, pela técnica de plasma de emissão (ICP) confirmam a heterogeneidade do volume carbonatítico estudado (Tab. 4). Nestes, observou-se mais uma vez a composição dolomítica da rocha e teores consideráveis de P_2O_5 (apatita).

Entre estes dados fica clara a presença de dois grupos (I e II), que representam rochas com percentagens distintas na relação entre dolomita e apatita. De uma maneira geral, aumentam os teores de Sr, Na, Nb, Y, Ce, Ca, e Fe^{3+}/Fe^{2+} nas rochas mais apatíticas e os teores de Mn, Ba, e V nas rochas mais carbonáticas.

TRANSMITÂNCIA

FIG. 2-Espectro de absorção no infra-vermelho de concentrados de apatitas primárias com(a) e sem(b) auréolas de maior birrefringência (cedidos pelo Dr. R. Flicoteaux da Univ. Aix-Marseille, França).

OXIDOS (%)	(1)	(2)
SiO ₂	1.3	1.7
TiO ₂	tr	ND
Al ₂ O ₃	ND	0.8
Fe ₂ O ₃	6.4	1.7
MnO	1.5	0.5
MgO	21.4	12.5
CaO	22.5	32.5
BaO	4.3	0.6
SrO	2.3	ND
P ₂ O ₅	0.7	2.0
CO ₂	41.6	ND
TOTAL	102.0	52.3

(tr) = TRAÇOS

(ND) = NAO DETECTADOS

TAB. 3 - Dados médios de rochas carbonatíticas internas (1) e externas (2) de Juquiá (Felicíssimo, 1948).

OXIDO (%)	GRUPO I				GRUPO II			
	1	2	3	MEDIA	4	5	6	MEDIA
SiO ₂	0.39	0.20	0.24	0.28	0.30	0.27	0.36	0.31
TiO ₂	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.09	0.07	0.07	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10
Fe ₂ O ₃	0.51	0.56	0.43	0.50	0.23	0.27	0.62	0.37
FeO†	1.11	1.07	1.15	1.11	1.51	1.34	1.13	1.33
MnO	0.36	0.39	0.38	0.38	0.53	0.43	0.47	0.48
MgO	12.68	12.95	12.59	12.74	17.11	17.52	17.55	17.39
CaO	44.15	44.09	44.15	44.13	36.51	36.55	36.63	36.56
NaO	0.91	0.89	0.89	0.90	0.45	0.45	0.45	0.45
K ₂ O	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
P ₂ O ₅	13.47	12.91	13.25	13.21	5.47	5.57	5.28	5.44
BaO	0.27	0.34	0.30	0.30	0.64	2.13	0.76	1.18
SrO	0.94	0.95	1.00	0.96	0.66	0.62	0.61	0.63
SO ₃ †	0.14	0.18	0.16	0.16	0.33	1.11	0.40	0.61
P.F.	26.27	26.85	26.82	26.65	37.77	37.47	37.77	37.67
SUB.TOT.	101.34	101.47	101.47	101.42	101.64	103.87	102.18	102.56
ELEMENT. (ppm)	1	2	3	MEDIA	4	5	6	MEDIA
Nb	20.70	12.90	15.90	16.50	6.80	15.80	13.15	11.92
Zr	24.30	24.40	26.10	24.93	13.50	19.20	15.50	16.07
V	10.60	15.10	13.00	12.90	18.40	19.20	17.00	18.20
Rb	2.70	5.40	3.80	3.97	5.20	5.50	3.40	4.70
Y	333.90	398.60	344.10	358.87	159.20	130.90	138.90	143.00
La	117.30	126.30	140.90	128.17	95.00	98.50	78.90	90.80
Ce	283.8	272.9	283.2	279.97	187.7	141.10	169.80	166.20
Σ ELEM. (ppm)	793.30	855.60	827.00	825.31	485.80	430.20	436.65	450.89

TAB. 4 - Composição química para 2 grupos (I e II) de rochas carbonatíticas de Juquiá (Dados inéditos cedidos pelo Prof. Dr. E. Ruberti do IGc-USP; técnica ICP).

† FeO e SO₃ calculados

Através dos dados médios dos dois grupos acima comentados, foram calculadas neste trabalho duas normas aproximadas (Tab. 5) com os seguintes pressupostos: 1) os elementos menores, com exceção de Sr e Ba foram desprezados; 2) a mineralogia considerada foi aquela citada por Macchiotta et al. (1988) como essencial para o carbonatito de Juquiá, que coincide com aquelas do carbonatito externo de Born (1971a e b), e a moda apresentada por Felicíssimo Jr. (1978), ou seja, dolomita, apatita, magnetita, barita e filossilicatos (flogopita e clorita); 3) o valor de P.F. foi considerado como a percentagem de CO_2 contida exclusivamente nos carbonatos, que para efeito de cálculo tiveram a fórmula da dolomita ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$); 4) os valores de P_2O_5 foram considerados como exclusivamente das apatitas, consideradas para efeito de cálculo, com a fórmula da hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$); 5) todo o BaO foi considerado como da barita; 6) a magnetita (com titânio) foi calculada pela somatória de TiO_2 , Fe_2O_3 e FeO; 7) a percentagem de filossilicatos foi obtida pela subtração das percentagens calculadas dos demais minerais considerados, do sub-total médio (Tab. 4) obtido no seu respectivo grupo.

As tabelas 6 a 11 mostram análises pontuais ao MEV com EDS sobre lâminas delgadas para os minerais principais do carbonatito externo aqui estudado. Estes dados são semiquantitativos; cada análise teve seu total recalculado para 100%, tornando-se, portanto, dados semiquantitativos relativos entre si. O exame destes dados traz as seguintes evidências:

-CARBONATOS

Os carbonatos dolomíticos têm teores importantes de Fe e Mn (0,5 a 2,5% em óxidos) e consideráveis de Si, Al, P, S, Na, Sr, e Ba (0,1 a 0,5% em óxidos); os carbonatos calcíticos têm algum Mg (1 a 3% em óxidos) e eventual presença de Al, Si, P, S, Fe, Na, Ba e Pb (0,1 a 0,5% em óxidos). (Tab. 6).

-APATITAS

As apatitas geralmente são enriquecidas em Na e Sr (0,2 a 2,0% em óxidos), eventualmente contaminadas com Mg, Fe, Al, e Mn (0,05 a 0,5% em óxidos) e mais raramente com Ba e Pb (0,1 a 0,3% em óxidos). Naquelas bordas com maior birrefringência observadas

MINERAL	NORMA (%)	GRUPO I	GRUPO II
DOLOMITA		61,41	82,34
APATITA		37,18	15,31
MAGNETITA		1,63	1,74
BARITA		0,46	1,79
FILOSSILICATO		0,74	1,38
TOTAL		101,42	102,56

TAB. 05 - Norma estimada para rochas carbonatíticas de Juquiá, através dos dados químicos dos grupos I e II da Tab. 4.

AMOSTRAS		D O L O M I T A S				C A L C I T A S		
(X) OXÍDOS	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
Na ₂ O	0.11 ± 0.13	0.13	0.02		0.15 ± 0.17	ND		
MgO	19.53 ± 1.11	21.99	21.20	21.86	1.42 ± 0.52	0.54		
Al ₂ O ₃	0.24 ± 0.33	0.23	0.01		0.21 ± 0.07	0.16		
SiO ₂	0.21 ± 0.12	0.40	0.02		0.31 ± 0.08	0.18		
P ₂ O ₅	0.03 ± 0.06	0.11	0.81		0.08 ± 0.03	0.35		
SO ₃	0.12 ± 0.18	0.18	0.01		0.06 ± 0.05	0.25		
Cl	0.04 ± 0.04	0.19	-		0.44 ± 0.67	0.03		
K ₂ O	0.02 ± 0.03	0.03	-		0.01 ± 0.02	ND		
CaO	30.02 ± 1.06	26.83	28.98	30.41	52.69 ± 0.73	54.10	56.03	
TiO ₂	ND	ND	0.01		-	0.01		
Cr ₂ O ₃	0.03 ± 0.04	0.08	-		-	0.03		
MnO	0.35 ± 0.34	0.38	0.22		-	0.08		
FeO	0.95 ± 0.62	1.26	0.82		0.11 ± 0.03	0.20		
CoO	0.02 ± 0.03	0.01	-		0.10 ± 0.08	ND		
NiO	0.07 ± 0.07	0.06	-		0.14 ± 0.02	ND		
Cu ₂ O	ND	ND	-		0.07 ± 0.07	ND		
ZnO	ND	0.15	-		-	ND		
BaO	0.12 ± 0.15	0.24	0.01		0.08 ± 0.08	0.10		
SrO	-	-	0.07		-	0.10		
PbO	0.05 ± 0.15	ND	-		0.20 ± 0.04	ND		
%CO ₂	47.73	47.73	47.73	47.73	43.97	43.97	43.97	
TOTAL	CALCULOS PARA				100%			
(-) = NAO DETERMINADO								

TAB. 6 - Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, do carbonatito de Juquiá

(1) Média e desvio padrão de 12 análises em cristais são de dolomita (perfil A).

(2) Média de 2 análises em cristal são de dolomita (perfil D).

(3) Média de 7 análises em cristal são de dolomita (cedidos pelo Dr. R. Flicoteaux da Univ. de Aix-Marseille III-França).

(4) Valor teórico para dolomita pura.

(5) Média e desvio padrão de 3 análises em cristal são de calcita (perfil A).

(6) Uma análise em cristal são de calcita (perfil D)

(7) Valor teórico para calcita pura.

†=valor teórico de %CO₂ em dolomita e calcita puras.

nas apatitas primárias constatou-se maiores teores de Na, Ba, Sr, Fe e Mn (colunas 8 e 9 da Tabela 7, Walter, 1991) aumento nos teores de F e CO_2 e diminuição nos teores de P_2O_5 e H_2O^+ (Tab. 8, Walter, 1991) em relação ao centro do cristal.

-MAGNETITAS

As magnetitas mostraram exsoluções ricas em Ti (8 a 17% em óxido) e eventual presença de Na, Mg, Al, Sr, Ca, Cr, Pb (0,1 a 1,0% em óxidos) (Tab. 9).

-FILOSSILICATOS

Cloritas e flogopitas foram analisadas (Tab. 10) e são bastante magnesianas; suas relações MgO/FeO (como Fe total) são respectivamente 3,10 e 4,49, aproximadamente. As flogopitas apresentaram alto teor de potássio (11,03 de K_2O) quando comparado àqueles da literatura que variam normalmente de 0,1 a 12% de K_2O (Deer et al. 1962).

-BARITA

Apresentam teores consideráveis de Na, Al, Sr, Ti e Pb (0,1 a 1,0% em óxidos) (Tab. 11)

Com relação aos ETR, Macchiotta et al. (1988), Walter et al. (1990), Walter (1991) e este trabalho caracterizaram um comportamento comum para as rochas carbonatíticas de Juquiá, igualmente às demais rochas carbonatíticas do mundo, que apresentam maiores valores de ETR leves em relação aos ETR pesados quando comparados aos teores de ETR dos condritos.

A tabela 12 mostra os teores de ETR de Walter (1991) e deste trabalho para a rocha carbonatítica de Juquiá.

Foram efetuadas dosagens de ETR em apatitas e dolomitas primárias, mostrando uma maior concentração destes elementos nas apatitas (Tab. 13).

OXIDOS (%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
P ₂ O ₅ /CaO	0.72 - 0.63	0.74	0.74	0.71	0.73	0.78	0.78	0.79	0.76	0.76
Na ₂ O	3.26 - 3.00	1.06 ± 1.29	0.32 ± 0.31	3.06 ± 0.22	1.38 ± 1.41	0.14 ± 0.08	0.21 ± 0.13	0.11 ± 0.11	2.46 ± 0.51	
MgO	0.80 - 0.29	0.15 ± 0.17	0.14 ± 0.16	0.33 ± 0.30	0.21 ± 0.23	0.02 ± 0.03	0.10 ± 0.23	0.05 ± 0.06	0.07 ± 0.05	
Al ₂ O ₃	0.13 - 0.36	0.43 ± 0.30	0.52 ± 0.29	0.22 ± 0.20	0.41 ± 0.29	ND	ND	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	
SiO ₂	0.00 - 0.02	0.05 ± 0.07	0.03 ± 0.06	0.06 ± 0.08	0.04 ± 0.07	0.05 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.12 ± 0.23	0.14 ± 0.25	
P ₂ O ₆	39.21 - 36.55	41.31 ± 1.49	41.70 ± 1.53	39.33 ± 1.70	40.78 ± 1.95	3.25 ± 0.52	43.48 ± 0.63	43.78 ± 1.02	41.13 ± 1.30	42.39
SO ₃	0.00 - 0.00	0.01 ± 0.03	0.02 ± 0.003	ND	ND	0.04 ± 0.10	0.01 ± 0.03	0.03 ± 0.05	0.02 ± 0.03	
Cl	0.15 - 0.42	0.07 ± 0.08	0.09 ± 0.09	0.12 ± 0.18	0.10 ± 0.13	-	-	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.02	
K ₂ O	0.05 - 0.06	0.04 ± 0.07	0.06 ± 0.07	0.02 ± 0.03	0.05 ± 0.06	-	-	-	-	
CaO	54.67 - 58.15	55.93 ± 1.45	56.36 ± 1.45	55.45 ± 1.59	56.01 ± 1.51	55.18 ± 0.49	55.50 ± 0.74	55.26 ± 1.33	54.34 ± 1.91	55.82
TiO	ND - ND	0.08 ± 0.10	0.04 ± 0.08	0.10 ± 0.12	0.06 ± 0.10	0.02 ± 0.02	ND	-	-	
Cr ₂ O ₃	0.04 - 0.02	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.02 ± 0.03	-	-	-	-	
MnO	0.13 - ND	0.08 ± 0.08	0.08 ± 0.08	0.07 ± 0.09	0.08 ± 0.08	0.02 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.04 ± 0.07	0.13 ± 0.14	
FeO	0.48 - 0.33	0.30 ± 0.41	0.20 ± 0.44	0.51 ± 0.13	0.32 ± 0.38	0.08 ± 0.04	0.02 ± 0.03	0.04 ± 0.07	0.27 ± 0.16	
CoO	ND - 0.17	0.04 ± 0.07	0.03 ± 0.06	0.07 ± 0.10	0.05 ± 0.07	-	-	-	-	
NiO	ND - 0.13	0.06 ± 0.07	0.05 ± 0.06	0.08 ± 0.08	0.06 ± 0.07	-	-	-	-	
CuO ₂	0.10 - 0.12	0.05 ± 0.06	0.04 ± 0.04	0.08 ± 0.08	0.06 ± 0.06	-	-	-	-	
ZnO	0.17 - ND	0.01 ± 0.04	0.02 ± 0.05	0.03 ± 0.08	0.02 ± 0.06	-	-	-	-	
BaO	0.50 - 0.10	0.09 ± 0.16	0.01 ± 0.09	0.22 ± 0.26	0.12 ± 0.19	0.07 ± 0.15	0.07 ± 0.09	0.10 ± 0.16	0.22 ± 0.24	
SrO	-	-	-	-	-	0.51 ± 0.15	0.55 ± 0.05	0.52 ± 0.22	0.26 ± 0.56	
PbO	0.31 - 0.28	0.22 ± 0.20	0.23 ± 0.21	0.23 ± 0.20	0.23 ± 0.19	-	-	-	-	
TOTAL		CALCULOS				PARA		100%		

- (1) Valores e duas análises de apatita (perfil D)
 (2) Média e desvio padrão para 11 análises de apatita (perfil A)
 (3) Média e desvio padrão para 8 análises da parte central de apatitas com borda de maior birrefringência (perfil A)
 (4) Média e desvio padrão para 5 análises em borda de maior birrefringência de apatitas (perfil A)
 (5) Média e desvio padrão para 13 análises de apatitas
 (6) Média e desvio padrão para 12 análises em apatitas "grandes" (Dr.R. Flicoteaux da Univ. de Aix-Marseille III França)

- (7) Média e desvio padrão para 12 análises em apatitas "pequenas" (Dr. R. Flicoteaux da Univ. de Aix-Marseille III França)
 (8) Média e desvio padrão para 86 análises da parte central de apatitas com borda de maior birrefringência (Walter, 1991)
 (9) Média e desvio padrão para 20 análises em borda de maior birrefringência de apatitas
 (10) Apatita teórica [Ca₅(PO₄)₃OH]

TAB. 7 - Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, para apatitas primárias sãs do carbonatito de Juquiá.

COMPOSIÇÃO						
APATITAS	P ₂ O ₅ (%)	F (%)	S _{TOT.} (%)	Cl (ppm)	CO _{2TOT.} (%)	H ₂ O+ (%)
APATITA MAGMATICA	40,24	0,85	0,02	99	0,32	0,66
APAT. MAGMATICA + APAT.C/AUREOLA	38,62	1,38	0,02	35	0,71	0,50
AUREOLA APATITICA	37	1,91	0,02	-	1,1	0,34

TAB. 08- Dados para alguns elementos das apatitas 1 e 2 (magmáticas e tardi-magmáticas/hidrotermais) (Walter, 1991, técnica ICP).

MAGNETITA				
(%) OXIDOS	(1)	(2)	(3)	(4)
Na ₂ O	0.12 ± 0.22	0.44 ± 0.46	0.59 - 0.67	
MgO	0.18 ± 0.44	0.13 ± 0.14	1.42 - 1.04	
Al ₂ O ₃	0.49 ± 0.26	0.28 ± 0.41	0.87 - 0.41	
SiO ₂	0.53 ± 0.50	0.64 ± 0.24	1.27 - 0.86	
SO ₃	0.05 ± 0.05	0.11 ± 0.09	0.03 - ND	
P ₂ O ₅	0.10 ± 0.10	0.02 ± 0.08	ND - ND	
K ₂ O	0.02 ± 0.02	0.05 ± 0.08	0.12 - 0.12	
CaO	0.17 ± 0.02	0.19 ± 0.10	0.27 - 0.24	
FeO	27.77 ± 0.34	27.80 ± 0.32	24.27 - 22.26	31.0
Fe ₂ O ₃	68.69 ± 0.84	68.76 ± 0.80	60.04 - 56.06	69.0
TiO ₂	0.89 ± 0.39	0.79 ± 0.23	8.73 - 16.97	
Cr ₂ O ₃	0.07 ± 0.07	0.11 ± 0.07	0.13 - 0.04	
MnO	0.16 ± 0.25	0.00 ± 0.10	1.30 - 0.08	
CoO	0.08 ± 0.19	0.00 ± 0.11	0.40 - ND	
NiO	0.01 ± 0.06	0.03 ± 0.09	0.31 - ND	
CuO	0.00 ± 0.07	0.02 ± 0.09	ND - ND	
ZnO	0.03 ± 0.05	0.02 ± 0.07	ND - 0.14	
BaO	0.00 ± 0.07	ND	ND - ND	
PbO	0.18 ± 0.16	0.05 ± 0.22	0.11 - 0.12	
Cl	0.03 ± 0.05	0.10 ± 0.18	0.14 - 0.48	
TOTAL	CALCULOS	PARA	100%	100%

TAB. 9 - Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de algumas magnetitas do carbonatito de Juquiá e teórica;

- (1) Média e desvio padrão para 8 análises em magnetitas (perfil D)
- (2) Média e desvio padrão para 9 análises em magnetitas (perfil D)
- (3) Duas análises em exsoluções ricas em Ti dentro de magnetitas (perfil D).
- (4) Composição da magnetita teórica pura

AMOSTRAS			
(%)	(1)	(2)	
OXIDOS			
Na ₂ O	0.32	ND	
MgO	30.86	31.89 ± 1.61	
Al ₂ O ₃	13.04	15.40 ± 0.79	
SiO ₂	41.71	40.12 ± 1.49	
P ₂ O ₅	0.25	0.02 ± 0.05	
SO ₃	0.20	0.12 ± 0.08	
Cl	0.07	0.15 ± 0.14	
K ₂ O	11.03	0.17 ± 0.08	
CaO	0.45	0.43 ± 0.29	
TiO ₂	0.16	0.14 ± 0.13	
Cr ₂ O ₃	0.08	ND	
MnO	0.07	ND	
FeO	6.87	10.28 ± 1.82	
CoO	0.06	0.08 ± 0.05	
NiO	0.10	ND	
CuO ₂	0.07	ND	
ZnO	0.19	0.07 ± 0.08	
BaO	0.02	0.07 ± 0.16	
PbO	ND	0.11 ± 0.09	
TOTAL	CALCULOS	PARA	100%

TAB. 10 - Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de filossilicatos do carbonatito de Juquiá;
 (1) média de duas análises em flogopita
 (2) média e desvio padrão para 6 análises em cloritas.

BARITAS												
(%)									(1)	(2)	(3)	(4)
OXIDOS												
Na ₂ O	1.62	-	1.42	-	0.73	-	0.46		1.01	1.131		
MgO	0.24	-	ND	-	0.22	-	0.10		0.13	0.010		
Al ₂ O ₃	1.50	-	0.55	-	0.66	-	0.51		0.72	0.254		
SiO ₂	0.62	-	0.64	-	0.53	-	0.48		0.56	0.417		
P ₂ O ₅	0.16	-	ND	-	0.12	-	ND		0.06	0.043		
SO ₃	34.20	-	33.52	-	32.65	-	33.66		33.44	28.224	34.3	
Cl	0.12	-	0.11	-	0.15	-	0.06		0.11	-		
K ₂ O	ND	-	ND	-	ND	-	0.01		ND	-		
CaO	0.39	-	0.10	-	ND	-	0.01		0.10	0.040		
TiO ₂	0.44	-	0.93	-	ND	-	1.32		0.70	ND		
Cr ₂ O ₃	0.20	-	0.11	-	ND	-	ND		0.07	-		
MnO	ND	-	0.10	-	0.26	-	0.10		0.13	0.003		
FeO	ND	-	0.03	-	ND	-	0.24		0.07	0.020		
CoO	0.16	-	ND	-	0.02	-	ND		0.03	-		
NiO	0.15	-	0.14	-	0.05	-	ND		0.08	-		
CuO	0.18	-	ND	-	ND	-	ND		0.03	-		
ZnO	0.07	-	ND	-	0.13	-	ND		0.05	-		
BaO	59.73	-	61.55	-	63.96	-	62.19		62.06	70.716	65.7	
PbO	0.22	-	0.79	-	0.56	-	0.85		0.64	-		
SrO	-	-	-	-	-	-	-		-	0.157		
TOTAL	CALCULOS PARA								100%			

TAB. 11 - Dados semiquantitativos pontuais (EDS) relativos para 100%, de baritas do carbonatito de Juquiá;
 (1) 4 análises em pontos de um cristal de barita;
 (2) média de (1);
 (3) média de 12 análises em baritas (cedidas pelo Dr. Flicoteaux da Univ. Aix-Marseille III, França).
 (4) Composição da barita teórica pura.

AMOSTRAS					
ELEMENTOS (ppm)	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
La	78.10	64.50	115.20	30.00	54,00 ± 3
Ce	207.00	262.30	245.40	79.10	146,00 ± 5
Nd	131.50	84.70	152.40	44.00	108,00 ± 4
Sm	28.30	16.70	31.90	8.70	19,00 ± 1
Eu	9.30	5.60	11.70	3.04	60,00 ± 0,6
Gd	29.60	18.43	39.90	8.34	-
Tb	-	-	-	-	2.1 ± 0.1
Dy	30.10	18.90	48.50	8.05	19.1 ± 0.7
Er	18.90	9.93	30.60	5.14	-
Yb	11.30	5.17	14.50	2.26	3.4 ± 0.3
Lu	0.93	0.58	1.16	0.22	0.33 ± 0.07
TOTAL	545.03	386.81	691.26	188.85	335.83

TAB. 12 - Teores de ETR em amostras totais de carbonatitos de Juquiá, C-1, C-2, C-3, e C-4 (Walter, 1991; técnica-ICP), C-5 (dados deste trabalho, técnica ativação neutrônica*).
*(Analista: Dra. Ana M. Figueiredo-IPEN/CNEN).

AMOSTRAS			
ELEMENTOS (ppm)	(1)	(2)	(3)
La	218.7	204,00 ± 22	28.7 ± 0,5
Ce	433	545,00 ± 11	60 ± 3
Pr	-	73,00 ± 9	7.8 ± 2.6
Nd	252.5	376,00 ± 17	0
Sm	49.5	79,00 ± 1	3.0 ± 0,3
Eu	19.1	22,00 ± 1	0,92 ± 0.08
Gd	49.2	-	0
Tb	ND	8.2 ± 0.3	0
Dy	72.8	41.2 ± 0.2	0
Er	66.5	-	0
Yb	42.5	9.2 ± 0.6	1.52 ± 0.01
Lu	2.9	0.72 ± 0.11	0.08 ± 0.04
TOTAL	1207.7	1358.3	102.02

TAB. 13 - Teores de ETR em apatitas e carbonatos do carbonatito de Juquiá
(1) apatitas magmáticas (Flicoteaux et. al., 1990)
(2) concentrado apatítico (dados deste trabalho, técnica ativação neutrônica*).
(3) carbonatos primários (dados deste trabalho, técnica ativação neutrônica*).
*(analista: Dra. Ana M. Figueiredo-IPEN/CNEN).

V - ALTERITA DO CARBONATITO DE JUQUIÁ

V.1 - TRABALHOS ANTERIORES

O primeiro comentário feito sobre a cobertura eluvial do Morro do Serrote, em Juquiá, foi de Leonardos (1934) que descreveu a "barita" da localidade como imersa num material argiloso vermelho com eventuais concentrações de óxidos de ferro e manganês.

Knecht e Felicíssimo Jr. (1939) investigaram as potencialidades econômicas em minério de ferro localizado no topo do Morro de Serrote e descreveram-no como blocos de tamanhos variados (até m^3) com magnetita porosa, predominantemente alterada em limonita compacta ou terrosa, onde identificaram a presença de goethita e hematita. Análises químicas de magnetita alterada e goethita revelaram os dados constantes da Tab. 14.

Leonardos (1956), Felicíssimo Jr. (1968), Born (1971a e b) e Felicíssimo Jr. (1978) chamaram a atenção para a concentração secundária de apatita na jazida fosfática do Morro do Serrote. O último autor mostrou as concentrações para amostras representativas de Juquiá conforme a Tab. 15.

Born (1971a), quando sugeriu a existência de duas massas carbonatíticas distintas (externas e internas) utilizou, em parte, os minerais resistentes dos solos localizados acima destes corpos para inferir alguns de seus limites. No solo correspondente ao carbonatito interno, Born (1971a) menciona como minerais resistentes a magnetita (predominante), a barita e o pirocloro e como compostos secundários, os óxidos de ferro e manganês. Para o solo acima do corpo carbonatítico externo este autor considera como minerais mais importantes: o quartzo, a magnetita, as micas alteradas, eventualmente a apatita e raros zircões. Óxidos secundários de ferro são também encontrados.

Born (1971a) efetuou dosagens de $P_{25}O_{10}$ para os solos do Maciço alcalino-carbonatítico de Juquiá e mostrou a não correlação existente entre estes e as rochas carbonatíticas interna e externa subjacentes. Os solos sobre as rochas alcalinas e os gnaisses encaixantes fenitizados apresentaram teores médios de $P_{25}O_{10}$ da ordem de 2500ppm e aqueles sobre os carbonatitos

AMOSTRAS OXIDOS (%)	MAGNETITA ALTERADA	GOETHITA
SiO ₂	1.54	15.08
FeO	5.00	-
Fe ₂ O ₃	88.44	74.76
P ₂ O ₅	1.59	-
MnO	3.39	11.88
TOTAL	99.96	101.72

TAB. 14- Dados químicos para amostras ferruginosas da jazida de magnetita do Morro do Serrote, em Juquiá (Knecht e Felicissimo, 1939).

AMOSTRAS OXIDOS (%)	(1)	(2)
SiO ₂	10,6	0 - 5
Al ₂ O ₃	12,6	2 - 5
Fe ₂ O ₃	21,6	4 - 8
P ₂ O ₅	17,7	25 - 30
TiO ₂	1,4	-
CaO	1,1	35 - 47
BaO	3,4	0 - 2
SO ₂	2,4	-
F	-	1,5 - 2,0
MnO	-	0 - 2
CO ₂	-	2 - 4
P.F.	20,6	-
TOTAL	91,4	-

TAB. 15 - Dados químicos para a cobertura pedológica (1) e carbonatito alterado (2) do Morro do Serrote, em Juquiá (Felicissimo, 1978).

externo e interno apresentaram respectivamente 7500ppm e 14000ppm de P_2O_5 em média.

O manto de alteração do complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá passou a ser melhor estudado a partir de 1987, quando se iniciou, na USP, com a participação de pesquisadores franceses, um projeto amplo sobre os materiais intemperizados a partir de rochas desses complexos, do qual faz parte a presente pesquisa.

Flicoteaux e Walter (1988) publicaram uma descrição resumida do corpo carbonatítico do complexo de Juquiá e seu manto laterítico e afirmaram que a sua alteração foi comandada predominantemente pelo ferro.

Flicoteaux et al. (1990) mostraram que o conteúdo em ETR das apatitas primárias de Juquiá é superior em mais de 20 vezes em ETR leves e mais de 200 vezes em ETR pesados quando comparados às fases fosfáticas neoformadas (apatita secundária e gorceixita).

Walter (1991) apresentou uma tese à Universidade Aix-Marseille III, França, com o título "Caracterization geochemique et mineralogique de l'altération de la carbonatite du complex alcalin de Juquiá (Brésil) - Comportement des terres rares en minéraux phosphatés".

V.2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS DO MANTO DE ALTERAÇÃO DESENVOLVIDO SOBRE O CARBONATITO DE JUQUIÁ

O Morro do Serrote é coberto por um manto de alteração de aproximadamente 50m de espessura média, em grande parte isalterítico, exposto pela frente de lavra do minério fosfático, localizada na sua porção sudeste (figs. 3 e 4).

Nos cortes da frente de lavra aparecem, além dos produtos de alteração do carbonatito, materiais argilosos ligados à alteração das rochas alcalinas silicatadas onde se encaixa o carbonatito, e ligados à transição entre estas rochas. Estes materiais argilosos são constituídos por caolinita e goethita e, localizadamente, crandalita e apatita (Figs. 5, 6, 7 e Tab. 16).

No topo do Morro do Serrote, parcialmente destruído pelos trabalhos mineiros, ocorre uma cobertura pedológica que pode chegar a mais de 10m de espessura, e que contém blocos

Fig. 3-LOCALIZAÇÃO EM PLANTA DA FRENTE DE LAVRA E DOS PERFIS DE ALTERAÇÃO ESTUDADOS (A e D)

Fig. 4-LOCALIZAÇÃO ESQUEMÁTICA EM CORTE DOS PERFIS ESTUDADOS (CORTE B C FIGURA 3)

FIG. 5-Difratogramas típicos para materiais alterados desenvolvidos sobre rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D), (Cr)=crandalita, (G)=goethita, (C)=caolinita.

FIG. 6-Termogramas (ATD) de concentrados das fases típicas desenvolvidas sobre rocha alcalina silicática alterada de Juquiá (perfil D).

FIG. 7-Espectros de absorção no infra-vermelho de concentrados das fases típicas desenvolvidas sobre a rocha alcalina silicática alterada de Juquiá (perfil D); (a) DRX=goethita e apatita; (b) DRX=goethita, apatita e fosfato crandalítico; (c) DRX=goethita e fosfato crandalítico.

P A D R Õ E S

CRANDALITA (1) $\text{CaAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$		HIDROXIAPATITA (c/CO ₃) (2) $2[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3]\text{OH}$		CAOLINITA (3) $2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$	
TRANSM. (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES	TRANSM. (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES	TRANSM. (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3580	OH	±3500.w	OH	3696.sp	OH
3320	OH	±2100.w.b	-	3670.3656.m.sh	OH
3140	OH	1470.sh	$\nu_3(\text{CO}_3)$	3645.w	OH
1330.vw	OH	1450.vs b.	$\nu_3(\text{CO}_3)$	3630.3624.s.sp	OH
1225.sh	OH	1410.vs doublet	$\nu_3(\text{CO}_3)$	1117.1105.s.sh	Si-O
1175.sh	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1110.1095.s.sh	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1035.1030.s b	Si-O
1140.sh	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1050.1040.vs.b	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1019.1005.s doublet	Si-O
1180.m . vb	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	970.945.sh	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$	940.935.m.sh	O-H-Al
1080.sh	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	877 e 867	$\nu_2(\text{PO}_3^{-2})$	918.909.s	O-H-Al
1055.sh	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	745.w	-	800.784.w	Si-O-Al
1040.m	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	613.605.vs	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	760.748.w	Si-O-Al
871.wb	OH	600.sh	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	700.868.m	Si-O
835.wb	OH	580.sh	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	605.w.sh	-
620.m.vb	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	576.575.vs	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	542.535.s	Si-O-Al
595.sh	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	475.w	$\nu_3-\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	475.468.s	Si-O
562.sh	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	425	$\nu_3-\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	-	-
510.wb	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	-	-	-	-
405.wb	$\nu_2(\text{PO}_4^{-3})$	-	-	-	-

A M O S T R A S

A		B		C	
TRANSM (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES	TRANSM (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES	TRANSM (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÕES
3432	H ₂ O	3696	OH	3442	H ₂ O
2337	-	3598	OH	2337	-
1635	H ₂ O	3445	H ₂ O	1637	H ₂ O
1445	$\nu_3(\text{CO}_3^{-2})$	2337	-	1380	OH
1385	-	1636	H ₂ O	1200	OH
1094	-	1395	OH	1108	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$
1047	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1200	OH	1031	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$
965	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	1105	$\nu_3(\text{PO}_4^{-3})$	888	-
880	$\nu_1(\text{PO}_4^{-3})$	1034	Si-O	793	Si-O-Al
786	$\nu_2(\text{CO}_3^{-2})$	1009	Si-O	595	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$
604	-	913	O-H-Al	510	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$
576	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	798	Si-O-Al	-	-
474	$\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	600	-	-	-
-	$\nu_3-\nu_4(\text{PO}_4^{-3})$	540	Si-O-Al	-	-
-	-	472	Si-O-Al	-	-

TAB. 16 - Transmittâncias observadas no espectro de infra-vermelho (IV) para crandalita, hidroxicarbonato-apatita e caolinita padrões com suas respectivas atribuições, e transmittâncias e atribuições tentativas dos espectro a, b e c da FIG. 07.

‡ v = very; w = weak; sh = sharp; m = medium; b = broad; s = strong

(1) Ross ();

(2) Gadsden (1975); Mathews and Nathan (1977) e Ross ()

(3) Gadsden (1975); Serratos et al. (1962) e Angino (1964)

ferruginosos endurecidos, como fragmentos de couraças, que foram deslocados artificialmente.

A Fig. 8 apresenta o perfil típico na área, mostrando as diferentes fácies de alteração do carbonatito (início de alteração, isalterita inicial e isalterita mais evoluída), das rochas alcalinas silicáticas encaixantes e sua zona de transição para o carbonatito e o solo.

V.2.1 - ALTERAÇÃO DO CARBONATITO

V.2.1.1 - INÍCIO DE ALTERAÇÃO

Os estágios iniciais de alteração supérgena do carbonatito externo de Born (1971a e b) estão representados por pequenos volumes de material dentro do perfil isalterítico exposto. Estes materiais foram observados "in situ", nas bases dos perfis de alteração, sobre blocos sãoos que tanto podem representar prolongamentos da rocha carbonatítica subjacente, como blocos em estágios incipientes de alteração imersos no meio do carbonatito em estágios mais intemperizados. Vários blocos rolados também puderam ser encontrados no pátio da jazida, exibindo feições iniciais de intemperismo.

O início de alteração caracteriza-se por: 1) dissolução parcial dos cristais de carbonatos primários; 2) presença de oxihidróxidos supérgenos de ferro, ricos ou não em manganês, ocupando parcialmente os espaços deixados pela dissolução dos componentes minerais primários do carbonatito, essencialmente os carbonatos, iniciando a formação de pseudomorfoses (Fig. 9); 3) conservação dos cristais de apatita (Foto 1).

Independente do tipo de evolução supérgena mostrada pelos volumes carbonatíticos em início de alteração, observou-se a presença eventual, nas suas descontinuidades (fissuramento), de depósitos secundários calcíticos brancos, sacaróides, em camadas com superfícies botrioidais com até 2cm de espessura (Fig. 10, Foto 2).

A transformação dos volumes carbonatíticos em estágios iniciais de alteração para fácies mais evoluídas (isalterita de carbonatito inicial e mais evoluída) pode se dar tanto lateral

- I = Carbonatito em início de alt.;
 II = Córtex de alt.;
 III = Isalterita inicial;
 IV = Isalterita mais evoluída;
 V = Faixa de transição;
 VI = Alcalina silicatada alt.;
 VII = Alcalina silicatada alt. com nódulos goethíticos e feições pedológicas.

- ▨ = Pseudomorfose lenticular de carbonato em matriz apatítica conservada;
 ▨ = Pseudomorfose lenticular de carbonato em matriz apatítica alterada;
 ▨ = Matriz apatítica alterada;

CARBONATITO:

- = Apatita primária (fundo branco)
 ▨ = Cristais de carbonato em início de alt.
 ▨ = Cristais de carbonato parcialmente alt. do córtex de alt.
 ▨ = Pseudomorfoses romboédricas de carbonatos em matriz apatítica conservada
 ▨ = Pseudomorfoses romboédricas de carbonatos em matriz apatítica alterada

FAIXA DE TRANS. E ROCHA ALC. SIL. ALT.:

- ▨ = Material marrom claro-amarelado, textura argilosa, caolínico e crandalítico
 A = Apatita primária
 ▨ = Lentes marrom esc.-preto, goethíticas e manganésíferas
 ▨ = Crandalitas, pseudomorfoses de filossilicatos
 • = Concreções goethíticas ou goethíticas e crandalíticas.
 ▨ = Nódulos Goethíticos

FIG. 8 - Esquema do perfil de alteração do carbonatito de Juquiá em contato com rocha alcalina silicática (fraturamento, veio de barita e apatitas secundárias não estão representados).

FIG. 9-Espectro de EDS pontual em produto supérgeo em
descontinuidade de cristal de carbonato primário (amostra
em lâmina).

FIG. 10-Difratograma de calcita supérgena em depósito botrioidal instalada sobre volume carbonatítico em início de alteração (base do perfil A).

como verticalmente, e dois modos foram observados: 1) passagem gradacional (20-40cm) para fácies com feições de isalterita inicial; 2) passagem brusca (1-2cm) para fácies com feições de isalterita mais evoluída.

No primeiro caso, a gradação é marcada pela presença de um córtex de alteração (20-40cm) que evidencia a estruturação fluidal do carbonatito formando "cascas" ao redor do volume em início de alteração. Estas "cascas" (lenticulares) podem ter de 2 a 10cm de espessura em média e apresentam características mistas entre as fácies carbonatito em início de alteração e isalterita inicial. Um tipo de "casca" característico desses córtex de alteração é formada essencialmente por material friável constituído por cristais de dolomita sem organização aparente, parcialmente alterados, recobertos ou não por filmes amarelados de produtos ferruginosos supérgenos.

V.2.1.2 - ISALTERITA INICIAL

Evoluindo gradacionalmente a partir do córtex de alteração dos volumes carbonatíticos em início de intemperismo, ou observadas isoladamente em cortes artificiais da jazida de Juquiá, pode se encontrar fácies sem carbonatos primários, já dissolvidos, e com matriz apatítica primária em excelente estado de conservação, que chamaremos de "isalterita inicial" do carbonatito de Juquiá.

O material apresenta-se em faixas claras e escuras, ressaltando a estrutura fluidal do corpo carbonatítico (Foto 3). Estas faixas são de espessuras centimétricas e comprimentos métricos; são onduladas e lenticulares, dando um aspecto particular ao perfil. A mineralogia presente é essencialmente formada por apatita primária (residual) e goethita e apatita secundárias. Os outros minerais acessórios ocorrem em vários graus de alteração.

As faixas escuras, castanhas a quase pretas, são constituídas por apatita primária residual, em estágios iniciais de alteração ou sãs, que sustenta grande quantidade de cavidades pseudomórficas deixadas pela dissolução dos carbonatos, parcialmente preenchidas por produtos secundários ferruginosos,

que conferem a cor escura, e ainda por apatita secundária. Estas cavidades são milimétricas a centimétricas e apresentam dois formatos típicos: 1) romboedros deformados ou não, com até 1cm na sua maior dimensão, anormalmente atingindo 3-4cm; 2) lentes ovais com 0,2 a 2cm na maior dimensão (Foto 4).

Os preenchimentos ferruginosos destas cavidades, ricos ou não em manganês, apresentam-se com morfologia variada, sempre muito porosa: 1) estruturas tipo "esponja"; 2) películas muito finas envolvendo apatita primária residual ou apatita supérgena; 3) pseudoglóbulos ou estalactites submilimétricas de cor marrom escuro-preta e brilho submetálico, agregados à apatita residual ou a produtos supérgeos; 4) planos descontínuos de espessura submilimétrica, entrecruzados e irregulares, com aspecto "dendrítico" (Fotos 5 e 6).

Outros materiais encontrados em associação nas cavidades são: 1) magnetitas octaédricas, de 0,5 a 2mm, apresentando goethita na sua superfície; 2) pirocloros octaédricos micrométricos residuais, em vários estágios de alteração (Foto 7, Fig. 11); 3) apatita secundária de 0,1 a 2mm, incolor, com hábito hexagonal prismático, aspecto acicular em observação macroscópica, cristalizada sobre qualquer dos materiais primários e secundários.

Estas faixas escuras intercalam-se subverticalmente com faixas mais claras, onde a apatita é mais importante e as cavidades deixadas pelos carbonatos menos numerosas. Assim, nestas faixas predomina a cor clara da apatita primária, praticamente sã neste estágio.

Cruzando este nível, ocorrem abundantes fissuras de distribuição aleatória com espessuras milimétricas a centimétricas (1-50mm) e comprimentos até métricos, parcialmente preenchidas por apatita secundária.

Esta apatita secundária fissural pode ser incolor a branca, com hábito prismático fibroso, perpendicular às paredes, resultando numa superfície botrioidal (Foto 8, Fig. 12); sobre estas superfícies ocorrem eventualmente, associações de cristais incolores e vítreos de apatita secundária, com hábito em pirâmides hexagonais, geminados, com até 5mm na maior dimensão (Foto 9).

FIG. 11-Espectro de EDS pontual em cristal de pirocloro primário (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 7).

FIG. 12-Espectro de absorção no infra-vermelho de apatita supérgena de hábito botrioidal, típica das fissuras da alterita do carbonatito de Juquiá (cedido pelo Dr. Flicoteaux da Univ. de Aix-Marseille III, França).

Outra forma de apatita secundária, menos comum, é em textura maciça, cor caramelo, preenchendo porosidades variadas.

Tem-se assim, o reflexo, na alterita, da heterogeneidade litológica inicial, onde variam as dimensões e formas dos cristais carbonáticos e a proporção relativa entre os dois minerais principais: dolomita e apatita.

V.2.1.3 - ISALTERITA MAIS EVOLUÍDA

A partir da isalterita inicial, em passagem gradacional, ou imediatamente após o carbonatito em início de alteração, o material pode passar a apresentar dissolução parcial da matriz apatítica, caracterizando a isalterita mais evoluída.

A estruturação em faixas subverticais claras e escuras continua evidente e, localizadamente, onde a apatita primária era pouco importante e/ou onde a solubilização desta foi abundante, pode haver descaracterização da estrutura original do carbonatito.

O preenchimento das cavidades deixadas pelos carbonatos apresenta praticamente os mesmos constituintes já citados para a isalterita inicial, com eventual presença de fosfatos de alumínio da família das crandalitas ricos em Ba e Sr, tipo gorceixita, em cristais romboédricos muito finos (1 a 3µm) (Foto 10, Fig. 13). Contudo, uma vez que a matriz apatítica começa aqui a ser desestabilizada, pode haver liberação de pequenos fragmentos desta matriz que vão se acomodando no interior das cavidades. Concomitantemente, as pseudomorfose são gradativamente descaracterizadas. Aumenta assim, a porosidade global e a quantidade relativa dos produtos ferruginosos com ou sem manganês nesta porosidade.

V.2.2 - ALTERAÇÃO DAS ROCHAS ALCALINAS SILICÁTICAS E COBERTURA PEDOLÓGICA

A alteração das rochas alcalinas silicatadas foi observada tanto fora dos limites da isalterita do carbonatito como dentro dela, em volumes irregulares, como xenólitos ou irregularidades de seu contato.

FIG. 13-Espectro de EDS pontual em cristal romboédrico supérgeno de fosfato crandalítico rico em Ba e Sr, tipo gorceixita (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 10).

O material de alteração dessas rochas não evidencia as suas estruturas primárias, embora haja evidência de que os volumes estejam conservados, a partir da preservação dos planos dos veios de barita. Apresenta cristais de magnetita em vias de alteração, e é muito argiloso, marrom claro a amarelado, com caolinita, goethita e fosfatos de alumínio da família da crandalita (gorceixita) (Fig. 14) como seus constituintes principais e contendo ainda quantidade razoável de concreções centimétricas (até 3cm) de goethita e gorceixita (Figs. 15 e 16).

Na vertical, grada para um material pedogeneizado (com presença de matéria orgânica), mais avermelhado, ainda de composição caolinítica, goethítica e fosfática (crandalita), com nódulos de até 20cm, irregulares, constituídos por goethita (Fig. 17) e eventualmente fosfato crandalítico.

V.2.3 - TRANSIÇÃO ENTRE AS ROCHAS CARBONATÍTICA E ALCALINA SILICÁTICA

O contato lateral do material argiloso supra comentado (alteração da rocha alcalina silicática) com a isalterita do carbonatito é feito através de uma zona de transição, marcada pela ocorrência de um material de características mineralógicas mistas entre estas duas alteritas.

Nesta zona, o material é argiloso, amarelo, rico em apatita primária, macroscopicamente estruturada em trama tipo esponja, com cavidades de até 2cm, bastante fraturada, com características petrográficas semelhantes àsquelas da rocha carbonatítica, em diferentes estágios de alteração. Contém faixas onduladas e paralelas ao contato comentado, de espessuras milimétricas e comprimentos de até 20cm, de material de textura também argilosa mas de coloração marrom escuro a preto, rico em manganês. Associados eventualmente a estas faixas escuras podem ser observados pequenos geodos lenticulares, com até 20cm no seu maior comprimento, de quartzo supérgeno com cristais de até 3mm, incolores e sem hábito definido (Fig. 18).

FIG. 14-Difratograma de material alterado desenvolvido sobre rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D); (C)=caolinita, (G)=goethita e (Cr)=fosfato crandalítico.

FIG. 15-Difratograma de concreção goethítica (G) e crandalítica (Cr) desenvolvida em alterita de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).

FIG. 16-Difratograma de concreção goethítica desenvolvida em alterita de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).

FIG. 17-Difratograma de nódulo goethítico (G) desenvolvido em alterita pedogenizada de rocha alcalina silicática de Juquiá (perfil D).

FIG. 18-Difratograma de cristais supérgenos de quartzo (Q) associados às lentes goethíticas e manganesíferas marrom escuras a pretas da faixa de transição (perfil D).

V.2.4 - VEIOS DE BARITA

Veios de barita de até 1m de largura foram observados aleatoriamente no manto de alteração do Complexo de Juquiá, tanto na parte relacionada ao carbonatito como à alcalina silicatada.

Seus estágios de alteração são variados, e quando conservados mostram cristais tabulares, hexagonais, incolores a esverdeados, vítreos, e podem chegar a 3cm de comprimento.

Suas associações mais típicas são: 1) veios em estágios incipientes de alteração ou são quando encontrados em rocha carbonatítica em início de alteração; 2) quando associados às isalteritas inicial e mais evoluída do carbonatito mostram veios em diferentes estágios de alteração, desde são, recobertos por apatita supérgena sacaróide e/ou em pirâmides hexagonais geminadas, até totalmente dissolvidos, observados apenas por cavidades na matriz apatítica primária ou por seus moldes evidenciados por películas de apatita secundária; 3) quando associados às rochas alcalinas silicáticas apresentam veios isoalterados, bastante fraturados, parcialmente dissolvidos e invadidos por material argiloso marrom claro amarelado e/ou marrom escuro-preto.

V.3 - EXEMPLOS DE PERFIS DE ALTERAÇÃO

Dois perfis (A e D) foram estudados com maior detalhe. Suas características gerais são aquelas já descritas no tópico anterior e diferenciam-se fundamentalmente pela localização, pelo estado de conservação (matriz apatítica primária, quantidade e organização da fase secundária rica em Fe e Mn, quantidade e tipo de neoformação) e pelo posicionamento da alterita do carbonatito em relação às rochas alcalinas silicatadas alteradas.

V.3.1 - PERFIL A

Está localizado na base sul-sudeste do Morro do Serrote (Figs. 3 e 4). Tem aproximadamente 30m de comprimento e 5m de altura (Fig. 19 e 20). É formado predominantemente por alterita de rocha carbonatítica, que chega aos estágios mais evoluídos

LEGENDA:

Isalterita inicial de carbonatito rica em cavidades romboédricas

Isalterita inicial de carbonatito rica em cavidades lenticulares

Isalterita mais evoluída de carbonatito

Carbonatito em início de alteração com córtex friável

Veio de Barita

Pseudomorfose fosfática crandalítica de filossilicatos

Rocha alcalina de contato alterada rica em lentes ferro-manganesíferas

FIG. 19 - Perfil A em corte (esquema sem a representação do fraturamento)

encontrados na área. Como fácies menos importantes, este perfil mostra rocha alcalina silicatada alterada evidenciando a presença de xenólitos e prolongamentos da rocha encaixante dentro do carbonatito, e veios de barita em diferentes estágios de alteração.

Macroscopicamente, o perfil A guarda a estrutura original da rocha. Do lado direito, na sua base, mostra um falhamento que coincide com a mudança brusca do relevo sul do Morro do Serrote (Fig. 4) e confere às suas vizinhanças um alto grau de fraturamento.

V.3.1.1 - ALTERAÇÃO DOS CARBONATITOS

O perfil A apresenta os três estágios de alteração de rocha carbonatítica comentados no tópico de características gerais, ou seja, carbonatito em início de alteração, isalteritas inicial e mais evoluída.

O carbonatito em início de alteração foi observado em volumes métricos bastante fraturados na base do perfil. São de textura fina e estrutura fluidal como é comum no maciço, e apresentam a mineralogia já conhecida (dolomita e apatita como minerais essenciais, em proporções relativas variáveis, e magnetita, barita e filossilicatos, flogopitas e cloritas, como acessórios).

A transição desses volumes carbonatíticos em início de alteração para a sua isalterita ocorre tanto lateral como verticalmente, é brusca, passando imediatamente para fácies com feições de isalterita mais evoluída. Nas superfícies do seu fraturamento podem ser observados depósitos botrioidais de calcita com até 2cm de espessura, com colorações variando de incolor-esbranquiçado a branco (Fig. 10).

Feições de isalterita inicial foram observadas na parte sul do perfil A e representam pequenos volumes na sua base. Seus limites com o nível isalterítico mais evoluído são pouco evidentes.

Feições típicas do nível isalterítico mais evoluído são comuns no perfil A. Representam seu maior volume e mostram os

estágios mais avançados de alteração supérgena dentre os observados na alterita do carbonatito de Juquiá.

A quantidade de apatita supérgena nas fácies isalterita mais evoluída é típica das mais abundantes encontradas no manto de alteração sobre o carbonatito de Juquiá, e mostram todos os hábitos comentados no tópico de características gerais.

Outros minerais supérgenos encontrados em menor importância instalados na porosidade da isalterita são: 1) fosfatos de Al da família das crandalitas, (Fig. 21, Foto 10); 2) fosfatos de ETR (tipo monazitas ou rhabdofânios) (Foto 11, Fig. 22); 3) baritas (Foto 12, Fig. 23).

V.3.1.2 - ROCHA ALCALINA SILICATADA ALTERADA

Um grande volume de rocha alcalina silicatada alterada foi observado à direita do perfil A, na sua base. Seus contatos com a rocha carbonatítica alterada não foram observados com exatidão por impossibilidades de campo. Está associado ao falhamento da base direita do perfil, e suas características mais importantes de estrutura e composição (Fig. 24) são aquelas da fácies "Faixa de Transição", porém, seus estágios de alteração supérgena, indicado pela grande quantidade de recristalizações de apatita supérgena, são mais evoluídos e suas pseudomorfoses filossilicáticas podem ter até 5cm de comprimento e tratam-se de interestratificações de camadas de goethita rica ou não em Ti e de fosfatos de alumínio crandalítico rico em bário, tipo gorceixita (Figs. 25, 26 e Fotos 13 e 14).

Associado a este volume alcalino silicático alterado, foi observada a maior venulação de barita do perfil A (20cm na sua maior espessura). Seus veios estão em bom estado de conservação e menos fraturados que a encaixante. Seus cristais apresentam estágios iniciais de alteração e estão recobertos por apatita supérgena bem cristalizada. Segundo DRX, aparece quartzo associado a estes veios (Fig 27). As apatitas ocorrem em distribuição generalizada com cristais sacaróides de coloração variando de incolor a esbranquiçada, ou em menor importância como cristais incolores, hexagonais prismáticos, com até 3mm de comprimento sobre aqueles primeiros.

FIG. 21-Difratograma de fosfatos crandalíticos da fase friável da isalterita superior do carbonatito localizado próximo (2m) ao contato com a rocha alcalina silicática alterada (perfil A).

FIG. 22-Espectro de EDS pontual em glóbulo supérgeno de fosfato de Ca, Ce e La (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 11).

FIG. 23-Espectro de EDS pontual em barita supérgena (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 12).

FIG. 24-Difratograma típico da faixa de transição (perfil A);
(Ap)= apatita, (Cr)= Crandalita, (G)= Goethita.

FIG. 25-Espectro de EDS pontual em fase ferruginosa rica em Ti, constituinte de pseudomorfase filossilicática em rocha alcalina silicática alterada (perfil A, amostra em fragmento; ver foto 13).

FIG. 26-Espectro de EDS pontual em fosfato de alumínio rico em Ba, tipo gorceixita, com produtos ferruginosos supérgenos constituintes de pseudomorfase de filossilicato em rocha alcalina silicática alterada (perfil A, amostra em fragmento, ver foto 13).

FIG. 27-Difratograma de cristais de barita (B) de veio hidrotermal recobertos por quartzo (Q) supérgeno (perfil A).

Outro tipo de rocha, alcalina silicatada alterada encontrado no perfil A caracterizou-se como xenólito alterado na isalterita carbonatítica. Estrutura-se numa trama apatítica fraturada, semelhante àquela da faixa de transição, porém, sua composição, avaliada por difratometria de raios-X, é fosfática crandalítica, wavelítica e goethítica (Fig. 28 e 29).

V.3.1.3 - VEIOS DE BARITA

Os veios de barita encontrados no perfil A apresentaram espessuras variando de 0,5 a 10cm e mostram vários estágios de alteração intempérica, desde são até totalmente dissolvidos pseudomorfoseados em matriz apatítica primária encaixante ou secundária em moldes.

A observação de seus cristais, com hábitos hexagonais tabulares e dimensões de 1 a 30mm, mostra uma evolução supérgena com dissolução progressiva. Quando são mostram-se vítreos, incolores a esverdeados. O início da alteração caracteriza-se pela presença de material branco, sacaróide e friável, provavelmente barita secundária, nos espaços dissolvidos em seus planos de clivagens, o que torna seus cristais macroscopicamente de cor leitosa. Nos estágios mais avançados de alteração a dissolução se generaliza podendo consumir todo o cristal de barita. Foram observadas cavidades pseudomórficas hexagonais tabulares de seus cristais em matriz apatítica primária.

Recristalizações de apatita com hábitos sacaroides e em pirâmide hexagonal geminados são comuns sobre os cristais dos veios de barita e foram observados como coberturas pseudomórficas ocas de cristais de barita já dissolvidos.

V.3.2 - PERFIL D

Está localizado em um corte artificial da vertente leste do Morro do Serrote, a aproximadamente 300m a NE e 25m acima da base do perfil A (Figs. 3 e 4). Mostra-se com 30m de comprimento por 12m de altura e apresenta contato nítido entre rochas carbonatítica e alcalina silicatada encaixante alteradas, faixa de transição e veios de barita (Fig. 30).

FIG. 28-Difratograma de wavelita (W) e fosfato crandalítico (Cr) de xenólito alterado encontrado na isalterita do carbonatito de Juquiá (perfil A).

FIG. 29-Difratograma de wavelita (W), fosfato crandalítico (Cr) e goethita (G) de xenólito alterado encontrado na isalterita do carbonatito de Juquiá (perfil A).

FIG. 30 - Perfil D em corte (Esquema sem a representação do fraturamento)

V.3.2.1 - ALTERAÇÃO DOS CARBONATITOS

O perfil D apresenta estágios de alteração de carbonatito com feições de início de alteração e isalterita inicial.

O carbonatito em início de alteração foi observado em volume métrico (3m), pseudoesférico, na base esquerda do perfil. Mostrou textura grosseira (cristais de dolomita variando de 2 a 10mm), estruturação fluidal e composição predominantemente dolomítica e apatítica, com magnetita, barita e filossilicatos, clorita e flogopita como acessórios.

Este carbonatito em início de alteração apresenta-se parcialmente fraturado e, eventualmente, associam-se às paredes deste fraturamento depósitos botrioidais brancos de calcita, com até 2cm de espessura.

A evolução da rocha carbonatítica em início de alteração para sua alterita com feições de isalterita inicial foi observada lateralmente, sendo que sua transformação vertical não foi avaliada por dificuldades de campo. Esta transição lateral é gradacional, nítida e marcada pela presença de um córtex de alteração de até 40cm de espessura. Neste é novamente observada a organização fluidal da rocha, evidenciada por sucessivas lentes com 5 a 10cm de espessura, de composição relativa variável entre carbonato e apatita, além de diferentes granulometrias para os cristais de carbonatos, posicionadas como "cascas" (tipo cebola) ao redor do volume carbonatítico em início de alteração. Ocorrem, neste córtex, desde "cascas" duras com feições de carbonatito em início de alteração, até lentes friáveis, compostas essencialmente por cristais de dolomita parcialmente alterados.

Associado ao córtex de alteração, encaixado entre as suas "cascas", na base do perfil, observou-se um material com características anômalas àquelas observadas no perfil e até mesmo no manto laterítico de Juquiá. Trata-se de um volume lenticular, com 40cm na sua maior dimensão exposta, com colorações roxas, verdes e marrons, com brilho sedoso, constituído essencialmente por filossilicatos alterados de até 1cm ainda não identificados, com apatita em menor importância, carecendo de estudos posteriores.

A transição lateral do córtex de alteração do volume carbonatítico em início de alteração para fácies com feições de isalterita inicial de carbonatito é gradacional.

Esta isalterita é o exemplo mais evidente de conservação da matriz apatítica primária com ocupação pseudomórfica de produtos supérgenos ferruginosos nas suas cavidades romboédricas, entre os encontrados na alterita do carbonatito de Juquiá.

Apatita secundária é observada nesta isalterita inicial, sendo sua quantidade bastante inferior àquelas encontradas na porosidade do perfil A. Há maior importância em cristais de 0,1 a 2mm de apatita supérgena com hábitos prismáticos hexagonais associados à fase ferruginosa; aqueles cristais fibrosos formando botrióides e cristais idiomórficos em pirâmides hexagonais geminadas são menos encontrados.

V.3.2.2 - ROCHA ALCALINA SILICÁTICA ALTERADA

O perfil D mostra claramente, in situ, uma rocha alcalina silicática alterada (sobre ijolitos segundo mapa de Macchiotta et al., 1988) em contato com o corpo carbonatítico também alterado.

Este contato é nítido e interdigitado pela presença de apófises da rocha carbonatítica, e, aparentemente isoalterado, levando em conta a manutenção estrutural primária de um veio de barita de espessura métrica (1m) localizado na rocha alcalina silicática alterada, na sua zona de transição (Fig. 30).

Nas proximidades da alterita do carbonatito, a rocha alcalina silicatada alterada mostra aquelas feições descritas para a fácies "faixa de transição", constituída por características mistas das rochas alcalinas silicatadas e carbonatíticas alteradas. A evolução lateral desta fácies, no sentido da rocha alcalina silicatada alterada é marcada pela gradual diminuição de apatitas e lentes argilosas marrom escuro-pretas, até constituir a fácies "alcalina silicatada alterada" propriamente dita, de constituição caolinítica, goethítica e fosfática aluminosa da família da crandalita, coloração marrom claro-amarelado e textura argilosa homogênea.

V.3.2.3 - VEIOS DE BARITA

Dois veios de barita foram observados no perfil D. Um deles está encaixado no volume carbonatítico em início de alteração, tem espessura milimétrica (3 a 10mm) e seu estado de conservação é ótimo. O outro veio está encaixado na rocha alcalina silicática alterada, na sua zona de transição e pode apresentar até 1m de espessura. Está parcialmente isoalterado, fragmentado, e invadido por produtos de alteração da faixa de transição, principalmente aqueles argilosos marrom escuro-preto de composição ferruginosa (goethítica) rica em manganês. Seus cristais apresentam diferentes estágios de alteração, sendo que não foram encontradas pseudomorfoses.

VI - EVOLUÇÃO MICROMORFOLÓGICA, MINERALÓGICA E QUÍMICA DAS PRINCIPAIS FASES PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS NO MANTO DE ALTERAÇÃO SOBRE O CARBONATITO DE JUQUIÁ.

Completando a caracterização geral do manto de alteração desenvolvido sobre as rochas do maciço de Juquiá, este item trata dos aspectos micromorfológicos, mineralógicos e químicos envolvidos na desestabilização e instalação respectivamente dos principais minerais primários e secundários relacionados ao carbonatito e sua alterita. Este estudo indica as filiações mineralógicas e as transferências químicas qualitativas entre as fases presentes. Utiliza basicamente dados obtidos por microscopia óptica (sobre lâminas delgadas polidas ou não) e por microscopia eletrônica de varredura com analisador (EDS) (sobre lâminas polidas e sobre fragmentos não perturbados). Na integração dos dados, também foram úteis tanto as descrições de campo e descrições macroscópicas de laboratório, como as informações obtidas por DRX, ATD e EIV. A terminologia utilizada na descrição das feições micromorfológicas supérgenas são aquelas de Stoops et al. (1979) e Delvigue (1981).

VI.1 - DOLOMITA

Qualquer que seja o modo de ocorrência dos carbonatos dolomíticos (cristais justapostos na massa predominantemente carbonática, cristais isolados ou em assembléias lenticulares dentro da matriz apatítica primária, ou ainda como inclusões na apatita), sua alteração ocorre basicamente por dissolução progressiva e ocupação parcial dos volumes dissolvidos por produtos secundários ferruginosos e manganésíferos e ainda por fosfatos secundários apatíticos e menos frequentemente crandalíticos.

O início da desestabilização dos cristais é evidenciado em partes das descontinuidades inter e intracristalinas, onde a dolomita se dissolve, cedendo espaço para a instalação de produtos ferruginosos, que pseudomorfoseiam o carbonato por emparedamento.

A alteração pode ocorrer em vários planos de clivagem cruzando o cristal, isolando fragmentos que se alteram centripetamente, ou pode se dar principalmente a partir de clivagens paralelas e próximas às bordas do cristal, em direção ao centro, ficando a borda mais protegida da alteração (Foto 15). Este último caso foi analisado ao MEV com EDS e mostrou uma diferenciação interna primária no cristal de dolomita, com Ca, Mg, Fe, Mn e Sr no centro e Ca, Mg, Fe, e pouco Sr na borda, ou ainda com Mg, Ca, Fe e Si no centro e Ca, Fe e Si na borda (Fig. 31).

Em geral foi observada uma tendência de alterações principalmente a partir das discontinuidades intercristalinas para os cristais alotriomórficos e hipidiomórficos, em padrão pelicular e também a partir das clivagens internas para os cristais com tendência ao idiomorfismo, em padrão linear cruzado (Foto 15).

Com a progressão da dissolução dos cristais, aquelas discontinuidades ficam parcialmente preservadas pelos produtos secundários, sublinhando a sua geometria, com padrão romboédrico característico. Após a dissolução total dos carbonatos, as pseudomorfoses exibem preenchimento interno parcial pelos produtos secundários, preenchimento este que pode variar na quantidade e no grau de preservação do padrão geométrico romboédrico interno das clivagens. Assim, a parte externa das pseudomorfoses denota o grau de idiomorfismo dos cristais, e a parte interna pode preservar de maneira mais ou menos perfeita a rede romboédrica das clivagens (Fotos 1, 5, 6, 15, 32, 33, 34 e 35).

VI.2 - APATITA PRIMÁRIA

Na sua evolução supérgena, as apatitas primárias apresentam várias formas de decomposição. Quando observadas ao M.O., observa-se que a alteração, por dissolução, ocorre a partir das discontinuidades intercristalinas em direção ao centro (padrão pelicular) e também de forma centrífuga a partir de pontos intracristais (Foto 16). As apatitas com bordas de

FIG. 31-Espectros de EDS pontual em borda (a) e centro (b) de cristal de carbonato primário (amostra em lâmina).

carbonato apatita apresentam comumente produtos ferruginosos supérgenos entre aquelas bordas e a parte central.

Ao MEV observa-se, em fragmentos, maior variedade de padrões de alteração para a apatita primária. A foto 17 mostra um exemplo de alteração por dissolução em padrão irregular ("dendrítico"). As fotos 18 e 19 mostram um desmonte dos cristais em ripas finas (0,5 a 1,0 μ m de espessura), provavelmente pela abertura de seus planos de clivagem. As fotos 20 e 21 mostram a formação de cavidades em pontos localizados na superfície dos cristais, sendo que o fundo das cavidades mostram que a apatita se torna porosa. As fotos 21 e 22 mostram a transformação de apatita maciça em um plasma apatítico poroso com ou sem produtos ferruginosos e manganesíferos associados.

VI.3 - APATITA SECUNDÁRIA

A recristalização da apatita supérgena é frequente e facilmente observada nos perfis de Juquiá. Ocorrem depósitos fissurais de hábito botrioidal ou aqueles sacaróides sobre cristais de barita hidrotermal, formados por várias camadas de cristais aciculares paralelos entre si, eventualmente marcados por produtos ferruginosos e/ou recobertos por cristais de apatita idiomórfica em pirâmides hexagonais e evidenciam fenômeno policíclico de precipitação (Fotos 23 e 24). Ocorrem também cristais macroscopicamente aciculares, associados à fase ferruginosa supérgena friável, dentro das cavidades romboédricas, com hábitos bem formados em prismas hexagonais com pontas piramidais (Foto 25).

Análises químicas pontuais com EDS efetuadas em alguns cristais destas apatitas supérgenas (Tab. 17) mostram maior pureza de composição em relação às apatitas primárias, e seus teores em P_2O_5 e CaO são mais correlacionáveis (Fig. 32).

VI.4 - OXIHIDRÓXIDOS SECUNDÁRIOS

Os oxihidróxidos secundários de Fe e Mn são encontrados com abundância no manto de alteração desenvolvido sobre o carbonatito de Juquiá, sendo aqueles primeiros predominantes.

APATITAS								
OXIDOS(5)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
P ₂ O ₅ / CaO	0.79	0.76	0.80	0.79	0.73	0.74	0.71	0.75
P ₂ O	42.82 ± 1.02	37.61 ± 1.30	42.81 ± 1.58	43.37 ± 1.26	39.66 ± 1.36	41.70 ± 1.53	39.32 ± 1.70	42.46 ± 1.26
CaO	54.05 ± 1.33	49.69 ± 1.91	53.30 ± 1.65	55.23 ± 1.08	54.62 ± 0.92	56.36 ± 1.45	55.45 ± 1.59	56.30 ± 0.70
Na ₂ O	0.11 ± 0.11	2.25 ± 0.51	0.04 ± 0.04	0.08 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.32 ± 0.31	3.06 ± 0.22	0.19 ± 0.18
SrO	0.51 ± 0.22	1.15 ± 0.56	0.14 ± 0.12	0.17 ± 0.12	0.34 ± 0.17	-	-	-
BaO	0.10 ± 0.16	0.20 ± 0.24	0.10 ± 0.11	0.09 ± 0.12	0.23 ± 0.22	0.01 ± 0.09	0.22 ± 0.26	0.04 ± 0.14
MgO	0.05 ± 0.06	0.07 ± 0.06	0.06 ± 0.10	0.05 ± 0.05	0.22 ± 0.08	0.14 ± 0.16	0.33 ± 0.30	0.11 ± 0.12
MnO	0.04 ± 0.07	0.12 ± 0.14	0.03 ± 0.04	0.04 ± 0.06	0.02 ± 0.03	0.08 ± 0.08	0.07 ± 0.09	ND
Al ₂ O ₃	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.52 ± 0.29	0.22 ± 0.15	0.23 ± 0.24
FeO	0.04 ± 0.07	0.25 ± 0.16	0.04 ± 0.05	0.05 ± 0.05	0.05 ± 0.10	0.20 ± 0.44	0.51 ± 0.13	0.06 ±
SO ₃	0.03 ± 0.05	0.02 ± 0.05	0.03 ± 0.04	0.02*	0.02 ± 0.06	0.02 ± 0.03	ND	ND
Cl	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.01	ND	ND	0.09 ± 0.09	0.12 ± 0.18	ND
SiO ₂	0.12 ± 0.23	0.13 ± 0.25	0.17 ± 0.13	0.10 ± 0.10	0.06 ± 0.15	0.03 ± 0.06	0.06 ± 0.08	ND
K ₂ O	-	-	-	-	-	0.06 ± 0.07	0.02 ± 0.03	ND
TiO	-	-	-	-	-	0.04 ± 0.08	0.10 ± 0.12	ND
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0.01 ± 0.02	0.03 ± 0.04	ND
CoO	-	-	-	-	-	0.03 ± 0.06	0.07 ± 0.10	0.03 ± 0.06
NiO	-	-	-	-	-	0.05 ± 0.06	0.08 ± 0.08	0.01 ± 0.04
CuO	-	-	-	-	-	0.04 ± 0.04	0.08 ± 0.08	0.08 ± 0.06
ZnO	-	-	-	-	-	0.02 ± 0.05	0.03 ± 0.08	0.05 ± 0.16
PbO	-	-	-	-	-	0.23 ± 0.21	0.23 ± 0.18	ND
TOTAL	97.81	91.44	CALCULO			PARA		100%

- (1) 86 análises da parte central de apatitas com borda de maior birrefringência (Walter, 1991).
 (2) 20 análises em bordas de maior birrefringência de apatitas endógenas (Walter, 1991).
 (3) 22 análises em apatitas supérgenas com hábitos em pirâmide hexagonal.
 (4) 7 análises em apatitas supérgenas com hábitos em pirâmide hexagonal sobre aquelas em depósito fissural botrioidal (Walter, 1991).

- (5) 15 análises em apatitas supérgenas fibrorradiadas em depósitos botrioidais associados a oxihidróxidos supérgenos (Walter, 1991).
 (6) 18 análises da parte central de apatitas com borda de maior birrefringência (perfil A).
 (7) 15 análises em bordas de maior birrefringência de apatitas (perfil A).
 (8) 12 análises em apatitas supérgenas.
 * Dados deste trabalho relativos para 100%.

TAB. 17 - Média e desvio padrão para análises químicas pontuais semiquantitativas (EDS) de apatitas primárias e secundárias do carbonatito alterado de Juquiá.

FIG. 32-Correlação entre teores de P_2O_5 e CaO obtidos por análises pontuais com EDS para apatitas primárias e secundárias de Juquiá; a) 5 análises em partes centrais de apatita primária, b) 8 análises em borda de maior birrefringência de apatitas primárias, c) 13 análises em apatitas primárias (a+b), d) 12 análises em apatitas secundárias.

Instalam-se na porosidade da alterita, formando ou não pseudomorfoses minerais.

Vários hábitos definidos foram identificados: 1) como estrelas micrométricas (1-20 μ) sobre superfícies em alteração de apatita, dolomita e magnetita (Fotos 26, 27 e 29); 2) como glóbulos micrométricos (5-10 μ) geminados ou não, formando eventualmente superfícies botrioidais sobre magnetitas e apatitas alteradas (Fotos 28 e 29); 3) como estruturas tipo "esponja", às vezes semelhantes a dendritos, dentro de cavidades romboédricas (foto 30) e 4) como estruturas tipo "couve-flor" (Foto 31). Os dois últimos são os hábitos mais comuns e podem ou não formar pseudomorfoses de antigos minerais do carbonatito, essencialmente dos carbonatos (Foto 32). Estas pseudomorfoses são às vezes muito perfeitas, como mostram as fotos 33, 34 e 35, onde o hábito é em pequenos cristais alongados associados formando um emparedamento com baixa porosidade. A organização dos cristais em alinhamentos romboédricos de dimensões micrométricas mostra a grande influência da estrutura dos cristais carbonáticos em alteração, sobre a nucleação destes.

Análises químicas pontuais nesses materiais mostram composição essencialmente ferruginosa para aqueles com hábito em estrela, composições ferruginosas e manganesíferas podendo conter Ba e Ti (Fig. 33) para aqueles com hábito globular e composições ferruginosas e manganesíferas podendo conter Ti, Ba, Sr e Pb (Tab. 18; Figs. 34 e 35) para aqueles com estruturas em "esponjas" ou "couve-flor". A avaliação dos teores de Ti e Mn nestes plasmas ferruginosos mostrou comportamento característico e evidencia a heterogeneidade dos mesmos (Fig. 36). Para os pontos onde o teor de Ti é significativo, o de Mn é muito baixo ou não detectado.

Apesar da comum detecção de Mn nestes produtos ferruginosos supérgenos, conforme mostraram as análises pontuais com EDS ao MEV, não foi possível, contudo, identificar suas fases mineralógicas por DRX. No entanto, não deve-se descartar a possibilidade da existência de fases tipo psilomelana, que são comuns neste tipo de material, e de difícil detecção em DRX.

FIG. 33-Espectros EDS pontuais em nódulo supérgeno da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em fragmento).

OXIDOS	(1)	(2)	(3)	(4)
Na ₂ O	0.29 ± 0.35	0.0 - 1.73	1.72 ± 0.29	0.41 ± 0.39
MgO	0.45 ± 0.40	3.77 - 7.29	2.10 ± 0.60	0.20 ± 0.19
Al ₂ O ₃	8.90 ± 1.25	4.15 - 3.46	2.67 ± 1.43	31.31 ± 5.93
SiO ₂	0.65 ± 0.21	5.64 - 3.63	2.08 ± 0.44	0.05 ± 0.08
P ₂ O ₅	6.00 ± 0.77	2.14 - 1.50	2.18 ± 0.43	32.44 ± 5.23
SO ₃	0.10 ± 0.15	0.51 - 0.0	0.26 ± 0.25	0.02 ± 0.04
Cl	0.06 ± 0.06	0.36 - 0.28	0.98 ± 0.32	0.03 ± 0.06
K ₂ O	0.07 ± 0.06	0.18 - 0.20	0.73 ± 0.12	0.04 ± 0.06
CaO	0.88 ± 0.26	3.70 - 7.36	5.15 ± 3.32	8.66 ± 9.93
TiO	13.34 ± 4.44	0.0 - 0.21	0.27 ± 0.27	3.14 ± 4.28
Cr ₂ O ₃	0.08 ± 0.12	0.15 - 0.05	0.11 ± 0.16	0.05 ± 0.12
MnO ₂	0.37 ± 0.26	15.74 - 12.76	32.76 ± 10.44	0.02 ± 0.04
Fe ₂ O ₃	67.97 ± 3.47	59.68 - 58.90	40.78 ± 11.10	10.46 ± 9.75
CoO	0.12 ± 0.20	0.26 - 0.36	0.13 ± 0.15	0.09 ± 0.11
NiO	0.13 ± 0.17	-	0.08 ± 0.10	0.07 ± 0.11
CuO	0.21 ± 0.29	0.71 - 0.30	0.14 ± 0.10	0.10 ± 0.07
ZnO	0.15 ± 0.29	-	0.06 ± 0.06	0.15 ± 0.17
BaO	0.05 ± 0.07	2.91 - 1.52	6.92 ± 2.70	11.36 ± 6.36
PbO	0.17 ± 0.18	0.10 - 0.45	0.90 ± 0.34	0.35 ± 0.24
	CALCULO	PARA	100%	

TAB. 18 - Dados químicos semiquantitativos (EDS) pontuais relativos para 100%, de plamas ferruginosas supérgenos da alterita do carbonatito de Juquiá;

- (1) Média e desvio padrão para 8 análises (perfil A)
- (2) Dados de 2 análises (perfil A)
- (3) Média e desvio padrão para 6 análises (perfil D)
- (4) Média e desvio padrão para 8 análises (perfil A)

FIG. 34-Espectros EDS pontual em plasmas ferruginosos supérgenos da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em lâmina).

FIG.35-Espectro EDS pontual em plasma ferruginoso supérgeno. da alterita do carbonatito de Juquiá (amostra em lâmina).

FIG. 36-Correlação entre teores de Mn e Ti em plasmas ferruginosos; dados obtidos por análises pontuais por EDS.

VI.5 - OUTROS MINERAIS:

VI.5.1 - MAGNETITAS

As fases de evolução da magnetita são marcadas pela progressiva mobilização do ferro, que pode formar manchas de ferruginização no material ao redor da magnetita em alteração. Concomitantemente, observa-se a abertura de fissuras ou porosidades irregulares intra cristalinas. Podem restar, nas fases mais evoluídas, resíduos ferruginosos marcando parcialmente a geometria octaédrica dos cristais originais. Neste caso, estas feições podem ser confundidas com pseudomorfoses de dolomita, onde os produtos ferruginosos são menos maciços.

Em cada fácies de alteração, a magnetita pode apresentar-se mais ou menos alterada, aparentando, contudo, ser menos resistente que as apatitas, de modo geral.

VI.5.2 - FILOSSILICATOS

Tanto clorita como flogopita ocorrem nos carbonatitos e, a partir dos estágios intermediários de alteração, já não são mais diferenciáveis entre si.

O início de alteração é marcado pelo preenchimento parcial dos espaços interlamelares por produtos ferruginosos e por um alargamento e ondulação das lamelas e perda das características ópticas.

Progressivamente, os produtos ferruginosos substituem as lamelas, formando pseudomorfoses da clorita ou flogopita.

Sendo minerais raramente observados na alterita, não foi possível seguir todas as etapas de alteração, nem proceder às análises químicas pontuais. No entanto, foi possível verificar que estes filossilicatos se desestabilizam logo no início da alteração dos carbonatitos, ou seja, simultaneamente aos carbonatos.

VI.5.3 - BARITAS

A barita é, em geral, resistente, mas foram observados alguns estágios de alteração (Fotos 36 e 37). Esta alteração se dá por dissolução, liberando íons Ba^{++} e SO_4^{--} que podem eventualmente ser recristalizados (Foto 12).

Foram observadas pseudomorfoses de barita marcadas por moldes externos de apatita secundária, ou simplesmente pelas cavidades tabulares hexagonais em matriz apatítica primária, ainda sã.

VI.5.4 - FOSFATOS SECUNDÁRIOS NÃO APATÍTICOS

Observações em MEV com EDS mostraram dois tipos de fosfatos supérgenos não apatíticos em fragmentos do carbonatito alterado de Juquiá: 1) fosfatos de alumínio tipo crandalita em cristais romboédricos micrométricos (2-4u) sobre apatita parcialmente dissolvida (Foto 10), observação confirmada por DRX; 2) fosfatos de ETR tipo monazita ou rhabdofânio com hábito globular, micrométricos (5-10u), aglomerados ou não sobre cristais de dolomita parcialmente alterados (Foto 11; Fig. 22).

VI.6 - COMPORTAMENTO DOS ETR NO PERFIL DE ALTERAÇÃO

Com o objetivo de avaliar preliminarmente os teores de ETR associados aos produtos ferro-manganesíferos secundários, foram analisados sete amostras de concentrados destes produtos (A-1, A-2, A-3, A-4, e A-5, do perfil A, e D-1 e D-2, do perfil D) e três amostras para comparação (carbonatito são C-1, concentrado apatítico primário APT e concentrado de dolomita DOL).

A observação dos dados obtidos (Tab. 19) mostrou que as apatitas primárias são mais ricas em ETR (total) que as dolomitas. Mostrou também que os produtos ferro-manganesíferos supérgenos concentram estes elementos, sem um fracionamento típico (Fig. 37).

A sequência difratométrica das figuras 38, 39 e 40 (Tab. 20) retrata a evolução mineralógica do perfil sobre o carbonatito (desestabilização da dolomita, conservação parcial da apatita e

AMOSTRAS										
(ppm)	C-1	APT	DOL	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	D-1	D-2
ELEMENTOS										
La	54±3	204±22	28.7±0,5	76±1	165±8	273±2	110±2	694±6	456±24	747±7
Ce	143±5	545±11	60±3	170±5	370±15	681±13	292±10	1435±30	1327±28	1746±32
Pr	-	73±9	7.8±2.6	27±9	50±15	87±19	-	173±17	79±29	182±10
Nd	108±4	376±17	-	128±36	267±30	438±35	192±4	631±28	396±56	712±31
Sm	19±1	79±1	3.0±0.3	27.5±0.1	57±1	70±2	40±3	119±4	80±3	118±11
Eu	6.0±0.6	22±1	0.92±0.08	7.3±0.2	14.6±0.6	21±2	13±1	34±1	23±2	30±1
Tb	2.1±0.1	8.2±0.3	-	3.5±0.2	5.9±0.2	7.6±0.7	7.6±0.6	15±1	6±2	15±1
Dy	-	41.2±0.2	-	17.5±0.4	24.2±0.4	-	48±4	-	-	-
Yb	3.4±0.3	9.2±0.6	1.52±0.01	7.1±0.4	7.4±0.4	9.2±0.5	16.1±0.6	36±3	10±2	25±4
Lu	0.33±0.07	0.72±0.11	0.08±0.04	0.71±0.08	0.86±0.34	1.0±0.1	1.7±0.2	3.5±0.2	1.3±0.2	2.1±0.3
TOTAL	335.83	1358.32	102.02	464.61	961.96	1587.8	720.4	3158.5	2378.3	3577.1

TAB. 19 - Teores de ETR de fases ferruginosas e manganesíferas supérgenas (A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, D-1 e D-2), de concentrados apatíticos (APT), dolomíticos (DOL) e rocha carbonatítica (C-1) de Juquiá (técnica ativação neutrônica).

FIG. 37-Teores de ETR das amostras A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, D-1, D-2, APT e DOL, normalizados em relação aos teores destes elementos em C-1.

FIG. 38-Difratogramas das amostras C-1, A-1, A-2, A-3 e A-4 do carbonatito de Juquiá; D=dolomita, A=apatita, G=goethita; ver tabela 19.

(D-1)

97

FIG. 39-Difratogramas das amostras D-1 e D-2 do carbonatito de Juquiá; A=apatita, G=goethita; ver tabela 19.

FIG. 40-Difratograma da amostra D-1 do carbonatito de Juquiá comparado com padrão de goethita (ficha 29-0713/JCPDS).

C-1		A-1		A-2		A-3		A-4		A-5		D-1		D-2	
D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.	D/--	ZH.P.
8.1169	0.4	8.1276	0.4	8.1260	7.5	18.4530	4.0	8.1272	7.4	8.1067	5.6	8.1184	11.4	12.8336	8.2
5.2498	0.3	5.2593	0.3	5.2570	5.5	8.1278	8.2	5.2565	4.6	5.2530	4.2	4.1857	49.3	12.2050	6.8
4.7041	8.3	4.6989	0.3	4.6935	3.7	5.2499	5.4	4.6879	4.0	4.1779	4.3	4.0500	20.8	8.1048	12.7
4.2950	0.2	4.0667	0.5	4.1805	4.5	4.9119	3.18	4.1985	3.7	4.0500	7.6	3.4454	36.5	7.4855	5.5
4.0645	0.4	4.0272	0.5	4.0636	7.7	4.6964	4.4	4.0625	8.7	3.8733	6.3	3.0620	27.2	4.8796	6.9
4.0307	0.5	3.8816	0.4	3.8770	7.8	4.1790	10.5	3.8768	6.8	3.5480	2.6	2.7987	65.2	4.0539	18.0
3.8751	0.5	3.9661	0.7	3.4972	5.0	4.0619	9.9	3.4509	37.4	3.4486	53.2	2.7773	29.5	3.8765	9.1
3.6939	0.9	3.4415	3.2	3.4419	47.6	3.8775	9.0	3.1740	11.8	3.2812	2.4	2.7002	100.0	3.4466	47.1
3.5751	0.3	3.1711	0.6	3.1699	14.5	3.6850	4.8	3.0662	20.3	3.1716	13.2	2.6266	21.6	3.1721	14.1
3.4433	2.1	3.0723	1.0	3.0734	19.3	3.4453	48.2	2.8011	100.0	3.0620	17.4	2.5825	22.7	3.0655	23.5
3.1684	0.7	2.9835	0.3	2.8049	100.0	3.1733	13.7	2.7777	50.3	2.7988	100.0	2.4897	20.9	2.8017	52.6
3.0712	1.0	2.8848	100.0	2.7768	51.9	3.0721	21.4	2.7044	64.3	2.7760	55.6	2.4494	51.1	2.7753	25.7
2.9835	0.4	2.8059	4.0	2.7097	62.9	2.9693	3.4	2.6269	26.7	2.6996	56.2	2.2894	10.3	2.7027	100.0
2.8849	100.0	2.7759	1.9	2.6260	27.2	2.8043	100.0	2.5173	6.6	2.6245	25.8	2.2484	35.7	2.6258	17.9
2.8072	3.8	2.7100	2.8	2.5214	6.1	2.7762	55.0	2.4514	2.8	2.5146	5.7	2.1937	18.3	2.5175	11.4
2.7770	2.2	2.6693	1.3	2.4478	3.4	2.7087	68.8	2.2912	6.5	2.4459	3.2	2.1056	9.5	2.4417	17.2
2.7102	2.7	2.6281	1.1	2.2916	7.3	2.6271	29.2	2.2496	24.8	2.2892	7.3	2.0247	7.4	2.2924	9.0
2.6692	2.3	2.5388	1.0	2.2548	24.0	2.5182	13.2	2.2151	3.6	2.2469	22.7	1.9800	6.5	2.2482	34.1
2.6266	0.9	2.5222	0.4	2.2209	4.2	2.4473	8.3	2.1390	7.2	2.2135	3.9	1.9356	15.0	2.1400	8.2
2.5388	1.2	2.4033	1.1	2.1400	6.2	2.2915	7.9	2.0640	6.2	2.1361	6.0	1.8827	10.2	2.0626	6.0
2.5222	0.4	2.2925	0.3	2.0628	6.5	2.2548	24.8	1.9989	4.6	2.0872	1.5	1.8379	15.5	2.0260	5.7
2.4043	1.5	2.2561	1.1	1.9991	5.8	2.1906	4.5	1.9369	24.7	2.0628	7.7	1.7957	14.3	1.9988	5.6
2.2924	0.3	2.2214	0.2	1.9385	24.4	2.1426	7.7	1.8840	12.8	2.0244	2.3	1.7680	17.0	1.9365	14.3
2.2559	1.0	2.1912	4.3	1.8855	11.8	2.1284	3.6	1.8613	4.9	1.9990	4.9	1.7646	13.8	1.8834	8.8
2.1914	4.4	2.1436	0.3	1.8654	4.1	2.0626	6.8	1.8390	28.8	1.9353	23.6	1.1765	10.6	1.8609	6.3
2.1435	0.3	2.1283	0.2	1.8389	32.5	1.9987	5.6	1.7962	13.5	1.8819	13.3	1.7201	32.4	1.8386	19.2
2.0639	0.8	2.0640	0.6	1.7988	11.9	1.9389	25.8	1.7699	12.4	1.8592	4.4	1.5965	8.6	1.7965	12.0
2.0150	2.1	2.0150	2.0	1.7723	11.1	1.8859	13.7	1.7479	11.5	1.8384	30.5	1.5647	13.5	1.7689	18.6
1.9984	0.3	1.9996	0.3	1.7485	11.7	1.8671	5.2	1.7232	12.8	1.7941	4.2	1.4535	12.8	1.7488	9.7
1.9397	1.1	1.9406	1.0	1.7217	18.8	1.8396	35.1	1.6375	5.5	1.7681	11.1	1.4450	9.8	1.7221	22.4
1.8875	0.5	1.8865	0.6	1.6408	6.4	1.8002	15.8	1.6181	2.0	1.7465	11.6	-	-	1.6370	6.2
1.8657	0.3	1.8658	0.3	1.6091	4.4	1.7746	15.5	1.6085	4.1	1.7254	17.4	-	-	1.6350	6.2
1.8467	0.6	1.8472	0.7	1.5834	2.6	1.7703	12.7	1.5769	3.0	1.6870	2.6	-	-	1.6071	6.0
1.8397	1.3	1.8398	1.8	1.5768	2.4	1.7494	11.5	1.5374	3.2	1.6368	5.7	-	-	1.5322	7.9
1.8042	4.1	1.8041	5.8	1.5628	1.8	1.7218	22.8	1.5332	4.7	1.6066	3.7	-	-	1.5217	6.3
1.7864	3.7	1.7864	3.8	1.5382	6.1	1.6405	7.8	1.5230	4.5	1.5754	2.5	-	-	1.4682	7.8
1.7511	0.6	1.7761	1.2	1.5335	4.8	1.6095	5.4	1.5003	4.1	1.5313	4.2	-	-	1.4529	9.4
1.7219	1.0	1.7508	0.7	1.5271	5.4	1.5975	2.8	1.4944	3.0	1.5205	3.4	-	-	1.4248	8.7
1.6411	0.3	1.7217	1.5	1.5229	4.2	1.5368	3.8	1.4677	8.5	1.5014	4.5	-	-	1.4023	4.8
1.6097	0.3	1.6833	0.2	1.5183	2.5	1.5266	6.4	1.4537	7.9	1.4915	2.4	-	-	-	-
1.5662	0.6	1.6416	0.5	1.5020	6.1	1.5010	7.1	1.4463	5.3	1.4668	7.2	-	-	-	-
1.5448	0.9	1.6089	0.5	1.4715	6.0	1.4864	3.3	1.4253	5.9	1.4536	7.2	-	-	-	-
1.5014	0.2	1.6055	0.3	1.4675	6.7	1.1411	9.5	1.4227	5.8	1.4462	6.4	-	-	-	-
1.4956	0.3	1.5666	0.5	1.4535	10.8	1.4683	8.0	1.4011	2.7	1.4427	4.0	-	-	-	-
1.4918	0.2	1.5445	0.9	1.4489	11.8	1.4539	4.8	-	-	1.4261	4.0	-	-	-	-
1.4708	0.4	1.5416	0.6	1.4456	8.1	1.4489	11.2	-	-	1.4231	6.0	-	-	-	-
1.4651	0.9	1.5340	0.2	1.4296	12.2	1.4450	7.0	-	-	1.3996	2.3	-	-	-	-
1.4433	2.1	1.5275	0.2	1.4264	8.6	1.4291	7.4	-	-	-	-	-	-	-	-
1.4409	1.4	1.5014	0.3	1.4113	1.3	1.4256	6.4	-	-	-	-	-	-	-	-
1.4306	0.9	1.4952	0.4	1.4046	3.2	1.4226	4.4	-	-	-	-	-	-	-	-
1.4132	0.4	1.4710	0.4	1.4011	2.7	1.4036	3.6	-	-	-	-	-	-	-	-
1.3883	1.3	1.4651	0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.3851	0.7	1.4624	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4537	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4435	2.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4403	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4303	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4273	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4132	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4039	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	1.4007	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TAB. 20 - Lista dos pontos de difração obtidos nas amostras C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, D-1 e D-2; D = distância interplanar, ZHP = altura do pico em porcentagem (Ver Fig. 38, 39 e 40).

aparecimento da goethita, que está geralmente associada a outros produtos ferruginosos e manganésíferos que não são detectados no difratograma), que é diretamente correlacionável ao aumento dos teores em ETR.

Considerando a presença de fases pretas manganésíferas, verificou-se que as amostras A-5, D-1 e D-2, muito mais ricas nestas fases, apresentaram os maiores teores em ETR (total).

Em uma única amostra de alterita foi detectada a presença de um mineral de ETR supérgeno (fosfato tipo monazita ou rhabdofânio, associado à fase ferro-manganésífera secundária - Foto 10). Análises com EDS nestes materiais ferruginosos mostram geralmente algum fósforo, o que não é suficiente para confirmar a presença de fosfatos de ETR ali, devido à influência de apatitas primárias e secundárias. Pode-se pensar na associação dos ETR às fases ferruginosas e manganésíferas, principalmente estas últimas, concordando com Walter (1991) para a alterita de Juquiá, Rankin e Childs (1976) para os solos da Nova Zelândia e Formoso et al. (1989) para as bauxitas de Lages (SC).

VII - SÍNTESE E CONCLUSÕES

Os perfis de alteração observados, desenvolvidos a partir das rochas carbonatíticas do morro do Serrote mostraram manutenção do volume inicial da rocha, tratando-se portanto de uma isalterita. A grande responsável pela manutenção desta estrutura primária é a apatita residual que ocupa volume importante da rocha e é resistente à dissolução supérgena. A composição beforsítica do carbonatito original (carbonatito tardio), com Fe e Mn, propicia a acumulação de oxihidróxidos secundários destes elementos na alterita e pode auxiliar, localizadamente, na manutenção da estrutura original da rocha. Esta última condição, de acúmulo de produtos ferruginosos supérgenos, é ressaltada por Kapustin (1981) como fator importante na formação de relevos positivos (não necessariamente isalteríticos) nos mantos de alteração desenvolvidos a partir de rochas carbonatíticas. Juquiá segue esta condição geral proposta por Kapustin (1981) para formação de relevos positivos; porém, a causa maior desta feição é a particular riqueza em apatita primária que, com sua resistência, mantém por longo tempo o volume original, evitando o colapso da estrutura.

As diferentes fácies de alteração mostram feições formadas por eventos policíclicos e caracterizam os dois estágios de evolução comuns aos carbonatitos, conforme Zanin (1989): pré-laterítico e laterítico.

O estágio pré-laterítico é caracterizado pela dissolução dos cristais de carbonato primário. As feições de dissolução destes carbonatos são comuns, e mostram a formação de pseudomorfoses ferruginosas por emparedamento, que pode ser intra e intercristalino. Existe uma tendência dos cristais alotriomórficos e hipidiomórficos gerarem pseudomorfoses por emparedamento principalmente intercristalino e dos idiomórficos por emparedamento inter e intracristalino. O motivo deste tipo de associação não está esclarecido, pode-se pensar, porém, na possibilidade de uma herança do microfraturamento dos volumes carbonáticos do carbonatito, anterior à meteorização. Os alívios de pressão nos volumes com cristais carbonáticos idiomórficos produziriam maior quantidade de microfraturas intracristalinas.

Naqueles com cristais menos bem formados, hipidiomórficos ou alotriomórficos, estes alívios de pressão produziriam microfraturas principalmente intercristalinas.

Neste estágio pré-laterítico podem haver desestabilizações dos filossilicatos, da magnetita, da barita e, raramente, da apatita.

O estágio laterítico caracteriza-se por ser posterior à dissolução dos minerais carbonáticos e pela ocorrência da dissolução da apatita primária. A cinética de dissolução desta apatita é, aparentemente, bem menor que aquela dos carbonatos do estágio pré-laterítico e confere a este mineral as condições de manter o arcabouço estrutural do carbonatito original.

O seu estudo micromorfológico mostrou feições de desestabilização peculiares, sem formação de pseudomorfoses. Seus cristais idiomórficos, hexagonais e prismáticos, podem desmontar, parcial ou totalmente, pelos seus planos de clivagem longitudinais, formando pequenos fragmentos prismáticos, ou sofrer dissolução localizada, sem controle estrutural aparente.

Os estágios lateríticos mais evoluídos mostram, em lâmina delgada, a epigenia das apatitas primárias por plasmas ferruginosos e manganésíferos, cuja instalação também causa deslocamentos mecânicos do material residual. Começa, aí, o processo de aloterização que ainda é pouco estudado.

Os produtos supérgenos ferruginosos são encontrados em todas as fases da evolução da alterita desenvolvida sobre o carbonatito de Juquiá e representam o produto mais abundante entre os secundários. Foram encontrados, nos estágios iniciais da alteração do carbonatito, ocupando parcialmente os espaços dissolvidos dos cristais de carbonato, podendo formar pseudomorfoses em diferentes níveis de organização. Recobrem materiais primários e secundários como filmes ferruginosos, principalmente aqueles apatíticos. Estão presentes nas fases mais evoluídas da alteração do carbonatito, na forma de plasmas com ou sem apatita residual e marcando depósitos fibrorradiados de apatita secundária. Foi observada a existência de dois grupos geoquímicos bem diferenciados; um deles, mais abundante, contém Mn e o outro, menos comumente encontrado, é caracterizado pela

presença de Ti, indicando tratar-se de produtos de alteração da magnetita, ainda não homogeneizados.

A observação dos filossilicatos primários da rocha carbonatítica não mostrou transformação em argilominerais, sendo suas pseudomorfoses ferruginosas formadas certamente por Fe principalmente alóctone.

A barita tardi-magmática/hidrotermal mostrou vários estágios de dissolução junto à isalterita do carbonatito e foram observadas reprecipitações supérgenas, sem hábito definido.

A presença de fosfatos supérgenos não apatíticos foi pouco observada. Fosfato de ETR globular foi encontrado em apenas uma amostra (MEV-EDS); fosfato de alumínio da família das crandalitas foi identificado por DRX somente em amostras próximas à rocha alcalina silicática encaixante alterada, mostrando ao MEV com EDS hábito romboédrico e composição próxima à gorceixita (rica em Ba) com algum Sr subordinado. A não detecção destes fosfatos crandalíticos junto a outras amostras de carbonatito alterado evidencia a falta de disponibilidade geoquímica de Al para a sua formação durante a evolução da alterita do carbonatito, uma vez que na alterita sobre as rochas alcalinas silicáticas do Complexo Juquiá, onde Al e P são abundantes, os fosfatos crandalíticos são fase importante e facilmente identificados por DRX.

De modo geral, ocorrem as seguintes evoluções mineralógicas na isalterita do carbonatito de Juquiá:

- a) dolomita (1^ª v. d. m.)
 - > dissolução
 - > calcita (2^ª v. d. m.)
 - > oxihidróxidos de Fe e/ou Mn (2^ª v. d. m.)*
- b) apatita (1^ª v. d. m.)
 - > apatita 2^ª v. d. m. --> fosf. crandalítico (2^ª v. d. m.)
 - > fosf. de ETR (2^ª v. d. m.)
 - > fosfato crandalítico (2^ª v. d. m.)
 - > fosfato de ETR (2^ª v. d. m.)
 - > dissolução
- c) magnetita (1^ª v. d. m.)
 - > goethita (2^ª v. d. m.)
 - > oxihidróxidos de Fe e/ou Ti (2^ª v. d. m.)
 - > dissolução

- d) barita (1^{st} stage) --> barita (2^{nd} stage)
 --> dissolução
- e) filossilicatos (1^{st} stage) --> goethita (2^{nd} stage) *
 --> oxihidróxidos de Fe e Mn (2^{nd} stage) *
 --> dissolução

(* pseudomorfose com contribuição alóctone)

No caso específico da filiação mineralógica supérgena da apatita primária, há concordância com aquelas propostas por Veillard et al. (1979), Lucas et al. (1980), Flicoteaux e Lucas (1984) e Schwab et al. (1989), que se apoiam em dados termodinâmicos, sendo que a seqüência evolutiva aqui observada foi mais restrita. Os fosfatos de ETR, não comentados pelos autores acima citados, foram considerados aqui como evolução direta da apatita primária, porém, a possibilidade de produtos intermediários fosfatados ou não, deve ser considerada.

O quimismo envolvido na fase pré-laterítica do processo de alteração do carbonatito de Juquiá contou com grande disponibilidade geoquímica de CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} , tendo em vista a composição apresentada pelos carbonatos primários analisados. Os íons CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} sofrem lixiviação quase total, sendo que alguma calcita supérgena, em quantidade relativa desprezível, é fixada na base do perfil. Fe^{2+} e Mn^{2+} são fixados nos estágios iniciais da dissolução dos carbonatos como Fe^{+3} e Mn^{+4} em oxihidróxidos, e podem conter, eventualmente, algum Ba^{2+} e Sr^{2+} . Esses dois últimos elementos são também incorporados nas estruturas crandalíticas secundárias.

No estágio laterítico há grande disponibilidade geoquímica de PO_4^{3-} e Ca^{2+} nas águas percolantes. Parte destes elementos é, provavelmente, lixiviada mas a recristalização de apatita supérgena é abundante e mostra uma purificação e descarbonatação na sua constituição.

Os plasmas supérgenos desenvolvidos neste estágio são predominantemente ferruginosos e manganesíferos e, apesar de não

terem sido encontrados, deve-se considerar a possibilidade de formação de fosfatos mistos de Ca e Fe nestes materiais.

A Fig. 41 esquematiza as principais evoluções morfológicas, mineralógicas e químicas envolvidas na formação da alterita do carbonatito de Juquiá, sintetizadas neste capítulo.

LEGENDA:

□ Apatita primária
(fundo branco)

▤ Dolomita primária sã

▥ Dolomita primária em início
de alteração

▧ Pseudomorfose romboédrica de
dolomita em matriz apatítica
conservada

▨ Pseudomorfose romboédrica de
dolomita em matriz apatítica
alterada

▩ Pseudomorfoses lenticulares de
dolomita em matriz apatítica sã

▪ Pseudomorfoses lenticulares de
dolomita em matriz apatítica
alterada

▫ Matriz apatítica alterada

ISALTERITA
MAIS
EVOLUIDA

ISALTERITA
INICIAL

INICIO DE
ALTERAÇÃO

ROCHA Sã

PO_4^{-3} , Ca^{+2}

PO_4^{-3} , Ca^{+2}

CO_3^{-2} , Mg^{+2}
 Ca^{+2}

CO_3^{-2} , Ca^{+2}

Ti^{+4} , Fe^{+2} , Fe^{+3}

Fe^{+2} ,
 Fe^{+3} ,
 Ti^{+4}

Ba^{+2} , SO_4^{-2}

Ba^{+2} ,
 SO_4^{-2}

FILOSSILICATOS

$(Fe^{+3})^*$, $(Mn^{+4})^*$, Ba^{+2} , Ti^{+4} , Si^{+2}

PO_4^{-3} , Ca^{+2}

Ba^{+2} , SO_4^{-2}

$(Fe^{+3})^*$

PO_4^{-3} , Ca^{+2} , Ba^{+2}
 Sr^{+2} , $(Al^{+3})^*$

APATITA

BARITA

Ca^{+2} , CO_3^{-2}

CALCITA

GOETHITA

PLASMAS Fe-Mn

FOSF. CRANDALLITO

PO_4^{-3} , Ca^{+2} , Ba^{+2}
 Sr^{+2} , $(Al^{+3})^*$

ETR

FOSF. ETR

Min. primário são

Min. primário em alteração

Min. secundário encontrado
com facilidade

Min. secundário pouco encontrado

↖ Elementos lixiviados do perfil

↷ Elementos reciclados no perfil

↘ Elementos disponíveis no perfil

() * Elementos de origem não
carbonatítica?

FIG. 40 - Síntese da evolução morfológica, mineralógica e química da alterita desenvolvida a partir das rochas carbonatíticas de Juquiá.

F O T O S

FOTO 1-Cristais de dolomita em início de alteração com produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos ocupando seus espaços dissolvidos (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 2-Depósito de calcita supérgena sobre carbonatito parcialmente alterado (amostra natural).

FOTO 3-Isalterita do carbonatito evidenciando a estrutura original da rocha; as faixas claras são ricas em apatita residual primária; as faixas escuras são ricas em cavidades romboédricas pseudomórficas de dolomitas preenchidas por produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos.

FOTO 4-Isalterita do carbonatito evidenciando a estrutura original da rocha; as partes claras são ricas em apatita residual primária; as lentes escuras são pseudomorfoses dolomíticas preenchidas por produtos ferruginosos e manganésíferos supérgenos.

FOTO 5-Produtos ferruginosos dentro de cavidades romboédricas pseudomórficas dos carbonatos; a) em películas, b) em pseudoglóbulos (amostra natural).

FOTO 6-Produtos ferruginosos supérgenos com aspecto dendrítico sobre paredes apatíticas de cavidades romboédricas pseudomórficas (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 7-Pirocloro primário residual associado a produtos ferruginosos supérgenos em cavidade romboédrica pseudomórfica (fragmento observado em MEV; ver figura 11).

FOTO 8-Apatita supérgena fissural, fibrorradiada, em depósitos de hábito botrioidal (fragmento observado em MEV).

FOTO 9-Apatita supérgena fissural, idiomórfica, geminada sobre depósitos botrioidais de apatita supérgena (fragmento observado em MEV).

FOTO 10-Cristais romboédricos de fosfatos crandalíticos sobre matriz apatítica parcialmente dissolvida (fragmento observado em MEV; ver figura 13).

FOTO 11-Fosfatos de ETR supérgenos depositados sobre carbonato primário parcialmente alterado (fragmento observado em MEV; ver figura 22).

FOTO 12-Depósito supérgeno de barita sobre cristais de apatita primária em vias de alteração (fragmento observado em MEV; ver figura 23).

FOTO 13-Pseudomorfose, em goethita e crandalita, de filossilicato da rocha alcalina silicática alterada (amostra natural).

FOTO 14-Fases constituintes de pseudomorfose de filossilicato da rocha alcalina silicática alterada (fragmento observado em MEV; ver figuras 25 e 26).
a) fosfato de Al crandalítico rico em Ba (tipo gorceixita);
b) idem a anterior mostrando hábitos romboédricos, hexagonais e vermiformes;
c) camadas crandalíticas (Cr) e ferruginosas (Fe);
d) cristais com hábito em "barcas" de compostos ferruginosos ricos em Ti.

FOTO 15-Cristais de dolomita parcialmente alterados com bordas conservadas (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 16-Cristal de apatita primária em dissolução junto a plasma ferruginoso supérgeno (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 17-Dissolução em cristal de apatita primária (fragmento observado em MEV).

FOTO 18-Dissolução de cristais de apatita primária; desmonte parcial em "ripas" (fragmento observado em MEV).

FOTO 19-Dissolução em cristais de apatita primária; estágio avançado de desmonte em "ripas" (fragmento observado em MEV).

FOTO 20-Dissolução localizada em cristal de apatita primária (fragmento observado em MEV).

FOTO 21-Dissolução em cristais de apatita primária; a) desmonte em ripas; b) dissolução localizada; c) transformação em plasma poroso (fragmento observado em MEV).

FOTO 22-Dissolução em cristais de apatita primária; transformação em plasma poroso apatítico ferruginoso (fragmento observado em MEV).

FOTO 23-Depósito fissural de apatita supérgena; a) acicular com produtos ferruginosos; b) acicular translúcida; c) em pirâmides hexagonais geminadas translúcidas (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 24-Depósito de apatita supérgena sobre cristais de barita primária; a) acicular com produtos ferruginosos ; b) em pirâmides hexagonais geminadas translúcidas; c) cristal de barita primária (microscópio óptico, luz natural).

FOTO 25-Apatita supérgena com hábito hexagonal prismático associada à fase ferruginosa secundária (fragmento observado em MEV).

FOTO 26-Fase ferruginosa supérgena com hábito em estrela depositada em apatita parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).

FOTO 27-Fase ferruginosa supérgena com hábito em estrela depositada em dolomita preservada (fragmento observado em MEV).

FOTO 28-Fase ferruginosa e manganesífera supérgena com hábito em glóbulos geminados (fragmento observado em MEV).

FOTO 29-Fases supérgenas ferruginosa com hábito em estrelas e ferruginosa e manganesífera com hábito em glóbulos (fragmento observado em MEV).

FOTO 30-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "esponja", associada à matriz apatítica primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).

FOTO 31-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "couve-flor", associada à matriz apatítica parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).

FOTO 32-Fase ferruginosa supérgena com estrutura tipo "esponja" pseudomorfosando cristal de carbonato já dissolvido (fragmento observado em MEV).

FOTO 33-Fase ferruginosa supérgena pseudomorfoseando carbonatos já dissolvidos (fragmento observado em MEV).

FOTO 34-Detalhe da foto 33

FOTO 35-Detalhe da foto 33

FOTO 36-Barita primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).

FOTO 37- Barita primária parcialmente alterada (fragmento observado em MEV).

IX - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCOVER NETO, A. & TOLEDO-GROKE, M.C. - 1989 - Caracterização preliminar da evolução supérgena das rochas carbonatíticas do complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP), com enriquecimento em fosfatos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2., Rio de Janeiro, 1989. Anais Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geoquímica, CPRM, DNPM, p.479-486.
- ALGARTE, I.P. - 1972 - A influência dos arqueamentos cratônicos das alcalinas de São Paulo e Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 26., Belém, 1972. Anais Belém, SBG. V.1, p. 65-69.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1964 - Fundamentos geológicos do relevo paulista. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico de São Paulo, 41:169-263.
- ALMEIDA, F.F.M. de - 1983 - Relações tectônicas das rochas alcalinas da região meridional da plataforma Sul-Americana. Revista Brasileira de Geociências, 13(3):139-158.
- ALMEIDA CORRÊA, S.L.; COSTA, M.L.; OLIVEIRA, N.P. - 1988 - Contribuição geoquímica a zona laterítica do Complexo Carbonatítico de Seis Lagoas (Amazonas). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém, 1988. Anais Belém, SBG v.4, p. 1959-1968.
- AMARAL, G.; CORDANI, H.G.; KAWASHITA, K.; REYNOLDS, J.H. - 1966 - Potassium-argon ages of basaltic rocks from southern Brazil. Geochimica and Cosmochimica Acta, 30: 159-189.
- AMARAL, G.; BUSSHEE, J.; CORDANI, H.G.; KAWASHITA, K.; REEYNOLDS, J.H. - 1967 - Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil. Geochimica and Cosmochimica Acta, 31(1): 117-142.
- ANGINO, E.E. - 1964 - Far Infra-red Spectra of Montmorillonite, Kaolinite and Illite. Nature, 204 (4958): 569-571.
- BAECKER, M.L. - 1983 - A mineralização de nióbio do solo residual laterítico e a petrografia das rochas ultramáficas - alcalinas do domo de Catalão I, Goiás. Brasília, 113p. (Tese de mestrado - UnB).
- BERBERT, C.O. - 1987 - Carbonatites and associated mineral deposits in Brazil. Geological Survey of Japan Report, 263: 269-290.
- BIONDI, I.C. - 1986 - Depósitos de minerais metálicos de filiação magmática. São Paulo, T.A. Quiroz/CBMM, 602p.
- BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; Dantas, A.S.L.; PONÇANO, W.L.; CAMPANHA, G.A.G.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; CREMONINI, O.A.; HASUY, Y.; ALMEIDA,

- F.F.M. - 1981 - Mapa geológico do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT. Escala 1:50.000 (monografia, 6).
- BOCQUIER, G. - 1979 - Importance des mycrossistèmes dans les évolutions supergènes - Introduction. Bulletin de l'Association Française pour l'étude du Sol, 2/3: 191-193.
- BORN, H. - 1971a - O complexo alcalino de Juquiá. São Paulo, 180p. (Tese de Doutorado - IGA/USP).
- BORN, H. - 1971b - O complexo alcalino de Juquiá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. Anais... São Paulo, SBG, v.1, p. 223-225.
- BOULET, R. - 1964 - étude pédologique du Niger Central. ORSTOM, Dakar. 211p.
- BRAGA, J.R.K. & BORN, H. - 1988 - Características geológicas e mineralógicas da mineralização apatítica de Araxá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém, 1988. Anais... Belém, SBG, v.1, p. 219-226.
- CAMARGO, W.G.R. - 1942 - Nota sobre a Baritina do Serrote, São Paulo. Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Mineralogia, 30(5): 25-27.
- COSTA, M.L. & SÁ, J.H.S. - 1980 - Os fosfatos lateríticos da Amazônia Oriental: geologia, mineralogia, geoquímica e correlações com as bauxitas da Amazônia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., Camboriu, 1980. Anais Camboriu, SBG, v.3, p. 1459-1472.
- COSTA, M.L. - 1987 - Uma contribuição geoquímica ao desenvolvimento do perfil intempérico de Anitápolis - SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1., Porto Alegre, 1987. Anais Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Geoquímica, v.2, p. 17-34.
- CRUZ, F.F. & CHENEY, T.M. - 1976 - Recursos de fosfato no complexo carbonatítico de Tapira, MG. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29. Ouro Preto, 1976. Anais Ouro Preto, SBG, v.1, p. 89-107.
- DA SILVA, A.B.; MARCHETTO, M.; SOUZA, O.M. - 1979 - Geologia do Complexo Carbonatítico de Araxá (Barreiro), MG. Mineração e Metalurgia, 415:14-18.
- DEANS, T. - 1978 - Mineral production from carbonatite complexes: A world review. In: Simpósio Internacional de Carbonatitos; 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, p. 123-133.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. - 1962 - Rock-forming minerals. London, Longmans, v. 5, 371p.
- DELMAS, A.B. - 1979 - Apport de la cinétique dans la connaissance des phénomènes d'altération. Bulletin de l' Association Française pour l'étude du Sol. 2/3: 125-136.

- DELVIGNE, J. - 1965 - Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Mémoires O.R.S.T.O.M. 13 (1): 177.
- DELVIGNE, J. - 1981 - Curso de micromorfologia das alterações minerais. Apostila do curso de Pós-Graduação do IG-USP. (inédito).
- ELIANOV, M.D.; TIMOCHENKO, I.L.; CHEVCHENKO, B.E. - 1981 - La coupé du manteau d'altération des carbonatites. Geologicheskii Zhurnal, 41(3):69-77.
- FELICÍSSIMO JR., J. - 1968 - Carbonatitos do estado de São Paulo. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 40:93-115.
- FELICÍSSIMO JR., J. - 1978 - The Juquiá alkalic district, Morro do Serrote, São Paulo. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, 1976, p. 263-274.
- FERREIRA, F.J.F.; ALGARTE, J.P. - 1979 - O comportamento aeromagnetométrico-cintilométrico das principais rochas alcalinas dos Estados de São Paulo e Paraná. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 2., Rio Claro, 1979. Atas Rio Claro, SBG, v.2, p. 195-208.
- FERREIRA, F.J.F.; MORAES, R.A.V.; FERRARI, M.P.; VIANA, R.B. - 1981 - Contribuição ao estudo do alinhamento estrutural de Guapiara. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3., CURITIBA, 1981. Atas Curitiba, SBG, v.1, p. 226-240.
- FERREIRA, F.J.F.; DAITX, E.C.; MORAES, M.C. - 1984 - Nova manifestação do magmatismo mesozóico associada ao Arco Ponta Grossa: O complexo gabróide Barra do Estrela. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, SBG, v.4, p. 1693-1706.
- FERREIRA, F.J.F.; ALGARTE, J.P.; THEODOROVICZ, A.; MONMA, R.; MARTINS, F.A.F.; TASSINARI, C.C.G.; SILVA, R.B.; RODRIGUES, E.P.; COUTINHO, J.M.V. - 1987 - A alcalina de Pariquera-Açu. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 6., Rio Claro, 1987. Atas... Rio Claro, SBG, v.1, p. 159-171.
- FLICOTEAUX, R. & LUCAS, J. - 1984 - Weathering of phosphate minerals. In: NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B. (eds) Phosphate minerals. Berlim, Springer-Verlag. p. 292-317.
- FLICOTEAUX, R. & WALTER, A.V. - 1988 - Alteration meteorique de la carbonatite de Juquiá (SP, Brazil).
- FLICOTEAUX, R.; WALTER, A.V.; BONNOT-COURTOIS, C.; TOLEDO-Grohe, M.C. - 1990 - Transformation and precipitation of phosphates during weathering: Characterization by REE Distributions. Chemical Geology Special Issue, 84(1-4): 365-367.

- FORMOSO, M.L.L.; RETZMANN, K.; VALETON, I. - 1989 - Fractionation of rare earth elements in weathering profiles on phonolites in the area of Lages, Santa Catarina, Brazil. Geochimica Brasiliensis, 3(1): 51-61.
- GADSDEN, J.A. - 1975 - Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds. London, Butterworths, 277p.
- GIERTH, E.; GOLDMAN, D.; LEONARDOS, O.H.; BAECKER, M.L. - 1986 - Main features of the paragenetic evolution of the carbonatite complex of Catalão I, Goiás, Brazil. Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil I (9/10): 1469-1475.
- GOMES, C.B.; RUBERTI, E.; MORBIDELLI, L. - 1990 - Carbonatite complex from Brazil: A Review. Journal of South American Earth Sciences, 3(1):51-63.
- GROSSI SAD, J.H. & TORRES, N. - 1978 - Geology and mineral resources of the Barreiro Complex, Araxá, MG. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, 1976, p.307-312.
- GUIMARÃES, J.E.P. & FELICÍSSIMO JR., J. - 1950 - Apanhado sobre os recursos minerais do Estado de São Paulo. Revista do Instituto Geográfico e Geológico, 8(2):146-147.
- GUSEV, G.M.; ZANIN, Y.N.; KRIVOLUTSKAYA, L.M.; LEMINA, N.M.; YUSUPOV, T.S. - 1976 - Transformation of apatite during weathering and leaching. DOKL AKAD NAUK SSSR, 229:146-148.
- HASUY, Y.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A. - 1981 - O embasamento pré-cambriano e eopaleozóico em São Paulo; in BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; DANTAS, A.S.L.; PONÇANO, W.L.; CAMPANHA, G.A.G.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; CREMONINI, O.A.; HASUY, Y.; ALMEIDA, F.F.M. - 1981 - Mapa geológico do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT. Escala 1:50.000 (monografia, 6).
- HEINRICH, E.W. - 1966 - The geology of carbonatites. Chicago, Rand McNally, 556p.
- HELGESON, H.C. - 1968 - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamical Relations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 32(8):853-877.
- HENIN, S. & PEDRO, G. - 1979 - Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération. Bulletin de l'Association Française pour l'étude du Sol. 2/3: 209-221.
- HERZ, N. - 1977 - Timing of spreading in the South Atlantic: Information from Brazilian alkalic rocks. Geological Society of American Bulletin, 88:101-112.
- IBGE - 1977 - Geografia do Brasil. Rio de Janeiro, IBGE, v.3.

- ILDEFONSE, Ph; PROUST, D.; MEUNIER, A. e VELDE, B. - 1979 -Rôle de la structure dans l'altération des roches cristallines au sein des microsystèmes. Bulletin de l'Association Française pour l'Étude du Sol, 2/3:239-258.
- ISSLER, R.S. - 1978 - The Seis Lagos carbonatite complex. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, MME/DNPM. p. 233-240.
- KAMITANI, M. & HIRANO, H. - 1987 - Important carbonatite-alkaline/alkaline complexes and related mineral resources in the world. Geological Survey of Japan Report, 263:116-130.
- KAPUSTIN, Yu. L. - 1971 - Mineralogy of carbonatites. New Delhi. Amerind Publishing Co. 259p.
- KAPUSTIN, Yu. I. - 1981 - Specificity of carbonatite weathering process. Doklady of the Academy of Sciences of the U.R.S.S., Earth Science Sections, 247 (1-6):53-56.
- KNECHT, T. - 1934 - Os minerais e minérios do Estado de São Paulo. Boletim de Agricultura, Série 353, Nº. Único:237-323.
- KNECHT, T. e FELICÍSSIMO JR., J. - 1939 - Jazida de magnetita do Morro do Serrote. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico, 23:1-29.
- KNECHT, T. - 1940 - Os minérios não metálicos do Estado de São Paulo. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico, (27):32-34.
- KNECHT, T. - 1948 - Novas ocorrências minerais nos municípios do extremo sudoeste paulista. Mineração e Metalurgia, 13(73): 23-26.
- LEONARDOS, O.H. - 1934 - Bário. Avulso. Divisão de Fomento da Produção Mineral, (2):17-19.
- LEONARDOS, O.H. - 1956 - Carbonatitos com apatita e pirocloro. Avulso. Divisão de Fomento da Produção Mineral, (80):16-17.
- LOTTERMOSER, B.G. - 1990 - Rare-Earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western, Australia. Lithos, 24:151-167.
- LUCAS, J.; FLICOTEAUX, R.; NATHANY, Y.; PRÉVÔT, L.; SHANAR, Y. - 1980 - Different aspects of phosphorite weathering. Tulsa, S.E.M.P. (Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publications, 29) p.41-51.
- MACCIOTTA, G.; BARBIERI, M.; BECALUVA, L.; BORN, H.; BROTZU, P.; CONTE, A.; GARBARINO, C.; GOMES, C.B.; MORBIDELLI, L.; RUBERTI, E.; SCIENA, F.; TRAVERSA, G. - 1988 - Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. The Juquiá intrusive alkaline-carbonatite complex state of São Paulo. In: INTERNATIONAL CONFERENCE

- "Geochemical evolution of the continental crust". Poços de Caldas, 1988. Abstracts. Poços de Caldas, p.92-97.
- MACIEL, P. - 1952 - Nota sobre uma nova jazida de apatita no sul do Estado de São Paulo. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 1(1):3-14.
- MARCHENKO, Ye.Ya.; KON'KOV, G.G.; STORCHAK, P.N.; LAPITSKY, E.M. et LEYE, Ya.B. - 1976 - Behavior of apatite in weathered mantle of carbonatite. Doklady Academy of Sciences of the USSR Earth Sciences Section, U.S.A., 230(6):202-204.
- MASON, B. & MOORE, C.B. - 1984 - Principles of geochemistry. 4 ed. New York, John Wiley & Sons, 344p.
- MATTHEWS, A. and NATHAN, Y. - 1977 - The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite). American Mineralogist, 62:565-573.
- MELFI, A.J. - 1967 - Potassium-argon ages for ore samples of basaltic rocks from Southern Brazil. Geochimica et Cosmochimica Acta. 31(6):1079-1089.
- MELO, M.S. - 1990 - A Formação Pariquera-Açu e depósitos relacionados: sedimentação, tectônica e geomorfogênese. São Paulo, 211p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências / USP).
- MEUNIER, A. - 1980 - Les mecanismes de l'altération des granites et le rôle des microsystemes; étude des arènes du massif granitique de Pathenay. Mémoire de la Société Géologique de France, 59(140):1-80.
- NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B. - 1984 - Phosphates minerals. Berlin, Springer Verlag, 442p.
- OLIVEIRA, S.M.B.; MELFI, A.J.; CARVALHO, A.; FRIEDRICH, G.; MARKER, A.; KANIG, M. - 1988 - Lateritic evolution of the Jacupiranga alkaline complex, SP. Geochimica Brasiliensis, 2(2):119-126.
- PEDRO, G. - 1979 - Caractérisation générale des processus de l'altération hydrolitique. Bulletin de l'Association Française pour l'étude du Sol 2/3:93-105.
- PEDRO, G. & MELFI, A.J. - 1983 - The superficial alteration in tropical region and the laterisation phenomena. In: MELFI, A.J. & CARVALHO, A. (eds) Laterisation processes; proceedings of the II International Seminar on Laterisation processes held in São Paulo. São Paulo, I.A.G., p. 3-14.
- POGREBNOY, V.T.; TIMOSHENKO, I.L.; KANUSMIN, Yu. - 1977 - Crandallite à terres-rares et à strontium dans les croutes d'altération des carbonatites. Mineralogiya. Osadochnykh Obrazovaniy, (4):74-79.

- PONÇANO, W.P.; CARNEIRO, C.D.R.; BISTRICHI, C.A.; ALMEIDA, F.F.M.; PRANDINI, F.L. - 1981 - Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT, v.1.
- PROUST, D. - 1976 - étude de l'altération des amphibolites de la Roche l'Abeille. Evolutions chimiques et minéralogiques des plagioclases et des hornblendes. Thèse 3ème Cycle, Univ. Poitiers, 605:85p.
- QUASH, N. - 1987 - Les concentrations phosphatées des complexes alcalins à carbonatites. Relat. D.E.A. de Géologie, Université d'Aix-Marseille III, França, 91p. (Inédito).
- RANKIN, P.C. & CHILDS, C.W. - 1976 - Rare earth elements in iron-manganese concretions from some New Zeland soils. Chemical Geology, 18:55-64.
- RODRIGUES, C.S. & LIMA, P.R.A.S., - 1984 - Complexos carbonatíticos do Brasil. In: Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia. CBMM, São Paulo, p.1-17
- RODRIGUES, E.P.; Coutinho, J.M.V.; GIRARDI, V.A.V. - 1988 - Modelo petrogenético do complexo de Anitápolis. Brasil Mineral, (60):122-129.
- SCHEIBE, L.F. - 1978 - Fazenda Varela carbonatite, Lages, S.C., Brasil. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE CARBONATITOS, 1., Poços de Caldas, 1976. Anais Poços de Caldas, 1976, p. 137-146.
- SCHWAB, R.G.; HEROLD, H.; COSTA, M.L.; OLIVEIRA, N.P. - 1989 - The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: Balasubramanian, K.S. (ed.) Weathering: its products and deposits. Athens, Theophrastus, v.2, p. 369-386.
- SERRATOSA, J.; HIDALGO, A.; VINAS, J.M. - 1962 - Orientation of OH Bonds in Kaolinite. Nature, 195 (4840): p. 486-487.
- SILVA, A.B.; LIBERAL, G.S.; GROSSI SAD, J.H.; ISSA FILHO, A.; RODRIGUES, C.S.; RIFEL, B.F. - 1988 - Geologia e petrologia do Complexo Ágico dos Dias (Bahia - Brasil), uma associação carbonatítica pré-cambriana. Geochimica Brasiliensis, 2(1):81-108.
- SLANSKY, M. - 1980 - Géologie des phosphates sédimentaires. Mémoires du B.R.G.M., 114:1-92.
- SLUKIN, A.D.; ARAPOVA, G.A.; ZVEZDINSKAYA, L.V.; TZVETKOVA, M.V.; LAPIN, A.V. - 1989 - Mineralogy and geochemistry of laterized carbonatites of the U.R.S.S.. In: Blasubramanian, K.S. (ed.). Weathering: its products and deposits. Athens, Theophrastus. v.2, p.171-189.
- SONOKI, I.K. & GARDA, G.M. - 1988 - Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil Meridional e Paraguai Oriental:

Compilação e adaptação às novas constantes de decaimento.
Boletim IG-USP. Série Científica, 19:63-85.

- SOUBIES, F. & MELFI, A.J. - 1991 - Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (MG, Brasil): A importância dos fosfatos. (no prelo)
- STOOPS, G.; ALTEMULLER, H.-J.; BISDOM, F.B.A.; DELVIGNE, J.; DOBROVOLSKY, V.V.; FITZPATRICK, E.A.; PANEQUE, G.; SLEEMAN, J. - 1979 - Guidelines for the description of mineral alterations in soil micromorphology. Pedologie, 29(1):121-135.
- TARDY, Y.; BOCQUIER, G.; PAQUET, H.; MILLOT, G. - 1973 - Formation of clay from granite and its distributions in relation to climate and topography. Geoderma, 10(4):271-284.
- ULBRICH, H.H.G.J. & GOMES, C.B. - 1981 - Alkaline rocks from continental Brazil. Earth Science Reviews, 17:135-154.
- VALARELLI, J.V. - 1971 - O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO. São Paulo, 104p. (Tese de Livre Docência, Instituto de Geociências/USP).
- VARTIAINEN, H. and PAARMA, H. - 1979 - Geological characteristics of the Sokli Carbonatite Complex, Finland. Economic Geology, 74(5):1296-1306.
- VIEILLARD, P. - 1978 - Géochimie des phosphates, étude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. Sciences Géologiques Mémoire, 51:1-181.
- VIEILLARD, Ph.; TARDY, Y.; NAHON, D. - 1979 - Stability fields of clays and aluminium phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. American Mineralogist, 64:626-634.
- WALTER, A.V.; FLICOTEAUX, R.; GIRARD, J.P.; LOUBET, M.; NAHON, D. - 1990 - REE pattern in apatites from the Juquiá carbonatite, Brazil. Chemical Geology. Special Issue, 84(1-4):378-380.
- WALTER, A.V. - 1991 - Caracterization geochimique et mineralogique de l'altération de la carbonatite du complex alcalin de Juquiá (Brésil) - Comportement des terres rares en les mineraux phosphates. Paris, 249p. (Thèse Doctorat - Université d'Aix - Marseille III).
- ZANIN, Yv.N. - 1968 - Zones of lateritic weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region. International Geology Review, 10(10):1119-1127.
- ZANIN, Y.N. - 1989 - Phosphates bearing weathering crust and their related deposits. In: Balasubramanian, K.S. (ed.). Weathering: its products and deposits. Athens, Theophrastus, v.2, p. 321-367.