UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DA COBERTURA
DE ALTERAÇÃO DAS ROCHAS CROMÍFERAS DE CAMPO
FORMOSO (MINA COITEZEIRO): COMPORTAMENTO DO CROMO
NAS ALTERAÇÕES HIDROTERMAIS E SUPÁRGENA

RONALDO MONTENEGRO BARBOSA

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melfi

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

São Paulo

1992

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA DA
COBERTURA DE ALTERAÇÃO DAS ROCHAS
CROMÍFERAS DE CAMPO FORMOSO (MINA COITEZEIRO):
COMPORTAMENTO DO CROMO NAS ALTERAÇÕES
HIDROTERMAIS E SUPÉRGENA

Ronaldo Montenegro Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melfi

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. A.J.Melfi
Examinadores:	Dr. E.Menegotto
	Dr. M.L.L.Formoso
	Dr. N.Angeli
	Dr ^a S.M.B.de oliveira

São Paulo
1992

AGRADECIMENTOS

O início das pesquisas, em Campo Formoso, deu-se no ano de 1978 em companhia do Prof. André Novikoff (ORSTOM/França), com o qual começamos a obter as primeiras informações sobre a geoquímica da área. Aos seus ensinamentos seguiram-se aqueles do Prof. François Soubiés (ORSTOM/França), resultando em relatórios ao CNPq e trabalhos publicados.

A orientação segura e dedicada do Prof. Adolpho J. Melfi, a partir do ano de 1987, permitiu, além da ampliação dos conhecimentos, um relacionamento profícuo e amigável com outros pesquisadores competentes a exemplo das Professoras Cristina Groke e Sônia Oliveira e dos Professores Adilson Carvalho e José Vicente Valarelli, entre outros.

As viagens de campo foram realizadas com o Prof. Adolpho J. Melfi e acompanhadas, por vezes, pelos Professores Daniel Nahon (Univ. Marselha, França) e Alain Decarreau (Univ. Poitiers, França) que nos abrilhantaram com seus conhecimentos.

O desenvolvimento do trabalho no ano de 1990 transcorreu na Universidade de Poitiers (França) sob orientação do Prof. Alain Decarreau que, com competência, além de permitir um fácil acesso aos equipamentos analíticos, possibilitou também contatos científicos importantes com os Professores Jean J. Trescases, Alain Meunier, Jean C. Parisot e Sabine Petit, pesquisadores sempre críticos e atuantes.

O trabalho ainda não teria sido concluído se não fosse as inestimáveis ajudas dos técnicos, entre eles: Sra. Cacilda Rodrigues, Srta. Rosana Astolfo, Srs. Benedito de Melo e Luis Carlos Bezerra do IAG/USP; Sra. Cleide Francisco e Srta. Sueli dos Santos do IG/USP; Sra. C. Augas (Univ. Poitiers/França), Sr. Itanajara José Muniz da Silva e Elza Maria Azevedo (IG/UFBA). Foram igualmente importantes o apoio, a atenção, a paciência e a dedicação de todo o corpo de funcionários das bibliotecas do IG/USP e IG/UFBA.

O suporte financeiro da CAPES e do CNPQ, o suporte residencial dado pelo CRUSP/COSEAS (USP) e as permissões e o acolhimento, sempre cordiais, da FERBASA e da Mineração Coitezeiro às suas instalações, foram de vital importância para a realização deste trabalho.

Aos colegas Nelson Schleder, Maurício Rangel da Silva e Ivanir Luchesi da USP; Fouad Amin e Quangrawa Mariam da Univ. Poitiers (França) e, em memória, a Henrique Ciguelt+ e a Francisco Souza+ (ausentes só na matéria), agradecemos por terem feito mais tolerante o dia-a-dia de trabalho, pelas alavancas de incentivo e pela complacência nos erros cometidos.

A minha família de quem subtrai momentos importantes de convivência e me retribuiu com compreensão, incentivo e amor.

A você que proporciona a divulgação deste trabalho, através da sua dedicada leitura, nosso muito obrigado.

E finalmente, agradecemos a Deus por tudo que tem nos dado, principalmente os amigos.

RESUMO

As rochas ultrabásicas cromíferas de Campo Formoso foram alteradas por diferentes fases de alterações hidrotermais e depois supérgena.

As alterações hidrotermais se caracterizam, inicialmente, por uma serpentinização generalizada, seguida de cloritização. Esta, por sua vez, é diferenciada em função do ambiente mineralógico e tectônico no qual ocorre, promovendo o aparecimento de paragéneses secundárias diversas.

A alteração supérgena é caracterizada por uma forte lixiviação de elementos bivalentes, principalmente magnésio, e acréscimos relativos em elementos trivalentes. Constata-se que as esmectitas trioctaédricas, formadas nos primeiros estádios da alteração supérgena, evoluem para dioctaédricas, ocorrendo uma substituição do Mg pelo Al e, sobretudo, pelo Fe^{3+} . O estágio seguinte é marcado pela substituição das esmectitas por caolinitas e oxi-hidróxidos de ferro, com posterior destruição das caolinitas por ferruginização. Toda evolução supérgena é acompanhada por uma forte dessilicificação, mais intensa no topo, culminando, nos materiais autóctones, com a presença de uma couraça, por vezes, cromífera.

O cromo, nas fases hidrotermais, encontra-se, inicialmente, associado à ferrocromita formada pela transformação de cromitas. A partir desse mineral, o cromo é liberado, instalando-se, ainda nesta fase, principalmente em cloritas cromíferas e estichtitas. Na alteração supérgena, o cromo posiciona-se nas estruturas das esmectitas, de algumas caolinitas e de goethitas, principalmente naquelas provenientes diretamente das ferrocromitas.

ABSTRACT

The chromitiferous ultrabasic rocks of Campo Formoso were affected by different phases of hydrothermal and supergenic alteration.

The hydrothermal alterations are characterized by overall serpentization followed by chloritization. This chloritization can be differentiated as a function of the mineralogical and tectonic environment in several secondary paragenesis.

The supergenic alteration is characterized by a strong lixiviation of divalent elements, particularly magnesium, and relative increases in trivalent elements. It is noted that the trioctahedrics smectites, formed during the first stages of supergenic alteration, evolved to dioctahedrics smectites, with Mg being replaced by Al and Fe^{3+} . The next stage is typified by substitution of the smectites by kaolinites and iron oxides and hydro-oxides, followed by destruction of the kaolinites by ferruginization. The entire supergenic evolution is accompanied by a strong desilication, stronger at the top, and culminating, in authochthonous materials, with development of a iron crust sometimes chromitiferous.

In the hydrothermal phases, the chrome is initially associated with ferrichromite originated from the transformation of chromites. From this mineral the chrome is liberated in the form of chromitiferous chlorites and stichtites.

In the supergenic alteration, the chrome is positioned in the structure of smectites, some kaolinites and goethites, particularly those originated directly from the ferrichromites.

RÉSUMÉ

Les roches ultramafiques chromifères de Campo Formoso ont été altérées par différentes phases d'altération hydrothermale et supergène.

Les altérations hydrothermales sont caractérisées par une serpentinitisation généralisée suivie d'une chloritisation. Cette chloritisation, à son tour, est différenciée en fonction de l'environnement minéralogique et tectonique dans lequel elle s'est formée, et où s'associent des paragenèses secondaires diverses.

L'altération supergène est caractérisée par une forte lixiviation des éléments bivalents, surtout le Mg, et une augmentation relative en éléments trivalents. On constate que les smectites trioctaédriques, formées dans les premières phases de l'altération supergène, évoluent vers des formes dioctaédriques, avec substitution de Mg par Al et surtout par Fe^{3+} . La phase suivante est marquée par la substitution des smectites par la kaolinite et les hydroxydes de fer, et finalement par la ferruginisation des kaolinites et les hydroxydes de fer, et finalement par la ferruginisation des kaolinites. Cette évolution supergène est accompagnée par une forte désilicification, très intense en surface où l'on arrive dans les produits authochtones à une cuirasse quelques fois chromifères.

Le chrome, dans les épisodes hydrothermaux se trouve d'abord associé à la ferrochromite issue de la transformation des chromites, puis est libéré et se retrouve dans des chlorites chromifères et des stichtites. Dans l'altération supergène, le chrome libéré se retrouve dans la structure des smectites, de quelques kaolinites et des goéthites, surtout dans celles qui dérivent directement des ferrochromites.

ÍNDICE

	Pág .
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
RÉSUMÉ	v
ÍNDICE	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
I - INTRODUÇÃO	1
II - A ÁREA DE ESTUDO	4
II.1. LOCALIZAÇÃO	4
II.2. CLIMA	4
II.3. VEGETAÇÃO	6

II.4. GEOLOGIA	6
II.5. GEOMORFOLOGIA	8
II.6. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA ESQUEMÁTICA DOS CONJUNTOS MAIORES DOS PERFIS DE ALTERAÇÃO	9
II.6.1. Fácies Rocha Alterada (RA)	10
II.6.2. Fácies Saprólito Verde (SV)	12
II.6.3. Fácies "Boxwork"	13
II.6.4. Fácies Saprólito Amarelo (SA)	13
II.6.5. Fácies Laterita Amarela-Avermelhada (LAV)	14
II.6.6. Fácies Couraça Ferruginosa	14
II.6.7. Solo	15
III - METODOLOGIA	16
III.1. AMOSTRAGEM	16
III.2. MICROSCOPIA ÓPTICA	17
III.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	17
III.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)	18
III.5. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER (IVTF)	19
III.6. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	21
III.7. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	21
III.8. MICROSSONDA ELETRÔNICA	22

III.9. FÓRMULAS ESTRUTURAIS E DIAGRAMAS	23
IV - CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO PERFIL DE ALTERAÇÃO	24
IV.1. OS MINERAIS PRIMÁRIOS	24
IV.1.1. As Olivinas	24
IV.1.2. Os Piroxênios	24
IV.1.3. As Cromitas	26
IV.1.4. Observações Complementares	26
IV.2. OS MINERAIS DE ORIGEM HIDROTERMAL	27
IV.2.1. As Serpentinhas	29
IV.2.2. As Cloritas	31
IV.2.3. O Talco	33
IV.2.4. Os Minerais Carbonatados	35
IV.2.5. Os Minerais Opacos	39
IV.2.6. Observações Complementares	43
IV.3. OS MINERAIS DE ORIGEM SUPÉRGENA	45
IV.3.1. A Sílica	46
IV.3.2. As Esmeclitas	50
IV.3.2.1. Características Mineralógicas, Químicas e Cristaloquímicas das Esmeclitas	52
A - Análise Microscópica	52
B - Difractometria de Raios-X (DRX) ...	53
C - Análise Térmica Diferencial (ATD) ...	54
D - Análise por Microsonda Eletrônica ..	57
E - Cátions Trocáveis e Capacidade de Troca	59
F - Fórmulas Estruturais das Esmeclitas e Aspectos Genéticos	60

G - Representação Quimiográfica de Esme-	63
titas	
H - As Esmeclitas Fissurais de Zonas Ming	65
ralizadas e Tectonizadas	
I - As Esmeclitas Fissurais de Zonas não	70
Mineralizadas e Tectonizadas	
J - Espectroscopia Infravermelho com	71
Transformação de Fourier	
L - Espectroscopia Mossbauer	78
IV.3.3. As Caolinitas	79
IV.3.3.1. Características Mineralógicas,	
Químicas e Cristaloquímicas das	
Caolinitas	80
A - A Difractometria de Raios-X e os índi-	80
ces de Cristalinidade das Caolinitas	
B - Análise Térmica Diferencial (ATD) ...	82
C - Espectroscopia Infravermelho com	
Transformação de Fourier	83
D - As Análises Químicas	86
IV.3.4. Os Oxi-Hidróxidos de Ferro	87
IV.3.4.1. Os Fatores Climáticos	87
IV.3.4.2. Os Fatores Químicos	88
IV.3.4.3. As Hematitas e as Goethitas na	
Área Estudada	89
IV.3.4.4. As Análises por Microsonda e a	
Representação Quimiográfica ...	91
IV.3.5. Os Produtos Amorfos	92
IV.3.6. Observações Complementares	95

V. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA SUPÉRGENA DO PERFIL DE ALTERA-	
ÇÃO	98

V.1. FÁCIES ROCHA ALTERADA	98
V.1.1. Evolução das Serpentinhas	98
V.1.2. Evolução das Cloritas	99
V.1.3. Evolução dos Hidroxicarbonatos	101
V.1.4. Evolução dos Materiais Fissurais	103
V.1.5. Representação Quimiográfica das Transformações Mineralógicas	103
V.2. FÁCIES SAPRÓLITO VERDE	104
V.2.1. Evolução das Serpentinhas	105
V.2.2. Evolução das Cloritas	106
V.2.3. Evolução dos Materiais Fissurais	107
V.2.4. Representação Quimiográfica	107
V.3. FÁCIES SAPRÓLITO AMARELO	109
V.3.1. Os Materiais em Zonas não Mineralizadas ...	109
V.3.2. Os Materiais nas Zonas Mineralizadas	111
V.3.2.1. O Desenvolvimento em Zonas mais Tectonizadas	112
V.3.2.2. O Desenvolvimento em Zonas de Baixo Tectonismo	113
V.3.3. Representação Quimiográfica	116
V.4. FÁCIES LATERITA AMARELO-AVERMELHADA	117
V.5. FÁCIES COURAÇA	119
V.5.1. A Couraça em Zonas Não Mineralizadas	119
V.5.2. A Couraça em Zonas Mineralizadas	120
V.5.2.1. Em Zonas Muito Tectonizadas	121
V.5.2.2. Em Zonas Pouco Tectonizadas	122

V.6. OBSERVAÇÕES COMPLEMENTARES	124
VI. COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA FRAÇÃO ARGILOSA NOS PERFIS DE ALTERAÇÃO	125
VI.1. CONSTITUINTES MAIORES (Si, Al, Fe, Mg)	125
VI.2. CONSTITUINTES MENORES (Cr, Ni, Ti, Mn)	129
VI.3. CONSTITUINTES TRAÇOS (Co, Ca, Na, K)	131
VI.4. REPRESENTAÇÃO QUIMIOGRÁFICA NO DIAGRAMA SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3	132
VII. O COMPORTAMENTO DO CROMO	135
VII.1 - O CROMO NAS FASES HIDROTERMAIS	135
VII.2 - O CROMO NA ALTERAÇÃO SUPÉRGENA	137
VII.2.1. Nos Níveis Esmeclíticos	137
VII.2.2. Nos Níveis Caoliníticos e na Couraça ...	138
VIII - CONCLUSÕES	140
BIBLIOGRAFIA	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
01	Mapa de Localização e Esboço Geológico	5
02	Esboço Esquemático dos Perfis de Alteração com os Principais Caracteres Macroscópicos, em Zona de Baixa Tectônica (I) e de Alta Tectônica (II), destacando os Materiais Estéreis (A) e Mineralizados (B)	11
03	Posição dos Piroxênios no Diagrama Triangular Ca-Fe-Mg, de DEER et al (1978)	25
04	Repartição de Alguns Elementos Químicos em um Perfil de Alteração na Mina de Cromo de Campo Formoso, com Desdobramento dos Possíveis Tipos Litológicos (segundo NOVIKOFF et al, 1980)	28
05	Estabilidade das Serpentinhas em Função da Temperatura e da Pressão (segundo CARUSO e CHERNOSKY, 1979)	30
06	Associação Cromita, Serpentina, Clorita e Hidroxicarbonato Cromífero (Estichtita)	38

07	Classificação e Composição das Cromitas e dos Minerais ligados ao Grupo dos Espinélios (STEVENS, 1944), comparadas aos dados de BOUKILI (1984) e BARBOSA et al (1991b), no Centro (C) e Borda (B) dos Minerais, destacando-se as Zonas de Baixa (I) e Alta (II) Tectonicidade e os Tamanhos dos Minerais Analisados (ϕ)	43
08	Síntese das Diferentes Fases de Alteração ...	44
09	Difratometria de Raios-X da Tridimita de 15 a 37° 2 θ	47
10	Veios de Sílica no Serpentinito	49
11	Veios de Sílica no Serpentinito Alterado	49
12	Veios de Sílica no Saprólito Verde	49
13	Veios de Sílica no Saprólito Amarelo	49
14	Diagramas de ATD de Diferentes Esmectitas ...	55
15	Situação no Diagrama Mg-Al-(Cr+Fe ³⁺) de Alguns Tipos de Esmectitas da Mina Coitezeiro	64
16	Situação no Diagrama (Fe+Cr)VI - (Mg+Ni)VI de Alguns Tipos de Esmectitas da Mina Coitezeiro	64
17	Situação no Diagrama Mg-Al-(Cr+Fe ³⁺) de Algumas Esmectitas Fissurais, em Zonas Mineralizadas (B) e Tectonizadas (II) da Mina Coitezeiro	69

Figura		Pág.
18	Situação no Diagrama $(Fe+Cr)VI - (Mg+Ni)VI$ de Algumas Esmeclitas Fissurais, em Zonas Mineralizadas (B) e Tectonizadas (II) da Mina Coitezeiro	69
19	Situação no Diagrama $Mg-Al-(Cr+Fe^{3+})$ das Esmeclitas Analisadas por Espectroscopia Infravermelho	75
20	Espectros de Infravermelho de Algumas Esmeclitas, em Zonas de Vibrações de Altas Frequências (a) e de Baixas Frequências (b)	76
21	Espectro Mossbauer de Esmeclita (Amostra D32) preenchendo Fissuras de Zonas Mineralizadas (B) e Tectonizadas (II)	79
22	Diagramas de ATD de Algumas Caolinitas da Mina Coitezeiro	82
23	Espectros de Infravermelho de Algumas Caolinitas da Mina Coitezeiro	85
24	Situação no Diagrama $Fe_2O_3 - 20 \times SiO_2 - 20 \times Al_2O_3$ das Diferentes Acumulações Ferruginosas, em Zonas Estéreis e de Baixo Tectonismo (AI) e Zonas Mineralizadas e de Alto Tectonismo (BII)	93
25	Gráficos de Curvas Acumulativas, em Diferentes Amostras, obtidos através de 8 Extrações de Elementos Químicos de Substâncias Amorfas e Cristalinas, pelo Método de SEGALLEN (1968)	94

26	Representação Esquemática da Formação de Quartzo e "Volkonscoita", contornando Ferro cromita	96
27	Situação no Diagrama Si-R ₂ -R ₃ das Alterações Supérgenas de Serpentinhas, Cloritas e Estich titas em Esmeclitas, na Fácies Rocha Alterada	104
28	Situação no Diagrama Si-R ₂ -R ₃ das Alterações Supérgenas de Serpentinhas, Cloritas e Estich titas em Esmeclitas, na Fácies Saprólito Verde	108
29	Representação Esquemática das Mudanças Compo sicionais na Base do Saprólito Amarelo, em Zo nas não Mineralizadas (AI). Degradação do Domí nio Esmeclítico (Es). Formação de Glébulas Goethíticas no Plasma Caolinítico (K)- Goethi tico (GOE)	110
30	Representação Esquemática das Mudanças Compo sicionais na Base do Saprólito Amarelo, em Zo nas não Mineralizadas (AI). Degradação do Domí nio Caoliníticos (K). Formação de Glébulas Goethíticas no Plasma Goethítico (GOE)	110
31	Histograma da Repartição Granulométrica dos Materiais na Fácies Saprólito Amarelo. A = Ba se; B = Meio; C = Topo	112
32	Representação Esquemática da Interface do Sa prólito Amarelo com a Couraça, na Zona Minera lizada pouco Tectonizada (BI)	115

33	Situação no Diagrama Si-R ₂ -R ₃ das Alterações Supérgenas de Serpentinhas, Cloritas e de seus Produtos nas Diferentes Fácies Estudadas	116
34	Situação no Diagrama Fe ₂ O ₃ - 20xSiO ₂ - 20xAl ₂ O ₃ de Algumas Mudanças Composicionais e Mineralógica nos Materiais Ferruginosos, da Base do Saprólito Amarelo a Interface com a Couraça .	118
35	Organização Microscópica, Simplificada, da Laterita Amarelo-Avermelhada	119
36	Esboço Esquemático das Organizações Microscópicas entre a Fácies Saprólito Amarelo e Couraça, em Zonas Mineralizadas e Tectonizadas (BII)	121
37	Esboço Esquemático das Organizações Macroscópicas entre o Saprólito Amarelo, a Base da Couraça e a Couraça, em Zonas Mineralizadas e Pouco Tectonizadas (BI)	122
38	Repartição dos óxidos dos Elementos Constituintes Maiores (Si, Al, Fe, Mg), nos Perfis AI e BII	128
39	Repartição dos óxidos dos Elementos Constituintes Menores (Cr, Ni, Ti, Mn), nos Perfis AI e BII	129
40	Repartição dos óxidos dos Elementos Constituintes Traços (Co, Ca, Na, K), nos Perfis AI e BII	131

41	Situação no Diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos Resultados Analíticos da Fração Argilosa, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda Eletrônica (MS), nas Diferentes Fácies de Alteração do Perfil não Mineralizado AI	132
42	Situação no Diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos Resultados Analíticos da Fração Argilosa, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda Eletrônica (MS), nas Diferentes Fácies de Alteração do Perfil Mineralizado BII	133
43	Distribuição do Cromo e Síntese das Principais Filiações e Substituições Mineralógicas, do Mineral Hidrotermal a Couraça	136

INDICE DE TABELAS

Tabela		Pág.
01	Composição Química (Microsonda Eletrônica) de Piroxênios e Cromitas	25
02	Composição Química das Serpentinhas, por Microsonda Eletrônica (R), Comparadas Àquelas (B) obtidas por BOUKILI (1984)	31
03	Análises Químicas Médias de Cloritas, por Microsonda Eletrônica	32
04	Análises Químicas de Talco por Microsonda Eletrônica	34
05	Análises Químicas de Hidroxicarbonato por Microsonda Eletrônica	38
06	Análises Químicas por Microsonda de Centros (C) e Bordas (B) de Espinélios Cromíferos em Zonas de Atividades Tectônicas Baixa (I) e Alta (II), em Grãos de Diferentes Tamanhos (ϕ), Comparadas as de BOUKILI (1984) e BARBOSA et al (1991b)	42
07	Nomenclatura das Esmeclitas com as Fórmulas Estruturais dos Pólos Puros (AIPEA)	51
08	Resultados da Difração de Raios-X em Amostras de Esmeclitas Seleccionadas	53

09	Comparação entre os Resultados de ATD de MACKENZIE (1970) e o Presente Estudo	57
10	Análise Química por Microsonda de Alguns Pontos dos Principais Tipos de Esmeclita da Mina Coitezeiro, em Materiais Mineralizados (B) e Estéreis (A), em Zonas de Fraco (I) e Forte Tectonismo (II)	58
11	Cátions Trocáveis e Capacidade de Troca. Resultados em mEq/100g do Produto Seco a 40°C	59
12	Fórmula Estrutural Estimada para Alguns dos Principais Tipos de Esmeclita da Mina Coitezeiro, Base 11 Oxigênios	61
13	Análise Química por Microsonda de Material Esmeclítico nas Fissuras de Zonas Mineralizadas Tectonizadas (BII), no Sentido do Centro (BII11) para a Borda (BII50) da Fissura, na Mina Coitezeiro	66
14	Fórmula Estrutural Estimada das Esmeclitas em Fissuras de Zonas Mineralizadas Tectonizadas (BII) Sentido do Centro da Fissura (BII11) para a Borda (BII50) da Fissura, na Mina Coitezeiro	67
15	Análise Química por Microsonda de Material Esmeclítico nas Fissuras de Zonas Não Mineralizadas Tectonizadas (AII), no Sentido do Contato (AII15) para o Centro (AII17) da Fissura, na Mina Coitezeiro	70

16	Fórmula Estrutural Estimada das Esmeclitas nas Fissuras de Zonas Não Mineralizadas Tectonizadas (AII), no Sentido do Contato (AII15) para o Centro (AII17) da Fissura, na Mina Coitezeiro	72
17	Análise Química por Microsonda das Esmeclitas Analisadas por Espectroscopia Infravermelho. Materiais Mineralizados (B) e Estéreis (A), em Zonas de Fraco (I) e Forte Tectonismo (II). (1) a (5) Originadas de Cloritas e (6) a (10) de Serpentinhas	73
18	Fórmulas Estruturais de Esmeclitas Analisadas por Espectroscopia Infravermelho. Materiais Mineralizados (B) e Estéreis (A), em Zonas de Fraco (I) e Forte Tectonismo (II). (1) a (5) Originados de Clorita e (6) a (10) de Serpentinhas	74
19	índices de Cristalinidade das Caolinitas Originadas sobre Serpentinhas (A) e Cloritas (B), (1) Afastadas e (3) Próximas da Couraça, na Mina Coitezeiro. Percentual em óxidos de Ferro (normalizados a 14% de H ₂ O) e Relação da Soma dos óxidos pelo Silicato. Hi = índice de Hinckley; SR = "Slope Ratio" (MACKENZIE, 1970)	81
20	Composição Química das Caolinitas, Previamente Deferrificadas, Originadas sobre Serpentinhas (A) e Cloritas (B), (1) Afastadas e (3) Próximas da Couraça, na Mina Coitezeiro	87

21	Análise Química por Microsonda de Diferentes Acumulações Ferruginosas	91
22	Análises Químicas das Serpentinhas por Microsonda	99
23	Análise Química por Microsonda de Esmeclita, Originadas de Serpentinhas, Fácies Rocha Alterada	99
24	Análises Químicas de Cloritas por Microsonda	100
25	Análise Química por Microsonda de Esmeclitas, Originadas de Cloritas de Cor Violeta, Fácies Rocha Alterada	101
26	Análises Químicas da Estichtita por Microsonda	101
27	Análise Química por Microsonda de "Volkongcoita" Originada de Estichtita, Fácies Rocha Alterada	102
28	Análise Química por Microsonda de Esmeclitas Originadas de Serpentinhas na Fácies Saprólito Verde	105
29	Análise Química por Microsonda de Esmeclitas Originadas de Cloritas na Fácies Saprólito Verde	106
30	Análise Química da Fração Argilosa, na Fácies Saprólito Amarelo, em Zona Não Mineralizada	111

31	Análise Química por Microsonda de Diferentes Acumulações Ferruginosas, na Fácies Saprólito Amarelo sobre Material Mineralizado (B) e Tectonizado (II)	114
32	Análise Química por Microsonda de Diferentes Acumulações Ferruginosas, na Fácies Saprólito Amarelo sobre Material Mineralizado (B) e Pouco Tectonizado (I)	115
33	Composição Química da Fração Argila, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda (MS), com % em óxidos dos Elementos, nas Diferentes Fácies do Perfil de Alteração, em Zonas pouco Tectonizadas e com Baixos Teores em Cromo (AI)	126
34	Composição Química da Fração Argila, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda (MS), com % em óxidos dos Elementos, nas Diferentes Fácies do Perfil de Alteração, em Zonas Tectonizadas e Mineralizadas em Cromo (BII)	127

I. INTRODUÇÃO

As rochas ultramáficas cromíferas de Campo Formoso mostram variados e sucessivos estádios de alteração hidrotermal e, posteriormente, supérgena. Eles foram desenvolvidos em ambientes físico-químicos heterogêneos apresentando portanto paragêneses variadas.

O estudo dessas rochas e de suas alterações exibe um duplo interesse, de um lado aplicado, pois normalmente encontramos aí associados depósitos minerais de importância econômica (Cr, Ni, Pt, Co ...) e de outro científico, relacionado à compreensão do comportamento dinâmico, ainda pouco conhecido, de elementos de transição da primeira série, como p. ex. o cromo, no ciclo supérgeno.

O cromo pode ser encontrado nos estados de valência 2+, 3+ e 6+, porém, é no estado trivalente que ele apresenta suas maiores concentrações econômicas na forma de espinélio cromífero, tendo na cromita seu maior representante. Este mineral, entre outras propriedades, apresenta uma alta resistência aos processos de alteração supérgena. Pela semelhança do raio iônico do Cr^{3+} com o Al^{3+} e Fe^{3+} , presume-se um comportamento parecido entre estes elementos no ciclo exógeno (RANKAMA e SAHAMA, 1955; GOLDSCHMIDT, 1970; MATZAT, 1972; SHIRAKI, 1978). As propriedades químicas do cromo, principalmente a sua baixa mobilidade no ambiente exógeno, tem permitido o seu uso, como um complemento do método isovolumétrico (isocromo) (MILLOT e BONIFAS, 1955). Em Campo Formoso as transformações, totais ou parciais, de cromita em ferrocromita por processo hidrotermal, promoveu a formação de outros minerais ricos em cromo que, ao lado da ferrocromita, são instáveis aos processos supérgenos. O cromo nos perfis de alteração supérgena, em Campo Formoso, apresenta, por vezes, um comportamento na concentração e distribuição, particularmente diferenciado daqueles do Al^{3+} e Fe^{3+} , subordinado ora a fonte ora ao meio.

A geologia de Campo Formoso foi alvo de inúmeros trabalhos que remontam a BRANNER (1910), seguido pelos de MORAES-RÊGO

(1931), MELLO (1937), PAIVA (1942), SOUZA (1942), JOHNSTON e SOUZA (1943), GUIMARÃES (1956), KEGEL (1963), GRIFON (1964), POESCHE (1965), MASCARENHAS (1969), THAYER (1970), COUTO et al (1978), e mais, MOLINARI (1983), RUDOWSKI et al (1986, 1987), entre outros. Tais trabalhos constituem um importante acervo de estudos geoeconômicos e estruturais, em escala regional, que incluem as jazidas de cromo. O detalhamento geológico dessas jazidas começou com o trabalho de HELDUND et al (1974) e, de BESNUS et al (1975), este mais específico sobre geoquímica das alterações. Vários outros trabalhos de geoquímica foram realizados nessas rochas cromíferas, podendo ser citados os de NOVIKOFF et al (1980), NOVIKOFF et al (1983), BOUKILI et al (1983), BOUKILI (1984), BOUKILI et al (1984), NOVIKOFF et al (1984) e, mais recentemente, PETIT et al (1991), BARBOSA et al (1991a) e BARBOSA et al (1991b), evidenciando o interesse que a comunidade científica dispensa ao conhecimento detalhado desse que é, atualmente, o mais importante jazimento de cromo do Brasil.

O objetivo inicial deste trabalho era estudar, de forma geral, a alteração supérgena das rochas ultrabásicas cromíferas de Campo Formoso. Esse estudo utilizaria como base os principais trabalhos de alteração geoquímica já realizados na área, destacando-se, entre eles, a tese de doutorado de BOUKILI (1984). Entretanto, a Mina Coitezeiro, escolhida para o estudo, por apresentar uma boa configuração dos perfis e permitir um melhor seguimento da alteração supérgena, mostrou-se, no desenvolvimento do trabalho, como uma área particular onde os fenômenos de cloritização são mais intensos do que nas áreas contíguas das minas de Cascabulho e Pedrinhas, estudadas por BOUKILI (op. cit). Desta forma, tornou-se imperativo uma reavaliação do objetivo inicial, considerando-se as possíveis implicações associadas a um maior grau de cloritização no sistema de alteração estudado. Assim, no objetivo do trabalho foi incluído uma caracterização das fases hidrotermais, estudando-se, posteriormente, as interações das paragêneses minerais dessas fases com as produzidas pela alteração supérgena, observando-se a evolução dos produtos cromíferos e, em particular, o comportamento do cromo nos perfis de alteração.

No jazimento, o estudo sobre o comportamento do cromo nos minerais de alteração têm início nas primeiras fases hidrotermais, correspondendo à transformação total ou parcial das cromitas, fonte inicial do cromo, em ferrocromitas. O cromo, nessas ferrocromitas, tem ainda uma estabilidade muito mal conhecida no ambiente exógeno. A alteração envolve também minerais diretamente associados a transformações da cromita, como o Cr-clinocloro e a estichtita, aos estádios da alteração meteórica, fase importante a ser sublinhada, onde as esmectitas parecem ser as últimas armadilhas para o cromo antes da sua lixiviação.

O desenvolvimento do presente trabalho tem início pela descrição do meio natural, somada à caracterização dos perfis de alteração, a partir dos detalhamentos macroscópicos dos conjuntos maiores. A seguir são descritos, sucintamente, os métodos utilizados. A terceira etapa é consagrada à caracterização mineralógica do perfil de alteração e às evoluções supérgeas (mineralógica e química), destacando-se os estudos sobre os argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro. A apresentação é complementada com o estudo do comportamento do cromo e, finalmente, as conclusões são consequências dos resultados que sobressairam dos estudos das etapas precedentes.

II. A ÁREA DE ESTUDO

II.1. LOCALIZAÇÃO

A área de estudo está situada na região Centro-Leste do Estado da Bahia, (latitude de $10^{\circ}28'$ Sul e longitude de $40^{\circ}20'$ Oeste), na borda ocidental da Serra de Jacobina, próxima à cidade de Campo Formoso, onde encontram-se as minas de cromo de Pedrinhas, Serjana, Campinhos e Coitezeiro. Estas jazidas encontram-se associadas a corpos ultrabásicos serpentinizados, os quais são limitados, a oeste, pelo plúton granítico de Campo Formoso, e, a leste, pelos quartzitos da Serra de Jacobina (Fig. 1).

II.2. CLIMA

A região de Campo Formoso apresenta dois tipos climáticos. Na Serra de Jacobina e a leste desta Serra, não mais que 10 km, o clima é classificado, segundo Koppen, como do tipo Cfa, ou seja, temperado úmido chuvoso, mesotérmico, verões quentes, sem estação seca e pluviometria entre 600 a 900 mm/ano. A pouco mais de 1 km, a oeste da Serra, o clima é do tipo Bsh, com domínio regional, semi-árido quente, com estação chuvosa irregular (outubro-abril) e pluviometria entre 300 e 600 mm/ano (ANDREA, 1962). Cabe salientar que a pluviosidade sobre os jazimentos de cromita, em meia-encosta na Serra de Jacobina, são mais elevadas (média de 1.000 mm/ano), devido a influência da cadeia de montanha no controle da circulação atmosférica (HENDLUND et al., 1974).

No domínio do clima Cfa, os meses de junho a agosto são, geralmente, os mais frios, contrastando com dezembro e janeiro, os mais quentes. Em Campo Formoso a temperatura máxima registrada é de 28°C e a mínima de 16°C (média anual de 25°C) segundo MONTEIRO (1978). A direção de ventos é de SE e mais raramente do E, correspondendo à massa equatorial atlântica, com velocidade média de 2,6 m/s. A umidade relativa do ar tem como média anual

FIGURA 1- (A)- MAPA DE LOCALIZAÇÃO

(B)- ESBOÇO GEOLÓGICO (Seg. RUDOWSKI et al, 1986).

70%, a evapotranspiração potencial tem em média 1.445 mm/ano, com seus maiores picos entre setembro e março.

II.3. VEGETAÇÃO

As cristas quartzíticas da Serra de Jacobina, sobrepostas às rochas ultrabásicas mineralizadas, situadas a pouco mais de 1.000 m de cota, exibem uma vegetação rala e esparsa de gramíneas e arbustos baixos. Os vales, ao contrário, são densamente cobertos por uma vegetação complexa, devido ao contato, nestas áreas, de diferentes ambientes biogeográficos, com mistura de espécies e enclaves, subordinada, principalmente a fatores litológicos e climáticos, sendo denominada por MONTEIRO (1978) com zona de "tensão ecológica".

Os flancos das Serra exibem uma agricultura extensiva, contrastando com as áreas de floresta. Na medida em que se afasta da Serra, poucos quilômetros, a vegetação transforma-se progressivamente em "caatinga" ou arbustos esgalhados e espinhosos, típico do nordeste semi-árido do Brasil (LEO et al., 1964).

II.4. GEOLOGIA

Na Geologia Regional pode-se destacar a presença de gnaisses, metatexitos e diatexitos do Arqueano, que formam o Grupo Caraíba (INDA et al, 1978); as formações quartzíticas e vulcano-sedimentares do Grupo Jacobina, do Proterozóico inferior (COUTO et al, 1978); e as coberturas de sedimentos clásticos e químicos do Grupo Una, de idade proterozóica superior (Fig. 1). Aos três grupos citados adiciona-se, no âmbito da área de estudo, as intrusões graníticas, como o granito de Campo Formoso com 1.900 ± 13 m.a. (TORQUATO et al 1978), correspondendo ao evento transamazônico e, com destaque, o maciço ultrabásico de Campo Formoso que, segundo HELDLUND et al. (1974), é o resto erodido de um maciço maior.

O maciço ultrabásico, lado ocidental da Serra de Jacobina, com largura de algumas centenas de metros e extensão de uma quinzena de quilômetros, é formado por serpentinitos mineralizados com cromita, além de talco, clorita-xistos e gabros anfibolitizados. Ele apresenta-se, à primeira vista, como uma sucessão de estratos de serpentinitos cromíferos, onde 3 a 4 níveis são atualmente explorados, intercalados por serpentinitos estéreis. O conjunto é fortemente tectonizado, principalmente nas proximidades e no contato com os quartzitos, e cortado por diques de diabásio, relativamente frescos, datados de 1.060 ± 14 m.a. (BOUKILI, 1984).

As rochas ultrabásicas são limitadas a oeste através de contato bastante irregular com o pluton granítico de Campo Formoso, e a leste, em contato por falha inversa, com o Grupo Jacobina, que as sobrepõem.

O fenômeno mineralógico marcante é o alto grau de transformação dos piroxênios e olivina em serpentina, talco, clorita e magnetita. É raro encontrarem-se vestígios de piroxênios e/ou olivinas. Assim, o fenômeno ligado a uma alteração hidrotermal apaga os caracteres mineralógicos da rocha inicial e provavelmente uma parte dos caracteres geoquímicos.

A alteração hidrotermal não foi acompanhada por uma variação muito grande de volume, visto que as cromitas apresentam-se ainda em camadas sucessivas não perturbadas, pelo fato da existência de um meio relativamente aberto à circulação de fluidos, favorecida pelo alto grau de fraturamento das rochas na área.

As rochas ultrabásicas apresentam uma estrutura com superposições de estratos, de espessuras variáveis (de alguns centímetros até 3-4 metros), formada por rochas verdes ou pretas, fraturadas, ricas em serpentina e, episodicamente, em cromitas com grãos disseminados ou reunidos em camadas. Essas camadas são, geralmente, finas e sinuosas, mas às vezes chegam a alguns metros de espessura (minério tipo "lump"). A passagem de uma fácies para outra é frequente, sendo a fácies em camadas (ou "antiorbicular") a mais comum, o que é normal para uma jazida estratiforme, já classificada por THAYER (1970), HEDLUND et al. (1974) e NOVIKOFF et al. (1980).

As texturas originais das rochas ultrabásicas são atenuadas pelas transformações hidrotermais e supérgenas, mas ainda é possível observar-se, principalmente em níveis mais profundos, relíquias ou fantasmas de piroxênios (bastitas) e de olivinas fissuradas no meio das serpentinas.

A intensa alteração supérgena faz com que as rochas "duras" só apareçam, por vezes, na base dos cortes, a uma profundidade mínima de 30 metros. Essa alteração tem uma evolução que pode ser acompanhada pelas mudanças nas cores dos minerais de argila que passam de verde para amarelo-avermelhado, com manchas esbranquiçadas próximo à superfície, onde as estruturas geológicas vão se atenuando. A alteração supérgena "coroa", normalmente, os estratos ricos em cromita, com talco apresentando manchas ferruginosas e pouco espinélio; as rochas frescas não foram encontradas, mas COUTO et al (1978) observaram na área talco-xistos com cloritas e talco-xisto com tremolita.

II.5. GEOMORFOLOGIA

A área está situada na Bacia do Rio Itapicuru, cuja nascente localiza-se nas escarpas da Serra do Tombador, 25 a 30 km a oeste da Serra de Jacobina. A bacia de drenagem é formada pela reunião das águas do rio Itapicuru-Assú e do Itapicuru-Mirim que cortam a Serra de Jacobina, após receber importantes tributários laterais dos pediplanos cristalinos e da própria Serra. Esta rede do alto curso é mais ou menos dendrítica a pinada torrencial, com caimento preferencial para leste, mas ainda assim alinha com as estruturas do substrato cristalino.

Os lados oeste e leste da Serra de Jacobina apresentam relevo do tipo "morros arredondados" (topografia suave), típico de terrenos graníticos. Na estrada que liga as cidades de Campo Formoso a Senhor do Bonfim, tem-se uma topografia mais acidentada, com intercalações de cristas e vales, resultante da erosão diferencial dos quartzitos, filitos e xistos. Os quartzitos são bastantes fraturados apesar da pequena porosidade.

Localmente, na área de estudo, a hidrografia é bastante interessante, com alguns afluentes do Itapicuru, no trecho da

Serra, apresentando direções de cursos diferentes, podendo dizer-se que os rios são pouco encaixados.

O maciço ultrabásico de Campo Formoso ocupa a meia encosta do lado ocidental da Serra de Jacobina.

A atividade de laterização parece ser mais intensa na parte côncava da encosta, sobrepondo-se aproximadamente ao contato estrutural entre as ultrabásicas e os quartzitos da Serra de Jacobina, onde os pedimentos do Ciclo Velhas (KING, 1956), entre as cotas de 750 e 800 m, são mais espessos.

Na parte convexa da encosta, não distante do contato das ultrabásicas com o granito, o perfil de alteração exhibe um nível silicificado, em torno de 10 m de profundidade, com textura tipo "boxwork", de origem provável no ciclo Sul-Americano, preservando algumas serpentinas até zonas mais próximas à superfície. Nessas áreas a laterização parece ser menos intensa sob o "boxwork", embora o perfil intempérico seja mais profundo.

A geomorfologia evolutiva mostra que a alteração meteórica, aliada a um clima quente e seco e a uma superfície plana e mal drenada, durante a fase de agradação da superfície no peneplano Sul-Americano, conduziu à formação de lateritas ferruginosas. Nestas áreas, a alteração de rochas ultrabásicas foram acompanhadas por importantes silicificações na base dos perfis (SANTOS, 1974; TRESCASES e OLIVEIRA, 1978 e 1981; MELFI et al., 1979 e COLIN, 1984).

Os perfis de alteração sobre as rochas ultrabásicas foram, em grande parte, erodidos, possivelmente durante o Ciclo Velhas (KING, 1956). As silicificações na base dos perfis protegeram, na maioria das vezes, as rochas ultrabásicas contra maiores desgastes intempéricos e são o testemunho das alterações em tempos pretéritos.

II.6. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA ESQUEMÁTICA DOS CONJUNTOS MAIORES DOS PERFIS DE ALTERAÇÃO

A intercalação de materiais estéreis e mineralizados na jazida de cromo, aliada ao tectonismo que colocou em contato, no mesmo nível, diferentes tipos de materiais, submetidos a

diferentes estádios de alterações (hidrotermais e supérgena), criou um problema, na definição de um "perfil tipo" para a cobertura de alteração das rochas cromíferas de Campo Formoso. Desta forma, optou-se pela caracterização de sistemas de alteração, que representam volumes homogêneos, os quais posteriormente foram reagrupados, esquematicamente em um perfil modelizado. Considerou-se primeiramente, o grau tectônico no material e, posteriormente, a presença de espinélio cromífero. A distribuição das fácies no perfil foi orientada por certas características dos materiais alterados, como seja, mineralogia, grau de alteração, cor do material e disposição espacial (Fig. 2).

II.6.1. Fácies Rocha Alterada (RA)

A rocha alterada apresenta como mineral dominante a serpentina que passou por diferenciados graus de cloritização, chegando, por vezes, a ser totalmente transformada em clorita. Essa transformação é mais intensa nas proximidades da intrusão granítica, nas zonas muito fissuradas, principalmente naquelas portadoras de cromita. O material mais rico em serpentina (IA e IIA) apresenta uma coloração preta a verde escura nas fácies rocha alterada (RA), passando para um verde vivo (início da esmetctização), que domina na fácies sobrejacente (SV).

Nos materiais onde a clorita predomina a coloração do material é diferenciada: Nos volumes onde o predomínio não é total, a cor é verde escura (IB); quando a clorita está associada ao minério de cromo, com predomínio total (~80%) sobre os minerais estéreis, a cor é violácea (IIB), passando rapidamente para um verde intenso nas fissuras e gradualmente para diversas tonalidades de verde na direção da superfície, o que corresponde a fácies saprólito verde (SV).

Manchas irregulares de cor castanha, são observadas, indistintamente, em diferentes tipos de rochas alteradas na jazida, com predominância do castanho escuro nas mais ricas em serpentinas e do castanho claro nas mais ricas em cloritas.

Fig. 2: Esboço esquemático dos perfis de alteração com os principais caracteres macroscópicos, em zona de baixa tectônica (I) e de alta tectônica (II), destacando os materiais estéreis (A) e mineralizados (B). Legenda: C = Caolinita; Cl = Clorita; CR = Cromita; Em = Esmeclita; FCR = Ferrocromita; G = Goethita; H = Hematita; Mn = Manganês; Q = Quartzo; RA = Rocha Alterada; SA = Saprólito Amarelo; "SL" = "Stone Line"; Sp = Serpentina; SV = Saprólito Verde; T = Talco; V = Veio; x = misturas; (LAV) = Laterita Amarela-Avermelhada e (Km) = "Kamarerita".

A fácies RA do perfil IA mostra o desenvolvimento de uma fase de silicificação, com veios de quartzo associado à goethita e à hematita.

II.6.2. Fácies Saprólito Verde (SV)

A fácies saprólito verde (SV), apesar da profunda esmectização, ainda guarda a estrutura da rocha original, principalmente quando esta alteração ocorre em materiais ricos em cloritas.

A serpentina praticamente desaparece, restando apenas alguns grãos reliquiais em vias de alteração, situados preferencialmente na base da fácies. Veios de quartzo e serpentina, o primeiro cortando o saprólito, estão presentes na base e desaparecem em direção ao topo, dando lugar ao surgimento, progressivo, de hematita, goethita e óxidos de manganês, que podem ocorrer associados, ou separados, preenchendo fissuras.

Manchas irregulares, de cor castanha, estão presentes no saprólito verde de maneira semelhante às encontradas na fácies rocha alterada. É marcante, na maioria das vezes, a diferença de coloração dos compostos de ferro nas fissuras preenchidas por esmectitas provenientes de serpentina e daquelas oriundas da clorita. Nas fissuras ocupadas por esmectitas originadas de serpentina a tendência do material que a preenche é para o vermelho, enquanto que naquelas provenientes de cloritas a coloração inclina-se para o amarelo.

No perfil IIA as fissuras são predominantemente preenchidas por material escuro, lembrando óxido de manganês. Os volumes de esmectita, contornados por estas fissuras de preenchimento, apresentam, inicialmente, núcleos "achocolatados" que evoluem de forma centrífuga e intensificam-se na direção da superfície, tomando progressivamente os espaços esverdeados.

No perfil IIB, as fissuras preenchidas por talco esverdeado passam, no sentido da superfície, a apresentar faixas castanho-amareladas, com centros avermelhados, ao mesmo tempo em que as argilas passam da cor verde, para o castanho esverdeado,

diminuindo, consideravelmente, o volume em relação à argila anterior de cor verde.

II.6.3. Fácies "Boxwork"

Uma camada de "boxwork", formada por um reticulado de quartzo e calcedônia, com espessura de 2 a 4 metros, foi encontrada no perfil IA, 8 metros abaixo da linha de pedras que separa o perfil de alteração do perfil de solo. Esta fácies é preenchida por material serpentínico e saprolítico, além de goethita e provavelmente amorfos de Fe, Si e Mg. Cabe salientar a presença constante, entre os retículos de quartzo e o preenchimento, de uma película marrom escura, silicificada, cujo aspecto é semelhante à hematita.

II.6.4. Fácies Saprolito Amarelo (SA)

O saprolito amarelo é, aparentemente, mais heterogêneo que a fácies subjacente, com manchas amarelas e avermelhadas, e, algumas vezes, manchas e/ou faixas pretas de manganês.

Nesta fácies, de porosidade elevada, a estrutura da rocha é atenuada na base e desaparece em direção ao topo, onde a atividade biológica pode ser constatada.

Os minerais presentes vão desde esmectita, pouco pronunciada na base da fácies, passando pela caolinita, presente em toda a fácies, com concentrações mais importantes na fase intermediária. Desta, passa-se progressivamente ao domínio da goethita e/ou hematita, e por vezes do talco, no topo da fácies. Além disso, devem-se registrar os frequentes preenchimentos de fissuras, em toda a fácies, por material argiloso desorganizado, iluviado, possivelmente, dos níveis sobrejacentes.

II.6.5. Fácies Laterita Amarela-Avermelhada (LAV)

A laterita, presente no perfil IA, é um conjunto argiloso amarelado, mosqueado de vermelho na base, que passa, progressivamente, para amarelo-avermelhado, mosqueado de material violáceo, mais endurecido.

O conjunto, cuja estrutura da rocha original é rara, é constituído mineralogicamente de goethita, caolinita e hematita, tendo o último uma presença mais acentuada no topo, enquanto que os dois primeiros dominam na base. Na parte superior do conjunto, são abundantes os traços de atividade biológica, como canais deixados por raízes ou vermes. Os grãos de quartzo, em pequenas quantidades, estão dispersos no conjunto, aumentando sua presença em direção ao topo.

II.6.6. Fácies Couraça Ferruginosa

A couraça ferruginosa, em fase de degradação, apresenta características diferenciadas sobre os diferentes tipos de materiais de origem. Nas zonas de tectonismo forte, pouco depressionadas, ela mostra, por vezes, discretos concrecionamentos.

No perfil IA, sobre materiais alterados de serpentina, a couraça é mais porosa, com partes avermelhadas mais endurecidas e partes castanho amareladas a amarelo-avermelhadas mais friáveis. Os nódulos ferruginosos, que se apresentam isolados e/ou em textura reniforme, são, preferencialmente, de hematita, de cor castanha escura a preta, mas também de goethita, de cor castanho-amarelada, embalados em uma matriz ferruginosa essencialmente goethítica. Os vazios podem ser preenchidos ou atapetados, parcialmente ou totalmente, por produtos amarelos goethíticos.

No perfil IB, sobre materiais alterados de cloritas mineralizadas, a couraça é mais maciça. Ela evolui e é endurecida, progressivamente, da fácies saprólito amarelo (SA), rica em caolinita. Domínios de volumes ferruginosos, pseudonodulares a nodulares, de cor castanha, muito pouco

endurecidos, destacáveis, apresentam uma estrutura bastante semelhante àquela do saprólito amarelo subjacente. Os domínios matriciais amarelados compõem-se de caolinita e de goethita. Os nódulos endurecidos, com porosidade mais alta, de cor castanha, apresentam-se, por vezes, delimitados por um córtex avermelhado ou mais claro que o nódulo. O fundo matricial dominante, de cor castanho escura a avermelhada, é composto de caolinita, goethita e hematita, com leve predominância da hematita.

Os perfis IIA e IIB apresentam, entre o saprólito amarelo e a linha de pedras, apenas algumas concreções limoníticas, dispersas e desordenadas, no seio de uma matriz caolinítica, oriundas dos níveis superiores.

II.6.7. Solo

Capeando o perfil, sobreposto à linha de pedras e desenvolvido sobre material coluvial, ocorre um solo, de coloração castanho avermelhada, rico em matéria orgânica até 20cm de profundidade. A composição mineralógica, com teores elevados de quartzo (areia), argila, oxi-hidróxido de ferro e raras cromitas dispersas, mostra a influência, na sua formação, de materiais provenientes dos quartzitos, de rochas ultrabásicas ou de seus subprodutos. Entretanto, o solo não foi objeto de investigação deste trabalho.

Separando as fácies que caracterizam o perfil de alteração do solo, ocorre uma linha de pedras que à primeira vista parece tratar-se, simplesmente, da base de um material coluvial. Entretanto, este nível de linha de pedras se estende além de um simples depósito de encosta. Ele ganha dimensões regionais, acompanhando toda Serra de Jacobina até o embasamento cristalino, evidenciando um ciclo erosivo de grandes extensões.

Nos perfis estudados, a linha de pedras aumenta progressivamente de espessura, assim como o tamanho de seus constituintes, à medida em que a Serra fica mais próxima.

III. METODOLOGIA

A necessidade de conhecer bem a natureza dos processos de alteração que ocorrem em diferentes estádios e, em particular, nos microssistemas, vai desde uma preocupação com as técnicas de amostragem no campo, passando pelas preparações e tratamentos prévios das amostras, até a aplicação e combinação de métodos e técnicas analíticas. Entretanto, antes da aplicação de qualquer técnica ou método, é indispensável ajustar, também, a sua escolha em vista dos objetivos da pesquisa. Por outro lado, não há receitas universais, quase tudo é condicionado às características e às propriedades do material estudado. Desta forma, a adaptação de métodos e técnicas, aos diferentes tipos de materiais, é fundamental para se atingirem as finalidades pretendidas.

III.1. AMOSTRAGEM

As amostras estudadas provem de coletas efetuadas nas jazidas de cromo de Campo Formoso, principalmente a de Coitezeiros, realizadas nos anos de 1989 e 1991.

A amostragem sistemática do material da jazida de cromo teve início, após a observação e descrição da cobertura de alteração, a partir dos horizontes mais profundos até a superfície. A coleta do material, em amostras orientadas e indeformadas, foi realizada, tomando-se como base a variação de cor e textura, amostrando-se também as zonas intermediárias ou de transição entre esses materiais. Cabe salientar que antes da aplicação da técnica de amostragem sobredita, as diferentes fácies de alteração foram separadas e estudadas na forma de conjuntos de alteração, mas sempre observando as interações físico-químicas dentro e entre os domínios dos conjuntos.

III.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

O endurecimento das amostras foi realizado por impregnação com resina artificial bastante diluída (1:6), devido ao alto teor de argila (60-95%), sempre no vácuo e à temperatura ambiente.

A microscopia óptica constituiu a base para todas as observações e análises. Ela foi efetuada sobre 352 lâminas delgadas e 22 seções polidas e ocupou, necessariamente, um grande espaço nas etapas mineralógicas e analíticas. Na análise quantitativa permitiu estimar a composição mineralógica do material. Na análise qualitativa, possibilitou a identificação dos minerais constituintes, colocando em evidência as relações de ordem estrutural e genética das diferentes paragêneses observadas. O estudo petrológico-micromorfológico, além da caracterização dos constituintes mineralógicos, possibilitou a seleção e definição de microssistemas, para análises por métodos mais específicos, como: a microsonda eletrônica e difratometria de raios-X pontual.

III.3. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Amostras naturais foram preparadas, inicialmente, na fração inferior a 2mm e analisadas aos raios-X. Posteriormente, separou-se a fração argila por via úmida, utilizando pirofosfato de sódio como dispersante e cloreto de magnésio como floculante. Cabe salientar que a utilização do ultrasom, como dispersante, não forneceu bons resultados devido a fácil fragmentação da ferrocromita em frações mais finas.

A fração argilosa, na forma de pó e orientada (001), foi analisada por DRX antes e após tratamentos prévios. Foram utilizados métodos de tratamentos descritos por ROBERT (1975), THOREZ (1976) e BRINDLEY e BROWN (1980), como: remoção do ferro (amorfo e/ou cristalizado); saturações catiônicas; etileno-gricol, hidrazina e aquecimento, entre outros. Algumas amostras, selecionadas, foram submetidas a testes de lítio de Hofmann-Klemen, aos de cristalinidade e de distinção (060).

Microamostragens foram efetuadas em lâminas delgadas, através do método de BEAUFORT et al (1983), em microzonas e micropontos, para o estudo das microfases dos argilominerais (MEUNIER e VELDE, 1982). As análises foram efetuadas por difratometria de raios-X, "passo a passo", utilizando-se um acelerador linear de partículas.

As análises preliminares por difração de raios-X, em 352 amostras, foram realizadas através de um Difratorômetro Rigaku, com tubo de cobre e filtro de níquel. As amostras naturais foram analisadas, normalmente, a uma varredura de 2° a $60^\circ 2\theta$, alta tensão de 35 kV, corrente de 15 mA, tempo de 10 mm/min, variando, por vezes, a fenda de análise e de difratometria de acordo com a amostra. Na fração argilosa, utilizaram-se as condições supracitadas, com varredura de 2° a $15^\circ 2\theta$ e, algumas vezes, de 2° a $30^\circ 2\theta$.

No Laboratório de Pedologia, Petrologia e Metalogenia da Superfície da Universidade de Poitiers (França), 42 amostras, selecionadas, na fração argila, foram analisadas em um Difratorômetro Phillips 1730, munido de um tubo de cobalto e filtro de ferro (40 kV - 30 mA). O estudo das variações finas da distância $d(060)$ foi efetuado com um aparelho Siemens D500. Algumas análises foram feitas com a ajuda de um detector linear de partículas ELPHYSE, para microquantidade inferior a 10^{-3} mg, acoplado a um microcomputador Victor Sirius, utilizando o programa de RASSINEUX et al. (1988).

III.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

Foram realizadas 62 análises por ATD da fração argila. As amostras foram pesadas e uniformemente compactadas dentro de uma microcápsula térmica e aquecidas até $\sim 900^\circ\text{C}$, ao tempo em que eram referidas a um material termicamente inerte (alumina, p. ex.). As modificações, durante o aquecimento, de natureza química ou física, traduziram-se em forma de picos endo ou exotérmicos.

A análise térmica diferencial é um método auxiliar na identificação dos componentes da fração argila que permite colocar em evidência fases, por vezes, não perceptíveis, como a

presença de amorfos e goethita, por difratometria de raios-X e por espectroscopia Mossbauer à temperatura ambiente. O método permite ainda auxiliar no estudo do grau de cristalinidade das caolinitas, através do pico endotérmico em torno de 550°C e pelo cálculo do "Slope Ratio" (SR), técnica esta, descritas em MACKENZIE (1970) e em THOMAS (1982).

III.5. ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER (IVTF)

O método é fundamentado nas vibrações reticulares que controlam as propriedades termodinâmicas e ópticas dos sólidos, ou seja, dos movimentos de vibração dos átomos, uns em relação aos outros. Como resultado, importantes informações podem ser obtidas sobre as ligações inter-atômicas, e, conseqüentemente, sobre a natureza dos átomos substituídos.

A Espectroscopia Infravermelho com transformação de Fourier foi aplicada a 320 amostras dos filossilicatos, com obtenção de igual número de espectros, de 4000 a 400 cm^{-1} com ampliações em 3800 a 3100 cm^{-1} , de 1300 a 300 cm^{-1} e 940 a 730 cm^{-1} , onde foram observadas: a forma geral do espectro; a possibilidade da presença de impurezas e as vibrações hidroxílicas (internas e externas) das camadas octaédricas. Foram analisadas, ainda, as bandas de vibrações Si-O, situadas entre 1.200 e 700 cm^{-1} e entre 600 e 300 cm^{-1} , e, as vibrações hidroxílicas de envolvimento catiônico da camada octaédrica, Al_2OH (940-915 cm^{-1}), $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ (890-860 cm^{-1}), $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$ (830-810 cm^{-1}) e $\text{MgFe}^{3+}\text{OH}$ (800-780 cm^{-1}) (FARMER, 1974 e SLONIMSKAYA et al., 1986). Cabe salientar que as bandas de vibrações dos cátions interfoliares, entre 150 e 70 cm^{-1} , foram somente observadas superficialmente devido às interferências, muito comuns nesta zona, principalmente aquelas das deformações do ânion silicato.

No estudo da caolinita, a aplicação da espectroscopia infravermelho se fundamenta, particularmente, nas bandas de absorção provocadas pelas vibrações, de 4 tipos de agrupamentos de hidroxilas ligadas ao Al. Nas zonas de altas frequências, as vibrações das hidroxilas externas fornecem 3 bandas observadas a

3.695, 3.670 e a 3.655 cm^{-1} (BARROS et al, 1977; ROUXHET et al., 1977; CRUZ CUMPRIDO et al., 1982). Por outro lado, as vibrações de deformação do Grupo OH, que representam o movimento dos prótons em relação às ligações Al-O, traduz-se pela presença de uma banda a 915 cm^{-1} flanqueada de um abaulamento a 938 cm^{-1} .

Dois testes de cristalinidade para caolinita, definidos por LIÉTARD (1977) e CASES et al., (1982), são utilizados correntemente. O teste P2, em zonas de alta frequência, fundamenta-se no desaparecimento progressivo da banda de vibração a 3.670 cm^{-1} na medida em que a cristalinidade diminui. Esse desaparecimento é precedido de uma inversão dos máximos entre as bandas de frequência 3.655 a 3.670 cm^{-1} . O teste P1, feito em zonas de baixa frequência, é baseado no desaparecimento progressivo da banda a 938 cm^{-1} , transformando-se, gradualmente, em um simples abaulamento quando a cristalinidade diminui.

Segundo FRAMER (1974), nas regiões de baixa frequência, a caolinita mostra a banda 1.107 cm^{-1} do Si em fase paralela, a 1.035 cm^{-1} do Si em defasagem, a 1.022 cm^{-1} do Si em vibração perpendicular e a 795, 760 e 705 cm^{-1} da camada tetraédrica. Outras vibrações de Si-O, características da caolinita, ocorrem a: 540, 462, 435 e 350 cm^{-1} .

A aplicação da espectroscopia infravermelho deve ser feita, de preferência, em amostras puras, mas nem sempre isto é possível. As variações na composição química do material, desordens estruturais, ou ainda impurezas nas amostras, podem provocar, nos espectros de infravermelho, deslocamento, mascaramento e até mesmo surgimento e/ou desaparecimento de bandas de vibrações.

Nas argilas do tipo 2:1, as correlações são estabelecidas entre o envolvimento catiônico mais próximo dos grupos hidroxílicos e as frequências de vibração de valência das hidroxilas (SLONIMSKAYA et al, 1986). FARMER (1974) sugere que as vibrações dão uma indicação mais clara da composição da camada octaédrica. Outrossim, a intensidade das bandas, em amostras preparadas dentro do padrão requerido, está condicionada à quantidade do elemento químico presente, assim como à sua afinidade em formar par com outro elemento, provocando, também, pequenos deslocamentos em suas bandas de

vibrações (PETIT et al, 1991).

O aparelho utilizado, na aplicação do método, foi um espectrofotômetro NICOLET FT-IR do Laboratório de Petrologia da Superfície da Universidade de Poitiers (França). Em rotina, os espectros foram obtidos a partir de pastilhas cuja matriz, em uma proporção de 1/50 mg, foi o KBr.

III.6. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER (EM)

A espectroscopia Mossbauer é largamente utilizada para distinguir o ferro estrutural do ferro sob a forma de "impurezas" tais quais goethita ou hematita (JANOT et al., 1973; HOGG et al., 1975), ou geles, não cristalinos (JEFFERSON et al., 1975).

Os avanços na metodologia e nas interpretações dos espectros Mossbauer têm permitido uma melhor caracterização cristaloquímica para determinados grupos de minerais, em especial para as nontronitas. Agora, leva-se em conta que o íon Fe^{3+} , localizado em uma mesma posição cristalográfica, pode ter vizinhanças diferentes, desde que as cargas de cátions na proximidade do íon Fe^{3+} concernente sejam diferentes. Isto implicará, por outro lado, na distorção do Fe^{3+} contido no octaedro. O estudo dessas distorções pode ser feito pelo cálculo do gradiente de campo elétrico (EFG) que afetam o núcleo do Fe^{3+} . Tais aproximações permitem a interpretação do espectro Mossbauer, em concordância com a concepção de vazio nas posições trans-octaédricas (M1) e o estabelecimento da forma de distribuição de cátion.

III.7. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AA)

A espectrometria de absorção atômica de chama é um método fotométrico bastante conhecido, no qual o elemento, disperso ao estado de vapor atômico, absorve o espectro de característica idêntica àquela que ele mesmo pode emitir quando excitado. O coeficiente de transmissão do material vaporizado é medido pelas raias monocromáticas emitidas nas frequências de ressonância

associadas aos elementos estudados.

O método foi aplicado em 62 amostras naturais e na fração argila. Na separação da fração argila utilizou-se o hidróxido de amônia como dispersante e o ácido clorídrico como floculante. Foram analisados 16 elementos químicos para uma visualização da composição química global do material. Entretanto, por não ser um método fino de análise, em escala microscópica, seus resultados foram utilizados para fornecimento de informações sobre a evolução química geral do material, em função da alteração.

III.8. MICROSSONDA ELETRÔNICA (ME)

Das 352 lâminas polidas disponíveis, 42 lâminas foram selecionadas para metalização de suas superfícies com carbono, antes das análises por microsonda eletrônica.

A microsonda eletrônica permite a análise química pontual, realizada com auxílio da sonda eletrônica, cujo mecanismo consiste em analisar um espectro de emissão X, emitido pela amostra, sob impacto de uma faísca eletrônica (PROUST, 1983). O espectro de emissão X é diretamente analisado por espectrofotômetros, que podem trabalhar com um sistema por dispersão de energia (E.D.S.) ou pelo sistema por dispersão de comprimento de onda (W.D.S.). O sistema mais indicado, normalmente, para os filossilicatos é o E.D.S., por minimizar a volatilização, contaminação, migração de elementos, entre outros problemas, devido à fragilidade das microfases argilosas que são rapidamente desintegradas quando o feixe de elétrons é muito energético, como, por exemplo, no sistema W.D.S. Entretanto, faz-se necessário precisar o limite de tais análises químicas sobre as fases argilosas e secundárias estudadas, pois, normalmente, as diversas análises realizadas, com este instrumento, são mais significativas de um volume do material analisado, principalmente os argilominerais, do que de uma partícula monominerálica (DUPLAY, 1982).

As análises químicas quantitativas apresentadas neste trabalho, de um total de 1120 micropontos e 16 elementos químicos analisados, foram realizadas no sistema E.D.S., utilizando-se a

microsonda eletrônica CAMECA SX50, instalada no Laboratório de Petrologia da Universidade Paris VI.

III.9. FÓRMULAS ESTRUTURAIS E DIAGRAMAS

As análises químicas, sob a forma de óxidos, resultantes da sonda eletrônica e da absorção atômica, foram processadas através de um programa "BASE" de JEAN PARISOT (ORSTOM/Univ. Poitiers, França), elaborado segundo o método de FOSTER (1962) e os critérios de VELDE (1977). Ele permite calcular as fórmulas estruturais, representações quimiográficas em diagramas binários e ternários, e cálculo dos principais parâmetros e gráficos estatísticos.

A sonda eletrônica não permite a dosagem de oxi-hidróxidos. Por esta razão, as fórmulas estruturais são calculadas supondo-se a malha cristalina desidratada e a quantidade de hidróxidos determinados pela composição estequiométrica dos minerais analisados pela química clássica. O cálculo da quantidade de Fe^{2+} e Fe^{3+} , nas cromitas, foi estimada, com base na proporção de THAYER (1946), considerando-se que existe duas vezes mais ions trivalentes que divalentes.

O cromo, no cálculo das fórmulas estruturais dos filossilatos, foi alocado, com fundamento no trabalho de CALAS et al (1984), na estrutura octaédrica para as argilas do tipo 1/1 e 2/1, e, em cloritas, na camada hidróxido contínua.

A base de oxigênio, por unidade de fórmula estrutural, foi a seguinte: Filossilicatos 1/1 (7); Filossilicatos 2/1 (11); Filossilicatos 2/1/1 (14); Feldspato (8); Cromita e Ferrocromita (16); Hematita (18) e Goethita (8). Cabe salientar que o Ferro Total é computado em Fe^{2+} ou Fe^{3+} no cálculo das formas estruturais. Daí a necessidade de se calcularem separadamente as fórmulas estruturais dos minerais que contêm os dois tipos de ferro, com os dados da microsonda, tomando-se como base dados bibliográficos, como, por exemplo, o de THAYER (1946) para as cromitas.

IV. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO PERFIL DE ALTERAÇÃO

IV.1. OS MINERAIS PRIMÁRIOS

As observações macroscópicas mostram que os minerais primários do corpo ultramáfico encontram-se em uma rocha completamente serpentinizada, onde o material alterado parece conservar as formas dos minerais primários (piroxênios e olivinas), originando uma textura granular. As cromitas, contidas nas rochas serpentinizadas, apresentam-se, distintamente, nas fácies disseminada, fitada e maciça.

IV.1.1. As Olivinas

Olivinas frescas não foram encontradas em Campo Formoso. Entretanto, NOVIKOFF et al (1980) estimaram através do estudo geoquímico de 24 elementos, maiores e traços, de serpentinas originadas de olivinas (pseudomorfos), uma composição de peridoto magnesiano do tipo forsterita.

IV.1.2. Os Piroxênios

Relíquias de piroxênios são muito raras. Os restos encontrados são, por vezes, pequenos em demasia para serem determinados. Entretanto, nas lâminas do furo de sonda SC99 da Mina Coitezeiro, a uma profundidade de 70m, foi possível analisar, por microsonda eletrônica, 3 pontos em restos de piroxênios que apresentaram uma composição média próxima da enstatita (Tabela 1 e Fig. 3). Na base do quartzito da Serra de Jacobina, no contato com as ultrabásicas, foram encontrados piroxênios "frescos" cuja composição, média de 4 pontos, assemelha-se àquela da bronzita (Tabela 1 e Fig. 3).

Tabela 1 - Composição química (microsonda eletrônica) de piroxênios e cromitas. A = mineral da sequência ultrabásica; B = mineral residual, dentro do quartzito.

Elementos	% óxidos											
	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	Na ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO	NiO	CoO	Total
Piroxênios												
A	57,30	3,95	1,00	32,00	0,14	0,02	0,78	0,58	0,01	0,05	0,05	95,88
B	59,00	7,80	1,20	27,08	0,15	0,04	0,98	0,39	0,04	0,10	0,04	96,82
Cromitas												
A	0,11	16,01	15,33	13,72	0,44	0,03	0,04	52,87	0,17	0,04	0,10	98,86
B	0,06	20,58	25,20	15,20	0,41	0,03	0,03	35,50	0,30	0,04	0,03	97,38

Fig. 3: Posição dos piroxênios no diagrama triangular Ca-Fe-Mg, de DEER et al (1978). A = Piroxênio na sequência ultrabásica; B = Piroxênio residual dentro do quartzito.

IV.1.3. As Cromitas

Ao microscópio óptico, as cromitas mostram contornos muito sinuosos que parecem ser originados por fenômenos de dissolução. As formas octédricas primitivas ficam, na maioria das vezes, dissimuladas. A presença de microfissuras com orientações, por vezes, privilegiadas, em alguns grãos, parecem resultar de esforços mecânicos, retirando do mineral suas formas originais, da mesma forma que a dissolução. Esses fenômenos acarretam, frequentemente, um fracionamento importante dos grãos de cromitas, reduzindo-os a fragmento de alguns μm .

Sob luz refletida, a cromita mostra, ao longo do seu bordo, uma zona, com aspecto "cariado", assemelhando-se a uma esponja. As vezes, o aspecto esponjoso ou cavernoso toma conta do espinélio inteiro, principalmente nas zonas ricas em clorita cromífera. Esses diferentes aspectos na cromita já foram observados por inúmeros autores, entre eles BLISS e MACLEAN (1975), e em Campo Formoso por NOVIKOFF et al (1983), BOUKILI (1984) e mais recentemente por BARBOSA et al (1991b).

Os resultados de análises realizadas por microsonda eletrônica em cinco grãos de cromita do interior do maciço ultrabásico, selecionados de diferentes amostras que apresentavam superfície menos cariada, estão contidos na Tabela 1. Foram também analisadas 2 cromitas residuais encontradas dentro do quartzito, no contato com as ultrabásicas (Tabela 1). Das diferenças entre os dois tipos de cromita (A e B), destacam-se os teores e as relações diretas entre o Al e o Fe, e destes, inversamente, com o cromo.

IV.1.4. Observações Complementares

As composições química dos resíduos de piroxênios e cromitas, encontrados no quartzito, diretamente posicionado sobre as rochas ultrabásicas de Campo Formoso, ao lado da possibilidade deles serem relíquias de uma erosão pretérita do topo do maciço ultrabásico (HELDUND et al., 1980), corroboram a hipótese das

cromitas e piroxênios, encontrados no quartzito, pertencerem a segmentos mais diferenciados do maciço ultrabásico supracitado.

As relíquias ou fantasmas dos minerais primários estão associados a diferentes tipos litológicos, cujo detalhamento, exceto para a cromita, não é objeto do presente trabalho. Entretanto, NOVIKOFF et al (1980), utilizaram resultados analíticos obtidos para 24 elementos químicos, maiores e traços, em várias amostras do perfil de alteração, e tomando como base os trabalhos de WILLIE (1967), GUILLON (1975), NESBITT et al (1979) e BESSON (1979), esboçaram uma reconstituição da sequência litológica, de peridotito para gabro, nas ultrabásicas de Campo Formoso (Fig. 4).

Cabe salientar que os autores consideraram o grau de alteração do material analisado, as perdas possíveis de elementos móveis e a acumulação relativa de elementos pouco lixiviáveis, como Fe, Al, Cr e Ti. Outrossim, o perfil analisado (Fig. 4) está situado em zona com evidências de baixa atividade tectônica e, conseqüentemente, mostra uma evolução mais gradativa dos níveis de alteração. Porém, no decorrer do trabalho, será mostrado que este tipo de interpretação não encontra base conceitual definitiva.

IV.2. OS MINERAIS DE ORIGEM HIDROTHERMAL

Olivina, piroxênio e cromita, minerais da rocha original, sob a ação dos fluidos hidrotermais, têm suas propriedades físico-químicas modificadas, ocorrendo conseqüentemente, transformações mineralógicas que são buscas espontâneas de estabilidade dos constituintes ao novo meio. As dissoluções dos minerais coloca em solução elementos químicos que podem se combinar e formar novos minerais.

Em Campo Formoso as alterações hipógenas têm dois eventos marcantes. A serpentinização, primeiro deles, provocou uma transformação concomitante da olivina e piroxênio em serpentina, evidenciando um sistema aberto; a sílica é o principal subproduto da transformação dos piroxênios e o magnésio é o das olivinas. Estes elementos liberados se combinam e precipitam,

Fig. 4: Repartição de alguns elementos químicos em um perfil de alteração na mina de Cromo de Campo Formoso, com desdobramento dos possíveis tipos litológicos (segundo NOVIKOFF et al, 1980).

principalmente nas fissuras, sob a forma secundária de serpentina e talco.

A cloritização, que ocorreu após a serpentinização, provocada pela intrusão granítica, causou transformações, significativas e heterogêneas nos materiais. Essas transformações foram condicionadas pela composição química e mineralógica do material percolado, e pela dimensão e intensidade de fraturas deste material. Em princípio, a extensão e o contato irregular do granito com a ultrabásica deixa uma expectativa que as soluções hidrotermais percolantes tenham tido, inicialmente, uma temperatura mais elevada.

IV.2.1. As Serpentinhas

Os minerais da família da serpentina são os mais abundantes nas rochas ultrabásicas de Campo Formoso, onde piroxênios e olivinas são praticamente ausentes.

As serpentinhas, estudadas em detalhes por BOUKILI (1984), apresentam-se sob a forma de lizardita, crisotila e antigorita. As duas primeiras, formadas numa fase de serpentinização de baixa temperatura e comumente associadas, mostram uma textura "malhada", conservando as texturas das olivinas de onde foram geradas. A lizardita predomina no centro do corpo. Nas proximidades das fissuras e dentro delas, predomina a crisotila. A antigorita, originada em temperatura mais elevada, de paragênese secundária na fase de cloritização, apresenta-se com hábito criptocristalino ou acicular, frequentemente associada ao talco, principalmente nas zonas onde preenche fissuras e fraturas, apagando as texturas precedentes.

A definição do limite superior de estabilidade da serpentina foi objeto de numerosos trabalhos experimentais, entre eles os de CARUSO e CHERNOSKY (1979) e CHERNOSKY (1982). Estes autores constataram que a antigorita é mais estável a altas temperaturas que a lizardita e a crisotila (Fig. 5). Outrossim, observaram que a presença do alumínio e do cromo aumenta a estabilidade da lizardita, tornando-a mais estável que a antigorita.

Fig. 5: Estabilidade das serpentinas em função da temperatura e da pressão (segundo CARUSO e CHERNOSKY, 1979). A = Antigorita; B = Brucita; C = Clorita; Cr = Crisotila; F = Forsterita; L = Lizardita; T = Talco e W = Água.

As análises químicas das serpentinas, obtidas por microsonda eletrônica, na Tabela 2, são compatíveis com aquelas encontradas por BOUKILI (1984).

As serpentinas de Campo Formoso apresentam altos teores em sílica, quase em excesso. As distinções entre elas podem ser feitas, inicialmente, pelos teores mais elevados em Al nas antigoritas em relação à crisotila e à lizardita, acompanhados de uma diminuição dos teores de magnésio na antigorita. A diferença na composição química entre a crisotila e a lizardita é pouco clara, configurada apenas pelas relações inversas dos teores de níquel e ferro, entre elas.

GLASS et al (1959) analisaram serpentinas arroxeadas, da mina de Lancaster (Pennsylvania), e constataram teores elevados em Cr_2O_3 (4,4%) e Al_2O_3 (7,5%). MOODY (1976) sustenta que o Cr_2O_3 pode atingir 1% na lizardita e 1,2% na antigorita, o que está mais próximo dos resultados obtidos em Campo Formoso (Tabela 2). O cromo e o alumínio das serpentinas, tipo antigorita, não provêm das olivinas e piroxênios originais, pois os teores em Cr e Al desses minerais são, em geral, extremamente baixos. Desta forma,

Tabela 2 - Composição química das Serpentinhas obtidas por Microsonda Eletrônica (R), comparadas àquelas (B) obtidas por BOUKILI (1984).

% óxidos	R	B*	R	B	R	B
SiO ₂	42,28	42,52	42,85	41,04	41,61	40,10
Al ₂ O ₃	-	-	0,12	-	2,85	3,32
FeO	1,49	1,08	2,30	2,35	2,42	2,52
MgO	41,85	41,20	41,72	41,70	36,65	38,43
NiO	0,98	1,34	0,39	0,12	0,31	0,15
Cr ₂ O ₃	0,06	-	0,22	0,07	1,52	1,31
Total	86,66	86,14	87,60	85,28	85,36	85,83

I CRISOTILA

I LIZARDITA

I ANTIGORITA I

(*)Análise por Absorção Atômica

é lógico pensar que estas serpentinas, geradas a temperaturas mais elevadas, tenham parte dos elementos constitutivos, principalmente Cr e Al, provindos das cromitas, liberados durante a fase de cloritização.

IV.2.2. As Cloritas

Em Campo Formoso as cloritas podem ser separadas, macroscopicamente, por suas cores verdes e rosas. As cloritas verdes, por sua vez, apresentam tonalidades claras e escuras. A verde clara é encontrada dispersa dentro de materiais ricos em serpentinas, em zonas de pouca perturbação tectônica. A clorita verde escura é encontrada, na maioria das vezes, em associação com níveis mineralizados em cromita disseminada. As cloritas rosas, associadas frequentemente ao minério de cromitas concentrada, tipo "lump", mostram uma variedade de tons de rosa de acordo com as proximidades da cromita. Ao contato, capeando a cromita, a clorita tem uma coloração arroxeada.

As análises por microsonda eletrônica das cloritas supracitadas (Tabela 3) mostram que elas são muito magnesianas e que as rosas têm teores elevados para Cr e Al.

Tabela 3 - Análises químicas médias de cloritas por microsonda eletrônica. A = cloritas arroxeadas; B = cloritas rosas; C = cloritas verde escura e D = cloritas verde clara.

% óxidos								

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO	Total

A	33,71	11,32	33,24	1,51	7,73	0,32	0,00	87,83
B	32,45	11,40	38,40	1,41	3,82	0,33	0,02	87,83
C	34,30	9,41	34,26	6,12	3,20	0,26	0,04	87,62
D	36,61	9,30	33,80	1,20	0,35	0,27	0,07	81,60

Todas as cloritas rosas em Campo Formoso são cromíferas. Estudos realizados por CALAS et al (1984), usando espectrometria X e espectros de absorção óptica, constataram que todo o cromo é trivalente e está situado na camada brucítica. Essa localização limita o enriquecimento dos clinocloros em cromo (PHILIPS et al, 1980).

Estudos cristalográficos, realizados nas cloritas de Campo Formoso por BESNUS et al (1975) mostram o mesmo tipo mineralógico com diferentes intensidades de picos nos difratograma de raios-X. Estas diferenças são associadas ao tamanho dos cristais, com os maiores apresentando picos mais intensos. Os resultados obtidos, por espectrometria Mossbauer, pelos autores citados, mostram que nas cloritas cromíferas existe 19% de Fe³⁺ na posição tetraédrica e 81% de Fe²⁺ em posição octaédrica. Nas cloritas não cromíferas, 28% do Fe³⁺ aparecem na posição tetraédrica e 72% de Fe²⁺ na octaédrica.

As cloritas analisadas, segundo o esquema de FOSTER (1962), baseado na relação Fe²⁺/R²⁺ com SiO₂, pertencem à família das peninitas, mas pela classificação de BAILEY (1980), recomendada

pela AIPEA (Association International pour l'Etude des Argiles), essas cloritas devem ser classificadas no grupo dos clinocloros cromíferos.

Segundo BOUKILI (1984), os elementos que formam as cloritas cromíferas de Campo Formoso provém da serpentina e da cromita.

As constantes associações das cloritas cromíferas com as antigoritas, principalmente em zonas de alto tectonismo e mineralizadas, indicam uma certa contemporaneidade entre elas, cujos campos termodinâmicos, mostram, segundo CERNY (1968), temperaturas de cristalização semelhantes ou afins. Essa contemporaneidade pode ser estendida ao talco que, em Campo Formoso, apresenta-se em cristalização rítmica com as antigoritas, preenchendo fissuras (BARBOSA et al., 1991a).

Os estudos de NOACK (1985), nas cloritas rosas de Campo Formoso, mostram uma clorita com característica mineralógica do politipo IIb, cuja composição em Mg, Fe e Al e seus coeficientes de correlação inter-cations permitem estimar sua temperatura de formação em torno de 400°C.

IV.2.3. O Talco

O talco é um mineral bastante comum nas rochas ultrabásicas. Em Campo Formoso, ele ocorre, principalmente, em substituição a lizardita e preenchendo fissuras. No primeiro caso, o talco está associado a serpentina acicular, do tipo antigorita, dentro da rocha serpentinizada, e, no segundo caso, de forma maciça, preenchendo fissuras de materiais mineralizados, também associado à serpentina. Outro tipo de ocorrência, porém bem mais rara, é a epigenização de minerais ferromagnesianos, automorfos, neoformados por metamorfismo de contato.

A esteatização das serpentinas é acompanhada pela expulsão do ferro das redes cristalinas (MOODY, 1976). Em Campo Formoso esse ferro vai recrystalizar-se, em parte, sob a forma de finos agregados "poeira" de magnetita sobre os cristais de talco. É notório, na áreas estudada, o fato do talco ser posterior às primeiras serpentinas formadas, o que está em conformidade com os esquemas de evolução metamórfica das ultrabásicas (MOODY, 1976;

As análises isotópicas obtidas por NOACK (1985), para os talcos de Campo Formoso, associados a serpentinas, mostram valores de δO^{18} entre 8,6 e 8,8, que correspondem a talcos hidrotermais, com temperatura de formação estimada em 300°C. Cabe salientar que essas amostras de talco analisadas estão relativamente afastadas das zonas fissurais, onde ocorrem outros tipos de talco, e, conseqüentemente, estão sob efeito de soluções hidrotermais com temperaturas mais baixas do que aquelas que percolam as zonas fissurais. O exposto faz com que, em primeira instância, considerem-se os talcos fissurais formados a temperaturas mais elevadas ou, no mínimo igual às aquelas encontradas por NOACK (op. cit.) em talco associado a serpentinitos. No momento, sem as análises isotópicas para os talcos fissurais e para os posicionados no topo do perfil, as estimativas para suas temperaturas de formação estão no domínio das hipóteses.

A gênese do talco em Campo Formoso é atribuída por BOUKILI (1984) a duas frases hidrotermais: a serpentinitização secundária e a carbonatação primária. Entretanto, estudos detalhados de campo e petrológicos, indicam que os diversos tipos de talco encontrados em Campo Formoso, exceto aqueles derivados do metamorfismo de contato, estão associados à fase de cloritização; nesta, as soluções hidrotermais percolantes reagem com os diferentes tipos de materiais, mineralizados e estéreis, de variadas formas, gerando, como paragênese secundária, talco e serpentina, por vezes, hidroxicarbonatos e carbonatos. As formações destes minerais estão associadas às flutuações da pressão de CO_2 e água, controladas, principalmente, pelo grau de fraturamento do material, o que está de acordo com os trabalhos de NALDRETT (1966) e SANFORD (1982). A associação talco+serpentina, segundo CARSWELL et al (1974), é estável a baixas temperaturas e a até 500°C.

IV.2.4. Os Minerais Carbonatados

Dois grupos de minerais carbonatados foram encontrados nas alterações estudadas. O primeiro contendo carbonatos do tipo da

magnesita e dolomita, e o segundo com um hidroxicarbonato de Mg, Cr, Fe e Al: a estichtita.

- A Dolomita e a Magnesita

Estes minerais são frequentemente associados a quantidades variáveis de talco, epigenizando serpentinas ou cloritas. Por vezes, em algumas cromitas acamadadas, parte destes silicatos (serpentina e clorita) foram substituídos por dolomita. Junto com os carbonatos encontra-se magnetita.

A dolomita aparece frequentemente associada ao talco. Este, por sua vez, mostra indícios características de ter sido formado ora antes, ora depois do carbonato, o que pode significar que eles formaram-se quase ao mesmo tempo. Outras observações mostram que carbonatos e talco são neoformações contemporâneas, como, por exemplo, o talco seguindo, no microscópio, filetes de magnesita, nas suas extremidades e bordos, ao contato da serpentina. Essas observações estão em conformidade com as de NALDRETT (1966) e BARNES et al (1973).

A reação seguinte, citada por MUELLER et al (1977), pode explicar essas transformações e associações:

Essa reação não necessita de uma forte concentração em CO_2 nem de temperaturas muito elevadas, ocorrendo, segundo JOHANNES (1969), entre 320 a 500°C.

Para BOUKILI (1984) uma das características da dolomita de Campo Formoso consiste na sua pobreza em ferro. Os teores de FeO são, em geral, inferiores a 0,5%. A magnesita também é pobre em ferro, e o cromo, com baixo teor, mostra uma distribuição heterogênea no mineral.

- Os Hidroxicarbonatos

A presença de um mineral cujas características se assemelham a um hidroxicarbonato de Mg, Cr, Fe e Al, próximo da "estichtita" ou da "barbertonita" (isótipo hexagonal do precedente), foi

descrito em Campo Formoso por NOVIKOFF et al (1983) e BOUKILI (1984).

A análise macroscópica do hidroxicarbonato revela um material de cor roxa cimentando as cromitas. Tem uma certa semelhança de aspecto com a clorita cromífera, porém a cor é mais escura, lembrando a do permanganato de potássio.

No microscópio, em luz "natural", o mineral mostra um leve pleocroísmo na cor lilás e relevo ligeiramente superior ao das cloritas e serpentinas. Em luz polarizada, constata-se que as cores de birrefringência são bastante elevadas e próximas daquelas da clorita, fazendo com que ele seja confundido com esse mineral. Entre os espinélios e nas microfissuras, o hidroxicarbonato apresenta uma textura do tipo mosaico. Algumas ferrocromitas, pequenas e microdivididas, podem apresentar uma auréola de hidroxicarbonato que aparenta substituir as cloritas que adornavam o espinélio cromífero.

Os difratogramas de raios-X e as análises termo diferenciais (ATD), obtidos por NOVIKOFF et al (1983) e BOUKILI (1984), do hidroxicarbonato, são comparáveis aos obtidos por BECK (1950) para a estichtita. Mas, no ATD, ocorre um deslocamento, em direção as baixas temperaturas, de dois picos endotérmicos característicos desse mineral.

A análise química do mineral, realizada por Microsonda em três pontos de uma amostra rica em clorita com cromita disseminada (Fig. 6), apresenta resultados onde os teores variam de acordo com a posição do ponto analisado (Tabela 5). Mesmo com essas variações, os dados obtidos são próximos aos de FRONDEL (1941) para uma mistura "estichtita-barbertonita". Mas os resultados para perda ao fogo (8,6%), entre 400 a 600°C, registrados por BOUKILI (1984), estão bem próximos do valor para uma estichtita típica.

Os resultados analíticos (Tabela 5), mostram uma possível compensação entre Fe e Cr na rede, onde o aumento de um acarreta a diminuição do outro. O fato pode significar que eles formam uma solução sólida e explicar as variações nas composições dos pontos analisados em relação as proximidades dos diferentes contatos. Do bordo das cromitas em direção as cloritas (A→C), o cromo diminui e o ferro, em consequência, aumenta. O alumínio parece ter um

Fig. 6: Associação cromita, serpentina, clorita e hidroxicarbonato cromífero (estichtita).

comportamento semelhante ao do ferro, contudo, os resultados podem estar apenas refletindo contribuições de Al oriundos da clorita.

Tabela 5 - Análises químicas de hidroxicarbonatos por microsonda eletrônica. (A) ponto próximo ao contato com a cromita, (C) ponto próximo contato com a clorita e (B) ponto intermediário.

	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Cations com base O = 16	R ³⁺
A	38,64	0,34	23,88	1,55	1,47	Mg _{5,73} Ni _{0,03} (Cr _{1,86} Al _{0,18} Fe ³⁺ _{0,12})	2,16
B	41,38	0,46	23,07	2,04	1,55	Mg _{5,86} Ni _{0,04} (Cr _{1,72} Al _{0,22} Fe ³⁺ _{0,12})	2,02
C	41,10	-	17,70	2,80	3,50	Mg _{6,03} (Cr _{1,37} Al _{0,32} Fe ³⁺ _{0,29})	1,98

Com relação à gênese, os estudos microscópicos mostram pequenos veios de carbonatos e hidroxicarbonatos atravessando todos os outros minerais, o que sugere formação em fases hipogenéticas mais tardias. Essa observação, junto a outras já mencionadas, permite imaginar que a estichtita formou-se com elementos provenientes da alteração de cloritas, com dissolução e

pseudomorfose, parcial ou total, das ferrocromitas que envolviam as cromitas.

A ligação entre carbonatos e a estichtita não é bem nítida. Parece lógico que magnesita e estichtita sejam geneticamente ligadas. Mas a ligação com a dolomita é mais duvidosa. Por outro lado, pode-se afirmar que a sucessão no tempo de serpentina->clorita->carbonato e/ou talco é um fato seguro.

A partir da ferrocromita, a formação de hidroxicarbonato pode ser explicada pelas baixas temperaturas, segundo CROVISIER et al (1982, 1983) e THOMASSIN e TOURAY (1982), e a uma baixa pressão parcial de CO_2 (GARRELS e CHRIST, 1967). O empobrecimento em CO_2 pode estar relacionado, em Campo Formoso, ao esfriamento das soluções à distância das fraturas, ou ainda da cristalização de minerais nas fraturas e/ou fissuras, diminuindo o suprimento de CO_2 em zonas afastadas, acompanhado da queda de temperatura. É certo que aqui o material analisado é diferente daqueles dos autores supracitados. Porém, o grau de hidratação da estichtita, determinado por BOUKILI (1984), e o fato da existência de lizardita, não transformada, na vizinhança, parece mostrar também que o hidroxicarbonato formou-se em condições de baixa temperatura e pressão.

IV.2.5. Os Minerais Opacos

A magnetita formou-se, sem dúvida, depois das cromitas. Ela é encontrada chapeando a borda dos espinélios ou preenchendo suas fissuras; está presente também nas fissuras que cortam a rocha, em companhia de sílica ou de carbonatos. A sua gênese parece estar ligada a uma alteração hipogenética de minerais bastante ricos em ferro, como olivinas, piroxênios e espinélios, gerando silicatos hidratados menos ricos nesse elemento, como serpentinas, cloritas, talco e carbonatos. Nessa alteração, parte do ferro é liberada e pode precipitar sob forma de magnetita. Entretanto, as magnetitas não são necessariamente co-genéticas pois, em cada nova fase de alteração hipogenética pode acontecer uma precipitação do ferro e formar a magnetita. Outrossim, nas amostras analisadas, é característica a presença

de hematita, gerada por processo de exsolução da magnetita.

A ferrochromita, mineral definido por SPANGENBERG (1943) como "uma substância opaca com propriedades químicas e físicas situadas entre as da cromita e as da magnetita", tem sua origem bastante discutida na literatura. As observações realizadas em Campo Formoso não permitem associar sua gênese a fenômenos tardi-magmáticos devido à ausência de minerais ferromagnesianos primários. Nas raras amostras onde as serpentinas estão em contato com as cromitas, as cloritas também estão presentes. É somente quando a clorita cromífera abunda que as cromitas apresentam-se muito alteradas, provocando um aumento relativo do ferro e, por vezes, do cromo, principalmente nas zonas fraturadas. Tudo isso mostra que a alteração das cromitas em ferrochromita e outros produtos está relacionada ou foi favorecida por uma alteração hipogenética das rochas ultrabásicas cromíferas ou das cromitas, caracterizada pela formação de cloritas, principalmente as cromíferas.

Em Campo Formoso, as observações de GOLDING e BAYLISS (1968), corroboradas por NOVIKOFF et al (1983) e BOUKILI (1984), são as que encontram um maior amparo para explicar a transformação de cromita em ferrochromita. Segundo esses autores, a transformação é originada pela oxidação da cromita provocada pela alteração hidrotermal generalizada (cloritização), que afetou as rochas serpentinizadas. Nesse processo, a passagem do Fe^{2+} para Fe^{3+} provoca uma expulsão seletiva de certos íons a começar pelo Al^{3+} . A saída de alumínio, magnésio e, em menor proporção, de cromo, promove o aumento relativo de ferro e, raras vezes, de cromo nas cromitas, gerando outros espinélios cromíferos, cuja variedade composicional e heterogeneidade morfológica são devidas às variações e características do meio, grau de fissuramento das rochas, entre outras.

As análises químicas, pontuais ou lineares na microsonda, mostram que no interior de um espinélio cromífero podem ocorrer variações de teor em um elemento compensadas por uma variação em sentido oposto por outro elemento de mesma valência. Pequenas variações podem corresponder a fracas oscilações nas condições magmáticas no momento da cristalização do espinélio ou a uma "reequilibragem" tardimagmática da borda da cromita em contato

com a olivina.

Na mina Coitezeiro, onde foram mais concentrado os estudos, são frequentes os teores elevados em ferro em todo o corpo do espinélio cromífero, com acréscimos do centro para a borda. Esse crescimento do teor fica compensado por uma eliminação notável do alumínio e do magnésio. Essas mudanças ocorrem, de preferência, em zonas onde a atividade tectônica da área é acentuada, acarretando um maior fracionamento e dissolução da cromita, transformando-a, parcial ou totalmente, em ferrocromita. Esta ferrocromita corresponde ao mineral com aspecto cariado ou esponjoso, já citado, substituindo, envolvendo e/ou atravessando as cromitas. O poder refletor da ferrocromita é tanto maior quanto menor for o teor em Al e Mg, e maior em Fe, diminuindo na presença de impurezas, como as de Si.

A Tabela 6 dá uma idéia das variações supracitadas, incluindo nela dados comparativos de BOUKILI (1984) e BARBOSA et al (1991b), com resultados subdivididos, além daqueles de centro e borda do grão, por zonas de atividades tectônica (alta e baixa), destacando-se, também, o tamanho dos grãos analisados. O ferro foi repartido em Fe^{2+} e Fe^{3+} , baseando-se no fato de que os espinélios tem, em princípio, duas vezes mais elementos trivalentes que elementos bivalentes (THAYER, 1946); mas, na verdade sua valência não está determinada.

Os resultados analíticos, do centro para a borda dos espinélios, mostram uma forte diminuição do alumínio, diminuição um pouco menor do magnésio, aumento considerável do ferro e aumento discreto de níquel. Essas mudanças são ampliadas, exceto para o Ni, em zonas de maior atividade tectônica e com a diminuição do tamanho do grão do espinélio cromífero. Na amostra de BOUKILI (1984) parece ocorrer mais uma cromitização do que uma ferritização do espinélio. Essa cromitização, segundo o citado autor, é sistematicamente ligada a uma microdivisão do espinélio, favorecida pela presença de fissuras, não se tratando de um fenômeno magmático. O caso não é raro, registrado também por NOVIKOFF et al (1983), podendo ser encontrado, com certa frequência, em cromitas situadas em zonas fissuradas e cloritizadas.

Tabela 6 - Análises químicas por Microsonda de Centros (C) e Bordas (B) de Espinelios Cromíferos em Zonas de Atividades Tectônicas Baixa (I) e Alta (II), em grãos de diferentes tamanhos (ϕ), comparadas as de BOUKILI (1984) e BARBOSA et al (1991b).

% óxidos	ZONA I						ZONA II				BARBOSA	
	BOUKILI										et al	
	(1984)		ϕ (>400 μ m)	ϕ (100 a 200 μ m)			ϕ (>400 μ m)	ϕ (100 a 200 μ m)			(1991b)	
	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	(B)	(C)	(B)
Cr ₂ O ₃	52,48	52,53	49,72	46,02	47,18	42,24	33,34	32,94	34,12	28,01	39,00	47,10
Al ₂ O ₃	15,88	8,98	7,91	0,63	3,11	0,36	0,41	0,14	0,19	0,10	1,00	1,30
FeO*	13,86	17,11	21,34	20,55	28,68	28,13	27,38	29,53	29,23	28,96	29,70	27,20
Fe ₂ O ₃ *	3,60	8,41	12,23	10,27	17,47	23,01	28,59	33,92	31,36	36,19	23,60	9,10
MgO	13,24	9,94	7,31	2,26	1,86	1,95	1,59	1,25	0,93	0,53	0,20	0,20
MnO	0,41	0,01	-	0,80	0,41	0,77	0,46	0,64	0,65	0,27	0,70	0,90
TiO ₂	0,08	0,50	0,21	0,27	0,39	0,21	0,46	0,53	0,48	0,43	1,50	1,90
NiO	0,01	0,13	-	0,50	-	0,81	0,32	0,40	0,47	0,60	-	-

(*)Recalculados.

As análises feitas por BARBOSA et al (1991b), em uma amostra de ferrocromita, coletada na base de um material coluvionar e sob forte ação da alteração supérgena, mostram um aumento no teor de cromo na borda seguido da diminuição do ferro e baixos teores de magnésio em todo corpo. Os teores mais elevados para titânio e os baixos para magnésio, sugerem, nessa amostra, uma tímida segregação do cromo por ação dos fenômenos supérgenos.

Os resultados das análises foram registrados no gráfico triangular de STEVENS (1944) (Fig. 7), onde os elementos trivalentes somam 16 átomos por malha de 32 oxigênios, mostrando com maior clareza as evoluções dos materiais analisados em relação ao Al, Cr e Fe³⁺. Inicialmente, com a diminuição do Al ocorre um aumento relativo de Fe³⁺ e de Cr. Quando os teores de Al atingem níveis muito baixo, o Cr passa a ser substituído, progressivamente, pelo Fe³⁺. Desta forma, uma cromita aluminosa pode passar não somente a uma ferrocromita como também para um

magnetita cromífera, conforme os registros observados no diagrama de STEVENS (op. cit.).

Fig. 7: Classificação e composição das cromitas e dos minerais ligados ao grupo dos espinélios (STEVENS, 1944), comparadas aos dados de BOUKILI (1984) e BARBOSA et al (1991b), no centro (C) e borda (B) dos minerais, destacando-se as zonas de baixa (I) e alta (II) tectonicidade e os tamanhos dos minerais analisados (Ø)

IV.2.6. Observações Complementares

As observações de campo, complementadas pelas análises morfológicas químicas e cristaloquímicas das amostras, permitiram separar, seguir e relacionar as diferentes fases na evolução dos materiais (Fig. 8).

A primeira fase hidrotermal corresponde a uma serpentinização generalizada das rochas ultrabásicas, provocada por um metamorfismo de baixo grau. Esse evento pode estar relacionado ao enterramento das ultrabásicas sob a série

MINERAIS PRIMARIOS	HIDROTHERMALISMO			METEORIZAÇÃO	VARIA- VEIS	
	SERPENTINIZAÇÃO	CLORITIZAÇÃO	PARAGENESE SECUNDARIA	SAPROLITO VERDE		
OLIVINA PIROXENIO	H ₂ O	LIZARDITA — CLORITA	+ SiO ₂ — ANTIGORITA (F)	NONTRONITA GOETHITA HEMATITA	I II	A
		CRISOTILA —	—	MONTMORILONITA NONTRONITA		
OLIVINA PIROXENIO	H ₂ O	LIZARDITA — CLORITA	+ SiO ₂ — ANTIGORITA (F)	MONTMORILONITA NONTRONITA GOETH.+ HEM	I II	A
		CRISOTILA —	+ CO ₂ — TALCO (STEVENSITA) MAGNESITA (F)	TALCO STEVENSITA(F) NONTRONITA		
OLIVINA PIROXENIO CROMITA	H ₂ O	LIZARDITA — CLORITA-Cr	+ SiO ₂ — CRISOTILA (F) ANTIGORITA (TALCO)	NONTRONITA MONTMORILONITA SAPONITA-AI (F) GOETH.+ HEM NONTRONITA	I II	B
		CRISOTILA — FERROCROMITA	+ CO ₂ + (H ₂ O) — ESTICHTITA SiO ₂ MAGNETITA	"VOLKONSCOITA"		
OLIVINA PIROXENIO	H ₂ O	LIZARDITA — CLORITA-Cr (KAMARERITA)	+ SiO ₂ — CRISOTILA (F) ANTIGORITA	GOETHITA-Cr FERROCROMITA SAPONITA-Fe (F) NONTRONITA	I II	B
		CRISOTILA —	+ CO ₂ — TALCO (F) (STEVENSITA) MAGNESITA	TALCO STEVENSITA (F) MONTMORILONITA-Cr BEIDELIT-Fe/Cr (F)		

Fig. 8: Síntese das diferentes fases de alteração. A = Material não mineralizado; B = Material mineralizado em Cr; I = Zona de baixo tectonismo; II = Zona de alto tectonismo; (F) = Material fissural.

detrítica do Proterozóico (Grupo Jacobina). A alteração das olivinas e piroxênios é completa. As olivinas são transformadas em lizardita e crisotila com textura em malha, e os piroxênios em bastitas.

A segunda fase corresponde à cloritização, provocada pela intrusão granítica no contato com as ultrabásicas, formando cloritas, destacando-se as cromíferas nas áreas mais fraturadas e mineralizadas em cromo. Cabe salientar que, durante o processo de cloritização, ocorre a formação de novos minerais por paragêneses secundárias. Estas, por sua vez, apresentam constituição mineralógica condicionada, inicialmente, à composição química do material percolado, à termodinâmica e à cinética das reações.

IV.3. OS MINERAIS DE ORIGEM SUPÉRGENA

Em Campo Formoso, os perfis intempéricos foram desenvolvidos com diferentes características sobre as rochas ultrabásicas totalmente serpentinizadas. Essas características estão ligadas a feições climáticas, geomorfológicas, litológicas e estruturais, além daquelas sobre as relíquias de paleoperfis, formados em condições paleoclimáticas diferentes das atuais.

A espessura do manto de alteração, nos perfis da área estudada, é influenciada pelo seu posicionamento em meia encosta, somado à irregularidade dos pedimentos, à faixa de transição climática e à variação mineralógica.

Os minerais de origem supérgena foram estudados no espesso manto de alteração. A alteração supérgena promoveu transformações mineralógicas nos minerais preexistentes, formando novas fases minerais que guardam identidade, geralmente, com os aspectos e/ou com as composições químicas, daqueles minerais substituídos. Outrossim, a formação desses minerais é influenciada pela natureza e velocidade das águas percolantes e, secundariamente, pelos outros que os cercam.

IV.3.1. A Sílica

A precipitação da sílica sob diferentes formas está condicionada a existência de solução supersaturada em sílica, sob forma de ácido monossilícico não cristalizado, que polimeriza gradualmente ao contato de nucleações de sílica amorfa preexistente ou formadas espontaneamente (ARBEY, 1980).

A velocidade de precipitação é função direta do grau de saturação, aumentando o número de nucleações formadas, por unidade de tempo e volume. Ela cresce também com o valor do pH e com a temperatura (KRAUSKOPF, 1956 e 1967).

Os resultados obtidos por FOLK e PITTMAN (1971) mostram que os tipos mineralógicos dependem dos teores de sílica das soluções percolantes.

As formas clássicas de sílica (quartzo, calcedônia e opala), frequentemente observadas nas alterações supérgenas de rochas ultrábasicas, encontram-se em baixas quantidades em Campo Formoso, mas com grande diversidade nas formas de ocorrência.

O quartzo, com maior frequência nos níveis superiores do perfil e/ou nas zonas de fraturas, mostra, no microscópio, formas e texturas variadas. Os automorfos apresentam textura serrilhada, palissádicas e petalóide, com extinção frequentemente ondulante. Os isométricos, com textura em mosaico, terminam por preencher as cavidades ou epigenizam em massa o material preexistente, ou ainda podem provir da recristalização da sílica fibrosa primitiva.

A calcedônia, mineral fibroso com características ópticas de alongamento mais negativo que positivo, apresenta-se com textura esferulítica, onde as fibras formam grupos contíguos e justapostos, de largura variável e de sinais de alongamento opostos.

A opala ocorre no contato do material percolado, apresentando-se na sua forma amorfa clássica e na forma de opala CT, descrita por JONES e SEGNET (1971). Esta última, já descrita em Campo Formoso por BOUKILI (1984), é predominante nos níveis mais profundos e representa, frequentemente, fases intermediárias dos outros tipos mineralógicos de sílica presente.

A opala CT conserva o aspecto isotrópico e o baixo índice de refração das opalas fibrosas devido a presença de água e cátions como Al, Fe, Mn, Mg, entre outros, nos espaços intersticiais dos feixes ou dos esferulitos fibrosos (ARBEY, 1980). Na tridimita, para FLOERKE (1961) entre os principais íons perturbadores está o Cr^{3+} , cujo teor, em análise por microsonda, chega até 4% de Cr_2O_3 . Além deste, os de FeO, MgO e Al_2O_3 , aparecem em menor quantidade. Valores semelhantes foram encontrados na região por BOUKILI (1984) para esse mesmo tipo de mineral.

O estudo por difratometria de raios-X, na opala CT ou tridimita atípica (Fig. 9), revela a presença do pico $4,08\text{Å}^\circ$ com intensidade 100, de $4,27\text{Å}^\circ$ com 60 e o de $3,80$ em forma de banda. Na tridimita padrão a relação pico/intensidade é a seguinte (ASTM 14.260): $4,30\text{Å}^\circ$ (100); $4,08\text{Å}^\circ$ (90) e $3,80\text{Å}^\circ$ (90), sendo este último bem definido (FLOERKE, 1961). A intensidade e a forma dos picos no material analisado mostram uma cristalinidade, provavelmente, inferior àquela encontrada na literatura. Uma contaminação do material também é aventada, como, por exemplo, uma misturas de tridimita α ($4,31$ e $2,47\text{Å}^\circ$), contendo, possivelmente, diversos graus de desordem estrutural, com a cristobalita α ($4,11$ e $2,51\text{Å}^\circ$), mais ou menos ordenada que a anterior.

Fig. 9: Difratometria de Raios-X da Tridimita de 15 a $37^\circ 2\theta$.

As Figuras 10, 11, 12 e 13, mostram aspectos da silicificação em Campo Formoso, em fissuras selecionadas, com larguras de aproximadamente 0,5 cm, dentro de materiais ricos em serpentina ou dela originadas e a diferentes profundidades.

Nas partes mais profundas, as soluções, altamente concentradas em sílica, precipitam em pequenos espaços fissurais, formados pela degradação da antigorita fissural em hematita + goethita, com perda de volume (Fig. 10). O primeiro material silicoso a depositar é a opala "amorfa", seguindo-se a formação da opala CT. No nível da rocha alterada (Fig. 11), a aproximadamente 30 metros de profundidade, os processos iniciais dos níveis mais profundos se repetem, adicionados da presença de esmectita fissural e do acréscimo relativo em quantidade e volume de vazios. O aumento na velocidade de circulação diminui, provavelmente, a concentração de sílica na solução, formando-se aí o quartzo automorfo serrilhado nas fissuras. A cristalização desse quartzo, por sua vez, promoveu uma circulação mais lenta das soluções, dando uma nova formação de opala CT.

Na fácies saprólito verde e na fácies saprólito amarelo (Figs. 12 e 13), antes situadas em zonas mais profundas, a formação da sílica está condicionada também à velocidade de circulação e à concentração de sílica na solução. O fato digno de nota é a provável evolução da calcedônia esferulítica fibrosa, na saprólito verde, para quartzo com textura em mosaico, na saprólito amarelo, onde encontramos também quartzo com textura petalóide e palissádica.

Segundo WILLIAMS e CRERAR et al (1985), a dissolução de carbonatos ou de outro material que forme complexo hidróxido de carga positiva, tal como $Mg(OH)_2$, pode-se flocular a sílica e formar a opala CT. Esses autores observaram também que a cristalinidade aumenta, progressivamente, após a formação da opala CT.

A presença de argila retarda a evolução da opala A (amorfa) para opala CT. Entretanto, sua presença parece acelerar a reação de opala CT em quartzo (ISAACS, 1982). Outrossim, o crescimento gradual no tamanho das partículas na opala CT, associado ao aumento relativo da cristobalita com a diminuição da tridimita,

Fig. 10: Veios de Sílica no Serpentinito. G = Goethita; H = Hematita; O = Opala; OCT = Opala C.T.; Serp. F = Serpentina Fibrosa; V = Vazio.

Fig. 11: Veios de Sílica no Serpentinito alterado. Esm = Esmeclita; Qas = Quartzo automorfo serrilhado.

Fig. 12: Veios de Sílica no Saprófilito Verde. C = Calcônia fibrosa esferulítica.

Fig. 13: Veios de Sílica no Saprófilito Amarelo. K = Caolinita, Qm = Quartzo em mosaico.

sugere, segundo WILLIAMS et al (1985), mecanismo de dissolução e reprecipitação, fato não observado em Campo Formoso.

Em síntese, na medida em que as águas superficiais percolam as partes alteradas, ocorre o enriquecimento progressivo em sílica ligado a dissolução de minerais e a variação no fluxo das soluções. Dessa forma, torna-se evidente que com o aumento da profundidade podem-se encontrar diferentes fases minerais da sílica

Os quartzos com possíveis origens hidrotermais são também encontrados na área, preenchendo fraturas tectônicas, em forma de veios corroídos com grãos bem desenvolvidos e do tipo isométrico. Na presença desse tipo de quartzo, constata-se que os contornos de seus grãos servem de ponto inicial de polimerização e precipitação de soluções saturadas em sílica, dispensando a formação inicial da opala "amorfa".

IV.3.2. As Esmeclitas

As observações de campo mostram uma profusão de cores e misturas de materiais no perfil de alteração. Na base e em 70% do perfil ocorre um domínio nas gradações da cor verde. Esse domínio esverdeado, representado normalmente pelas esmeclitas, passa, em direção a superfície, de forma progressiva ou por vezes abrupta, para um domínio nas cores amareladas a avermelhadas, constituído, em proporções variadas, de caolinita e oxi-hidróxido de ferro.

As esmeclitas são filossilicatos 2:1, ou seja, minerais cuja estrutura elementar compreende duas camadas tetraédricas separadas por uma camada octaédrica. Os termos mineralógicos mais comuns das esmeclitas são apresentados na Tabela 7 juntamente com as fórmulas estruturais dos pólos puros.

O fator genético em Campo Formoso é sem dúvida muito crítico, principalmente, na cristalização das esmeclitas, considerando-se a concentração da sílica em solução e a presença de hidróxidos metálicos flocculadores da sílica. Os trabalhos de síntese de CAILLÈRE e HÉNIN (1962) mostram que a concentração de sílica deve ser mantida entre 10 e 100 ppm de SiO_2 , de forma que o ácido silícico mantenha-se como monômeros em solução. A alta

concentração de sílica pode polimerizar e inibir a cristalização do gel em esmectita. A presença de Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} , no gel, favorece a formação de esmectitas enquanto que Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , dificultam (GUVEN, 1988). Por outro lado, a presença de hidróxido metálico precipitado, como a brucita, atua como núcleo ou agente catalisador na deposição dos monômeros de sílica em solução (CAILLÈRE e HÉNIN, 1962; WILLIAMS e CRERAR, 1985). Em Campo Formoso, a quantidade marcante de cloritas e cloritas cromíferas, tipo Cr-clinocloro, com o cromo posicionado na camada "brucítica" (CALAS et al, 1984), favorece, sob alteração supérgena, a disposição de $Mg(OH)_2$ e $Cr(OH)_3$ ou $CrO(OH)$, provindos das camadas "brucíticas", em solução, o que deveria provocar a floculação e polimerização da sílica, mas, o que ocorre é a formação de argilas com excesso, na maioria das vezes, em sílica. O fato pode ser explicado pelos altos teores em Mg^{2+} nas soluções, favorecendo a formação das esmectitas e inibindo a deposição de sílica.

Tabela 7 - Nomenclatura das Esmectitas com as Fórmulas Estruturais dos Pólos Puros (AIPEA)

Localização da Carga	Dioctaédricas		Trioctaédricas	
	Al^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}
OCTAÉDRICA	Montmorilonita $Si_4(Al_{2-y}Mg_y)$ $O_{10}OH_2, M^+_y$	Montmorilonita Ferrífera	Stevensita $Si_4(Mg_{3-y})O_{10}$ OH_2, M^+_{2y}	Stevensita Ferrosa
TETRAÉDRICA	Beidelita $(Si_{4-x}Al_x)Al_2$ $O_{10}OH_2, M^+_x$	Nontronita $(Si_{4-x}Al_x)Fe_2$ $O_{10}OH_2, M^+_x$	Saponita $(Si_{4-x}Al_x)Mg_3$ $O_{10}OH_2, M^+_x$	Saponita Ferrosa

Atenção especial deve ser voltada para as variações notáveis que ocorrem nas composições das esmectitas, em escalas de alguns micrômetros cúbicos. Mesmo em amostras aparentemente homogêneas, as composições variam muito, de um pequeno espaço a outro, como já foi demonstrado em literatura por VELDE (1976), ILDEFONSE et al (1979), COURBE et al (1981), NAHON et al (1982), PROUST (1982, 1983), COLIN (1984) e, mais recentemente BARBOSA et al (1991a), entre outros. Os trabalhos efetuados à escala de partícula de argila, utilizando microscópio eletrônico equipado de um espectrômetro Si-(Li), com dispersão de energia, mostram que as argilas são minerais com composição química muito variável, mesmo à escala de partículas (BADAUT et al, 1977; BADAUT, 1981; DUPLAY, 1982; TARDY et al, 1982; PAQUET et al, 1982, 1983 e 1986).

IV.3.2.1. Características Mineralógicas, Químicas e Cristaloquímicas das Esmectitas

A - Análise Microscópica

A análise microscópica das esmectitas revela, na maioria das vezes, sua identidade com os materiais originais. As esmectitas, de cor verde intenso (à luz natural), pseudomorfisam as estichtitas originais em volta das cromitas. As esmectitas castanho-escuras a castanho-amareladas, originadas de crisotilas nas zonas fissurais, mostram uma aparência plumosa orientada pela textura fibrosa anterior da serpentina. Até mesmo as esmectitas esverdeadas, originadas de cloritas e/ou serpentinas, dominantes no perfil de alteração, apresentam tactóides orientados, lembrando os contornos do material parental, dando ao conjunto um aspecto de textura em mosaico levemente orientada.

Nas análises por microscopia eletrônica de transmissão das esmectitas de Campo Formoso realizadas por BOUKILI (1984), foram constatadas, no material, a presença de cloritas e raras partículas de serpentinas. O citado autor constatou ainda, pela forma anelada do diagrama de microdifração dos elétrons, que as partículas elementares das argilas analisadas mostram uma desordem de empilhamento do tipo "turbostático".

B - Difratometria de Raios-X

As frações argilosas, no estado natural, foram analisadas, inicialmente, por raios-X, selecionando-se as amostras aparentemente puras para deferrificação pelo método de DE ENDREDY (1963). Outros tratamentos químicos e térmicos, clássicos, descritos por ROBERT e TESSIER (1974) e ROBERT (1975), foram aplicados na tentativa de diferenciar os tipos de esmectitas presentes. Dentre as amostras analisadas, escolheram-se, como referência, as de código BII82, BII69 e BII25, pelos resultados obtidos nos testes como também por seus teores significativos em Al, Fe e Mg (Tabela 8).

Tabela 8 - Resultados da Difração de Raios-X em Amostras de Esmectitas Selecionadas

TESTE	BII82		BII69		BII25	
	dhkl (A°)	hkl	dhk (A°)	hkl	dhkl (A°)	hkl
Normal (orientada)	14,82	001	16,80	001	15,71	001
Deferrificada (orientada)	14,44	001	16,26	001	15,12	001
ETIL-GLICOL	17,68	001	18,92	001	17,43	001
500°C	10,14	001	9,83	001	9,91	001
Não orientada	1.503	060	1.504	060	1.513	060

Os difratogramas obtidos são característicos das esmectitas, mas exibem bandas (hk) dissimétrica, nas posições (02,11), (13,20) e (06,33), com reflexão basal (001) distinta, caracterizando uma desordem de empilhamento do tipo "Turbostático". O fato coloca em cheque o parâmetro $d(060)$, frequentemente utilizado na predição da composição química da camada octaédrica, onde, segundo BRIGATTI (1983), a dimensão celular reflete o raio iônico dos cátions constituintes. Para 060 vizinho de 1,49 A°, o mineral é dioctaédrico e próximo a 1,54 A° é trioctaédrico.

Apesar de muitos autores não indicarem o cálculo do $d(060)$ para argilas turbostática, entre eles THOREZ (1976), tentativas foram feitas, como pode-se contatar nos resultados da Tabela 8, utilizando-se a análise por Difratometria "passo a passo", descrita por PROUST (1983), onde cada "passo" correspondeu a $0,05^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 200 segundos, varredura de 65 a $80^\circ 2\theta$, precisão de $0,1^\circ$ e consumindo aproximadamente 16 horas para a execução. Ainda assim o pico, por amostra, na faixa $d(060)$, apresentou-se largo e difuso, quase banda. Os resultados, quando obtidos, estiveram sempre entre 1.503 e 1.513 $\text{\AA}$, semelhantes aos registrados por BOUKILI (1984), mostrando uma tendência dioctaédrica para as argilas analisadas. Outrossim, pelas imprecisões do parâmetro $d(060)$, evitou-se o cálculo empírico do parâmetro cristalográfico b .

Os dados obtidos para as amostras de esmectitas naturais, orientadas, deferrificadas, glicoladas e aquecidas da Tabela 8, excetuando-se o $d(060)$, assemelham-se aos observados por THOREZ (1976) para beidelitas (BII82), nontronitas (BII69) e saponitas-Fe (BII25), respectivamente.

C - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As amostras de esmectitas apresentam uma composição em Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e por vezes, Cr^{3+} , relativamente alta e uniforme, com domínios individuais localizados, mas, na maioria das vezes, sem grandes destaques. Destas, algumas amostras foram escolhidas, analisadas e seus diagramas de ATD apresentados na Figura 14.

O primeiro pico endotérmico, culminando a aproximadamente 135°C , representa a saída de água hidroscópica. A presença, nos espaços interfoliares, de cátions divalentes, como Mg^{2+} , promovem, por vezes, alargamento e bifurcação do pico endotérmico citado (CAILLÈRE e HENIN, 1963), muito bem exemplificado na amostra BII82. Esse fenômeno, assim como os das reações situadas entre 250° e 330°C , pode também estar associado a um empacotamento heterogêneo da amostra no cadinho (MACKENZIE, 1970). O fraco pico exotérmico a aproximadamente 340°C é atribuído a cristalização de óxido de ferro hidratado, virtualmente amorfo, em hematita (DECARREAU, 1983). As reações

Fig. 14: Diagramas de ATD de diferentes esmectitas. N = Natural; D = Deferrificada; BI 82 = Código da amostra; (Fe-Mg-Cr) = Elementos químicos dominantes.

endotérmicas, situadas entre 500 e 700°C, correspondem a dehidroxilação do material, variando de acordo com a valência e tamanho do cátion na estrutura octaédrica e, ainda, com a natureza dos cátions interfoliares (MACKENZIE e BISHUI, 1958, em MACKENZIE, 1970). Os teores em Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} , contidos na amostra, fazem variar significativamente a temperatura de deshidroxilação das esmectitas. Os teores altos em Fe^{3+} , como na amostras AI91, diminuem a temperatura de reação. Sob domínio do Mg^{2+} , amostra AII12, a temperatura de deshidroxilação aumenta, elevando-se também para o Al^{3+} , porém em percentuais menores do que para o Mg^{2+} (MACKENZIE, 1970). Essas constatações parecem enquadrar-se bem com as esmectitas de Campo Formoso.

Na Amostra AII12, além dos seus teores mais elevados em Mg^{2+} , os picos endotérmicos de deshidroxilação a 735° e a 780°C poderiam também ser atribuídos, segundo MACKENZIE (1970), a um fenômeno causado por algumas estruturas aleatórias brucíticas interfoliares, mas isto é pouco provável, pois estas estruturas não foram identificadas nos Difratrogramas de Raios-X da amostra.

Os estudos dos picos exotérmicos, entre 900 e 1.000°C, foram inviabilizados pelo fato do aparelho utilizado só atingir no máximo, por vezes, a temperatura de 915°C. Mesmo assim, pode-se observar uma tendência deles ocorrerem a uma temperatura mais elevada após a deferrificação. Isso acontece pela diminuição de ferro e de materiais amorfos na amostra.

A Tabela 9 apresenta as amostras em estudo comparadas com as de MACKENZIE (1970). As temperaturas dos picos endotérmicos apresentadas pelas argilas estudadas são, exceto na Amostra AII12, pouco superiores àsquelas de MACKENZIE (1970). O fato pode estar associado a teores mais elevados em magnésio nas nossas amostras, provocando endotérmicos mais elevados. O inverso pode ser dito para a Amostra AII12. Entretanto, essas observações são hipotéticas devido ao desconhecimento das composições químicas globais das amostras da literatura. Assim como nas bibliografias consultadas, pode-se constatar que as temperaturas de reações da beidelita e da montmorilonita, aqui representadas, respectivamente, pelas Amostras BII82 e BI50, são bem próximas e, apesar dos aspectos diagramáticos de ATD ligeiramente diferentes, não distinguem os dois minerais.

Tabela 9 - Comparação entre os Resultados de ATD de MACKENZIE (1970) e o Presente Estudo

Amostras (Deferrificadas)	Reações	Nossos Dados	MACKENZIE (1970)
			Beidelita
BII82	H ₂ O	135°C	130°C
	OH ⁻	615°C	600°C
			(Montmorilonita-Fe)
BI50	H ₂ O	135°C	120°C
	OH ⁻	618°C	550-650°C
			(Nontronita)
AI91	H ₂ O	135°C	125°C
	OH ⁻	560°C	400-550°C
			(Saponita-Fe)
AII12	H ₂ O	135°C	136-218°C
	OH ⁻ (1)	560°C (fraco)	600°C
	OH ⁻ (2)	735-780°C (2 endotérmicos)	775-882°C (2 endotérmicos)

D - Análise por Microsonda Eletrônica

A Tabela 10 mostra os resultados de análises por microsonda de algumas argilas características da área. Cerca de 500 outras análises foram realizadas, constatando-se, entre elas, uma alta incidência de baixos valores para fechamento das análises e evidências de impurezas, fazendo com que fossem rejeitados 40% dos resultados.

Tabela 10 - Análise Química por Microsonda de Alguns Pontos dos Principais Tipos de Esmeclita da Mina Coitezeiro, em Materiais Mineralizados (B) e Estéreis (A), em Zonas de Fraco (I) e Forte Tectonismo (II).

X óxidos	Amostras																	
	AI152	AI154	BII11	BII12	AI112	BII25	BI40	BI41	AI03	AI04	BI50	BI51	BII69	BII74	BII81	BII82	BII62	AI191
SiO ₂	43,90	43,10	40,18	48,20	36,03	46,49	47,20	56,37	42,57	46,62	43,89	43,73	59,13	47,10	47,76	44,87	48,32	39,54
Al ₂ O ₃	2,09	2,81	6,91	7,05	4,62	7,67	3,02	2,05	7,56	9,22	2,71	2,68	10,85	8,97	12,60	12,71	6,13	4,71
FeO*	2,32	3,63	7,06	7,02	5,23	8,14	5,87	10,19	11,10	11,42	14,54	14,37	8,11	0,24	9,66	11,20	19,61	23,01
HgO	20,61	17,26	12,38	12,30	20,20	11,03	7,51	7,78	6,91	7,37	4,77	3,81	2,94	2,21	3,69	2,39	4,27	3,00
Cr ₂ O ₃	0,42	0,57	0,29	0,27	0,80	0,43	9,46	11,16	0,50	0,67	5,37	4,72	6,45	4,23	0,98	0,73	1,03	0,78
NiO	0,25	0,24	0,37	0,32	0,18	0,54	1,34	2,00	0,43	0,47	1,07	1,26	0,72	0,41	0,38	0,33	1,83	1,53
TiO ₂	0,01	0,01	0,07	0,01	0,24	0,02	0,17	0,01	0,04	0,02	0,05	0,06	0,08	0,03	0,13	0,05	0,21	0,36
MnO	0,08	0,00	0,00	0,03	0,19	0,00	0,07	0,15	0,08	0,02	0,03	0,19	0,00	0,11	0,00	0,00	0,37	0,53
CaO	0,01	0,05	0,08	0,03	0,15	0,07	0,11	0,44	0,08	0,08	0,26	0,33	0,76	0,74	0,12	0,10	0,32	0,32
Na ₂ O	0,18	0,14	0,28	0,33	0,39	0,27	0,09	0,29	0,34	0,43	0,25	0,21	0,99	0,48	0,31	0,36	0,21	0,12
K ₂ O	0,15	0,18	0,28	0,27	0,46	0,30	0,03	0,25	0,37	0,31	0,31	0,22	0,82	0,55	0,36	0,46	0,27	0,25
Soma	70,02	67,99	75,90	75,83	68,49	74,96	74,87	90,69	69,98	76,63	73,24	71,58	90,35	73,07	71,99	73,20	82,57	74,15

FeO* = Ferro Total.

Os resultados de análises das amostras contidos na Tabela 10 estão arranjados de forma que da esquerda para a direita caminhamos, grosso modo, em direção ao topo do manto de alteração ou seja, em direção à superfície. Nota-se uma diminuição de Mg^{2+} , correspondendo, por outro lado, a um aumento relativo de Al^{3+} e/ou Fe^{3+} . O fato pode ser associado, segundo PEDRO (1981), a uma abertura do meio com diminuição nas concentrações das soluções intersticiais. Essa organização pode também representar, próximo ao pólo rico em Mg^{2+} , materiais argilosos formados em zonas mais profundas e que guardam uma identidade mais forte com o mineral original. No pólo mais rico em ferro, ao seio dos

níveis mais superficiais, sob uma maior influência do clima, as esmectitas podem formar de relíquias de minerais hipogênos ou mesmo de outras esmectitas.

As intercalações aleatórias, na organização dos resultados, entre zonas e tipos de materiais são percebidas a uma simples visualização da Tabela 10. É marcante também, uma variação na composição das esmectitas em escalas, por vezes de alguns microns, como veremos mais adiante.

E - Cátions Trocáveis e Capacidade de Troca

A medida dos cátions trocáveis e da capacidade de troca são utilizados, normalmente, no auxílio do cálculo da fórmula estrutural e para saber-se quais os cátions que compensam o déficit de carga da malha cristalina. Em Campo Formoso, NOVIKOFF et al (1980) e BOUKILI (1984), estudando os argilominerais 2/1, obtiveram uma capacidade de troca variando entre 60 e 100 mEq/100g, com o magnésio representando, geralmente, mais de 90% dos elementos trocáveis. Os dados obtidos no presente trabalho corroboram aqueles obtidos pelos citados autores apesar de pequenas variações (Tabela 11). Nas amostras, qualquer que seja a

Tabela 11 - Cátions Trocáveis e Capacidade de Troca. Resultados em mEq/100g do Produto Seco a 40°C. Simbologia Idêntica a Tabela 10

Amostra	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Soma	C.T.C.
BII69	9,36	87,28	3,89	0,22	100,75	107,4
BII72	5,09	87,82	16,89	0,00	109,80	110,2
AI04	2,93	84,61	6,08	0,00	93,62	105,0
AI91	0,00	83,30	3,67	0,25	87,22	106,9
AI03	0,00	74,31	5,05	0,00	79,36	84,2

capacidade de troca, o Mg^{2+} tem sempre teores nitidamente superior aos de Ca^{2+} , Na^+ e K^+ . Elas apresentam também uma capacidade de troca superior a 100 mEq/100g, excetuando-se a AI03, situada em níveis mais profundos e menos esmectitizados. O fato pode estar associado a possíveis contribuições, nessa amostra, de serpentina e outros minerais, pouco ativos, na fração analisada.

F - Fórmulas Estruturais das Esmectitas e Aspectos Genéticos

Após a análise dos resultados contidos no item anterior, como seja, cátions trocáveis e capacidade de troca, as imprecisões para os cálculos das fórmulas estruturais são mais evidentes. BOUKILI (1984) utilizou dados de literatura para o cálculo empírico da capacidade de troca pelas fórmulas estruturais, optando, posteriormente, pela retiradas de 0,17 átomos de magnésio dos octaedros para as cargas interfoliares, mas o próprio autor reconhece as possibilidades de incorrência em gravíssimos erros por esse método. Desta forma, preferiu-se a apresentação das fórmulas estruturais sem o desdobramento de parte do Mg para as cargas interfoliares, cujas contribuições podem situar-se entre 0,15 a 0,25 átomos de magnésio (Tabela 12).

As análises em AII52 e AII54 foram obtidas em materiais de aspecto fibroso, alongados, lembrando a sepiolita, intercalados de talco, em domínio serpentinoso ligeiramente meteorizado, cujas fórmulas estruturais enquadram-se no campo das stevensitas.

Os resultados obtidos em BII11 e BII12 são de materiais situados nas fissuras dos talcos, também fissurais, em zonas mineralizadas e tectonizadas. O aumento relativo de Fe^{3+} e Al^{3+} em relação ao Mg^{2+} aproxima as fórmulas encontradas a de uma stevensita ferro-aluminosa.

A saponita e a saponita-Al, representadas, respectivamente, por AII12 e BII25, são originadas de serpentinas em zonas tectonizadas, contidas porém em meios geoquímicos diferentes. A primeira (AII12) resulta da alteração supérgena de serpentinas, misturadas a talcos, em zonas profundas e não mineralizadas em

Tabela 12 - Fórmula Estrutural Estimada para Alguns dos Principais Tipos de Esmeclita da Mina de Coitezeiro - Base 11 Oxigênios. Simbologia Idêntica a Tabela 10.

Elementos	Amostras																	
	AI152	AI154	BII11	BII12	AI112	BII25	BI40	BI41	AI03	AI04	BI50	BI51	BII69	BII74	BII81	BII82	BII62	AI91
Si	3,82	3,86	3,86	3,86	3,32	3,79	3,96	3,96	3,76	3,75	3,83	3,90	4,00	3,95	3,71	3,75	3,73	3,49
Al ^{IV}	0,18	0,14	0,14	0,14	0,50	0,21	0,04	0,04	0,24	0,25	0,17	0,10	0,00	0,05	0,29	0,25	0,27	0,49
Fe ^{IV}	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Al ^{VI}	0,04	0,16	0,52	0,53	-	0,53	0,26	0,13	0,55	0,63	0,14	0,18	0,87	0,86	0,97	1,00	0,29	-
Fe ³⁺	0,17	0,27	0,47	0,47	0,22	0,56	0,41	0,60	0,82	0,77	1,06	1,07	0,46	0,58	0,69	0,77	1,26	1,68
Hg	2,69	2,32	1,49	1,48	2,79	1,35	0,94	0,82	0,92	0,89	0,63	0,51	0,30	0,28	0,47	0,30	0,50	0,40
Cr	0,03	0,04	0,02	0,02	0,06	0,03	0,62	0,62	0,04	0,05	0,37	0,33	0,35	0,30	0,07	0,05	0,07	0,06
Ni	0,01	0,01	0,03	0,02	0,02	0,04	0,18	0,12	0,03	0,03	0,07	0,09	0,04	0,03	0,03	0,02	0,12	0,11
Ti	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
Mn	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,08
Ca	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,07	0,01	0,01	0,03	0,03
Na	0,01	0,01	0,05	0,05	0,07	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07	0,04	0,04	0,13	0,00	0,05	0,06	0,03	0,02
K	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,03	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,07	0,06	0,04	0,05	0,03	0,03
	Stevensita	Stevensita			Saponita		"Volkons-	Saponita/	Montmori-	Montmori--			Beidelita Fe		Nontronita			
		Fe-Al			Al		coita"	Nontronita	lonita	lonita Cr								
										Cr-Fe								

cromo. A segunda (BII25) provem de serpentinas, intercaladas, ritmicamente, com talco, em zonas fissurais profundas e mineralizadas em cromo. A composição da BII25 fica muito próxima daquelas da "Stevensita Fe-Al", formadas no mesmo ambiente geoquímico.

A "volkonscoita", análises BI40 e BI41, uma esmectita dioctaedral, apresenta uma série de problemas de nomenclatura, chegando ao ponto de alguns autores, como FLEISHER (1983), não considerá-la como uma espécie mineral. A questão está, basicamente, relacionada a quantidade de Cr na camada octaédrica. Para BRINDLEY (1980) o termo "volkonscoita" só deve ser utilizado quando o cromo for o cátion dominante dos octaedros, ou seja, a amostra pura deve conter mais de 15% de Cr_2O_3 . Esta regra vem sendo acolhida por diversos autores, entre eles FOORD et al. (1987) e PAQUET et al. (1986), tendo estes últimos delimitado a ocupação octaédrica do cromo em 0,74 a 0,98 por cada 2 íons de meia malha sem que exista, necessariamente, o domínio do cromo na camada octaédrica. No presente trabalho, devido as variações observadas nos teores de cromo nas análises de um mesmo cristal por microsonda eletrônica, que enquadram ou não a argila como "volkonscoita" pela regra da ocupação octaédrica, optou-se pela denominação genética, como nos trabalhos de GUVEN e CARNEY (1979) e GUVEN (1988), denominando de "volkonscoita", com aspas, a esmectita originada da estichtita.

A saponita/nontronita, AI03 e AI04, é observada em zonas serpentinosas, a uma profundidade aproximada de 20 metros, em material estéril em cromo.

Nas zonas mineralizadas em cromo, menos fraturada, onde também encontramos a "volkonscoita" em torno da cromita, contata-se a formação de montmorilonita cromo-ferrífera, análises BI50 e BI51, originada de cloritas cromíferas junto a estichtitas criptocristalinas dispersas na massa cloritosa.

Em zonas fraturadas e mineralizadas em cromo, onde ocorreu uma intensa cloritização formando cloritas-cromíferas, tipo kamarerita segundo BESNUS et al (1975), originam-se as montmorilonitas-cromíferas, exemplificadas pelas análises BII69 e BII74.

As beidelitas-ferríferas, BII81 e BII82, geradas em fendas de material clorítico mineralizado, mostram evidências de campo de aloctonia e são influenciadas quimicamente tanto pelo material sobrejacente quanto pelo encaixante, exceto pelo cromo.

As nontronitas, sempre citadas em trabalhos na área, não têm um volume expressivo na Mina Coitezeiro. Elas concentram-se próximo à superfície, no topo do saprólito verde, em um meio mais aberto portanto mais influenciado pelo clima. Essas esmectitas podem ser originadas de outras, como no caso da AI91, ou de cloritas relíquias; neste caso, tem-se a formação de uma esmectita mais rica em sílica e com menor déficit tetraédrico, como na análise BII62. A formação desta última é acompanhada, normalmente, de perdas importantes de magnésio e cromo, e, por vezes, em menor intensidade, de alumínio.

G - Representação Quimiográfica de Esmectitas

As tentativas de representações quimiográficas comparativas, dos resultados obtidos com aqueles da literatura, foram exaustivas, porém sem muito sucesso. Assim, optou-se pelo registro de parte dos dados obtidos no diagrama ternário Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) e Binário (Fe³⁺-Cr)^{VI}/(Mg+Ni)^{VI}, modificados, respectivamente, de WEAVER e POLLARD (1975) e BRIGATTI (1981), para uma melhor visualização de suas distribuições (Figs. 15 e 16).

Os registros nesses diagramas mostram campos pouco definidos para os argilominerais analisados, principalmente pela diversidade composicional apresentada pela montmorilonita, formada em diferentes zonas e de materiais originais variados. Essas montmorilonitas se assemelham as esmectitas dioctaedrais, ricas em ferro, descritas e interpretadas por BRIGATTI (1983) como um possível membro intermediário entre nontronitas e um polo montmorilonítico rico em ferro, ou ainda, com aquelas de BRIGATTI (1981) situadas entre o domínio das saponitas-Fe e das nontronitas, só que aqui em lugar de níquel elas são ricas em cromo. No diagrama Mg-Al-Fe³⁺ de WEAVER e POLLARD (1975) elas estariam contidas nos campos da celadonita e da glauconita,

Fig. 15: Situação no diagrama Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) de alguns tipos de esmectitas da Mina Coitezeiro.

Fig. 16: Situação no diagrama (Fe+Cr)^{VI}-(Mg+Ni)^{VI} de alguns tipos de esmectitas da Mina Coitezeiro. Mesma simbologia da Fig. 15.

contudo o ambiente de formação e os valores obtidos para K e Na não permitem tais especulações. As nontronitas, por suas disposições na Figura 16, próximas ao campo das hisingeritas, mostram uma situação semelhantes às aquelas argilas de baixa cristalinidade (CAILLÈRE e HÉNIN; 1963).

H - As Esmeclitas Fissurais de Zonas Mineralizadas e Tectonizadas

As paragêneses hidrotermais secundárias nas zonas fissurais, produzidas geralmente durante a fase de cloritização, principalmente nas zonas mais tectonizadas, têm uma composição química quase homogênea (silicatos de magnésio hidratado) com mineralogia variada (talco, serpentina), por vezes rítmica, com campos de domínio mineralógico.

A alteração supérgena nos materiais sobreditos pode resultar em diferentes tipos de esmeclitas sobre materiais originais diversos ou de um mesmo material. As transformações dependem do posicionamento, resistência, quantidade e domínio do mineral original sobre os outros minerais, acarretando uma maior ou menor resistência aos fenômenos supérgenos. Esses fatores poderão auxiliar ou dificultar a abertura do meio que também é condicionada a profundidade, ao grau de fraturamento e a resistência do material a meteorização.

A Tabela 13 apresenta as análises químicas por microsonda de materiais esmeclíticos, da Mina Coitezeiro, originados de serpentinas e localizadas em fissuras de zonas mineralizadas e tectonizadas. Os dados mostram o aumento significativo dos teores de ferro do centro para o bordo das fissuras, seguido de leves acréscimos pelo cromo. O inverso ocorre para o magnésio e, em menor intensidade, para a sílica.

As fórmulas estruturais das esmeclitas em apreço (Tabela 14), expõem composições que destacam, inicialmente um crescente e progressivo déficit tetraedral no sentido do contato, além das variações químicas supracitadas; estes fatos caracterizam uma maior abertura do meio, originando diferentes tipos de esmeclitas a partir da mesma serpentina. Cabe salientar que o centro de preenchimento da fissura é dominado pelo talco, passando, progressivamente, para um domínio de serpentinas próximo às

Tabela 13 - Análise Química por Microsonda de Material Esmeclítico nas Fissuras de Zonas Mineralizadas Tectonizadas (BII), no Sentido do Centro (BII11) para a Borda (BII50) da Fissura, na Mina Coitezeiro.

% óxidos	Amostras									
	BII11	BII12	BII13	BII24	BII25	BII26	BII37	BII38	BII49	BII50
SiO ₂	48,14	48,20	47,80	48,09	46,49	41,00	41,64	42,81	38,74	37,74
Al ₂ O ₃	6,91	7,05	7,94	7,92	7,67	7,25	9,82	10,34	6,88	8,04
FeO*	7,06	7,02	7,72	7,99	8,14	9,96	10,25	10,42	21,87	21,39
MgO	12,38	12,30	10,98	11,89	11,03	7,08	4,92	5,43	2,56	2,10
Cr ₂ O ₃	0,29	0,27	0,40	0,33	0,43	0,56	0,42	0,80	0,91	0,77
NiO	0,37	0,32	0,51	0,48	0,54	0,40	0,55	0,40	0,60	0,72
TiO ₂	0,07	0,01	0,07	0,06	0,02	0,06	0,03	0,03	0,13	0,05
MnO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,03	0,12
CaO	0,08	0,03	0,03	0,03	0,07	0,04	0,03	0,08	0,07	0,08
Na ₂ O	0,28	0,33	0,24	0,27	0,27	0,32	0,40	0,41	0,44	0,36
K ₂ O	0,28	0,27	0,27	0,28	0,30	0,31	0,35	0,31	0,30	0,39
Soma	75,86	75,83	75,96	77,34	74,96	67,03	68,41	71,04	72,53	71,76

FeO* = Ferro Total.

Tabela 14 - Fórmula Estrutural Estimada das Esmeclititas em Fissuras de Zonas Mineralizadas Tectônicas (BII), no Sentido do Centro (BII11) para a Borda (BII50) da Fissura, na Mina Coitezeiro.

Elementos	Amostras									
	BII11	BII12	BII13	BII24	BII25	BII26	BII37	BII38	BII49	BII50
Si	3,86	3,86	3,83	3,79	3,79	3,77	3,74	3,70	3,47	3,41
Al ^{IV}	0,14	0,14	0,17	0,21	0,21	0,23	0,26	0,30	0,53	0,59
Al ^{VI}	0,52	0,53	0,58	0,54	0,53	0,56	0,78	0,76	0,19	0,26
Fe ³⁺	0,47	0,47	0,52	0,53	0,56	0,77	0,77	0,75	1,63	1,61
Mg	1,49	1,48	1,32	1,41	1,35	0,98	0,67	0,71	0,35	0,28
Cr	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,06	0,07	0,06
Ni	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,01	0,05
Ti	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Ca	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,07	0,07	0,08	0,07
K	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
	Stevensita Fe-Al		Saponita Fe-Al		Saponita/Nontronita (Fe-Mg) (Bowlingita)			Nontronita		

bordas, com fases intermediárias que apresentam ritmicidade mineralógica.

A representação quimiográfica dessas esmectitas no diagrama Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) na Figura 17, mostra uma progressão composicional de esmectitas trioctaédricas para dioctaédricas, com decréscimos em Mg e acréscimos proporcionais em Al e Fe³⁺; com a abertura do sistema, as esmectitas tendem para o polo nontronítico, com substituições do Mg e, por vezes, do Al pelo ferro.

As observações da Figura 17 são confirmadas também no diagrama binário (Fe³⁺+Cr)^{VI}/(Mg+Ni)^{VI} da Figura 18, observando-se ainda uma boa correlação inversa entre os pares de elementos, apesar da não computação dos teores de alumínio na elaboração do gráfico. As saponitas ferro-aluminosas, em ambas as representações quimiográficas, estão sempre próximas das stevensitas ferro-aluminosas, podendo até mesmo serem classificadas como as últimas. É evidente que essas classificações não são perfeitas. Todavia, as passagens composicionais progressivas, impelem ao estabelecimento de limites entre os tipos mineralógicos muito próximos, como uma forma de melhor destacar as variações.

A formação dos diferentes tipos de esmectitas, aqui apresentados, originadas de um mesmo tipo de mineral, está condicionada a organização mineralógica do material alterado. As análises das stevensitas foram obtidas de lentes microscópicas de serpentina dentro do material talcoso. Essas lentes aumentam progressivamente de tamanho passando para pequenas camadas microscópicas, intercaladas, de forma rítmica, com outras de talco. Nas bordas das fissuras, zona de contato com o material cloritoso mineralizado, o domínio é de material serpentínico com lentes de talco, que originam as nontronitas. As diferentes resistências do talco e da serpentina a alteração supérgena, ao lado da disposição do mineral e seus domínios, podem ocasionar um meio mais fechado, como as lentes microscópicas de serpentinas confinadas nos domínios do talco, ou mais aberto, no material onde predominam as serpentinas, formando, conseqüentemente, diferentes esmectitas de um mesmo mineral.

Fig. 17: Situação no diagrama Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) de algumas esmec-tas fissurais, em zonas mineralizadas (B) e tectonizadas (II) da Mina Coitezeiro.

Fig. 18: Situação no diagrama (Fe+Cr^{VI})-(Mg+Ni)^{VI} de algumas esmec-titas fissurais, em zonas mineralizadas (B) e tectonizadas (II) da Mina Coitezeiro.

I - As Esmeclitas Fissurais de Zonas Não Mineralizadas e Tectonizadas

As esmeclitas encontradas nas zonas fissurais de material serpentínico, tectonizado e não mineralizado em cromo, são, comumente, ricas em manganês e/ou associadas aos óxidos desse elemento.

As análises à microsonda do material esmeclítico (Tabela 15), foram feitas no sentido do contato (AII15) para o centro (AII17) do material fissural. Cabe salientar que os dados apresentados foram selecionados dentre outros, não aproveitados aqui pelas claras evidências de impurezas, principalmente de óxidos de manganês. Mas, isto não quer dizer que os dados apresentados sejam puros. NAHON et al (1982a) acreditam que as esmeclitas ricas em manganês são instáveis, de baixa cristalinidade, de duração efêmera e substituídas por óxidos de manganês em um ambiente pouco mais oxidante.

Tabela 15 - Análise Química por Microsonda de Material Esmeclítico nas Fissuras de Zonas Não Mineralizadas Tectonizadas (AII), no sentido do contato (AII15) para o centro (AII17) da Fissura, na Mina Coitezeiro.

Amostras	% óxidos												Soma
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CoO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
AII15	35,14	5,35	9,55	2,23	1,77	1,40	0,13	4,47	0,19	0,23	0,24	0,19	60,89
AII16	28,71	5,19	8,68	1,95	1,37	1,08	0,05	3,07	0,11	0,18	0,05	0,17	50,46
AII17	26,51	4,28	10,56	1,42	1,66	1,39	0,00	5,09	0,21	0,27	0,07	0,10	52,40

(*)FeO = Ferro Total

Os resultados obtidos mostram um fechamento analítico baixo, ocasionado, possivelmente, pela baixa cristalinidade das argilas e, certamente, pela presença de material amorfo. A sílica e o magnésio apresentam teores mais altos nas zonas de contato diminuindo no sentido do centro do material fissural. O fato pode estar associado a fonte principal de Si e Mg, provinda das serpentinas encaixantes e, provavelmente, a um fluxo mais rápido

de fluidos no centro do material fissural, lixiviando, em parte, esses elementos. Os teores de ferro aumentam na direção do centro, enquanto os de manganês variam. No contato o manganês parece estar mais ligado ao material argiloso, decrescendo levemente em seguida para apresentar novos acréscimos no centro, zona mais oxidante, onde ele pode formar uma maior quantidade de óxidos. Os teores mais elevados nas fissuras para cromo, níquel e manganês, do que os observados no material serpentinoso encaixante, são creditados a uma formação alóctona ou a mistura, durante a alteração supérgena, do material pré-existente com outros provindos de níveis superiores e/ou a simples aporte de elementos lixiviados.

As fórmulas estruturais das esmectitas fissurais (Tabela 16) mostram que o decréscimo de sílica, do bordo para o centro do material fissural, é acompanhado nas amostras de um aumento no déficit da camada tetraédrica e aumento nos teores de ferro, mantendo-se os mesmos teores para o alumínio. Isso indica que a composição das esmectitas, nessas zonas fissurais, está diretamente relacionada a dinâmica dos fluidos nos microssistemas de alteração de processos lateríticos. As suas variações composicionais, aos altos teores em Mn e a presença de outros metais de transição na camada octaédrica, enquadram-se nos primeiros estádios do intemperismo laterítico de rochas ultrabásicas, já descritos por CALAS et al (1984), NAHON et al (1982a e 1982b) e PAQUET et al (1982, 1986), entre outros.

J - Espectroscopia Infravermelho com Transformação de Fourier

A presença de grupos OH, na malha da esmectita, determinam o aparecimento de algumas bandas de absorção, desse mineral, no espectro infravermelho.

Vibrações envolvendo proton (hidroxilas de extensão e de balanceamento), são ligeiramente dependentes das vibrações da sílica e do oxigênio no conjunto da malha cristalina (FARMER e RUSSELL, 1967), mas são afetadas, marcadamente, pelos íons aos quais elas estão coordenadas e as suas vizinhanças (FARMER, 1974). Esses íons são usualmente representados na montmorilonita pelo Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . Eles constituem, normalmente, a maioria

Tabela 16 - Fórmula Estrutural estimada das Esmeclitas nas Fissuras de Zonas Não Mineralizadas Tectonizadas (AII), no sentido do contato (AII15) para o centro (AII17) da fissura, na Mina Coitezeiro.

Amostras	Elementos												
	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe ³⁺	Mg	Cr	Ni	Ti	Mn	Co	Ca	Na	K
AII15	3,76	0,24	0,43	0,85	0,36	0,15	0,14	0,01	0,41	0,01	0,05	0,10	0,05
AII16	3,68	0,32	0,47	0,93	0,38	0,14	0,10	0,01	0,34	0,04	0,03	0,01	0,01
AII17	3,46	0,54	0,12	1,15	0,28	0,17	0,13	0,00	0,65	0,01	0,04	0,02	0,02

da população da estrutura octaedral da montmorilonita (GRIM e KULBICKI, 1961).

A Tabela 17 apresenta as análises à microsonda de algumas esmeclitas analisadas por espectroscopia infravermelho. As análises BII69(1) a BII98(5), foram efetuadas em materiais argilosos, originados de cloritas-cromíferas e mostram teores mais elevados em cromo. As amostras BII37(6) a BII25(10), argilas originadas de serpentinas, apresentam baixos teores para cromo mas, por outro lado, elevam-se os de magnésio e ferro, com o último apresentando pequenas flutuações. Os teores de magnésio tem um aumento aparentemente contínuo da amostra BII69 para a BII25. As fórmulas estruturais a partir dessas análises (Tabela 18), além das observações sobreditas, mostram um aumento no déficit tetraédrico, da esquerda para a direita da tabela, sendo maiores nas esmeclitas originadas de serpentinas, acompanhado, consequentemente de uma diminuição de sílica.

As cinco primeiras amostras, BII69 a BII98, representam montmorilonitas-ferríferas ricas em cromo. Entretanto, as fórmulas estruturais de BII37 a BII25 (Tabela 18), mostram montmorilonitas-Fe ou, mais provavelmente, de fases intermediárias entre um polo de saponita ferro-aluminosa e nontronita, como pode ser observado no diagrama Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) (Fig. 19). Esses registros quimiográficos mostram também que as saídas de Mg são compensadas por Al e Fe³⁺ em proporções equivalentes.

Tabela 17 - Análise Química por Microsonda das Esmeclitas Analisadas por Espectroscopia Infravermelho. Materiais mineralizados (B) e estéreis (A), em zonas de fraco (I) e forte tectonismo (II). (1) a (5) originados de clorita, (6) a (10) de serpentinas. (1, 2, 3, ...) nos Registros Quimiográficos das Fig. 19.

X óxidos	Amostras									
	BII69(1)	BII74(2)	BII72(3)	BII97(4)	BII98(5)	BII37(6)	AI04(7)	AI03(8)	BII26(9)	BII25(10)
SiO ₂	59,13	47,10	48,16	48,84	48,19	41,64	46,62	42,57	41,00	46,49
Al ₂ O ₃	10,85	8,97	9,78	9,96	9,29	9,82	9,22	7,56	7,25	7,67
FeO*	8,11	8,24	8,29	9,73	8,80	10,25	11,42	11,10	9,96	8,14
MgO	2,94	2,21	2,61	2,45	4,93	4,92	7,37	6,91	7,08	11,03
Cr ₂ O ₃	6,45	4,23	4,29	4,97	5,23	0,42	0,67	0,50	0,56	0,43
NiO	0,72	0,41	0,45	0,27	0,98	0,55	0,47	0,43	0,40	0,54
TiO ₂	0,08	0,03	0,06	0,08	0,09	0,03	0,02	0,04	0,06	0,02
MnO	0,00	0,11	0,08	0,11	0,20	0,00	0,02	0,08	0,05	0,00
CaO	0,76	0,74	0,70	0,68	0,10	0,03	0,08	0,08	0,04	0,07
Na ₂ O	0,99	0,48	0,17	0,46	0,12	0,40	0,43	0,34	0,32	0,27
K ₂ O	0,82	0,55	0,21	0,54	0,02	0,35	0,31	0,37	0,31	0,30
Soma	90,85	73,07	74,60	78,09	77,97	68,41	76,63	69,98	67,03	74,96

FeO* = Ferro Total.

Tabela 18 - Fórmulas Estruturais de Esmeclitas Analisadas por Espectroscopia Infravermelho. Materiais mineralizados (B) e estéreis (A), em zonas de fraco (I) e forte tectonismo (II). (1) a (5) originados de clorita, (6) a (10) de serpentinas.

Elementos	Amostras									
	BII69(1)	BII74(2)	BII72(3)	BII97(4)	BII98(5)	BII37(6)	AI04(7)	AI03(8)	BII(26)(9)	BII25(10)
Si	4,00	3,95	3,93	3,86	3,82	3,74	3,75	3,76	3,77	3,79
Al ^{IV}	0,00	0,05	0,07	0,14	0,18	0,26	0,25	0,24	0,23	0,21
Al ^{VI}	0,87	0,86	0,88	0,80	0,69	0,78	0,63	0,55	0,56	0,53
Fe ²⁺	0,46	0,58	0,57	0,64	0,58	0,77	0,77	0,82	0,77	0,56
Mg	0,30	0,28	0,32	0,29	0,59	0,67	0,89	0,92	0,98	1,35
Cr	0,35	0,30	0,28	0,31	0,33	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03
Ni	0,04	0,03	0,03	0,02	0,12	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04
Ti	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Mn	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Ca	0,06	0,07	0,06	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na	0,13	0,08	0,03	0,07	0,04	0,07	0,07	0,06	0,06	0,04
K	0,07	0,06	0,02	0,06	0,00	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03

Fig. 19: Situação no diagrama Mg-Al-(Cr+Fe³⁺) das esmeclitas analisadas por espectroscopia infravermelho. 1, 2, 3, ... números sequenciais dos resultados nas Tabelas 17 e 18.

A Figura 20, apresenta segmentos dos espectros infravermelho em bandas de altas frequências (3.100 a 3.700 cm⁻¹) e em baixas frequências (400 a 1.200 cm⁻¹).

A bibliografia referente as bandas de altas frequências e de vibrações das hidroxilas de extensão, mostra para bandas de frequências de montmorilonitas típicas (Al-OH-Al), ferríferas (Fe³⁺-OH-Fe³⁺) e magnesianas (Al-OH-Mg), valores correspondendo, respectivamente, a 3.640, 3.560 e 3.687 cm⁻¹ (GRIM e KULBICKI, 1961; RUSSELL et al., 1970; FARMER, 1974; CRACIUM, 1984). Na pesquisa bibliográfica não foi constatado estudos, por espectroscopia infravermelho, para montmorilonitas ferro-magnesianas que devem ter vibrações significativas do tipo Fe-OH-Mg. As nontronitas, com teores elevados em Al, tem banda de frequência para as vibrações de Fe³⁺-OH-Fe³⁺ em 3.550 cm⁻¹ (GOODMAN et al., 1975), mas outros dados de literatura, em FARMER (1974), mostram vibrações de Fe³⁺-OH-Fe³⁺, nas nontronitas, entre 3.566 e 3.571 cm⁻¹.

Fig. 20: Espectros de infravermelho de algumas esmectitas, em zonas de vibrações de altas frequências (a) e de baixas frequências (b). QTZ = Impurezas de quartzo; (BII69) = Código das amostras.

Os espectros de infravermelho, em bandas de alta frequência (Fig. 20a), exibem vibrações de 3.591 cm^{-1} (BII69) a 3.570 cm^{-1} (BII98). Na literatura estes resultados estão entre aqueles para montmorilonita típica (3.640 cm^{-1}) e ferrífera (3.560 cm^{-1}), possivelmente em uma fase de vibração intermediária do tipo (Al-OH-Fe³⁺). As amostras numeradas de BII37 (3.552 cm^{-1}) a BII25 (3.547 cm^{-1}) apresentam frequências de vibrações típicas das nontronitas com variações na composição octaedral. Entretanto, dados analíticos e quimiográficos, já relacionados (Fig. 19), mostram que essas argilas fazem parte, provavelmente, de fases transicionais entre saponitas ferro-aluminosas e nontronitas ou de um polo de montmorilonitas-ferríferas. Desta forma, pode-se aventar a essas bandas de absorção correspondendo a vibrações do tipo Fe³⁺-OH-Mg.

A larga banda em torno de 3.420 cm^{-1} é atribuída a água interfoliar.

Nas zonas de baixa frequência (Fig. 20b), caracterizada, principalmente pelas deformações de grupamentos hidroxílicos, as vibrações de OH, mais livres, dão uma indicação mais clara da composição octaedral do que nas zonas de altas frequências (KOHYAM e SUDO, 1975; GOODMAN et al, 1976; DECARREAU e BONNIN, 1986; DECARREAU et al, 1987).

Seis bandas, com maiores absorções, são observadas aproximadamente a 920, 875, 845, 820, 770 e 680 cm^{-1} . A primeira, localizada a 915 cm^{-1} , é atribuída a vibrações Al-OH-Al. Elas têm um maior destaque quanto maior for a quantidade de Al nos octaedros. A banda 875 cm^{-1} é atribuída a vibrações de Al-OH-Fe³⁺. A banda a 845 cm^{-1} é usualmente atribuída nas esmectitas as vibrações de Al-OH-Mg. Ela pode também ser assinalada como vibrações Al-OH-Cr (MAKSIMOVIC et al, 1981). Essa atribuição pode ser afirmada também aqui, visto que a banda a 845 cm^{-1} só se destaca nas amostras mais ricas em cromo e com baixos teores em magnésio. A 820 cm^{-1} ocorrem as vibrações para Fe³⁺-OH-Fe³⁺, cujas intensidades aumentam com os teores de ferro. A banda a 770 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações Fe-OH-Mg. A presença de vibrações Mg₃OH é assinalada a aproximadamente 680 cm^{-1} . Essas vibrações são muito comuns e claramente expressas em argilas magnesianas, como, por exemplo, nas saponitas.

A banda a aproximadamente 1.030 cm^{-1} , de vibrações Si-O, é pouco influenciada por mudanças estruturais, enquanto que aquelas situadas em torno de 457 cm^{-1} é completada e fortemente influenciadas pelas vibrações dos cátions octaédricos. A confirmação dessas observações pode ser obtida nas bandas em torno de 500 cm^{-1} [Si-O-Al^{VI}(Fe^{VI})] e 431 cm^{-1} (Si-O-Mg^{VI}), de STUBICAN e ROY (1961), que, na Figura 20b, destacam-se na direção do domínio aluminoso e magnésiano, respectivamente.

Os dados apresentados mostram que o Al e Mg tendem a formar pares de preferência com o Fe do que entre eles.

A exemplo das esmectitas aqui analisadas, a espectroscopia infravermelho demonstra que é possível a identificação e a semiquantificação de cátions octaédricos, como, por exemplo, o Al, o Mg e o Fe³⁺. Além disso, o método permite o acesso a pequenas mudanças de caráter cristaloquímico nas esmectitas, assim como na observância das tendências evolutivas dos materiais analisados.

Os espectros de infravermelho da amostra D32, com algumas impurezas de quartzo nas frequências 1098 e 789 cm^{-1} , servirão como um dos pontos de referência nos estudos a seguir por espectroscopia Mössbauer.

L - A Espectroscopia Mössbauer

A amostra D32, já submetida a espectroscopia infravermelho e com uma composição química da argila extrapolada àquela da BII25, foi analisada por espectroscopia Mössbauer (Fig. 21), apresentando os seguintes parâmetros: (a) deslocamento isomérico, que informa sobre o estado de oxidação do ferro = $\delta_{1,2} = 0,36\text{ mm.s}^{-1}$; (b) a interação quadrupolar, que é sensível à simetria da rede de íons rodeando o núcleo ativo = $\Delta_1 = 0,58\text{ mm.s}^{-1}$ e $\Delta_2 = 0,23\text{ mm.s}^{-1}$; (c) a interação magnética, que aparece quando o núcleo sonda é submetido a um campo magnético de origem interna ou aplicada = $V_1 = 0,40\text{ mm.s}^{-1}$ e $V_2 = 0,37\text{ mm.s}^{-1}$. O parâmetro nominativo 1 apresentou um percentual de 42% e o 2 ficou com 58%.

O espectro, da Figura 21, mostra que só existe ferro do tipo Fe³⁺. É um espectro clássico de uma esmectita a Fe³⁺ com dois sítios importantes dados por este elemento no octaedro.

Fig. 21: Espectro Mossbauer de esmectita (amostra D32) preenchendo fissuras de zonas mineralizadas (B) e tectonizadas (II). Condições: (1 = 42%), $\delta_1 = 0,36 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta_1 = 0,58 \text{ mm.s}^{-1}$, $V_1 = 0,40 \text{ mm.s}^{-1}$; (2 = 58%), $\delta_2 = 0,36 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta_2 = 0,23 \text{ mm.s}^{-1}$, $V_2 = 0,37 \text{ mm.s}^{-1}$.

A interpretação feita por diversos autores, entre eles CARDILE e JOHNSTON (1985), JOHNSTON e CARDILE (1985) e DAYNYAK e DRITS (1987), para esses dois tipos de dubletos, é que o Fe^{3+} esteja posicionado nos sítios M2 (cis-configuração). E ao dubleto externo é atribuída as substituições do Fe^{3+} nos tetraedros.

IV.3.3. As Caolinitas

A caolinita é um filossilicato dioctaédrico microcristalino do grupo 1:1, de fórmula estrutural $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. Uma folha de caolinita é formada pela associação de uma camada de tetraedros SiO_4 e de uma camada octaédrica aluminosa. Os ions Al^{3+} ocupam 2/3 dos espaços e estão ligados a hidroxilas (internas e externas) e a oxigênios.

Em Campo Formoso é muito difícil a presença de caolinitas puras. Elas estão, normalmente, associadas a goethitas e, quase sempre, acompanhadas de esmectitas. Essas frequentes associações não permitiram a obtenção de resultados analíticos precisos, por microsonda, das caolinitas.

As caolinitas associadas as goethitas, sem esmectitas, foram deferrificadas pelo método de DE ENDREDY (1963), modificado por SEGALIN (1970). As caolinitas "puras" foram submetidas a análises por difração de raios-X, a análise térmica diferencial, a espectroscopia infravermelho e a análises químicas globais.

As amostras analisadas foram coletadas nos topos dos níveis de saprolito amarelo, em zonas mineralizadas e tectonizadas (BII), e em zonas estéreis não tectonizadas (AI). Estas últimas foram coletadas, mais precisamente, nas manchas esbranquiçadas mosqueando material vermelho-amarelado com pintas violáceas.

IV.3.3.1. Características Mineralógicas, Químicas e Cristaloquímicas das Caolinitas

A - Difractometria de Raios-X e os índices de Cristalinidade das Caolinitas

A Difractometria de Raios-X permite, além da identificação do material, determinar a cristalinidade dos minerais. Segundo CASES et al. (1982), o ferro (Fe^{3+}), em substituição nas redes cristalinas das caolinitas, introduz defeitos cristalinos ordenados (rotação $\pm 2\pi/3$) ou aleatórios (falhas de empilhamento de translação) no plano (a, b). Esses defeitos podem ser indicados pelo índice de Hinckley (HINCKLEY, 1963), dando uma aproximação quantitativa da cristalinidade das caolinitas.

O índice de Hinckley (H_i) foi calculado em condições especiais, utilizando um difratômetro PHILLIPS PW 1730, com radiação CoK , filtro de Fe, 30 kV e 50 mA. O espaço da varredura foi de 18° a $28^\circ 2\theta$, com "passo de $0,2^\circ 2\theta$ ", precisão de $\pm 0,4^\circ$ e tempo de contagem de 200 segundos. O difratômetro é ligado a um microcomputador e permite, além da estocagem de ângulos 2θ e do número de impulsos medidos pelo detector, suavizar o

difratograma, através de microprocessamento, minimizando os ruídos de fundo que interferem no cálculo do índice.

Os resultados do índice de Hinckley (H_i) estão registrados na Tabela 19, juntamente com outros parâmetros como: "Slope Ratio" (SR), obtido por Análise Térmica Diferencial (ATD); o percentual em óxido de ferro nas amostras; e a relação composicional das somas de outros óxidos com os de silício, que, indiretamente, corresponde ao grau de silicificação do material.

O índice de Hinckley decresce, de forma geral, da amostra BII1K para a AI3K. Ele também diminui no mesmo tipo de material, BII ou AI, quanto mais próximo estiver a amostra do nível concrecional ferruginoso sobrejacente. O fato é acompanhado de um aumento nos teores de ferro e de uma possível dessilicificação nas amostras. Essa última pode estar relacionada aos processos de laterização na área, traduzidos, também, pela degeneração atual na couraça ferruginosa sobrejacente, em estágio de dessilicificação.

Tabela 19 - índices de Cristalinidade das Caolinitas Originadas sobre Serpentinhas (A) e Cloritas (B), (1) Afastadas e (3) Próximas da Couraça, na Mina Coiteizeiro. Percentual em óxidos de Ferro (normalizados a 14% de H_2O) e Relação da Soma dos óxidos pelo Silicato. H_i = índice de Hinckley; SR = "Slope Ratio" (MACKENZIE, 1970).

Elemento	Amostra					
	BII1K	BII2K	BII3K	AI1K	AI2K	AI3K
H_i	0,80	0,87	0,88	0,89	0,91	0,92
SR	-	1,19	1,28	-	1,58	-
% Fe_2O_3	2,54	2,66	3,01	3,76	3,96	5,91
$\Sigma MxOy/SiO_2$	0,85	0,87	0,88	0,89	0,91	0,92

B - Análise Térmica Diferencial (ATD)

As três amostras de caolinitas analisadas (Fig. 22), mostram o primeiro pico endotérmico, correspondendo à saída da água de adsorção, entre 90 e 115°C. Os picos endotérmicos compreendidos entre 560 a 592°C, correspondem a saída da água de constituição. Essa reação endotérmica, segundo CASES et al (1982), corresponde à transformação das caolinita em meta-caolinita. Os possíveis picos exotérmicos entre 940-950°C e outros, não estão aqui representados devido aos limites técnicos do aparelho utilizado que só atingia no máximo a 915°C.

Fig. 22: Diagramas de ATD de algumas caolinitas da Mina Coitezeiro. (BII2K) = Código da amostra

A diminuição das temperaturas do pico endotérmico de deshidroxilação, marca uma diminuição da cristalinidade e/ou do tamanho das partículas (MACKSIMOVIC e WHITE, 1972; TODOR, 1976; CASES et al., 1982; PETIT et al, 1988; PETIT, 1990). No presente

estudo esse segundo pico endotérmico, entre 560 a 592°C, pode apresentar assimetria, além da variação de temperatura, em relação aos braços descendentes e ascendentes, o que pode estar associado ao grau de cristalinidade da caolinita. A assimetria citada permite o cálculo da cristalinidade através do "Slope Ratio" (SR), que é a relação entre as tangentes dos braços descendentes e ascendentes do pico. O valor de SR aumenta quando a cristalinidade diminui.

Os resultados obtidos para as amostras de Campo Formoso (Fig. 22), mostram temperaturas de desidroxilação e índice SR (Tabela 19), variando, provavelmente, segundo a cristalinidade e o tamanho das partículas. Esses dados estão em conformidade com aqueles encontrados por MACKENZIE (1970), LIÉTARD (1977), CASES et al (1982) e PETIT (1990).

C - Espectroscopia Infravermelho com Transformação de Fourier

A espectroscopia infravermelha permite determinar a cristalinidade das caolinitas e indicar, por vezes, o posicionamento cristaloquímico e elementos constituintes.

As caolinitas bem cristalizadas apresentam espectros de absorção característicos. As quatro bandas de vibrações à 3695, 3672, 3655 e 3620 cm^{-1} , em altas frequências, correspondem, nas três primeiras, as vibrações das hidroxilas externas e, na última, as vibrações das hidroxilas internas (GIESE e DATTA, 1973; FARMER, 1974; HLAUAY et al, 1977; ROUXHET et al, 1977). Nas regiões de baixas frequências, as caolinitas apresentam, segundo FARMER (1974), bandas à 1107 cm^{-1} (vibração Si, paralela, em fase), à 1035 cm^{-1} (vibração Si, paralela, com defasagem), 1022 cm^{-1} (vibração Si, perpendicular), à 940 e 920 cm^{-1} (vibração $\text{Al}_2\text{-OH}$), à 795, 760 e 705 cm^{-1} (da camada tetraédrica), a 540 cm^{-1} (vibração composta Si-O-Al^{VI}) e 700, 460 e 432 cm^{-1} (vibrações de transformação Si-O).

As vibrações de deformação, devidas aos movimentos de protons em relação ao eixo Al-O, indicam a defeitos aleatórios no plano (a, b) e a defeitos de empilhamento segundo o eixo c (LIETARD, 1977).

A medida da desordem cristalina, no plano (a, b), das caolinitas, pode ser feita utilizando o teste P2 de VAN DER MAREL e KHRONER (1969). Esse teste (P2) tem como base a relação de intensidade entre a banda 3672 e aquela a 3655 cm^{-1} . Essas bandas são sensíveis as modificações que sofrem as ligações do hidrogênio com os oxigênios da camada silícica (CASES et al, 1982). Na medida em que a cristalinidade da caolinita baixa, a intensidade da banda a 3672 cm^{-1} diminui, tornando-se nitidamente inferior à banda 3655 cm^{-1} , desaparecendo em seguida. O fenômeno, segundo LIÉTARD (1977), é em decorrência de defeitos aleatórios no plano (a, b). O valor de P2 é ligeiramente próximo a unidade nos casos de caolinitas bem cristalizadas, crescendo quando o número de defeitos aumentam.

Os resultados obtidos para as amostras de Campo Formoso (Fig. 23), apresentam caolinitas com bandas de vibração a 3669 cm^{-1} inferiores às aquelas a 3563 cm^{-1} . Essa diferença vai acentuando-se na medida em que a cristalinidade diminui, como, por exemplo, na amostra AI3K, onde a banda 3669 cm^{-1} desaparece.

As bandas situadas a 3598 e 3585 cm^{-1} , exagerada voluntariamente por 2 vezes para um melhor destaque nos espectros, podem estar associadas, respectivamente, às vibrações octaédricas do tipo $\text{Al}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{OH}$ e $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{OH}$. A variação do Cr^{3+} , segundo MAKSIMOVIC et al (1981), tem efeito similar a do Fe^{3+} , descrito por FARMER (1974, p. 337).

O teste P1, de CASES et al (1982), faz a relação das intensidades dos picos à 938 e à 915 cm^{-1} , avaliando os defeitos de empilhamento segundo o eixo c . Antes, LIÉTARD (1977) já tinha registrado mudanças nesses picos, observando que a banda a 915 cm^{-1} , em caolinitas bem cristalizadas, era precedida de outra a 938 cm^{-1} de menor intensidade que desaparecia, progressivamente, a medida que a cristalinidade da caolinita diminuía.

As observações acima são nítidas nos materiais de Campo Formoso, como por exemplo na amostra BII1K que apresenta um pico incipiente a 938 cm^{-1} , que se transforma em um simples abaulamento na amostra AI3K (Fig. 23).

Os resultados obtidos pela espectroscopia infravermelho, nas caolinitas desordenadas da mina Coitezeiro (Campo Formoso), mostram que, inicialmente, o grau de cristalinidade está

Fig. 23: Espectros de infravermelho de algumas caolinitas da Mina Coitezeiro.

relacionado à influência do material do qual a caolinita é originada. As caolinitas, originadas de esmectitas provindas de material rico em cloritas (B), são mais bem cristalizadas do que aquelas de esmectitas oriundas de material rico em serpentinas (A). O grau de cristalinidade ou a evolução das propriedades cristaloquímica das caolinitas tem origens diversas. Uma delas está ligada a presença de impurezas químicas, principalmente o ferro. Ele é responsável, segundo CASES et al. (1982), pelas falhas de empilhamento da caolinita segundo o eixo c , causando com isso uma diminuição da temperatura do pico endotérmico de deshidroxilação no ATD (Fig. 22).

As caolinitas estudadas são todas desordenadas e ferríferas, com defeitos aleatórios no plano (a, b) e de empilhamento segundo o eixo c . Outrossim, os teores de cromo observados estão contidos na sua estrutura cristalina.

D - As análises Químicas

As análises químicas foram efetuadas por espectrometria de absorção atômica, em material previamente deferrificado pelo método de DE ENDREDY (1963).

Os resultados analíticos da Tabela 20 mostram que os teores de ferro crescem da esquerda para direita, como já foi visto, no mesmo sentido em que a cristalinidade do material diminui. O cromo só tem teores significativos nas três primeiras amostras. Os resultados obtidos para a cristalinidade, indicam que a sua presença não afeta, aparentemente, a cristalinidade da caolinita, como acontece nos estudos das haloisitas cromíferas de MAKSIMOVIC e WHITE (1972).

O grau de impureza observado na análise química, pode estar relacionado a uma possível microinclusão (bolhas) no seio do empilhamento da caolinita, como aquelas encontradas por TCHOUBAR et al (1982), através de microscopia eletrônica de alta resolução, em caolinitas naturais. Para BONNIN et al (1982), essas microinclusões podem conter óxidos de ferro e seus associados, de dimensões muito pequenas, aumentando, segundo CASES et al (1982), a intensidade das reflexões 001 para $7,2 \text{ \AA}$ ou mais. Essas últimas informações são próximas as encontradas para as reflexões 001, nas caolinitas de Campo Formoso, que variam de $7,15$ a $7,26 \text{ \AA}$, mas carecem, ainda, de observações por microscopia eletrônica de alta resolução para afirmações.

Em Campo Formoso, o meio, rico em ferro e outras impurezas, pode promover, no curso de formação da caolinita, a incorporação de elementos compatíveis na camada octaédrica, adsorção e precipitação sobre as faces e na forma de microinclusões. Todos esses fenômenos promovem, a seu tempo, diferentes tipos de desordem cristalina e modificam, conseqüentemente, a orientação dos grupamentos hidroxílicos.

Tabela 20 - Composição Química de Caolinitas Previamente Deferri-
cadas, Originadas Sobre Serpentinhas (A) e Cloritas
(B), (1) Afastadas e (3) Próximas da Couraça, na Mina
Coitezeiro.

% óxidos	Amostra					
	BII1K	BII2K	BII3K	AI1K	AI2K	AI3K
SiO ₂	43,94	43,41	41,80	40,33	39,40	38,67
Al ₂ O ₃	31,92	32,30	30,84	29,93	29,02	28,17
Fe ₂ O ₃	3,40	4,12	4,76	5,34	5,38	6,84
Cr ₂ O ₃	1,36	0,65	0,42	0,04	0,02	0,10
MgO	0,26	0,41	0,13	0,08	0,04	0,04
TiO ₂	0,32	0,30	0,65	0,20	0,16	0,14
K ₂ O	0,20	0,22	0,21	0,30	0,32	0,29
Soma	81,40	81,41	78,81	76,22	73,34	74,25

IV.3.4. Os Oxi-Hidróxidos de Ferro

Numerosos trabalhos já foram realizados para explicarem os fatores que influenciam na formação de goethitas e hematitas. Atualmente, os fatores climáticos e aqueles associados ao ambiente geoquímico são os mais evocados.

IV.3.4.1. Os Fatores Climáticos

As cristalizações das hematitas e goethitas são explicadas pelas variações das temperaturas e da pluviometria (LAMOUROUX, 1972; SCHWERTZMANN e TAYLOR, 1977; TARDY et al, 1988). Para esses autores, a cristalização da goethita seria favorecida nas regiões úmidas que apresentassem uma taxa elevada de matéria orgânica e um pH baixo. Pelo contrário, os climas mais secos, com uma

decomposição mais rápida da matéria orgânica, favorecem a cristalização da hematita. Os trabalhos experimentais de LEWIS e SCHWERTZMANN (1972), mostram, por outro lado, que a formação de hematita é favorecida por um simples aumento da temperatura.

Alguns autores, como TARDY e NAHON (1985) e TROLARD e TARDY (1987), propõem uma transformação da goethita em hematita por um fenômeno de desidratação, provocado pelo aumento da temperatura. Entretanto, para TAYLOR e GRALEY (1967), TORRENT et al. (1980), KAMPF e SCHWERTMANN (1983), esse tipo de transformação não se realiza nas condições de superfície. Ela necessita de temperaturas mais elevadas como aquelas da diagênese tardia ou do metamorfismo.

IV.3.4.2. Os Fatores Químicos

Os fatores químicos estariam relacionados, basicamente, à atividade da água, que também é um fator climático, e a cinética das reações.

Do ponto de vista químico ou físico-químico, a cristalização da hematita ou da goethita está, muitas vezes, ligada ao valor da atividade da água, que é controlada pelo tamanho dos poros. Modelos termodinâmicos são propostos por inúmeros autores, entre eles FRITZ (1981), DIDIER (1983), DIDIER et al (1983, 1985), TARDY e NAHON (1985), TROLARD e TARDY (1987), TARDY et al (1988). A goethita precipita nos poros maiores, onde a atividade da água é próxima da unidade e a hematita nos poros menores, onde a atividade da água apresenta valores mais fracos. Os meios argilosos, com uma fraca microporosidade, seriam então favoráveis a precipitação da hematita. Entretanto, RAMANAIDOU (1989) demonstra a possibilidade de precipitação da hematita mesmo para uma atividade da água igual a unidade. E, nas formações lateríticas da região amazônica, LUCAS (1989) mostra que a precipitação de goethitas e hematitas não tem relação com o tamanho dos poros.

A precipitação de goethitas e hematitas é igualmente discutida em função da cinética das reações e da presença de íons estranhos ao meio. A precipitação desses minerais, segundo COMBES

et al (1986), SCHWERTMANN (1987a, b), COMBES (1988) e VEMPATI e LOPPERT (1989), lembra um precursor que é a ferridrita. Esta evolue em goethita ou hematita em função da temperatura, do pH, da matéria orgânica, da sílica ou do alumínio. Mas, essa idéia não é unânime porque as ferridritas nunca foram encontradas nas alterações supérgenas das rochas.

DIDIER (1983), DIDIER et al (1985) e RAMANAIDOU (1989), mostram através de cálculos termodinâmicos, que a presença do alumínio influencia na estabilidade de goethitas e hematitas.

A presença simultânea de goethita e hematita, no perfil de alteração, coloca, automaticamente, em questão o velho problema de natureza genética e cronológica entre esses dois minerais.

A transformação de goethita em hematita é ainda motivo de muitas controvérsias entre os pesquisadores. No entanto, a transformação inversa, hematita em goethita, tem sido alvo de inúmeros trabalhos, principalmente nas alterações lateríticas. Entre esses trabalhos, o de NAHON (1976), NAHON et al (1977), AMBROSI (1984) e MARIAM (1990), destacam a goethita sob a forma de cortex em volta dos domínios hematíticos. Vários fatores são propostos para explicar essa transformação, como: a variação do pH, o regime hídrico e os teores em certos elementos químicos como o alumínio. Assim, uma parte do ferro liberada pela dissolução da hematita pode reprecipitar nos espaços vazios sob forma de cutans goethíticos. MULLER (1987) atribui a formação de um ou outro desses minerais a variações das condições geoquímicas ao curso do avanço da frente de alteração.

IV.3.4.3. As Hematitas e as Goethitas na Área Estudada

A goethita é o hidróxido de ferro melhor representado nos primeiros estádios da alteração ferruginosa.

No conjunto, a goethita é muito mais observada na base dos perfis e a hematita, sobretudo, no topo.

A distribuição das goethitas e hematitas, em Campo Formoso, faz-se conforme a descrição geral, em literatura, para as lateritas desenvolvidas sobre rochas ultrabásicas. Assim a imobilização do ferro dar-se-á inicialmente sob a forma de

goethita, nas partes mais profunda do perfil de alteração. A hematita aparece nas partes mais altas ou, por vezes, preenchendo fissuras em níveis inferiores. Essas transformações mineralógicas são acompanhadas por evoluções geoquímicas do meio ou do micromeio. Assim, o aparecimento de hematita pode estar ligado a uma eliminação maciça do magnésio, do alumínio e, possivelmente, do cromo. Esses elementos, com presenças relativamente abundantes, parecem manter a estabilidade da goethita. Na parte baixa do perfil ela é mantida predominantemente pelo magnésio e no topo pelo alumínio. O cromo tem uma participação efetiva, da base ao topo do perfil, somente nas zonas mineralizadas.

A particularidade na formação das couraças ferruginosas, em Campo Formoso, fica por conta do tipo de material em fase de transformação. Nos materiais não mineralizados, com caolinitas de baixa cristalinidade e originadas de esmectitas provindas de serpentinas, a passagem para couraça é gradativa, tendo esta uma composição mais goethítica que hematítica. Nos materiais mineralizados em cromo, com caolinitas originadas de material esmectítico oriundo de cloritas, a passagem para couraça é abrupta. Esta couraça, por outro lado, é mais coesa e mais rica em hematita. Existe, de fato, uma diferença marcante de porosidade entre as duas couraças, apesar de estarem em um mesmo nível, interligadas, e a uma distância inferior a 100 metros. A primeira, tem poros maiores, é pouco mais espessa e aparenta estar em fase de degradação mais avançada que a segunda.

A explicação para as diferenças observadas, entre outras possíveis, pode estar, em princípio, nas diferentes resistências ao intemperismo entre os materiais estudados e aos acúmulos relativos de talco, muito maiores nas zonas mineralizadas que nas estéreis. Em consequência dessas diferenças, outras são geradas, como a da permeabilidade entre os materiais subjacentes à couraça. Nas zonas estéreis o material é bem mais permeável e permite um fluxo mais rápido e soluções menos concentradas, mesmo através da couraça, provocando, com isso, uma degradação mais rápida do material.

IV.3.4.4. As Análises por Microsonda e a Representação Quimiográfica

Os resultados analíticos das diferentes acumulações ferruginosas (Tabela 21), mostram, preferencialmente, teores mais aluminosos nos materiais mineralizados em cromo (BII) do que nos originados de materiais estéreis (AI), com exceções para os da goethita fibrosa, córtex goethítico e micronódulo goethítico. A

Tabela 21 - Análise química por Microsonda de Diferentes Acumulações Ferruginosas.

AI = Zona Estéril; BII = Zona Mineralizada

Amostras	X óxidos												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
. Córtex Goethítico													
AI	3,69	7,65	60,88	0,08	2,48	-	0,24	-	-	0,09	0,04	-	75,14
. Nódulo Hematítico													
AI	-	0,02	87,48	0,26	0,04	0,51	-	0,22	0,02	0,05	-	-	88,59
BII	0,02	1,00	82,94	0,23	1,54	1,38	0,05	0,08	-	-	0,01	-	87,24
. Nódulo Goethítico													
AI	0,78	0,32	74,07	0,51	0,21	1,75	0,05	0,27	0,06	-	0,05	-	78,07
BII	1,60	5,52	65,32	0,05	3,88	0,11	-	0,19	-	-	0,13	-	76,79
. Micronódulo Goethítico													
BII	0,02	-	72,26	1,75	12,28	1,55	0,14	0,57	0,15	0,02	0,02	-	88,75
. Goetita Fibrosa													
BII	2,35	0,23	72,81	0,01	0,07	-	-	-	0,01	-	0,08	-	75,55
. Plasma Argilo-Ferruginoso													
AI	11,67	2,28	34,37	1,22	0,55	0,65	0,03	1,11	0,02	0,03	0,04	0,06	52,02
BII	11,47	8,88	55,15	0,74	3,29	0,32	-	0,08	-	0,06	0,15	0,05	80,19

FeO* = Ferro Total.

goethita fibrosa, presente em zona mineralizada, mais precisamente no seio do plasma argilo-ferruginoso, é precipitada revestindo paredes de vazios e tem baixo teor em alumínio. O córtex goethítico, contornando parcialmente ou totalmente nódulos de hematitas fissuradas, presentes no topo da couraça em degradação, sobre o material estéril (AI), contém teores elevados em alumínio e cromo. O fato pode estar associado as concentrações residuais de cromita e ferrocromita, em fase de decomposição, situadas na base do talus e em contato com a couraça. E, por último, micronódulos goethíticos, originados da ferrocromita epigenizada, apresenta teores que são compatíveis com os do material original, ou seja, elevados em cromo e quase ausentes em alumínio.

A representação quimiográfica das diferentes acumulações ferruginosas no triângulo Fe_2O_3 -20 x SiO_2 -20 x Al_2O_3 (Fig. 24), caracteriza bem as passagens, desde um ponto hipotético da caolinita ideal, percorrendo as desestabilizações de filossilatos e formações de oxi-hidróxido de ferro, até os nódulos hematíticos.

O plasma argilo-ferruginoso do material estéril (AI) mostra uma gradação, com enriquecimento relativo em ferro, mais regular do que aquela do material mineralizado (BII). Neste entretanto, as variações composicionais, na gradação dos materiais mineralizados, estão, inicialmente, associadas as heterogeneidades do material, provocadas, principalmente, pelo acúmulo progressivo de talco, no sentido do topo do saprólito amarelo, e as alterações de ferrocromita em goethita, mais acentuadas no topo da fácies supracitada.

IV.3.5. Os Produtos Amorfos

Os hidróxidos de ferro amorfos são considerados como os primeiros produtos que aparecem no decorrer da alteração dos minerais primários.

A ausência de cristalização nos amorfos impede observações ao microscópio óptico. Entretanto, com o microscópio eletrônico, segundo BOCQUIER e NALOVIC (1972), nota-se partículas muito finas achatadas ou esféricas cujo diâmetro atinge alguns décimos de

Fig. 24: Situação no diagrama Fe_2O_3 - $20x\text{SiO}_2$ - $20x\text{Al}_2\text{O}_3$ das diferentes acumulações ferruginosas, em zonas estéreis e de baixo tectonismo (AI) e zonas mineralizadas e de alto tectonismo (BII).

microns. Estas esferas parecem ser o resultado do agrupamento de partículas granulares ou floculadas.

A ausência de organização nos amorfos tem por consequência o não aparecimento de picos característicos nos raios-X, mas sim, a presença de abaulamento, de forma convexa, que podem ocultar os picos dos minerais cristalizados existentes na amostra (THOREZ, 1976).

O estudo dos hidróxidos amorfos de ferro requer muita atenção, pois eles estão, normalmente, misturados com óxidos e hidróxidos cristalizados. Esses oxi-hidróxidos de ferro e outros minerais associados, podem ter uma baixa cristalinidade e os tratamentos para a destruição dos amorfos devem ser fracos (MILLOT, 1971).

A dosagem cinética dos produtos amorfos em amostras de Campo Formoso, foi realizada através do método de SEGALIN (1968, 1970).

A dosagem é baseada na repetição de uma série de ataques alternados de um ácido (oxálico 0,1 M) e de uma base (oxalato de amônia 0,175 M). As quantidades de elementos dissolvidos, por extração, são analisadas e os resultados, em frequências acumuladas, colocados em gráficos (Fig. 25). Os produtos amorfos são mais solúveis do que os produtos cristalizados e, os registros quimiográficos, traduz-se em uma curva com o aparecimento de uma rutura de declive bem marcante. Recentemente, PETIT (1990) observou, através de raios-X e infravermelho, que os métodos de extração de amorfos ou aqueles de deferrificação, principalmente os que utilizam à exposição sob ultravioleta,

Fig. 25: Gráficos de curvas acumulativas, em diferentes amostras, obtidos através de 8 extrações de elementos químicos de substâncias amorfas e cristalinas, pelo método de SEGALIN (1968).

provocam também a dissolução e amorfização de minerais de baixa cristalinidade, principalmente naqueles mais ricos em ferro.

As análises realizadas, por espectrometria de absorção atômica, nas extrações sequenciais dos amorfos, foram registradas em gráficos acumulativos (Fig. 25), para avaliações do percentual de amorfos.

O gráfico das extrações amorfas do MgO , destacadamente, é o que apresenta um comportamento no mínimo curioso. Os amorfos de Mg , em percentagens próximas aos 100%, segundo o método, são obtidos de imediato na primeira extração. Vale lembrar aqui os resultados obtidos, nesse trabalho e naqueles de NOVIKOFF et al (1980), para os cátions trocáveis e a capacidade de troca, como: na repartição dos cátions trocáveis, qualquer que seja a capacidade de troca, no horizonte de alteração, o Mg tem teor sempre nitidamente superior ao do Ca e ainda maior do que Na e K .

Os resultados obtidos por NOVIKOFF et al (1980) mostram, também, para Campo Formoso, que a soma de cátions trocáveis é superior, na maioria das vezes, à capacidade de troca, dando um grau de saturação com valores superiores a 100. Isto significa que certos cátions trocáveis (facilmente extraíveis por reagentes fracos) não estão adsorvidos complexo. Desta forma, é natural acreditar que existem sais ou hidróxidos solúveis de Mg , cátion de longe o mais abundante nessas áreas, apesar da ausência de registros, na literatura consultada, de formas solúveis de Mg , no tipo de ambiente estudado.

As amostras AI03 e AI04, coletadas a 20 metros de profundidade, em material serpentínico alterado são as que apresentam, no quadro geral, uma maior susceptibilidade a formação de amorfos.

IV.3.6. Observações Complementares

A relação cronológica entre a formação de quartzo supérgeno e a esmectização de um conjunto é, por vezes, duvidosa. A análise petrológica da lâmina delgada BI22 mostra formações questionáveis de quartzo e "volkonscoita" (Fig. 26).

Fig. 26: Representação esquemática da formação de quartzo e "Volkonscoita", contornando ferrochromita. A = Material esmetítico esverdeado; B = Material esmetítico castanho-esverdeado. (1) Ferrochromita contornada por "Volkonscoita"; (2) Ferrochromita contornada por quartzo e (3) por quartzo e "Volkonscoita".

As esmetitas dominantes da área A, na lâmina supracitada, são do tipo montmorilonita originadas, principalmente, de cloritas com cromo (3 a 5%), dando uma cor esverdeada ao material. Neste, encontra-se ferrochromitas contornadas por "volkonscoitas" que epigenizaram estichtitas. Entretanto, a área B, subjacente, separada da anterior por uma fissura semi-preenchida por hematita e goethita, tem cor castanho-esverdeada, com filamentos de goethita e, por vezes, hematita. Nessa área a presença de quartzo é constatada, contornando parcialmente ou totalmente ferrochromitas. O contorno parcial da ferrochromita é completado por "volkonscoita".

A substituição, a primeira vista, da argila pelo quartzo é aventada; mas como a "volkonscoita", é encontrada normalmente em níveis mais superficiais, ao lado de material caolínítico, onde as esmetitas do tipo montmorilonita não mais existem, descarta-

se inicialmente esta hipótese. Desta forma, as possibilidades de formação do quartzo "epigenizando", total ou parcialmente, o hidrocarbonato de Cr e Mg, denominado estichtita, existem.

A formação do quartzo, "epigenizando" os hidroxicarbonatos que contornam as ferrocromitas, pode ocorrer na fase inicial da alteração supérgena. A presença do material carbonático aumenta consideravelmente a precipitação da sílica, mesmo em soluções diluídas (GREENWOOD, 1973; ROBERTSON, 1977; LAND, 1979; WILLIAMS e CRERAR, 1985). WILLIAMS e CRERAR (op. cit.), mostram que a adição de $Mg(OH)_2$ em água contendo sílica, provoca uma diminuição acentuada na solubilidade deste elemento e provoca sua precipitação.

Esses autores sugerem ainda algumas hipóteses, como: a polimerização da sílica, através da catalização por OH^- de seus monômeros ou pela presença de hidróxidos metálicos, principalmente $Mg(OH)_2$, portando cargas positivas superficiais. Entretanto, ainda é questionável os caminhos do cromo, partindo dos hidrocarbonatos, não envolvidos na formação do quartzo. A hipótese mais próxima é que ele seja incorporado as argilas em fase de formação. Neste caso, a formação do quartzo, "epigenizando" estichtitas em volta da ferrocromita, é contemporânea as fases iniciais da esmectização. Essa hipótese explicaria, também, a ocorrência concomitante de quartzo e "volkonscoita" envolvendo o mesmo grão de ferrocromita. É possível que, nos pontos em que os hidrocarbonatos foram simplesmente silicificados, formou-se a "volkonscoita" e, nas partes onde ele foi dissolvido e boa parte do magnésio lixiviado, formou-se o quartzo.

V. EVOLUÇÃO MINERALÓGICA SUPÉRGENA DO PERFIL DE ALTERAÇÃO

V.1. FÁCIES ROCHA ALTERADA

Nesta fácies, a rocha alterada tem como característica uma porosidade fraca e completamente ocupada por água. Serpentinhas, Cloritas e outros filossilicatos constituintes, exceto talco, são parcialmente dissolvidos, fragmentados e substituídos, inicialmente por amorfos e depois por esmectitas.

V.1.1. Evolução das Serpentinhas

Três tipos de serpentinhas podem ser observadas macroscopicamente em Campo Formoso: uma escura (S01), constituída basicamente por lizardita; uma verde escura (S05), que corresponde à misturas de lizardita com antigorita; e, uma verde clara (S14) que corresponde à crisotila. Esta última, ocorrendo normalmente, nas zonas fissurais.

As análises por microsonda das serpentinhas revelam que as cores podem estar associadas aos teores de ferro (Tabela 22). As serpentinhas, no início da alteração, apresentam manchas ferruginosas de cor castanha e aspecto amorfo e outras castanho-esverdeadas de argilas. As análises por microsonda do material argiloso, na fácies rocha alterada, proveniente de lizarditas e antigoritas, revelam uma esmectita magnésiana (AI01), tipo saponita ferríferas (Tabela 23). Esta argila está associada a um meio com drenagem muito fraca, altas concentrações em SiO_2 e Mg nas soluções intersticiais, dando a elas camadas octaédricas constituídas, predominantemente, por cátions de magnésio.

A composição química observada na esmectita da Tabela 23 é derivada, principalmente, das serpentinhas, com pequenas influências dos minerais circunvizinhos, principalmente nos teores de Al, Fe e Cr. Esse último pode ser, ainda, resultante de enriquecimento relativo.

Tabela 22 - Análises Químicas das Serpentinhas por Microsonda

Amostras	% óxidos						Soma
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	
S01	40,88	-	7,60	36,74	0,39	-	85,61
S05	42,14	0,09	2,26	40,91	0,21	0,39	86,00
S14	41,90	0,24	1,48	41,44	0,27	0,18	85,51

FeO* = Ferro Total.

Tabela 23 - Análise Química por Microsonda de Esmectita, originada de Serpentinhas, Fácies Rocha Alterada

Amostras	% óxidos											Soma
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
AI01	48,08	5,98	9,48	13,21	0,46	0,52	0,02	0,02	0,08	0,25	0,26	79,10

FeO* = Ferro Total.

V.1.2. Evolução das Cloritas

Em Campo Formoso, duas variedades de cloritas podem ser identificadas, macroscopicamente, pelas cores: violeta e verde. As análises por microsonda da clorita violeta a rósea (C11), encontrada cimentando grãos de cromita ou preenchendo fissuras no minério de cromo tipo "lump", mostram altos teores em cromo (Tabela 24). As análises de clorita verde (C05), que sob a forma de paletas acompanham as serpentinas, apresentam baixos teores em

cromo. Outras cloritas verdes são encontradas em diversos ambientes, como as que acompanham outras cloritas violáceas no minério de cromo disseminado e aquelas preenchendo zonas tectônicas. Cabe salientar, as fortes variações composicionais que podem ocorrer em cloritas de uma mesma amostra, como, por exemplo, na amostra BI12 (Tabela 24). Nessas análises, os dois primeiros pontos (a e b) correspondem a uma clorita rosa e o terceiro (c) a uma verde.

Tabela 24 - Análises Químicas de Cloritas por Microsonda

Amostras	% óxidos						Soma
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	
C11	30,78	14,01	0,58	33,77	7,50	0,56	87,20
C05	36,23	13,48	4,53	31,80	0,14	0,35	86,53
BI12a	33,50	12,48	0,82	35,20	4,63	0,26	86,89
BI12b	33,01	12,07	1,09	35,50	3,91	0,50	86,08
BI12c	32,30	15,67	2,06	33,96	1,96	0,14	86,09

FeO* = Ferro Total.

As cloritas de cor violácea, ricas em cromo, são as que mostram indícios da alteração supérgena na fácies rocha alterada. Essa alteração é traduzida, macroscopicamente, pela mudança de cor do material, de violeta para um verde vivo, na presença de manchas castanho-amareladas de aparência amorfa. As análises por microsonda dessa argila (BI198), revelam uma esmectita intermediária entre saponitas e nontronitas, mas com alto teor em SiO₂, tipo uma montmorilonita ferriífera (Tabela 25).

Tabela 25 - Análise Química por Microsonda de Esmeclita, originada de Cloritas de Cor Violeta, Fácies Rocha Alterada

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
BII98	48,19	9,29	8,80	4,93	5,23	0,98	0,09	0,20	0,10	0,12	0,02	77,97

FeO* = Ferro Total.

V.1.3. Evolução dos Hidroxicarbonatos

O hidroxicarbonato de cromo e magnésio, a estichtita, encontra-se, normalmente, em forma de aureolas, envolvendo cromitas e ferrocromitas ou, ainda, sob forma de minúsculos veios atravessando serpentinas e cloritas, em zonas mineralizadas e pouco tectonizadas. As análises por microsonda da estichtita (E20) revela que este hidroxicarbonato tem alto teor em cromo (Tabela 26).

Tabela 26 - Análise Química da Estichtita por Microsonda

Amostra	% óxidos								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	CaO	Soma
E20	0,42	0,09	2,42	39,11	23,80	0,24	-	0,04	66,02

FeO* = Ferro Total.

Ao microscópio óptico, constata-se uma possível epigênia da estichtita pela "volkonscoita". As análises à microsonda da "volkonscoita" (Tabela 27) mostram uma herança, em parte, dos teores de cromo da estichtita. Este mineral, por outro lado, parece ser totalmente substituído, ao nível da rocha alterada, pela "volkonscoita" e, por vezes, pelo quartzo. Esta última, já foi discutida em itens anteriores.

Tabela 27 - Análise Química por Microsonda de "Volkonscoita" originada de Estichtita, Fácies Rocha Alterada

Amostras	% óxidos										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O Soma
BI40	47,20	3,02	5,87	7,51	9,46	1,34	0,17	0,07	0,11	0,09	0,03 74,87

FeO* = Ferro Total.

A formação de argilas cromíferas, segundo SANYAL et al., (1969), através de síntese em laboratório, tem sua composição determinada pela relação molar MgO/Cr₂O₃ na solução. Quando essa relação é igual a 100, pode se formar uma argila cromífera contendo 5,85% de Cr₂O₃. Os autores citados afirmam que para uma concentração mais elevada em cromo, a formação da malha dos argilominerais é inibida e uma estrutura de espinélio é imposta aos íons de magnésio. Outrossim, BESSON et al (1974) constataram que os hidrocarbonatos podem se alterar facilmente em argila. Esses dados mostram que a formação das "volkonscoitas" em Campo Formoso são compatíveis com os resultados obtidos em laboratório.

A "volkonscoita" é, possivelmente, a primeira esmectita a se formar, seguida da saponita, originada de serpentinas, e, posteriormente, das montmorilonitas cromíferas, provindas das cloritas cromíferas. Um balanço na gênese das esmectitas

cromíferas, mostra que ela se faz na presença de importantes concentrações de sílica e de magnésio em solução.

V.1.4. Evolução dos Materiais Fissurais

As fissuras, nos materiais endógenos, são ocupadas preferencialmente por serpentinas, quartzo, talco e óxidos de ferro. Entretanto, são as serpentinas que mostram transformações significativas ao nível das rocha alterada.

As serpentinas, principalmente a crisotila, preenchendo as fissuras, são substituídas por hematitas, que preservam, grosso modo, a orientação fibrosa da serpentina, com forte redução do volume. Essa redução de volume promove o aparecimento de vazios que são, progressivamente, preenchidos por Opalas C.T., cuja formação é catalizada pela sílica liberada na transformação serpentina/hematita. Em alguns locais essa transformação é intercalada, discretamente, pela formação de esmectitas e goethitas.

V.1.5. Representação Quimiográfica das Evoluções Mineralógicas

As diferentes evoluções dos minerais hidrotermais, no fácies da rocha alterada, podem ser resumidas no diagrama triangular Si-R₂-R₃ (Fig. 27).

A alteração supérgena das serpentinas e cloritas em esmectitas, segundo MILLOT (1964) e PEDRO (1981), pode ser feita por uma simples transformação. Entretanto, o mesmo não se pode dizer em relação a estichtita em "volkonscoita", pois, apesar da epigenia aparente, a passagem de uma para outra envolve uma grande perda de magnésio da primeira e um aporte muito forte de sílica pela segunda, uma característica importante das neoformações. Esta evolução encontra respaldo nos trabalhos experimentais de BESSON et al (1974) que mostram as facilidades com que as argilas se formam à partir de hidroxicarbonatos.

Fig. 27: Situação no diagrama Si-R₂-R₃ das alterações supérgenas de serpentinas, cloritas e estichtitas em esmectitas, na fácies rocha alterada.

V.2. FÁCIES SAPRÓLITO VERDE

O saprólito verde é constituído de serpentinas, cloritas, espinélios, oxi-hidróxidos de ferro, talco "inalterado" e, principalmente, materiais argilosos. Estes últimos são dominantes e ainda guardam a estrutura dos minerais parentais, principalmente na base, atenuando-se no topo. A cor verde varia de tons mais escuros para tons mais claros em direção ao topo do perfil.

A abertura do meio aumenta para o topo e, conseqüentemente, isso vai regular os tipos de íons na camada octaédrica. Segundo PEDRO (1981), quanto mais drenado for o meio, mais diluída é a solução percolante, e mais a mais a camada octaédrica em via de neoformação será constituída pelos cátions menos solúveis. Outrossim, salienta o citado autor, caso as concentrações não

sejam suficientes, no meio de alteração, para consentir a presença de esmectitas tipicamente magnesianas, elas são instáveis ao meio, excetuando-se os meios contidos em microespaços muito particulares.

V.2.1. Evolução das Serpentinhas

O comportamento das serpentinas podem ser melhor observado nos materiais não mineralizados, onde elas dominam, do que quando misturadas a cloritas, em materiais mineralizados em cromo, onde ela é minoria. Macroscopicamente, desde o início de sua alteração, a serpentina apresenta uma cor verde-amarelada que vai se acentuando, no amarelo, na direção do topo do saprólito verde, desaparecendo quase que completamente na parte mediana dessa fácies, restando apenas alguns remanescentes em vias de alteração.

As esmectitas originadas das serpentinas, na base do saprólito verde, apresentam uma composição próxima àquelas na fácies rocha alterada (AI02; Tabela 28). Em direção do topo, com uma abertura progressiva do meio, sua composição vai modificando, tornando-se inicialmente, mais ferríferas e, posteriormente, pode se desestabilizar e contribuir para a formação de caolinitas.

Tabela 28 - Análise Química por Microsonda de Esmectitas originadas de Serpentinhas na Fácies Saprólito Verde. AI02 (1) = Amostra mais Profunda; AI91 (3) = Amostra mais Próxima a Superfície. (1,2,3) na Fig. 28.

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
AI91 (3)	39,54	4,71	23,01	3,00	0,78	1,53	0,36	0,53	0,32	0,12	0,25	74,15
AI04 (2)	46,62	9,22	11,42	7,37	0,67	0,47	0,02	0,02	0,08	0,43	0,31	76,63
AI02 (1)	41,41	7,44	9,15	7,64	0,43	0,55	0,08	-	0,05	0,32	0,30	67,37

FeO* = Ferro Total.

Quando as esmectitas ocorrem associadas com caolinitas, as investigações composicionais, tanto de caráter químico quanto cristaloquímico, tornam-se inviáveis. As análises da Tabela 28 mostram, além do esperado aumento do teor de ferro no sentido do topo, acompanhado da diminuição do magnésio, um crescimento no déficit de sílica nos tetraedros, inclusive com a participação do Fe^{3+} na estrutura tetraédrica, como é o caso da amostra AI91.

V.2.2. Evolução das Cloritas

Na presença de serpentinas e cloritas, em uma mesma amostra, sob alteração supérgena, observa-se que as serpentinas alteram primeiro que as cloritas.

As maiores concentrações de cloritas, principalmente as ricas em cromo, são encontradas em zonas de alto tectonismo e mineralizadas. Essas cloritas apresentam teores de cromo variáveis e a alteração supérgena atua primeiro, nas zonas mais profundas, sobre as mais ricas em cromo. Desta forma, a alteração supérgena, além da abertura do meio na direção da superfície, também é influenciada pelas diferentes resistências dos minerais na formação das esmectitas (Tabela 29).

Tabela 29 - Análise Química por Microsonda de Esmectitas originadas de Cloritas na fácies Saprólito Verde. BII20 = Amostra mais Profunda; BII92 = Amostra mais Próxima a Superfície. (1,2,3) na Fig. 28.

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
BII92 (3)	36,99	2,56	21,86	3,11	1,88	0,64	0,05	0,02	0,18	0,32	0,34	67,95
BII50 (2)	48,18	4,45	18,47	3,83	3,97	0,98	0,05	0,01	0,18	0,23	0,48	80,81
BII20 (1)	52,44	4,10	19,02	4,75	4,86	0,99	-	-	0,09	0,22	0,26	86,73

FeO^* = Ferro Total.

Os dados obtidos, na Tabela 29, mostram que ocorre um decréscimo de sílica no sentido do topo, acompanhado pelo cromo e, em menor intensidade, pelo magnésio. Por outro lado, os teores de ferro aumentam na direção da superfície.

A diminuição nos teores de sílica, magnésio, cromo e, mais no topo do saprólito verde, do alumínio e níquel, pode ser atribuída, inicialmente, ao aumento nas alterações de cloritas menos cromíferas e mais ferruginosas. Estas, com maior resistência aos processos supérgenos do que as mais ricas em cromo, originam esmectitas em meio mais aberto, onde os cátions mais solúveis são substituídos por outros menos solúveis, efeitos esses condizentes com as condições lateritizantes da área. Essas observações estão de acordo, grosso modo, com aquelas descritas por MILLOT et al (1965), MELFI et al (1979-1980), PEDRO (1981) e PAQUET et al (1981, 1983, 1986).

V.2.3. Evolução dos Materiais Fissurais

As fissuras nas zonas mineralizadas e tectonizadas, ricas em cloritas, são preenchidas por talco, serpentinas e, por vezes, quartzo. O desenvolvimento da ação supérgena, atuando, predominantemente, sobre as serpentinas, geram, conforme o domínio mineralógico e a abertura do meio, diferentes tipos de esmectitas de um mesmo tipo de material parental. Essas mudanças já foram discutidas em item anterior (ver IV.3.2.1-I).

V.2.4. Representação Quimiográfica

As serpentinas mostram uma evolução gradual desde a fácies rocha alterada até o topo da fácies saprólito verde (Fig. 28). O fato mostra que a evolução das serpentinas está fortemente associada as condições do meio. Entretanto, as diferentes composições químicas das cloritas dão a elas uma maior ou menor resistência aos processos supérgenos. Essas diferenças fazem com que elas sejam alteradas em meios diferentes, mais fechados ou mais abertos, resultando, junto aos materiais já alterados,

S = Serpentina ; Sa = Saponita ; Cl = Clorita
 O = AI ; ● = BII ; 1 = Meio mais fechado ; 3 = Meio mais aberto.

Fig. 28: Situação no diagrama Si-R₂-R₃ das alterações supergenas de serpentinas e cloritas em esmectitas, na fácies saprólito verde.

esmectitas com ocupação octaédrica por cátions mais abundantes e estáveis ao ambiente.

Cabe salientar, apesar do diagrama (Fig. 28) não mostrar uma evolução nas substituições de Mg, Cr e Al por Fe³⁺, esta aparece de forma mais nítida nos espectros infravermelho e diretamente nas análises químicas (Tabela 29). O decréscimo em sílica, por outro lado, é facilmente observado na direção da superfície qualquer que seja a sua representação, tanto nas esmectitas de serpentinas quanto nas de cloritas.

V.3. FÁCIES SAPRÓLITO AMARELO

O desenvolvimento desta fácies transcorre de forma distinta sobre materiais mineralizados e não mineralizados.

V.3.1. Os Materiais em Zonas não Mineralizadas

A alteração supérgena, na fácies saprólito amarelado, é traduzida, inicialmente, pelas cores amarelo-esverdeado, na base, passando pela amarela, até a vermelho-amarelada do topo, com mosqueamento esbranquiçado. A espessura de todo o conjunto varia entre 4 a 8 metros.

A passagem entre saprólito verde e o saprólito amarelo é marcada por uma silicificação em forma de "Boxwork". Essa estrutura confina serpentinas que, atualmente, encontram-se semi-alteradas.

A porosidade e a permeabilidade do saprólito amarelo, logo acima do "Boxwork", são muito mais elevadas do que aquelas do saprólito verde subjacente. A dessilicificação, por outro lado é observada desde a base do saprólito amarelo, acentuando-se no sentido do topo. Na parte intermediária ainda é possível observar "fantasmas" de veios de quartzo e a estrutura original da rocha debilmente conservada. As fissuras são preenchidas frequentemente por material argiloso desorganizado, iluviado dos níveis superiores do perfil.

A base do saprólito amarelo, além da sílica na estrutura "Boxwork", é composta de amorfos, caolinitas, goethitas e um pouco de esmectitas, dando uma cor amarelo-esverdeada ao material. A mudança progressiva na cor, dessa fácies, é reflexo da transformação dos silicatos de ferro em oxi-hidróxidos através de uma fase intermediária amorfa (Fig. 29).

O topo é marcado pelo início da pedoturbação, observando-se, também, manchas, amareladas e avermelhadas, variegadas, mosqueadas de branco e, mais no topo, de violeta (Fig. 30). Essa faixa do topo pode ser igualmente caracterizada como uma fácies laterítica amarelo-avermelhada.

Fig. 29: Representação esquemática das mudanças composicionais na base do saprólito amarelo, em zonas não mineralizadas (AI). Degradação do domínio esmectítico (Es). Formação de gômbulas goethíticas no plasma caolinítico (K) - Goethítico (Goe.).

As constantes misturas de materiais dificultam a obtenção de produtos puros para a análise química. As análises das caolinitas desta fácies, em amostras coletadas próximas ao topo, já foram registradas no item IV.3.3.1. (Tabela 20), assim como as análises, por microsonda, do plasma argilo-ferruginoso e das diferentes acumulações ferruginosas (item IV.3.4.; Tabela 21).

Fig. 30: Representação esquemática das mudanças composicionais no topo do saprólito amarelo, em zonas não mineralizadas (AI). Degradação dos domínios caoliníticos (K). Formação de glêbulas hematíticas no plasma Goethítico (Goe.).

As análises químicas da fração argilosa, em amostras sem tratamentos prévios, foram efetuadas da base ao topo do perfil. Os resultados, na Tabela 30, mostram altos teores de sílica ao longo do saprólito amarelo, contrastando com os dados analíticos

Tabela 30 - Análise Química da Fração Argilosa, na fácies Saprólito Amarelo, em Zona Não Mineralizada.

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
C (Topo)	43,80	20,20	15,40	0,65	0,37	0,35	0,70	0,30	0,13	0,10	0,60	82,70
B (Meio)	42,30	16,30	15,60	1,20	0,35	0,35	0,55	0,22	0,07	0,10	0,56	77,60
A (Base)	46,20	15,40	14,60	3,40	0,30	0,25	0,50	0,02	0,02	0,13	0,60	81,42

Fe₂O₃ = Ferro Total.

obtidos pela microsonda. Nestes, ocorrem redução da sílica no sentido do topo, mas as análises à microsonda registram um baixo fechamento analítico (40 a 55). As diferenças de teores, entre as técnicas analíticas utilizadas, podem estar associadas as altas concentrações de sílica amorfa no meio, mascarando e misturando os teores de materiais amorfos com os dos cristalizados. Cabe salientar o decréscimo de material na fração argilosa, em relação a outras granulométricas, no sentido da superfície (Fig. 31).

V.3.2. Os Materiais nas Zonas Mineralizadas

O desenvolvimento do saprólito amarelo sobre as zonas mineralizadas é bastante diversificado. O primeiro destaque pode ser feito em relação as zonas mais tectonizadas e menos tectonizadas. Nas zonas tectonizadas a presença do talco fissural, formado na fase de cloritização, mostra acumulações relativas e crescentes no sentido do topo, enquanto ocorre a degradação, inicialmente, das esmectitas e, posteriormente, das caolinitas. A espessura do saprólito amarelo, nessas zonas, pode

Fig. 31: Histograma da repartição granulométrica dos materiais na fácies saprólito amarelo. A = Base; B = Meio; C = Topo.

atingir 6 metros. Por outro lado, as zonas de baixa tectônica tem pequena quantidade de talco e o desenvolvimento do horizonte é curto e nítido, com espessura variando entre 0,5 a 2 metros.

Em cada tipo de zona tectônica, o topo do saprólito amarelo, em contato com a couraça, apresenta diferentes porosidades e permeabilidades. Na zona mais tectonizada, esse material é mais permeável, esponjoso e menos poroso, favorecendo a formação de goethita. Enquanto, nas zonas menos tectonizadas, ele é menos permeável, maciço e poroso, propiciando a formação de hematita.

V.3.2.1. O Desenvolvimento em Zonas mais Tectonizadas

As zonas de fraturas e fissuras, que na fácies saprólito verde eram preenchidas por talco e esmectitas originadas de serpentinas fissurais, apresentam-se mais abertas e preenchidas por talcos, oxi-hidróxidos de ferro, restos argilosos e fragmentos de materiais sobrejacentes, como de couraça e de quartzitos.

O volume esmectítico evolue rápida e progressivamente, com forte lixiviação do magnésio e parte do sílcio, dando lugar a um plasma composto, predominantemente, de caolinita e goethita. A diminuição do volume inicial do material esmectítico é fantástica, chegando próxima a 100% no topo do horizonte, onde o talco fissural, forma, aparentemente, uma camada em um só volume.

Os processos de degradação são raramente identificáveis ao microscópio devido a abundância do ferro que, liberado da esmectita e de espinélios, precipita "in situ" e mascara tudo e, por vezes, devido a presença de fases amorfas Si-Fe-Al intermediária e mal individualizada.

O talco, cujas alterações começam timidamente nas suas clivagens e fissuras internas, apresenta uma degradação maciça no topo do saprólito, no contato com a couraça, ou ainda em zonas de fraturas bem drenadas. O talco, empilhado e contido nesses locais, é totalmente dissolvido e lixiviado, restando as goethitas e hematitas que o contornava, dando ao material um aspecto esponjoso e orientado, lembrando uma textura "Boxwork".

As ferrocromitas presentes mostram uma evolução centrípeta e progressiva, no sentido do topo, para uma goethita cromífera na forma de micronódulos.

As análises químicas à microsonda de alguns desses materiais, no saprólito amarelo de zona mineralizada tectonizada, dão uma idéia das modificações supracitadas (Tabela 31).

Nas análises de goethita e hematita, das estruturas que lembram "Boxwork", os teores observados em SiO_2 e Al_2O_3 podem estar parcialmente associados a impurezas de materiais argilosos.

V.3.2.2. O Desenvolvimento em Zonas de Baixo Tectonismo

A formação de quantidades importantes de goethitas ligadas, pelo menos parcialmente, à degradação de esmectitas é, possivelmente, um dos principais fatores responsável pela mudança de coloração que passa do verde do saprólito subjacente para o amarelo desse horizonte.

As esmectitas, do horizonte subjacente, degradam-se em um plasma argilo-ferruginoso. Este plasma contém, na base do

Tabela 31 - Análise Química por Microsonda de Diferentes Acumulações ferruginosas, na fácies Saprolito Amarelo, Sobre Material Mineralizado (B) e Tectonizado (II).

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
Micronódulo												
Goethita	-	-	72,82	1,45	11,87	1,39	0,18	0,48	-	0,06	-	88,24
Goethita												
("Boxwork")	1,61	6,83	62,77	-	4,52	0,03	0,06	0,19	0,09	0,15	-	76,24
Hematita												
("Boxwork")	3,94	2,49	77,94	0,02	0,55	-	-	0,11	-	0,14	0,02	85,21
Plasma Argilo-ferruginoso												
. Topo	11,47	8,88	55,15	0,74	3,29	0,32	-	0,08	0,06	0,15	0,05	80,19
. Base	37,02	2,31	27,89	4,26	4,49	0,70	0,14	1,79	0,20	0,29	0,14	79,23

FeO* = Ferro Total.

horizonte, "volkonscoitas" parcialmente alteradas, com seus ex-núcleos de ferrocromitas completamente alterados para goethitas cromíferas. Essas "volkonscoitas", no topo do horizonte, são transformadas, por sua vez, em goethitas cromíferas (Tabela 32).

No topo do horizonte, o plasma argilo-ferruginoso, de cor castanha, é invadido, principalmente nas zonas fissuradas, por um plasma hematítico, escuro-avermelhado, dando a esta interface um aspecto ondulado com pontos penetrativos descendentes e contudentes (Fig. 32).

Tabela 32 - Análise Química por Microsonda de Diferentes Acumulações ferruginosas, na Fácies Saprólito Amarelo, Sobre Material Mineralizado (B) e Pouco Tectonizado (I).

T = Topo; B = Base; FC = Ferrocromita; "Vol" = "Volkonscoita".

Amostras	% óxidos											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Soma
Goethita de "Vol"	1,79	6,43	63,80	0,14	3,53	0,20	0,42	0,21	-	0,09	--	76,62
Goethita de FC	0,03	-	73,17	1,82	11,85	1,43	0,38	0,60	0,03	-	0,04	89,35
Plasma Argilo- ferruginoso												
. Topo	3,69	7,65	60,88	0,08	2,48	-	0,24	-	0,09	0,04	-	75,14
. Base	13,67	7,32	46,29	1,22	2,94	0,14	0,04	0,04	0,15	0,05	0,09	71,95

FeO* = Ferro Total.

Fig. 32: Representação esquemática da interface do saprólito amarelo com a couraça, na zona mineralizada pouco tectonizada (BI).

V.3.3. Representação Quimiográfica

A representação quimiográfica, no diagrama Si-R₂-R₃ (Fig. 33), mostra a evolução de serpentinas e cloritas e das transformações de seus produtos nas diferentes fácies de alteração. Essas projeções, na direção da superfície, mostram sempre um decréscimo, por lixiviação, em elementos divalentes, cujo magnésio é aqui o seu principal componente, e um acréscimo relativo em elementos trivalentes. Aos fatos, constata-se que as esmectitas trioctaédricas, formadas nos primeiros estádios da alteração supergena, evoluem, com a abertura do meio, para dioctaédricas, ocorrendo uma substituição do Mg pelo Al e, sobretudo, pelo Fe³⁺.

Fácies Rocha Alterada

- ◇ Argila baixo teor em Cr.
- ◆ Argila alto teor em Cr.

Fácies Saprolito Verde

- Argila baixo teor em Cr.
- ⊙ Argila alto teor em Cr.

Fácies Saprolito Amarelo

- Argila baixo teor em Cr.
- Argila alto teor em Cr.
- Plasma argilo - ferruginoso + Goethita
- X Hematita

Fig. 33: Situação no diagrama Si-R₂-R₃ das alterações supergenas de serpentinas, cloritas e de seus produtos nas diferentes fácies estudadas. Cl = Clorita; S = Serpentina e T = Talco.

O estágio seguinte, na fácies do saprólito amarelo, é marcado pela substituição das esmectitas por caolinitas e oxihidróxidos de ferro. Essas mudanças são acompanhadas por uma forte dessilificação, intensificadas no sentido do topo, culminando com a presença de uma couraça. Os resultados apresentados guardam identidade com aqueles obtidos por COLIN et al (1980), NAHON et al (1982b), COLIN (1984) e PAQUET et al (1983, 1986).

As esmectitas contendo cromo são progressivamente substituídas pelas caolinitas e goethitas, ambas com cromo.

As diferentes acumulações ferruginosas, na fácies saprólito amarelo a interface com a couraça, apresentam, além da dessilificação, uma tendência de enriquecimento relativo em ferro (Fig. 34). Nos materiais mineralizados, entre a fase do plasma argilo-ferruginoso e os nódulos, ocorre uma fase intermediária com enriquecimento maior em Al (2 e 3), mas, nem sempre isso acontece (4). Por outro lado, nos materiais não mineralizados (1), originados de serpentinas, a dessilicificação é acompanhada por perdas suaves e progressivas de alumínio e um marcante enriquecimento relativo em ferro.

V.4. FÁCIES LATERITA AMARELO-AVERMELHADA

A laterita amarelo-avermelhada só foi observada no perfil de material não mineralizado e de baixa tectônica (AI), onde o saprólito amarelo apresenta uma base com "boxwork" silicoso. A passagem com o nível subjacente é progressiva e com aparecimento de manchas avermelhadas. A matriz ferruginosa é um pouco diferente do topo do saprólito amarelo. A cor avermelhada é provocada pela presença de hematita. Esta hematita pode ser encontrada na forma de pequeníssimos nódulos, dentro e fora das manchas avermelhadas, dispersos no conjunto.

Plasma Hematítico

- Em zonas Tectonizadas com Cromo.

Nódulos

- △ Em zonas com baixo Cromo.
- ▲ Em zonas com Cromo.
- ▲ Em zonas Tectonizadas com Cromo.

Plasma Argilo-Ferruginoso

- ◇ Em zonas com baixo Cromo.
- ◆ Em zonas com Cromo.
- ◆ Em zonas Tectonizadas com Cromo.

Plasma Goethítico

- Em zonas com baixo Cromo.
- Em zonas com Cromo.
- Em zonas Tectonizadas com Cromo.

Fig. 34: Situação no diagrama $Fe_2O_3-20 \times SiO_2-20 \times Al_2O_3$ de algumas mudanças composicionais e mineralógica nos materiais ferruginosos, da base do saprólito amarelo a interface com a couraça.

As observações microscópicas mostram que a fácies laterítica contém aparentemente o mesmo plasma amarelo argilo-ferruginoso do topo do saprólito amarelo, adicionado de micronódulos de hematitas, dispersos na massa (Fig. 35). Nessa fácies a quantidade de vazios aumenta e sua presença é constante em volta dos micronódulos hematíticos. O plasma amarelo parece ser invadido por um plasma castanho-avermelhado, contendo uma maior quantidade de vazios microscópicos. No plasma "invasor", os micronódulos de hematita apresentam bordos irregulares, dando a impressão de sua assimilação progressiva pelo plasma. O

Fig. 35: Organização microscópica, simplificada, da laterita amarelo-avermelhada. H = Hematita; PCA = Plasma castanho-avermelhado; PA = Plasma amarelo e V = Vazios.

desenvolvimento desses micronódulos ao seio de um plasma pobremente cristalizado, segundo MULLER et al (1981), BOULANGE (1984), LATHAM (1986), MULLER e BOCQUIER (1986), corresponde a uma reorganização estrutural e a uma densificação do plasma ferruginoso por acumulação relativa e/ou absoluta do ferro.

V.5. FÁCIAS COURAÇA

A couraça de Campo Formoso passa por uma fase de degradação. Ela apresenta estruturas diferenciadas sobre os materiais originados de serpentinas e de cloritas. E, no mesmo tipo de material, varia segundo o grau de fissuramento. O baixo número de amostras coletadas ao lado de escassas análises químicas dão aos estudos aqui realizados um caráter introdutório. Desta forma, a descrição dos eventos tem uma conotação direcionada aos aspectos globais.

V.5.1. A Couraça em Zonas não Mineralizadas

A couraça na zona não mineralizada apresenta um maior grau de degradação, com seus nódulos de hematita e goethita embalados

em uma quantidade maior de material argilo-ferruginoso. O material subjacente, laterita amarelo-avermelhada, tem uma maior permeabilidade em relação aos materiais subjacentes de outros locais. Essa maior permeabilidade permite um fluxo mais rápido, soluções menos saturadas e promovendo, conseqüentemente, uma degradação mais acentuada.

A interação da couraça com a fácies subjacente é progressiva. É na fácies abaixo que aparecem as primeiras reorganizações da matriz ferruginosa goethítica, sob forma de micronódulos com contornos pouco nítidos. A essa reorganização surgem, posteriormente, na direção da superfície, as hematitas, já relatadas no item V.4.

Os nódulos hematíticos da couraça são maiores e mais porosos que os de goethitas. Os nódulos hematíticos podem ter sido formados pela continuidade dos processos observados na fácies subjacente com um aumento dos fenômenos de acumulação ferruginosa. Os nódulos goethíticos da couraça tem sua origem, possivelmente, através da evolução secundária do plasma internódular goethítico.

No topo da couraça, pode-se observar uma tímida degradação dos nódulos hematíticos, caracterizada pela presença de uma película irregular cortificante de goethita em seus bordos.

A composição química dos materiais da couraça mostra baixos teores em Al_2O_3 , 0,32% na goethita e 0,10% na hematita. Entretanto, as análises do córtex goethítico, de nódulos de hematitas no topo da couraça, registram teores de 7,65% de Al_2O_3 e 2,4% de Cr_2O_3 . Explicações para o fato já foram dadas no item IV.3.4 mas, carecem, ainda, de análises químicas minuciosas, tanto dos nódulos como do meio envolvente, para um estudo detalhado e conclusivo.

V.5.2. A Couraça em Zonas Mineralizadas

A couraça nas zonas mineralizadas tem comportamento diferenciados em zonas muito tectonizadas e pouco tectonizadas.

V.5.2.1. Em Zonas Muito Tectonizadas

As zonas muito tectonizadas, mais cloritizadas, onde o talco fissural mostra uma concentração relativa importante no horizonte subjacente, apresenta uma couraça mais espessa do que nos outros locais mineralizados. Ela é orientada (quase foliada), com ferrocromitas e micronódulos de goethitas cromíferas ao seio de plasma goethítico cromífero (Fig. 36).

Fig. 36: Esboço esquemático das organizações microscópicas entre a fácies saprólito amarelo e couraça, em zonas mineralizadas e tectonizadas (BII).

A base da couraça mostra uma estrutura característica em forma de casulos vazios embricados, originados pela dissolução do talco, restando as estruturas ferruginosas "casulosas" ou cavernosas. No plano da lâmina, essas estruturas assemelham-se a um "boxwork". Elas, no sentido da superfície, desabam e dão lugar a um material goethítico mais coeso e orientado. Esse plasma goethítico contém nódulos e micronódulos de hematita e goethita, além de níveis hematíticos interfoliados.

Os plasmas goethíticos apresentam teores de Al_2O_3 e Cr_2O_3 variando entre 5 a 9% e 2 a 4%, respectivamente. Os micronódulos de goethitas, originados de ferrocromitas, mostram teores de Al_2O_3 próximos a zero, contudo os de Cr_2O_3 variam entre 8 a 13%.

As hematitas, por outro lado, têm concentrações em Al_2O_3 e Cr_2O_3 quase sempre inferiores a 1%, exceto naquelas interfoliares com goethitas, onde os teores de Al_2O_3 variam entre 2 a 4,5%, e noutras, ao contato com micronódulos goethíticos cromíferos, onde os teores de Cr_2O_3 variam entre 1,2 a 2,0%.

V.5.2.2. Em Zonas Pouco Tectonizadas

A couraça nas zonas pouco tectonizadas, sobre material mineralizado, com espessura que não ultrapassa a 0,5 metros, pode ser subdividida, discretamente, em dois níveis: um menos endurecido, ao contato com o saprólito amarelo, dando por vezes, uma fase intermediária; e o outro, sobrejacente ao primeiro, mais endurecido, correspondendo, segundo dados descritos na literatura (AMBROSI, 1984; AMBROSI et al, 1986; BITTOM, 1988; MARIAM, 1990), a uma couraça ferruginosa (Fig. 37).

Fig. 37: Esboço esquemático das organizações macroscópicas entre o saprólito amarelo, a base da couraça e a couraça, em zonas mineralizadas e pouco tectonizadas (BI).

O nível inferior da couraça guarda uma forte identidade com o saprólito amarelo, dando, inicialmente, a impressão da ocorrência, pura e simples, de uma mudança de coloração, do amarelo para o castanho-avermelhado, conservando em grande parte a textura.

O nível superior, além de ser mais endurecido, apresenta uma orientação sob forma de estratos, compostos de plaquetas de hematita, com inúmeros espaços vazios, normalmente, interestratificados. Em locais mais fraturados verticalmente, uma fase intermediária é constatada, apresentando-se na forma de pequenos tijolos, irregulares, cujo bordos, ao contato com as fraturas, são mais escuros (marron-avermelhado) e endurecidos do que o centro com cores mais claras (avermelhado).

As poucas análises químicas por microsonda, realizadas nessa couraça, mostram micronódulos de goethitas, substituindo ferrocromitas e suas bordas de "Volkonscoita", com teores de Al_2O_3 próximos a zero no centro e entre 2 a 5% nas bordas. Nesses campos analisados, o cromo mostra um comportamento inverso, variando entre 10 a 13% de Cr_2O_3 no centro dos micronódulos e entre 3 e 5% nos bordos. Os teores observados estão de acordo com a herança dos teores dos minerais substituídos, com as perdas compensadas pelo enriquecimento em ferro.

Ao microscópio petrográfico, observa-se que a passagem do plasma argilo-goethítico, do saprólito amarelo, para o plasma argilo-hematítico, na base da couraça, pode ocorrer por simples desidratação da goethita, como, também, pela substituição progressiva da caolinita pela hematita, preservando as texturas originais.

Um dos mecanismos propostos para explicar a destruição e substituição da caolinita pela hematita é o da ferrolise (BRINKMANN, 1970; BRINKMANN et al, 1973). A ferrolise é uma consequência dos efeitos cíclicos de sazonalidade, em solo úmido, nos quais o mesmo cátion de ferro pode ser, alternadamente, oxidado e reduzido. Para AMBROSI et al (1986), os protons liberados para as soluções com ferro, durante a precipitação dos óxidos de ferro, são os agentes corrosivos e que dissolvem a caolinita. Outra consequência desse fenômeno, principalmente naquele da ferruginização de nódulos lateríticos, está na perda

de sílica e alumínio, enquanto os óxidos de ferro acumulam. As citações derradeiras são as que mais se coadunam com os fenômenos observados na couraça estudada, ajuntadas ao empobrecimento observado em sílica e alumínio, durante o processo de ferruginização.

V.6. OBSERVAÇÕES COMPLEMENTARES

O estudo petrográfico e micromorfológico, ao lado das análises químicas, permitiu evidenciar as mudanças, provocadas pela alteração supérgena, nos minerais hidrotermais em outros essencialmente secundários. Essa alteração, em uma fase intermediária, promove a transformação dos minerais hidrotermais, exceto a ferrocromita e possivelmente o talco, em esmectitas que, posteriormente, evoluem, sendo substituídas por caolinitas e goethitas, na fácies saprólito amarelo, caracterizando, assim, uma evolução de tipo laterítica.

As esmectitas, com a abertura ao meio, passam de trioctaédricas para dioctaédricas. As dioctaédricas, por sua vez, mostram, na direção da superfície, um aumento progressivo no déficit tetraédrico, associado a uma diminuição nos teores de sílica, magnésio e cromo. Outrossim, durante essas mudanças ocorre um enriquecimento em ferro. O fato, como já foi comprovado, é acompanhado por uma substituição progressiva de magnésio e cromo por alumínio e, sobretudo, por ferro.

O cromo, nos níveis esmectíticos, em lugar de acumulação, mostra, na direção da superfície, até mesmo uma diminuição de seus teores. Esta diminuição está relacionada ao aumento de lixiviação que promove também uma importante redistribuição do cromo pelas diferentes fases minerais. O detalhamento desse comportamento do cromo será visto mais adiante.

VI. COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA FRAÇÃO ARGILOSA NOS PERFIS DE ALTERAÇÃO

A evolução química, da fração argilosa, dos perfis de alteração da mina Coitezeiro (Campo Formoso), foi estudada através das análises químicas dos constituintes maiores, menores e traços, obtidas por espectrometria de absorção atômica e microsonda eletrônica.

A análise por absorção atômica foi realizada na fração argila sem a extração prévia dos amorfos ou outros tratamentos químicos. Por outro lado, os resultados apresentados das análises por microsonda eletrônica foram escolhidos entre aqueles com os melhores fechamentos analíticos.

O perfil AI, em zonas pouco tectonizadas e com baixos teores em cromo, e o BII, em zonas tectonizadas e mineralizadas em cromo, foram tomados como referência por reunirem um maior número de informações. Os resultados analíticos obtidos para o perfil AI, podem ser observados na Tabela 33 e, para o BII, na Tabela 34.

VI.1. OS CONSTITUINTES MAIORES (Si, Al, Fe, Mg)

O comportamento evolutivo dos elementos constituintes maiores é semelhante no perfil AI e BII. Entre eles, pode-se distinguir, de uma parte, aqueles que são eliminados, como o Si e o Mg e, de outra parte, os que são acumulados, como o Al e o Fe (Fig. 38).

A eliminação do magnésio pode ser observada desde a base do saprólito verde, aumentando de intensidade a partir do topo dessa fácies, na direção da superfície. A sílica apresenta um comportamento semelhante ao magnésio, porém com decréscimos mais diluídos, e inverso ao do ferro, diminuindo consideravelmente seus teores a partir do saprólito amarelo.

Tabela 33 - Composição Química da Fração Argila, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda (MS), com X em óxidos dos Elementos, nas Diferentes Fácies do Perfil de Alteração, em Zonas Pouco Tectonizadas e com Baixos Teores em Cromo (AI). C = Couraça; SA = Saprólito Amarelo; SV = Saprólito Verde; RA = Rocha Alterada; T = Topo; M = Meio; B = Base.

A I

Variáveis	X óxidos													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CoO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Soma
C														
. AA	14,50	14,20	47,50	0,40	1,20	0,42	0,62	1,00	-	0,22	0,10	0,00	16,00	96,32
. MS	11,67	2,28	34,37	1,22	0,55	0,65	0,03	1,11	0,02	0,03	0,04	0,06	-	52,02
SA														
- T														
. AA	43,80	20,20	15,40	0,65	0,37	0,35	0,70	0,30	0,10	0,13	0,10	0,70	-	82,80
. MS	25,12	10,12	20,56	1,02	0,24	0,70	0,05	1,26	0,28	0,02	0,16	-	-	59,53
- B														
. AA	46,20	15,40	14,60	3,40	0,30	0,25	0,50	0,02	0,06	0,02	0,13	0,60	-	81,42
. MS	28,07	9,07	16,85	1,10	0,60	0,65	0,10	1,22	0,40	0,03	0,07	0,00	-	58,24
SV														
- T														
. AA	39,70	6,00	18,20	6,12	0,53	1,10	0,70	1,95	0,42	0,10	0,12	0,16	23,80	98,90
. MS	39,54	4,71	23,01	3,00	0,72	1,53	0,36	0,53	0,20	0,32	0,12	0,25	-	74,35
- M														
. AA	44,20	5,20	11,50	12,60	0,70	1,27	0,75	1,00	0,39	0,09	0,12	0,09	21,20	99,91
. MS	46,62	9,22	11,42	7,37	0,67	0,47	0,02	0,02	0,12	0,08	0,43	0,31	-	76,75
- B														
. AA	57,00	4,70	9,20	8,40	0,40	0,42	0,40	0,01	0,01	0,02	0,22	0,15	19,00	99,93
. MS	41,41	7,44	9,15	7,64	0,43	0,55	0,08	-	0,02	0,05	0,32	0,30	-	67,39
RA														
. AA	57,40	4,06	9,20	8,40	0,40	0,42	0,40	0,01	0,01	0,02	0,22	0,15	19,00	99,93
. MS	11,67	2,28	34,37	1,22	0,55	0,65	0,03	1,11	0,02	0,03	0,04	0,06	-	79,12

Tabela 34 - Composição Química da Fração Argila, por Absorção Atômica (AA) e Microsonda (MS), com X em óxidos dos Elementos, nas Diferentes Fácies do Perfil de Alteração, em Zonas Tectonizadas e Mineralizadas em Cromo (BII). C = Couraça; SA = Saprólito Amarelo; SV = Saprólito Verde; RA = Rocha Alterada; T = Topo; M = Meio; B = Base.

B I I

Variáveis	X óxidos													
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	NiO	TiO ₂	MnO	CoO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	Soma
C														
. AA	24,00	17,70	39,00	1,00	2,10	0,25	0,70	0,65	0,20	0,06	0,10	0,10	14,50	100,36
. MS	11,47	8,88	55,15	0,74	3,29	0,32	-	0,08	-	0,06	0,15	0,05	-	80,19
SA														
- T														
. AA	30,00	29,40	18,20	0,40	2,33	0,28	2,30	0,26	0,01	0,05	0,10	0,10	16,60	100,03
. MS	29,83	18,70	19,41	0,62	1,59	0,40	0,34	0,11	0,15	0,13	0,04	0,14	-	71,46
- B														
. AA	42,30	16,30	15,60	1,20	0,92	0,35	0,55	0,22	0,01	0,07	0,10	0,56	-	78,18
. MS	35,24	14,07	15,34	1,77	1,00	0,40	0,27	0,22	-	0,15	0,18	0,26	-	68,90
SV														
- T														
. AA	46,20	15,40	14,60	3,40	2,80	1,91	0,50	0,02	0,10	0,02	0,13	0,60	14,50	100,18
. MS	48,32	6,13	19,61	4,27	1,03	1,83	0,21	0,37	0,10	0,32	0,21	0,27	-	82,67
- M														
. AA	46,00	11,70	11,60	0,40	2,26	1,50	1,00	0,50	0,26	0,10	0,12	0,25	16,30	99,99
. MS	48,10	7,45	11,02	3,75	2,50	1,12	0,15	0,40	0,17	0,40	0,32	0,35	-	75,73
- B														
. AA	44,20	5,20	11,50	12,60	2,00	1,27	0,75	1,20	0,39	0,09	0,12	0,09	20,50	99,91
. MS	47,10	8,97	8,24	2,21	4,23	0,41	0,03	0,11	0,10	0,74	0,48	0,55	-	73,14
RA														
. AA	36,60	12,50	9,10	17,10	2,40	0,52	0,70	0,70	0,19	0,08	0,05	0,03	20,00	99,97
. MS	48,19	9,29	8,00	4,93	5,23	0,98	0,09	0,20	0,10	0,10	0,12	0,02	-	78,07

Fig. 38: Repartição dos óxidos dos elementos constituintes maiores (Si, Al, Fe, Mg), nos perfis AI e BII. C = Couraça; SA = Saprólito amarelo; SV = Saprólito verde; RA = Rocha alterada; B = Base; M = Meio; T = Topo. Símbolos cheios = Absorção atômica; Símbolos vazios = Microsonda eletrônica.

O alumínio tem variações associadas ao material parental, abertura do meio e com o processo de ferruginização. No perfil AI, os teores aumentam ligeiramente no conjunto até o topo do saprólito verde, acompanhando, possivelmente, a abertura progressiva do meio. Por outro lado, nas análises por microsonda (MS), em material cristalizado, ocorrem flutuações nos teores com decréscimos no topo do saprólito verde. Esses decréscimos, ocorrem, também na mesma zona do perfil BII, mas, neste perfil, a diminuição é progressiva desde a base. Em seguida, nos dois perfis, na fácies saprólito amarelo, ocorre uma grande concentração de alumínio, associado à ocorrência de caolinita, diminuindo na couraça, devido ao fenômeno de ferruginização e desestabilização da caolinita.

VI.2. OS CONSTITUINTES MENORES (Cr, Ni, Ti, Mn)

O comportamento dos elementos constituintes menores, nos perfis AI e BII, apresenta variações associadas ao meio e a sua mineralogia (Fig. 39).

Fig. 39: Repartição dos óxidos dos elementos constituintes menores (Cr, Ni, Ti, Mn), nos perfis AI e BII. Simbologia idêntica à Fig. 38.

O comportamento do níquel, nos perfis analisados, assemelha-se, guardando as devidas proporções, a aquele já descrito, em condições lateritizante, por diversos autores, entre eles TRESCASES (1975, 1979), MELFI et al (1979-1980), TRESCASES e OLIVEIRA (1981), NAHON et al (1982b), COLIN (1984), COLIN et al (1985), PAQUET et al (1986), MARIAM (1990), onde as concentrações mais altas ocorrem, por segregação, nos topos dos horizontes esmetíticos, a exemplo aqui do topo da fácies saprólito verde. A partir do topo dessa fácies, sua lixiviação aumenta no sentido da superfície.

Os teores de titânio, quando baixos, variam pouco. Os teores mais elevados estão associados aos teores mais altos de alumínio,

normalmente, coligado as partes mais ricas em caolinita. Esses teores podem, também, estar associados a materiais de baixa cristalinidade e/ou amorfos, uma vez que os teores relativamente baixos registrados via microsonda não acompanham os altos teores obtidos por absorção atômica.

O manganês tem comportamento heterogêneo tanto no perfil AI quanto no BII. No perfil AI, as análises por microsonda, mostram um aumento progressivo a partir do nível intermediário da fácies saprólito verde e se mantém constante da fácies saprólito amarelo à couraça. Entretanto, os resultados obtidos por absorção atômica registram uma maior concentração do meio para o topo do saprólito verde. Nessas faixas, observa-se, macroscopicamente, a presença de fissuras preenchidas por óxidos amorfos de Mn. Na base do nível caolinítico, os teores de Mn, via absorção atômica, aproximam-se de zero, aumentando, posteriormente, no sentido da couraça. A comparação dos dados obtidos, entre os dois tipos de análise, permite afirmar, no perfil AI, a existência de uma maior quantidade de manganês na forma amorfa no saprólito verde e cristalizada no saprólito amarelo e couraça.

O manganês no perfil BII apresenta teores mais elevados, por absorção atômica, na base da fácies saprólito verde e na couraça. Esses teores não são acompanhados pelas análises a microsonda por estarem possivelmente associados a materiais de baixa cristalinidade e/ou amorfos.

O cromo no perfil AI registra baixos teores, seguindo de perto o comportamento do níquel, inclusive com uma pequena segregação na direção do topo do horizonte esmectítico. Outros pequenos acréscimos são observados na couraça.

O cromo no perfil BII exibe uma complexa variação nos seus teores. Nas análises por absorção atômica os teores na fácies saprólito verde, situam-se entre 2 a 4%, diminuindo na base do nível caolinítico e mantêm com os mesmos valores nos níveis superiores. Mas, nas análises por microsonda, no material cristalizado, o cromo apresenta diminuição de teores a partir da rocha alterada até o topo do horizonte esmectítico. Essa diminuição pode acontecer por lixiviação e/ou disseminação do cromo no seio de outros produtos de alteração mais pobres nesse elemento. Os teores em Cr voltam a crescer, por enriquecimento

relativo, no topo do nível caolínítico e na couraça. Acumulações do cromo em couraças já foram descritas por MOSSER e GENSE (1979) e MARIAM (1990), onde ele é, possivelmente, incorporado as redes dos oxi-hidróxidos de ferro (TRESCASES, 1975; SCHELLMANN, 1978).

VI.3. OS CONSTITUINTES TRAÇOS (Co, Ca, Na, K)

O comportamento dos elementos constituintes traços é semelhante nos perfis AI e BII (Fig. 40).

Fig. 40: Repartição dos óxidos dos elementos constituintes traços (Co, Ca, Na, K), nos perfis AI e BII. Simbologia idêntica à Fig. 38.

Os teores de cobalto acompanham, proporcionalmente, no conjunto da fração argila (AA) e nos materiais cristalizados da mesma fração (MS), os teores verificados para o manganês.

O sódio e o potássio exibem concentrações maiores na base do saprólito verde, diminuindo em direção da superfície. Alguns pontos "anômalos", nas análises por absorção atômica, são

observados no perfil. Eles podem estar associados a materiais de baixa cristalinidade e/ou amorfos, susceptíveis a uma maior retenção desses elementos.

O cálcio no perfil BII, nas análises por microsonda, tem um comportamento semelhante ao sódio e ao potássio.

VI.4. REPRESENTAÇÃO QUIMIOGRÁFICA NO DIAGRAMA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Os dados analíticos dos perfis AI e BII foram registrados no diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figs. 41 e 42). Os resultados mostram dois domínios na alteração supérgena. O primeiro domínio, em meio

Fig. 41: Situação no diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos resultados analíticos da fração argilosa, por absorção atômica (AA) e microsonda eletrônica (MS), nas diferentes fácies de alteração do perfil não mineralizado AI.

mais confinado e com soluções mais saturadas, apresenta uma química condicionada principalmente ao material parental. Esse domínio vai até próximo ao topo do saprólito verde, onde normalmente são encontradas esmectitas do tipo nontronita. Os tipos mineralógicos de argilas encontradas nesse domínio estão subordinados ao grau de abertura do meio que, ao lado do material parental, regula a concentração de determinados elementos químicos. Assim, quanto mais solúvel for o elemento e mais aberto for o meio, mais depressa ele é lixiviado, permanecendo "in situ" os menos solúveis.

Fig. 42: Situação no diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos resultados analíticos da fração argilosa, por absorção atômica (AA) e microsonda eletrônica (MS), nas diferentes fácies de alteração do perfil mineralizado BII.

O outro domínio, a partir do topo do saprólito verde, nível nontronítico, representa um meio mais aberto, com uma maior influência da drenagem e dos fatores climáticos. A evolução

química, inicialmente, tende para um pólo caolínítico, com enriquecimento em alumínio e, posteriormente, para a forma de um plasma argilo-ferruginoso, com diminuição do alumínio e aumento correlativo do ferro, através das ferruginização.

VII. O COMPORTAMENTO DO CROMO

As rochas ultrabásicas estudadas mostram sucessivos e variados estádios de alteração hidrotermal, seguida de supérgena, acompanhados de paragênese cromífera variadas.

O cromo, ao longo dos processos supérgenos, tem um comportamento condicionado, inicialmente, pelo mineral parental e, depois, pelas condições hídricas do perfil (abertura do meio) e pelo clima (Fig. 43).

VII.1. O CROMO NAS FASES HIDROTERMAIS

O minério de cromo de Campo Formoso é constituído, essencialmente, de "espinélios cromíferos", representados por cromitas, minerais primários das rochas ultrabásicas serpentinizadas, com teores entre 27% a 40% de Cr e por ferrochromitas (13 a 27% de Cr).

A fase de cloritização, que sucedeu a serpentinação, atingiu principalmente as zonas mais tectonizadas e promoveu transformações mais acentuadas nas zonas mineralizadas em cromo. As cloritas formadas, nessas zonas, são do tipo clinocloro cromífero (politipo IIb), contendo até 5% de Cr, e estão localizadas quase sempre próximas aos espinélios cromíferos.

Nas zonas de cloritização intensa, as cromitas ou suas bordas são alteradas em ferrochromitas, espinélio intermediário entre a cromita e a magnetita (BEESON e JACKSON, 1969). Essas ferrochromitas são geradas na fase de cloritização pela passagem do Fe^{2+} para Fe^{3+} provocando a expulsão seletiva de certos ions a começar pelo Al^{3+} (GOLDING e BAYLISIS, 1968). A saída seletiva de alumínio, magnésio e, cromo, promove o aumento relativo de ferro e, raramente, de cromo.

As cromitas, de zonas menos tectonizadas e afastadas dos principais fraturamentos, tem somente suas bordas transformadas em ferrochromitas. Essas zonas permitem a formação de hidroxicarbonatos pela diminuição da pressão de CO_2 , provocada

Fig. 43: Distribuição do cromo e síntese das principais filiações e substituições mineralógicas, do mineral hidrotermal a couraça. (Su) = Substituições; (1) = Mineral de zona não mineralizada; (2) = Mineral fissural; (3) = Mineral de zona mineralizada e tectonizada; (4) = Mineral de zona mineralizada e pouco tectonizada.

pela cristalização de minerais nos condutos e resfriamento das soluções. Eles são formados com elementos provenientes das cloritas e, por pseudomorfose, das ferrocromitas. Esse hidroxicarbonato, denominado de estichtita, contém 11 a 16% de cromo.

VII.2. O CROMO NA ALTERAÇÃO SUPÉRGENA

A partir de uma profundidade de 30 a 40 metros começa a esmectização dos minerais. A formação de esmectitas tem como fonte as serpentinas, cloritas e estichtitas, em condições de drenagem muito lenta.

VII.2.1. Nos Níveis Esmectíticos

Na fácies rocha alterada, em zonas mineralizadas e pouco tectonizada, a estichtita, quando presente, é a primeira a alterar, dando, por epigenia, uma "Volkonscoita", cujos teores em cromo variam entre 5 a 11%. Nessa "epigenia" ocorre um forte ganho de sílica e uma perda aproximada de 40% de cromo. Uma parte desse cromo é incorporado à esmectita, em formação, nas proximidades. Essa esmectita, tipo montmorilonita cromo-ferríferas (2,5 a 4,0% de Cr), são originadas de cloritas cujos teores em cromo variam entre 2 a 3,5%. No conjunto, observa-se a presença de cloritas, ainda inalteradas, com teores de cromo entre 1 a 1,7%. Essas cloritas, na fase intermediária da fácies saprólito verde, são esmectitizadas, dando montmorilonitas ferríferas com 0,6 a 1,0% de cromo. Mais acima, topo do saprólito verde, onde o meio tem uma abertura acentuada, formam-se nontronitas com teores de cromo em torno de 0,5%.

Nas zonas mineralizadas e tectonizadas, bastante cloritizadas, onde quase toda cromita foi transformada em ferrocromita, a presença de estichtita não é observada. Nessas zonas, as cloritas apresentam altos teores em cromo (3,4 a 7%) em quase todo o corpo. Mas, as primeiras esmectitizações desse conjunto ocorre nas zonas das fissuras preenchidas, onde as

serpentinhas ($\text{Cr} = 0,3\%$), dão lugar a uma saponita alumino-ferrífera, contendo $0,3\%$ de cromo. No corpo mineralizado, base do saprólito verde, forma-se, da clorita parental, uma montmorilonita cromífera, dominando o conjunto, com teores de cromo, relativamente uniformes, em torno de 3% . A nontronita aparece logo ao topo do saprólito verde, com $0,7\%$ de cromo. Uma fase intermediária, entre as montmorilonitas cromíferas e a nontronita, pode existir, mas ela não foi observada.

Nas zonas não mineralizadas, onde o mineral dominante é a serpentina ($\text{Cr} = 0,3\%$), as primeiras esmectitizações geram uma saponita ($\text{Cr} = 0,3\%$), que evolui, na base do saprólito verde, para uma saponita alumino-ferrífera ($\text{Cr} = 0,3\%$). No topo, observa-se uma nontronita com $0,5\%$ de cromo e $1,2\%$ de níquel. Esses acréscimos podem estar associados a uma pequena segregação desses elementos, ou ainda, no caso do cromo, por assimilações de teores de cromo, provindos, por lixiviação, de camadas contíguas e/ou sobrejacentes. Entre a saponita alumino-ferrífera e a nontronita, fase intermediária da fácies saprólito verde, constata-se a presença de uma esmectita, tipo saponita/nontronita ou "bowlingita", com $0,3\%$ de cromo.

Os resultados obtidos, na fase de esmectitização, demonstram que o cromo, no sentido do topo das zonas mineralizadas, é redistribuído, lixiviado e possivelmente substituído pelo ferro, principalmente no topo do saprólito verde, onde ocorre uma grande abertura do meio. A lixiviação do cromo ocorre, possivelmente, na forma amorfa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (SANYAL et al, 1969). A lixiviação lateral do cromo, para níveis topográficos mais baixos, já foi constatada em Campo Formoso por NOVIKOFF et al. (1980), em material mais argiloso e menos permeável, desenvolvido sobre o granito, formando uma barreira geoquímica, onde os teores para cromo chegam a $1,5\%$.

VII.2.2. Nos Níveis Caolíníticos e na Couraça

As esmectitas são destruídas, na base do saprólito amarelo, dando lugar a caolinita e goethita. A caolinita tem uma cristalinidade melhor na zona mineralizada do que nas zonas não

mineralizadas. A razão mais lógica para o fato é a presença de uma maior quantidade de alumínio no material parental das zonas mineralizadas. O cromo, nos dois ambientes em questão, apresenta comportamentos diversificados.

Na fração argila da zona mineralizada, base do saprólito amarelo, o cromo apresenta teores mais baixos (0,7%). Os teores crescem na direção da superfície, por enriquecimento relativo, atingindo, na matriz argilo-ferruginosa da couraça, teores em média de 2% de cromo. No conjunto da couraça, constata-se a presença de micronódulos não aluminosos de goethita, originada de ferrocromita, com 8,2% de cromo. Esses micronódulos formam finas camadas irregulares, dentro da couraça, concedendo ao conjunto uma composição cromífera. O enriquecimento em cromo, por acumulações, em zonas de couraças, é muito comum em clima lateritizante, sendo observado em inúmeros trabalhos, (TRESCASES, 1975 e TRESCASES e OLIVEIRA, 1981). A caolinita analisada além de ferríferas ($\text{Fe}^{3+} = 2,8\%$), contem até 1% de cromo. Esse cromo das caolinitas, segundo os dados de espectroscopia infravermelho, está contido na malha cristalina.

O cromo, na fração argilosa da zona não mineralizada, base do saprólito amarelo, apresenta baixos teores (0,3%). As caolinitas ferríferas ($\text{Fe}^{3+} = 4\%$), purificadas, com baixa cristalinidade, apresentam no máximo 0,07% de cromo. Na couraça, o plasma goethítico atinge 0,8% em cromo. Mas, é no topo da couraça, sobre hematita com baixos teores em alumínio e cromo, que se forma um cortex goethítico aluminoso ($\text{Al} = 4\%$) com 1,6% de cromo. Esses teores, como já foi ressaltado em itens anteriores, justificam-se pelo contato da couraça com depósitos coluviais, cuja base é rica em detritos de cromita, ferrocromita e fuchsitita, alterados.

VIII. CONCLUSÕES

A alteração das rochas ultrabásicas de Campo Formoso mostra variados e sucessivos estádios hidrotermais, seguido de supérgeno, com diversificada paragênese cromífera. Essas alterações são condicionadas por mudanças no arcabouço geológico, pelas características climáticas e geomorfológicas, préteritas e atuais da região e pelos meios e sistemas de alteração.

A intrusão do granito de Campo Formoso, no contato com rochas ultrabásicas serpentinizadas, provocou uma cloritização nessas rochas, principalmente nas zonas mais fraturadas, onde, na presença de corpos mineralizados, promove a transformação total ou parcial da cromita em ferrocromita, mineral instável à ação intempérica nas zonas de oxidação mais intensa.

Assemelhando-se a alguns maciços ultrabásicos do Brasil, sob ação de um clima lateritizante, identifica-se aqui um discreto nível de "boxwork" silicoso próximo a superfície, sobre material argiloso originado de serpentina. Essa estrutura é o registro de uma base antiga de um perfil de alteração. Ela é formada por um reticulado de quartzo e calcedônia, bordejados, por vezes, exclusivamente por hematita, originada possivelmente em um clima mais seco que o atual. O fato é testemunhado ainda pela presença de núcleos de serpentinitos, parcialmente alterados, dentro da estrutura "boxwork". Acima dessa estrutura, desenvolve-se, sob ação do clima atual, um nível caolinítico e abaixo um nível esmectítico com discreta silicificação na base, com veios de opala C.T. associados a hematita e, sobretudo, a goethita.

A concentração de sílica em solução pode ser estimada, no perfil atual, pelos tipos de minerais silicosos formados dentro das fissuras, nos diferentes níveis de profundidade. Nas zonas mais profundas, com soluções supersaturadas, cristaliza-se as opalas C.T.; nas intermediárias a opala C.T. mais a calcedônia e, mais próximo a superfície, com soluções menos saturadas, cristalizam a opala C.T. e o quartzo com textura em mosaico. Este último é produto de recristalização da calcedônia esferulítica, podendo, ainda, cristalizar só quartzo, com textura em mosaico, epigenizando todo o material silicoso pré-existente. Isso mostra

que os tipos de sílica cristalizada dependem dos teores de sílica nas soluções percolantes.

A esmectitas provêm, na maior parte, da alteração de serpentinas e cloritas. A composição desse mineral reflete, inicialmente, com uma boa aproximação, a composição dos minerais parentais. Durante a evolução de serpentinas para saponitas, análises revelam que existe uma grande perda de elementos móveis e em especial de silício e magnésio. Nas cloritas, devido a presença de $Mg(OH)_2$ e $Cr(OH)_3$ retendo o silício, as perdas são menores e, desta forma, ocorre a possibilidade de serem formadas montmorilonitas, ricas em cromo estrutural.

As saponitas passam por uma evolução progressiva, em direção da superfície (abertura do meio), dando nontronita no final da esmectitização. As montmorilonitas, com composição química variada, formam-se na medida em que as cloritas, de diferentes composições e com diferentes resistências a alteração supérgena, vão se alterando, culminando, também, no topo do nível esmectítico, em nontronita. Os resultados mostram que nas últimas fases de esmectitização, com a formação de nontronita de material saponítico e montmorilonítico, as condições hídricas do perfil (abertura do meio) e o clima são os fatores preponderantes e homogeneizantes do sistema.

As esmectitas em direção da superfície apresentam uma evolução cristaloquímica, formando pares entre os elementos Fe-OH-Mg em meio mais fechado e entre os elementos Al-OH-Fe em meio mais aberto em lugar de Al-OH-Mg. Essa preferência faz com que a cada Mg substituído pelo Fe^{3+} , outro Mg seja substituído pelo Al, para formar o grupamento Al-OH-Fe. Numa segunda etapa, no nível nontronítico, o Fe^{3+} substitui parte do Al, dando o grupamento Fe-OH-Fe.

A caolinita e a goethita são formadas em substituição as esmectitas, destruídas por uma maior abertura do meio. A caolinita tem o seu grau de cristalinidade intimamente associado ao meio. Nas zonas originadas da alteração de serpentinas, menos aluminosas e mais drenadas, a caolinita apresenta uma baixa cristalinidade. Nas zonas originadas de alterações de cloritas, meio mais aluminosas e menos drenadas, ela apresenta um melhor grau de cristalinidade.

A couraça, em fase de degradação, desenvolveu-se pela destruição da caolinita, através da ferruginização. No estágio atual, aquelas situadas sobre material não mineralizado são mais degradadas, devido a uma maior permeabilidade do material subjacente, provocando fluxos mais rápidos e soluções mais diluídas através dos materiais.

A cromita (27 a 40% de Cr), fonte primária do cromo, é transformada total ou parcialmente, durante a cloritização, em ferrocromita (13 a 27% de Cr), principalmente nas zonas mais fraturadas. Nessa transformação, o Fe^{2+} é oxidado em Fe^{3+} liberando, seletivamente, Al, Mg e Cr. Ao tempo em que serpentinas são cloritizadas, incorporando grande parte do Al e Cr, liberados da alteração da cromita, dando cloritas cromíferas (5% de Cr). Essas cloritas são intemperizadas dando montmorilonitas cromíferas, com até 4,5% de cromo, evoluindo, no sentido da superfície, para nontronita com 0,7% de cromo. Nessa evolução o cromo é lixiviado e substituído nas esmectitas pelo ferro. Os teores em cromo voltam a crescer, de forma relativa e progressiva, nos níveis com caolinita e goethita. Esse crescimento é ocasionado pelo acúmulo de micronódulos de goethita cromífera, originada de ferrocromita, com teores de até 8,2% de cromo, que se adensam, sob a forma de finas camadas, na couraça.

Em síntese, a alteração supérgena em Campo Formoso é caracterizada por uma forte lixiviação de elementos divalentes, dos quais o magnésio é aqui o seu principal componente, e acréscimos relativos em elementos trivalentes. Aos fatos constata-se que as esmectitas trioctaédricas, formadas nos primeiros estádios da alteração supérgena, evoluem com a abertura do meio para dioctaédricas, ocorrendo uma substituição do Mg pelo Al e, sobretudo, pelo Fe^{3+} . O estágio seguinte é marcado pela substituição das esmectitas por caolinitas e oxi-hidróxidos de ferro, com posterior destruição das caolinitas por ferruginização. Toda a alteração supérgena é acompanhada por uma forte dessilicificação, mais intensa no topo, e culmina, nesse trabalho, com a presença de uma couraça, por vezes, cromífera.

BIBLIOGRAFIA

- AMBROSI, J.P. (1984) - *Pétrologie et géochimie d'une séquence de profils latéritiques cuirassés ferrugineux de la region de Diouga, Burkina-Faso*. Thèse 3è cycle. Univ. Poitiers: 223 p.
- AMBROSI, J.P. e NAHON, D. (1986) - Petrological and geochemical differentiation of lateritic iron crust profiles. *Chemical Geology*, 57:371-393.
- AMBROSI, J.P.; NAHON, D.; HERBILLON, A.J. (1986) - The Epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterite-petrographic evidence and the mechanisms involved. *Geoderma*, 37:283-294.
- ANDREA, R.S. (1962) - *Chuvas na Bahia, Salvador, Min. Viação e Obras Públicas, sem paginação*.
- ARBEY, F. (1980) - Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. (Silica forms and evaporite identification in cherts). *Bull. Cent. Rech. Explor.; Prod. Elf-Aquitaine*, 4, 1:309-365.
- BADAUT, D. (1981) - Neoformations de smectites à partir de frustules de diatomées. Les cas des lacs de l'altiplano de Bolivie. Mise en évidence par des techniques de microscopie électronique. Thèse 3ème Cycle, Strasbourg: 73p.
- BADAUT, D.; EHRET, G.; EBERHARDT, J.P.; WEBER, F. (1977) - Microscopie eletrônica et minéraux argileux: resultats obtenus et orientations actuelles. Notes techniques de l'Institut de Geologie, Strasbourg, 7, Multigr.: 16 p.
- BARBOSA, R.M.; MELFI, A.J.; DECARREAU, A.; PETIT, S. (1991a) - Esmectização das rochas ultrabásicas cromíferas de Campo Formoso, Ba. 32 Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1:39-43.
- BARBOSA, R. M.; NOVIKOFF, A.; MELFI, A. J.; TRESCASES, J. J. (1991b) - Alteração intempérica dos espinélios cromíferos de Campo Formoso, Ba. 32 Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1:61-63.
- BARNES, I.; O'NEIL, J.R.; RAPP, J.B.; WHITE, D.E. (1973) - Sílica-carbonate alteration of serpentine wall rock alteration in Mercury Deposits of the California Coast Ranges. *Eco. Geol.* 68: 388-398.

- BAILEY, S.W. (1980) - Summary of Recommendations of A.I.P.E.A. Nomenclature Committee. *Clay Min.*, 15:85-93.
- BARRIOS, J.; PLANÇON, A.; CRUZ, M. I.; TCHOUBAR, C. (1977) - Qualitative and quantitative study of stacking faults in a hidrazine treated kaolinite-relationship with infrared spectra. *Clays and Clay Miner.*, 25:422-429.
- BEAUFORT, D.; DUDOIGNON, P.; PROUST, D.; PARNEIX, J. C.; MEUNIER, A. (1983) - Microdrilling on thin section: a useful method for the identification of clay minerals. *Clay Min.*, 18:219-222.
- BECK, C. W. (1950) - Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Min.*, 35:985-1013.
- BEESON, M. H. e JACKSON, E. D. (1969) - Chemical composition of altered chromites from the Stillwater complex, Montana. *Am. Min.*, 54:1084-1100.
- BESNUS, Y. K; FUSIL, G.; JANOT, C.; PINTA, M.; SIEFFERMANN, G. (1975) - Characteristics of some weathering products of chromitic ultrabasic rocks in Bahia State, Brazil: Nontronites, chlorites and chromiferous talc. *Proc. Int. Clay Conf., México*: p.27-35.
- BESSON, H. (1979) - Les roches encaissantes de gisements sulfurés de nickel: pétrochimie des séries magmatiques hôtes. *Can. Mineral.*, 17:201-215.
- BESSON, H.; CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S. (1974) - Formation expérimentale de phyllites à partir d'hydrocarbonates. *Bull. Gr. Fr. Arg.*, 26:297-306.
- BITTOM, O.D. (1988) - Organisation et évolution d'une couverture ferrallitique en zone tropicale humide (Cameroun). Genèse et transformation d'ensembles ferrugineux indurés profonds. Thèse Univ. Poitiers: 164p.
- BLISS, N. W. e MACLEAN, W.H. (1975) - The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39:973-990.
- BOCQUIER, G. e NALOVIC, L. J. (1972) - Utilisation de la microscopie electronique en Pedologie. *Cah. ORSTOM, Sér. Pedol. V. X*, 4:411-434.
- BONNIN, D.; MULLER, S.; CALLAS, G. (1982) - Le fer dans les kaolins. Etude par spectrométries R.P.E.; Mossbauer, EXAFS. *Bull. Minéral*, 105:467-475.

- BOULANGE, B. (1984) - Les formations bauxitiques latéritiques de Côte D'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé. Trav. et Doc. ORSTOM, 175:362 p.
- BOUKILI, H. (1984) - Pétrologie, minéralogie et géochimie des altérations des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso. Brésil. Th. Univ. Strasbourg:130 p.
- BOUKILI, H.; NOVIKOFF, A.; BESNUS, Y.; SOUBIES, F.; QUEIROZ, C. (1983) - Petrologie des produits de l'altération des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso (Etat de Bahia, Brésil). Sci. Geol. Mém., Strasbourg, 72:19-28.
- BOUKILI, H.; NOVIKOFF, A.; FRANÇA, J. (1984) - Minéralogie et géochimie des chlorites et hidroxicarbonates chromifères de Campo Formoso, Bahia, Brésil. Cah. ORSTOM, Sér. Géol. Vol. XIV, 2:141-152.
- BRANNER, J.C. (1910) - The geology and topography of the Serra de Jacobina. State of Bahia, Brazil. Amer. J. Sci., Ser. 4:385-392.
- BRIGATTI, M.F. (1981) - "Hisingerite: A review of its crystal chemistry". Proc. Int. Clay Conf. AIPEA, Bologna-Pavia, em: Dev. in Sedimentology, 35, 1982:97-110.
- BRIGATTI, M.F. (1983) - Relationships between composition and structure in Fe-Rich smectites: Clay Miner. 18:p.177-186.
- BRINDLEY, G. W. (1980) - Order-disorder in clay mineral structures: in crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. (G.W. BRINDLEY and G. BROWN Eds.) Min. Soc. London:178-189.
- BRINDLEY, G.W. e BROWN, G. (1980) - Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Min. Soc. London:495 p.
- BRINDLEY, G. W. e PEDRO, G. (1973) - Rapport du Comité International de Nomenclature (A.I.P.E.A.). Madrid. Bull. Gr. Fr. Argiles, 25:37-41.
- BRINDLEY, G.W. e PORTER, A.R.D. (1978) - Occurrence of Dickite in Jamaica. Ordered and Disordered Varieties. Amer. Miner., 63:554-562.
- BRINKMAN, R. (1970) - Ferrolysis, a hidromorphic soil forming process. Geoderma, 3:199-206.

- BRINKMAN, R.; JONGMANS, A.C.; MIEDEMA, R.; MAASKANT, P. (1973) - Clay decomposition in seasonally wet, acid soils: micromorphological, chemical and mineralogical evidence from individual argillans. *Geoderma*, 10:173-184.
- CAILLÈRE, S. e HÉNIN, S. (1962) - Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux argileux à basse température. Colloque n° 105 du C.N.R.S.:32-41.
- CAILLÈRE, S. e HÉNIN, S. (1963) - Minéralogie des argiles. Ed. Masson et Cie, Paris:355 p.
- CALAS, G.; MANCEAU, A.; NOVIKOFF, A.; BOUKILI, H. (1984) - Comportement du chrome dans les minéraux d'altération du gisement de Campo Formoso (Bahia, Brésil). *Bull. Min.*, 107:755-726.
- CARDILE, G.M. e JOHNSTON, J.H. (1985) - Structural studies of nontronites with different iron contents by Fe Mossbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 33:295-300.
- CARSWELL, D.A.; CURTIS, C.D.; KANARIS-SOTORIOU, R. (1974) - Vein metasomatism in peridotite at Kalskaret, near Tafjord, South Norway. *J. Petrol.*, 15:383-402.
- CARUSO, L.J. e CHERNOSKY, J.V. (1979) - Stability of Lizardite. *Can. Min.*, 17:757-769.
- CASES, J.M.; LIETARD, O.; YVON, J.; DELON, J.F. (1982) - Etude des propriétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bull. Mineral.*, 105:439-455.
- CERNY, P. (1968) - Comments on serpentization and related metasomatism. *Am. Min.*, 53:1377-1385.
- CHERNOSKY, J.V. (1982) - The stability of clinochrysotile. *Can. Mineral.* 20:19-27.
- COLIN, F. (1984) - Etude pétrologique des altérations de piroxénites du gisement nickelifère de Niquelândia (Brésil). Th. Univ. Paris VII:136 p.
- COLIN, F.; PARRON, C.; BOCQUIER, G.; NAHON, D. (1980) - Nickel and chromium concentrations by chemical weathering of piroxenes and olivines: metallogeny of mafic and ultramafic complexes. UNESCO. Int. Symp. Athens, 2:56-66.

- COLIN, F.; NOACK, Y.; TRESCASES, J. J.; NAHON, D. (1985) - "L'altération latéritique débutante des pyroxénites de Jacuba, Niquelândia, Brésil". *Clay Minerals*, 20:93-113..
- COMBES, J.M. (1988) - Evolution de la structure locale des polymères et gels ferriques lors de la cristallisation des oxydes de Fer. Application au piégeage de l'uranium. Th. Univ. Paris VII:194 p.
- COMBES, J.M.; MANCEAU, A.; CALAS, G. (1986) - Study of the local structure in poorly ordered precursors of iron oxi-hydroxydes. *Journal Physique*, 47:697-701.
- COURBE, C.; VELDE, B.; MEUNIER, A. (1981) - Weathering of glauconites: reversal of the glauconitisation process in a soil profile in western France. *Clay Min.*, 16:231-423.
- COUTO, P.A.; GIL, C.A.; CATHALA, H.S. (1978) - Geologia a recursos minerais da Serra de Jacobina (Ba.) e adjacências. *Anais XXX Congr. Bras. Geol.*, Recife:1457-1470.
- CRACIUN, C. (1984) - Influence of the Fe^{3+} -for- Al^{3+} octahedral substitutions on the IR spectra of montmorillonite minerals. *Spectroscopy Letters*, 17(10):579-590.
- CROVISIER, J.L.; EBERHART, J.P.; THOMASSIN, J.H.; JUTEAU, T.; TOURAY, J.C.; EHRET, G. (1982) - Interaction eau de mer-verre basaltique à 50°C. Formation d'une hydroxycarbonate et de produits silicatés amorphes (Al, Mg) et mal cristallisés (Al, Fe, Mg). Etude en Microscopie des Photoélectrons (E.S.C.A.). *C.R. Ac. Sci., Paris*, 294:989-994.
- CROVISIER, J.L.; THOMASSIN, J.H.; JUTEAU, T.; EBERHART, J.P.; TOURAY, J.C.; BAILLIF, P. (1983) - Experimental sea-water-basaltic glass interaction at 50°C: study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47:377-387.
- CRUZ-CUPLIDO, M.; SOW, C.; FRIPIAT, J. J. (1982) - Spectre infrarouge des hydroxyles, cristallinité et énergie de cohésion des kaolins. *Bull. Mineral*, 105(5):493-498.
- DAYNYAK, L.G. e DRITS, V.A. (1987) - Interpretation de Mossbauer spectra of nontronite, celadonite, and glauconite. *Clays and Clay Minerals*, 35(5):363-372.

- DECARREAU, A. (1983) - Etude expérimentale de la cristallogénèse des Smectites. Mesure des coefficients de partage smectite trioctaédrique - solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la première série de Transition. Mém. Sci. Géol. 74, 190 p.
- DECARREAU, A. e BONNIN, D. (1986) - Synthesis and Crystallogenesis at low temperature of Fe (III) - smectite by evolution of coprecipitated gels: experiments in partially reducing conditions. Clay Miner., 21:861-877.
- DECARREAU, A.; BONNIN, D.; BADAUT-TRAUTH, D.; COUTY, R.; KAISER, P. (1987) - Synthesis and cristallogenesis of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. Clay Miner. 22:207-223.
- De ENDREDDY, A.S. (1963) - Estimation of free iron oxides in soils and clays by a photolytic method. Clay Miner., 5:209-217.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1978) - Single-Chain silicate. Rock forming minerals. Longman Ed.: 668p.
- DIDIER, P. (1983) - Paragénèse à oxydes et hidroxides de Fer dans les bauxites et les cuirasses ferrugineuses. Thèse 3ème Cycle, Univ. Poitiers: 150 p.
- DIDIER, P.; NAHON, D.; FRITZ, B.; TARDY, Y. (1983) - Activity of water as a geochemical controlling factor in ferricretes. A thermodynamic model in the system kaolinite Fe-Al-Oxy-Hydroxydes. Sci. Géol. Mém., 71, Strasbourg:35-44.
- DIDIER, P.; PERRET, D.; TARDY, Y.; NAHON, D. (1985) - Equilibres entre kaolinites ferrières, goethites alumineuses et hématites alumineuses dans les systèmes cuirassés. Rôle de l'activité de l'eau et de la taille des pores. Sci. Géol. Bull., 38(4):383-397.
- DIXON, J.B. (1977) - Kaolinite and serpentine group minerals. em: Mineral in Soil Environments (DIXON, J.B. and WEED, S.B. Eds.) Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin.
- DUPLAY, J. (1982) - Populations de monoparticules d'argiles. Analyse chimique par microsonde électronique. Thèse 3ème Cycle. Poitiers:110 p.
- EVANS, B. W. (1977) - Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 5:397-447.
- FARMER, V. C. (1974) - The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. Monograph. 4: 539 p.

- FARMER, V. C. e RUSSELL, J. D. (1967) - Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and Clay Miner.*, 15:121-142.
- FISCHER, W. R. e SCHWERTMANN, U. (1975) - The formation of hematite from amorphous Fe^{III} hydroxide. *Clays and Clay Miner.* 31:277-284.
- FLEISCHER, M. (1983) - Glossary of Mineral Species: mineralogical record, Tucson, Arizona: 202 p.
- FLOERKE, O.W. (1961) - A discussion of tridymite-cristobalite problem. *Silicates Industrie*, 26:415-418.
- FOLK, R.L. e PITTMAN, J.S. (1971) - Length-slow chalcedony: a new testament for vanished evaporites. *J. Sedim. Petrol.*, 41:1045-1058.
- FOORD, E. E.; STARKEY, H. C.; TAGGART, J.E.; SHAW, D.R. (1987) - Reassessment of the volkonskoite-chromian smectite nomenclature problem. *Clays and Clay Minerals*, 35:139-149.
- FOSTER, M. D. (1962) - Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *U.S. Geol. Surv. Prof. Papers*, 414-A:1-33.
- FRONDEL, C. (1941) - Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups. *Am. Min.* 26:295-315.
- FRITZ, B. (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hidrothermales et diagénétiques. *Mém. Sci. Geol.*, 65:197.
- GARRELS, R.M. e CHRIST, C.L. (1967) - Solutions, Minerals and Equilibria. HARPER and ROW Eds., New York: 450 p.
- GRESE, R. F. e DATTA, P. (1973) - Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. *Amer. Miner.*, 58:471-479.
- GLASS, J. J.; VLISIDIS, A. C.; PEARRE, N. C. (1959) - Chromian antigorite from the Wood's Mine, Lancaster County, Pennsylvania. *Am. Min.*, 44:651-656.
- GOLDING, H.G. e BAYLISS, P. (1968) - Altered chrome ores from the Coolac Serpentine Belt, New South Wales, Australia. *Am. Min.*, 53:162-183.
- GOLDSMIDT, V. M. (1970) - Geochemistry. Ed. Alex Muir. Oxford, Claredon Press. 730 p.

- GOODMAN, B. A. (1978) - The mossbauer spectra of nontronites: consideration of an alternative assignment. *Clays and Clay Minerals*, 26:176-177.
- GOODMAN, B.A.; NADEAU, P.H.; CHADWICK, J. (1988) - Evidence for multiphase nature of bentonites from Mossbauer and EPR spectroscopy. *Clay Miner.*, 23:147-159.
- GREENWOOD, R. (1973) - Cristobalite: its relationship to chert formation in selected samples from the deep sea drilling project. *J. Sed. Petrology*, 43:700-708.
- GRIFFON, J.C. (1964) - Dados estratigráficos e estruturais da Serra de Jacobina, entre Jacobina e Pindobaçu, NW da Bahia. Salvador, UFBA/Esc. Geologia. Relatório SUDENE: 95 p. (inédito).
- GRIM, R. E. e KULBICKI, G. (1961) - Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *Am. Mineral.* 46:1329-1369.
- GUILLON, J.H. (1975) - Les massifs péridotiques de Nouvelle Calédonie. Type d'appareil ultrabasique stratiforme de Chaîne Recente. *Mém. ORSTOM Paris*, 76:120 p.
- GUIMARÃES, A.P. (1956) - Recursos minerais do Estado da Bahia II - Minérios de Cromo. Salvador, Instituto Tecnológico da Bahia: 17-34.
- GUVEN, N. (1988) - Smectites em: *Hydrous Phyllosilicates*. *Miner. Soc. of America*, 19:497-559.
- GUVEN, N. e CARNEY, L.L. (1979) - The transformation of sepiolite to stevensite and the effect of added chloride and hydroxides. *Clays and Clay Minerals*, 27:253-260.
- HARDER, H. (1965) - Experimente zur "Ausfallung" der kiesel saure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29:429-442.
- HELDUND, D.C.; DE COUTO MOREIRA, J.F.; PINTO, A.C.F., DA SILVA, J.C.C.; SOUZA, G.V.V. (1974) - Stratiform chromitite at Campo Formoso, Bahia, Brazil. *J. Research U.S. Geol. Survey*, 2(5):551-562.
- HINCKLEY, D.N. (1963) - Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Min.*, 13:229-235.

- HLAVAY, J.; JONAS, K.; ELEK, S.; INCZEDY, J. (1977) - Characterisation of the particle size and the cristallinity of certain minerals by infrared spectrometry and other instrumental methods. Investigation on clay minerals. *Clays and Clay Miner.*, 25:451-466.
- ILDEFONE, P.; COLIN, F.; VELDE, B. (1979) - A soil vermiculite formed from a metagabro, Loire-Atlantique, France. *Clay Min.*, 14:201-210.
- ILER, R.K. (1973) - Colloidal silica, Vol. 6, em: Surface and Colloid Science: New York, Wiley.
- ILER, R. K. (1979) - Chemistry of silica. New York, Wiley-Interscience: 866p.
- INDA, H.A.V. e BARBOSA, J.F. (1978) - Mapa Geológico do Estado da Bahia, CPM/SME: 137 p.
- ISAACS, C.M. (1982) - Influence of rock composition on kinetics of silica phase changes in the Monterey Formation, Santa Barbara Area, California. *Geology*, 10:304-308.
- JOHANNES, W. (1969) - An experimental investigation of the system $MgO-SiO_2-H_2O-CO_2$. *Am. J. Sci.*, 267:1083-1104.
- JOHNSTON, J.H. e CARDILE, C.M. (1985) - Iron sites in nontronite and effect of interlayer cations from mossbauer spectra. *Clays and Clay Minerals*, 33:21-30.
- JOHNSTON, J.R. e SOUZA, C.A. (1943) - Layers of banded chromite at Campo Formoso, Bahia, Brazil, *Econ. Geol.*, 38:287-297.
- JONES, J. B. e SEGNI, E. R. (1971) - The nature of opala. I-Nomenclature and constituent phases. *J. Geol. Soc. Aust.*, 18:57-68.
- JONES, J.B. e SEGNI, E.R. (1972) - Genesis of cristobalite and tridymite at low temperatures. *J. Geol. Soc. Aust.*, 19:419-422.
- KAMPF, N. e SCHWERTMANN, U. (1983) - Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, 29:27-39.
- KEGEL, W. (1963) - A estrutura geológica da Serra de Jacobina (Bahia). *B. Div. Geol. Miner. DNPM*, Rio de Janeiro:207-217.
- KING, L.C. (1956) - A geomorfologia do Brasil Oriental. *Rev. Bras. Geograf.* Ano 18(2):147-265.

- KOHYAM, N., SHIMODA, S., SUDO, T. (1973) - Iron-rich saponite (ferrous and ferric forms). *Clays and Clay Minerals*, 21:229-237.
- KOHYAM, N. e SUDO, T. (1975) - Hisingerite occurring as a weatherin product of iron-rich saponite. *Clays and Clay Minerals*, 23:215-218.
- KOSTER, H. M. (1982) - The crystal structure of 2:1 layer silicates. *Proc. VII Int. Clay Conf. Bologna e Pavia, 1981, Developments in Sedimentology*, 35. H. VAN OLPHEEN e F. VENIALE Eds., Elsevier: 41-71.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956) - Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10:1-26.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967) - Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Book Company: 721p.
- LAMOURDOUX, M. (1972) - Etat et comportement du fer dans les sols formés sur roches carbonatées du Liban. *Sci. Sol*, 1:85-101.
- LAND, L.S. (1979) - Chert-chalk diagenesis: the Miocene island slope of North Jamaica. *J. Sed. Petrology*, 49:223-232.
- LATHAM, M. (1986) - Altération et pédogenèse sur roches ultrabasiqes en Nouvelle Calédonie. Genèse et evolution des accumulations de fer et de silice relation avec la formation du modelé. *Collection études et Thèse. Ed. ORSTOM*. 331 p.
- LEO, G.W., COX, D.P., CARVALHO, J.P.P. (1964) - Geologia da parte sul da Serra de Jacobina, Bahia, Brasil. DNPM/DGM, Rio de Janeiro: 84p.
- LEWIS, D.G. e SCHWERTMANN, U. (1979) - The influence of aluminium on the formation of iron oxides. The influence of Al, OH⁻ and température. *Clays and Clay Miner.*, 27:195-200.
- LIETARD, O. (1977) - Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins. *Thèse 3ème Cycle. Univ. Nancy*: 320p.
- LUCAS, Y. (1989) - Systèmes pédologiques en Amazonie brésilienne. Equilibre, déséquilibres et transformations. *Thèse Univ. Poitiers*: 162p.
- MACKENZIE, R. C. (1970) - Differential thermal analysis. Ed. MACKENZIE, R.C., Acad. Press., London and New York, 1:250 p.

- MACKSIMOVIC, Z. e WHITE, J. L. (1972) - Infrared study of chromium-bearing halloysites. Proc. Int. Clay Conf. Madrid:61-73.
- MACKSIMOVIC, Z.; WHITE, J.L.; LOGAR, M. (1981) - Chromium-bearing kaolinite from Teslic, Yugoslavia. Clays and Clay Miner., 29:213-218.
- MARIAM, O. (1990) - Etude des composés du fer dans l'altération latéritique de roches ultrabasiques: exemples de Nouvelle Calédonie et Burkina Faso (Ton-Brédié). Thèse Univ. Poitiers: 148 p.
- MASCARENHAS, J.F. (1969) - Mapeamento geológico da parte Norte da Serra de Jacobina, Bahia. Bol. Soc. Bras. Geol., 18:1-22.
- MATZAT, E. (1972) - Chromium. Seção 24-A, em: Handbook of Geochemistry II-1 (Ed. Wedephol, K.H.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg-New York. p. 24-A-1 a 24-A-7.
- MELFI, A.J. (1974) - Características geoquímicas e mineralógicas dos estádios iniciais da alteração superficial das rochas ultrabásicas de Barro alto (GO). Bol. IGUSP, 5:117-128.
- MELFI, A.J. e LEVI, F. (1971) - Geochemical and mineralogical study of the first stages of weathering of basic and related rocks. Part 1. Mineralogical Study. Rev. Bras. Geoc. 1:22-28.
- MELFI, A.J. e PEDRO, G. (1978) - Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1. Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. Rev. Bras. Geol., 7(4):271-286.
- MELFI, A.J. e PEDRO, G. (1978) - Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 2. Considerações sobre os mecanismos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. Rev. Bras. Geoc., 8(1):11-12.
- MELFI, A.J.; TRESCASES, J.J.; OLIVEIRA, S.M.B. (1979-1980) - Les "latérites" nickélifères du Brésil. Cah. ORSTOM. Ser. Geol. XI: 15-42.
- MELLO, J. F. (1937) - Mina de chromo de Cascabulhos, Campo Formoso, Bahia. Min. Metal., Rio de Janeiro, 2(8):108-110.
- MEUNIER, A. e VELDE, B. (1982) - X-ray diffraction of oriented clays in small quantities (0,1 mg). Clay Miner., 17:259-262.
- MILLOT, G. (1960) - Silice, silex, silicifications et croissance des cristaux. Bull. Serv. Carte Geol. Als. Lor., 13:129-146.

- MILLOT, G. (1964) - Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris. 499p.
- MILLOT, G.; LUCAS, J.; PAQUET, H. (1965) - Evolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère. *Geol. Rundschau*, 55:1-20.
- MOHAMED-TOURET, L. M. e TOURET, J. (1977) - Les laves ultrabasiques des ceintures vertes archéennes et leur métamorphisme. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, XIX, 5:971-977.
- MOLINARI, L. (1983) - Mineralizações auríferas em Jacobina-Ba. An. Simp. Mineralizações Auríferas no Estado da Bahia, CPM/SBG, SME, Salvador-Bahia:26-31.
- MONTEIRO, C.A.F. (1978) - Atlas climatológico do Estado da Bahia; o clima como recurso natural básico à organização do espaço geográfico. Salvador: 191p.
- MOODY, J. B. (1976) - Serpentinization: a review. *Lithos*, 9:125-138.
- MORAES-RÊGO, L. F. (1931) - Minérios de chromo no Brasil. *Bul. Serv. Geol. Miner. Bras.*, Rio de Janeiro, 56:1-17.
- MORAES-RÊGO, L.F. (1936) - O Vale do São Francisco. *Rev. do Mus. Paulista*, 20:491-706.
- MOSSER, C. e GENSE, C. (1979) - Eléments traces dans les kaolinites d'altération à Madagascar. *Chem. Geol.*, 26:295-305.
- MUELLER, R.F.; SAXENA, S.K. (1977) - Chemical petrology. Springer Verlag, New York. 394 p.
- MULLER, J.P. (1987) - Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun. Essai de traçage d'une différenciation supergène par les parageneses minerales secondaires. Thèse es Sciences, Univ. Paris VII:2 volumes.
- MULLER, J.P. e BOCQUIER, G. (1986) - Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules: mineralogical and microstructural transformations. *Geoderma*, 37:113-136.
- MULLER, J.P. e CALAS, G. (1989) - Tracing kaolinites through their defect centers: kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroun). *Econ. Geol.*, 84:694-707.
- NAHON, D. (1976) - Cuirasses ferrugineuses et encroutements calcaires au Senegal Occidental et en Mauritanie: Géochimie, structures, relais et coexistence. *Mém. Sci. Géol.*, 44:232 p.

- NAHON, D.; JANOT, C.; KARPOFF, A.M.; PAQUET, H.; TARDY, Y. (1977)
- Mineralogy, petrography and structures de iron crusts (ferricretes) developed on sandstones in the Western part of Senegal. *Geoderma*, 19:263-277.
- NAHON, D.; JANOT, C.; KARPOFF, A.M.; PAQUET, H.; TARDY, Y. (1979)
- Epigénie du quartz et de la kaolinite dans les accumulations ferrugineuse superficielles. La signification des goethites et hématites alumineuses. *Sci. Géol. Bull.*, 32(4):165-180.
- NAHON, D. e COLIN, F. (1982) - Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. *Amer. Journ. Sci.*, 23:1232-1243.
- NAHON, D.; COLIN, F.; TARDY, Y. (1982a) - Formation and distribution of Mg-Fe-Mn smectites in the first stages of the lateritic weathering of forsterite and tephroide. *Clay Miner.*, 17:339-348.
- NAHON, D.; PAQUET, H.; DELVIGNE, J. (1982b) - Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the Western Ivory Coast. *Econ. Geol.*, 77:1159-1175.
- NALDRETT, A. J. (1966) - Talc carbonate alteration of some serpentized ultramafic rocks South of Timmins, Ontário. *J. Petrol.*, 7:489-499.
- NESBITT, R.W.; SHEN SU SUN; PURVIS, A.C. (1979) - Komatiites: geochemistry and genesis. *Can. Mineral.*, 17:165-186.
- NOACK, Y. (1985) - Differentiation entre alteration meteorique et alteration hydrotermale. Application aux minéraux ubiquistes: talc, chlorites, serpentines. *Pétrologie, minéralogie, géochimie. Thèse Doct. Sc. Naturelles. Univ. Poitiers, France:155 p.*
- NOVIKOFF, A.; BARBOSA, R.M.; SANTOS, A.M.; SAMPAIO, F.J. (1980) - Alteração de rochas ultramáficas na parte Centro-Leste da Bahia (Campo Formoso-Itaberaba). Comportamento geoquímico de elementos de transição em ambiente exôgeno. Relatório Interno, CNPq, Proc. nº 2222.1079/77: 63p.
- NOVIKOFF, A.; BOUKILI, H.; BARBOSA, R.M.; SOUBIÉS, F. (1983) - Mineralogia e geoquímica da alteração de rochas ultramáficas na parte Centro-Leste do Estado da Bahia (Campo Formoso e Andorinha). Relatório Interno CNPq, Proc. nº 40.2561/81:46 p.

- PAIVA, G. (1942) - Cromo na Bahia. B. Div. Fom. Prod. Min., DNPM. Rio de Janeiro, 54:9-23.
- PANAYIOTOU, A. (1978) - The mineralogy and chemistry of podiform chromite deposits in the serpentinites of the Limassol Forest, Cyprus. *Min. Deposita*, 13:259-274.
- PAQUET, H.; DUPLAY, J.; NAHON, D. (1982) - Variations in the composition of phyllosilicates monoparticles in a weathering profile of ultrabasic rocks. *Proc. VII Int. Clay Conf. Bologna et Pavia, 1981, Developpements in Sedimentology*, 35, H. VAN DOLPHEN et F. VENIALE Eds., ELSEVIER:6-12.
- PAQUET, H.; DUPLAY, J.; NAHON, D.; TARDY, Y. (1983) - Analyses chimiques de particules isolées dans les populations de minéraux argileux. Passage des smectites magnésiennes trioctaédriques aux smectites ferrifères dioctaédriques au cours de l'altération des roches ultrabasiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 296:699-704.
- PAQUET, H.; COLIN, F.; DUPLAY, J.; NAHON, D.; MILLOT, G. (1986) - Ni, Mn, Zn, Cr - Smectites, early and effective traps for transition elements in supergene ore deposits. *Proc. Int. Meeting "Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation", Granada (Spain), (RODRIGUEZ-CLEMENT, R. and TARDY, Y. Eds.):221-229.*
- PEDRO, G. (1981) - Les grands traits de l'évolution cristallogénétique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Rendiconti Soc. Ital. Miner. Petr.*, 37:633-666.
- PEDRO, G. e DELMAS, A.B. (1980) - Regards actuels sur les phénomènes d'altération hydrolytique. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* vol. XVIII (3-4):217-234.
- PEDRO, G. e MELFI, A.J. (1983) - The superficial alteration in tropical region and the lateritisation phenomena. *Lateritisation Processes. Proc. of the II Inter. Sem. on Lat. Processes. São Paulo, Brazil (MELFI e CARVALHO, Eds.):3-13.*
- PETIT, S.; BARBOSA, R.M.; MELFI, A.; DECARREAU, A. (1991) - FTIR and DRX study of the chemical evolution of Di-trioctahedral smectites from a lateritic weathering profile (Campo Formoso, Brazil). *Proc. 7th Euroclay Conference, Dresden, 1991.*

- PETIT, S.; DECARREAU, A.; EYMERY, J.P.; THOMASSIN, J.H. (1988) - Synthèse de kaolinites ferriques à 200°C. Comparaison avec les kaolinites d'alteration supergene: teneur en fer, morphologie, cristallinité. C. R. Acad. Sci. Paris II:1961-1966.
- PHILLIPS, T.L.; LOVELESS, J.K.; BAILEY, S.W. (1980) - Cr³⁺ coordination in chlorites: a structural study of ten chromian chlorites. Am. Min., 65:112-122.
- POESCHE, A. (1965) - Sobre a geologia e formação da jazida de cromita de Campo Formoso, Bahia. Eng. Min. Metal., Rio de Janeiro, 44:173-178.
- PROUST, D. (1982) - Supergene alteration of metamorphic chlorite in an amphibolite from Massif Central, France. Clay Min., 17:159-173.
- PROUST, D. (1983) - Mécanismes de l'alteration supergène des roches basiques. Etude des arènes d'orthoamphibolite du Limousin et de glaucophanite de l'île de Groirx (Morbihan). Thèse Univ. Poitiers:394p.
- RAMANAIDOU, E. (1989) - Genèse d'un gisement latéritique: Evolution supergène des itabirites proterozoïques de la Mine de Fer de Capanema (M.G.-Brésil). Thèse Doctuer - Université de Poitiers. 183 p.
- RANKAMA, K. e SAHAMA, Th. G. (1955) - Geochemistry. Chicago, Univ. Chicago Press. 911 p.
- RASSINEUX, F.; BEAUFORT, D.; BOUCHET, A.; MEUNIER, A. (1988) - Use of localization detector for X-ray diffraction of very small quantities of matter. Clays and Clay Miner., 36:187-189.
- ROBERT, M. (1975) - Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons X. Rech. Agron., 26(4):363-399
- ROBERT, M. e TESSIER, D. (1974) - Méthode de préparation des argiles des sols pour les études mineralogiques. Ann. Agron., 25(6):859-882.
- ROBERTSON, A.H.F. (1977) - The origin and diagenesis of cherts from Cyprus. Sedimentology, 24:11-30.
- RUDOWSKI, L.; GIULIANI, G.; SABATÉ, P. (1986) - The proterozoic granite massifs of Campo Formoso and Carnaíba (Bahia, Brazil) and their Be, Mo, W₁ mineralizations, ISGAM, UFBA/SME, Salvador-Bahia:253-257.

- RUDOWSKI, L.; GIULIANI, G.; SABATÉ, P. (1987) - Les phlogopitites à émeraude au voisinage des granites de Campo Formoso et Carnaíba (Bahia, Brésil): un exemple de mineralization proterozoïque à Be, Mo et W dans des ultrabasites métasomatisées. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 304, Ser. II, 18:1129-1134.
- ROUXHET, P.G.; SAMUDACHEATA, H.; JACOBS, H.; ANTON, O. (1977) - Attribution of the OH stretching band of kaolinites. Clay Miner. 12:171-179.
- RUSSELL, J.D.; FARMER, V.C.; VELDE, B. (1970) - Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. Miner. Mag., 37:869-879.
- SANFORD, R.F. (1982) - Growth of ultramafic reaction zones in greenschist to amphibolite facies metamorphism. Am. J. Sci., 282:543-616.
- SANTOS, J.F. (1974) - Fatores de controle na concentração de níquel laterítico condicionado pela evolução geológica e geomorfológica do Complexo Básico-Ultrabásico de São João do Piauí. 28^o Cong. Bras. Geol., Porto Alegre:25-32.
- SANYAL, P.; SIFFERT, B.; WEY, R. (1969) - Sur la formation d'argiles chromifères. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXI:89-113.
- SHELLMANN, W. (1978) - Behavior of nickel, cobalt and chromium in ferruginous lateritic nickel ores. Bull. BRGM, III(3):275-282.
- SCHWERTMANN, U. (1987a) - Some properties of soil and synthetic iron oxides. Em: Iron in Soil and Clay Minerals (GOODMAN e SCHWERTMANN Eds.). D. Reidel Dordrecht:203-250.
- SCHWERTMANN, U. (1987b) - Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. Em: Iron in Soil and Clay Minerals (STRUCKI, GOODMAN e SCHWERTMANN, Eds.). D. Reidel Dordrecht: 267-308.
- SCHWERTMANN, U. e MURAD, E. (1983) - Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. Clays and Clay Miner., 31:277-284.
- SCHWERTMANN, U. e TAYLOR, R.M. (1977) - Iron oxides. Em: Minerals in soil environments (DIXON e WEED Eds.). Soil Sci. Soc. Amer. Madison, Wisconsin:145-180.

- SEGALEN, P. (1968) - Note sur une méthode de détermination des produits amorphes dans certains sols à hydroxides tropicaux. Cah. ORSTOM, Sér. Ped., 6:105-126.
- SEGALEN, P. (1970) - Extraction du fer libre des sols à sesquioxydes par la méthode de DeENDREDY par irradiation à ultraviolet de solutions oxaliques. Cah. ORSTOM, Sér. Ped., 8:483-496.
- SHIRAKI, K. (1978) - Chromium. Seções 24B-O. Em: Handbook of Geochemistry II-1 (Ed. Wedepohl, K. H.). Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York. p. 24-B-1 a 24-O-20.
- SLONIMSKAYA, M. V.; BESSON, G.; DAINYAK, L. G.; TCHOUBAR, C.; DRITS, V.A. (1986) - Interpretation of the IR spectra of celadonites and glauconites in the region of OH-Stretching frequencies. Clays and Clay Miner. 21:377-388.
- SOUZA, H. C. A. (1942) - Ouro na Serra de Jacobina, Estado da Bahia. Div. Com. Prod. Min., 51, Rio de Janeiro.
- SPANGENBERG, K. (1943) - Die chromitlagerstätte von Tampadel in Zobten. Z. Prakt. Geol., 51:13-35.
- SPRINGER, R.K. (1974) - Contact metamorphosed ultramafic rocks in the Western Sierra Nevada Foothills, California. J. Petrol., 15:160-195.
- STEVENS, R. (1944) - Composition of some chromites of the Western Hemisphere. Am. Min., 29:1-35.
- STUBICAN, V. e ROY, R. (1961) - Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. Am. Miner., 46:32-51.
- SUQUET, H.; IIYAMA, J. T.; KODAMA, H.; PEZERAT, H. (1977) - Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge. Clays and Clay Minerals, 25:231-242.
- SUQUET, H. e PEZERAT, H. (1987) - Parameters influencing layer stacking types in saponites and vermiculite: a review. Clays and Clay Minerals, 35:353-362.
- TARDY, Y.; DUPLAY, J.; FRITZ, B. (1982) - Chemical composition of individual clay particles: an ideal solid solution model. Proc. VII Int. Clay Conf. Bologna et Pavia, 1981, Developments in Sedimentology, 35 (OLPHEN e VENIALE Eds.), Elsevier: 441-450.

- TARDY, H. Y. e NAHON, D. (1985) - Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe^{3+} -Kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation: Amer. J. Sci., 285:865-903.
- TARDY, Y. e NOVIKOFF, A. (1988) - Activité de l'eau et déplacement des équilibres kaolinite-gibbsite dans les profils lateritiques. C.R. Acad. Sci. Paris, 306, II:39-44.
- TARDY, Y.; BARDOSSY, G.; NAHON, D. (1988) - Fluctuation de l'activité de l'eau et succession de minéraux hydratés et déshydratés au sein des profils latéritiques ferrugineux et bauxitiques. C.R. Acad. Sci. Paris, 307, II:753-759.
- TARDY, Y.; MELFI, A. J.; VALETON, I. (1988) - Climats et paléoclimats tropicaux périatlantiques. Rôle des facteurs climatiques et thermodynamiques: température et activité de l'eau, sur la repartition et la composition minéralogique des bauxites et des cuirasses ferrugineuses, au Brésil et en Afrique. C.R. Acad. Sci. Paris, 306, II:289-295.
- TAYLOR, R. M. e GRALEY, A. M. (1967) - The influence of ionic environment on the nature of iron oxides in soils. J. Soil. Sci., 18:342-348.
- TCOUBAR, C.; PLAÇON, A.; BEN BRAHIM, J.; CLINARD, C.; SOW, C. (1982) - Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. Bull. Mineral. 105:477-491.
- THAYLER, T. P. (1946) - Preliminary chemical correlation of chromite with the containing rocks. Econ. Geol., 41:202-217.
- THAYLER, T.P. (1970) - Notes on the geology and resources of some peridotites and related rocks in Brazil. U.S. Geol. Surv. Relatório Inédito, BR-32, Washington, D.C., n° 800:42 p.
- THOMAS, F. (1982) - Etude de l'adsorption de molécules azotées à la surface du kaolin. Thèse Univ. Nancy I:92 p.
- THOMASSIN, J. M. e TOURAY, J. C. (1982) - L'hydrotalcite, un hydroxy carbonate transtoire préconçement formé lors de l'interaction verre basaltique-eau de mer. Bull. Mineral., 105:312-319.
- THOREZ, J. (1975) - Phyllosilicates and clay minerals. A laboratory handbook for their x-ray diffraction analysis. Ed. LELOTTE:579 p.

- THOREZ, J. (1976) - Practical identification of clay minerals. An handbook for teachers and students in clay mineralogy: Ed. LELOTTE:90 p.
- TODOR, D.N. (1976) - Thermal analysis of minerals. Abacus Press.
- TORQUATO, J.R.; OLIVEIRA, M.A.F.T; BARTELS, R.L. (1978) - Idade radiométrica do granito de Campo Formoso, Bahia: Uma idade mínima para o Grupo Jacobina. Rev. Bras. Geoc., 8:171-180.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D.G. (1980) - Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. Geoderma, 23:191-208.
- TRESCASES, J. J. (1975) - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale; formation des gisements nickelifères de Nouvelle Calédonie. Mém. ORSTOM, Paris:259 p.
- TRESCASES, J.J. (1979) - Remplacement progressif des silicates par les hydroxydes de fer et de nickel dans les profils d'altération tropicale des roches ultrabasiques. Accumulation résiduelle. Sci. Géol. Bull., 32(4):181-188.
- TRESCASES, J.J. (1986) - Nickeliferrous laterites: a review on the contribution of the last ten years. Geol. Surv. India, Mem., 120:51-62.
- TRESCASES, J. J. e OLIVEIRA, S. M. B. (1978) - Alteração dos serpentinitos de Morro do Níquel (MG). 30^o Cong. Bras. Geol., Recife, 4:1655-1669.
- TRESCASES, J.J. e OLIVEIRA, S.M.B. (1981) - A jazida de níquel de Barro Alto. Simp. Geol. Centro-Oeste Bras., Goiânia:519-538.
- TROLARD, F. e TARDY, Y. (1987) - The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes and laterites as a function of water activity, temperature and particule size. Geochim. Cosmochim. Acta., 51:945-957.
- VAN DER MAREL, H. W. e KHRONER, P. (1969) - OH stretching vibrations in kaolinite and related minerals. Cong. Mineral. Petrol, 22:73-82.
- VELDE, B. (1976) - The chemical evolution of glauconite pellets as seen by microprobe determinations. Mineral. Mag., 40:753-760.

- VELDE, B. (1977) - Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. *Developments in Sedimentology*, 21, Elsevier:218 p.
- VELDE, B. (1985) - Clay mineral. A physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, 40:427 p.
- VEMPATI, R.K. e LOPPERT, R.H. (1989) - Influence of structural and absorbed Si on the Transformation of synthetic ferrihydrite. *Clays and Clay Miner.*, 37:273-279.
- WEAVER, C. E. e POLLARD, L. D. (1975) - The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*, 15, Elsevier:213p.
- WILLEY, J. D. (1977) - Co-precipitation of zinc with silica in seawater and in distilled water. *Marine Chem.*, 5:267-290.
- WILLIAMS, L. A.; PARKS, G. A.; CRERAR, D. A. (1985) - Silica diagenesis, I. Solubility controls. *J. Sed. Petrology*, 55:301-311.
- WILLIAMS, L. A. e CRERAR, D. A. (1985) - Silica diagenesis, II. General Mechanisms. *J. Sed. Petrology*, 55:312-321.
- WYLLIE, P.J. (1967) - Ultramafic and related rocks. John Wiley and Sons: 352-362.