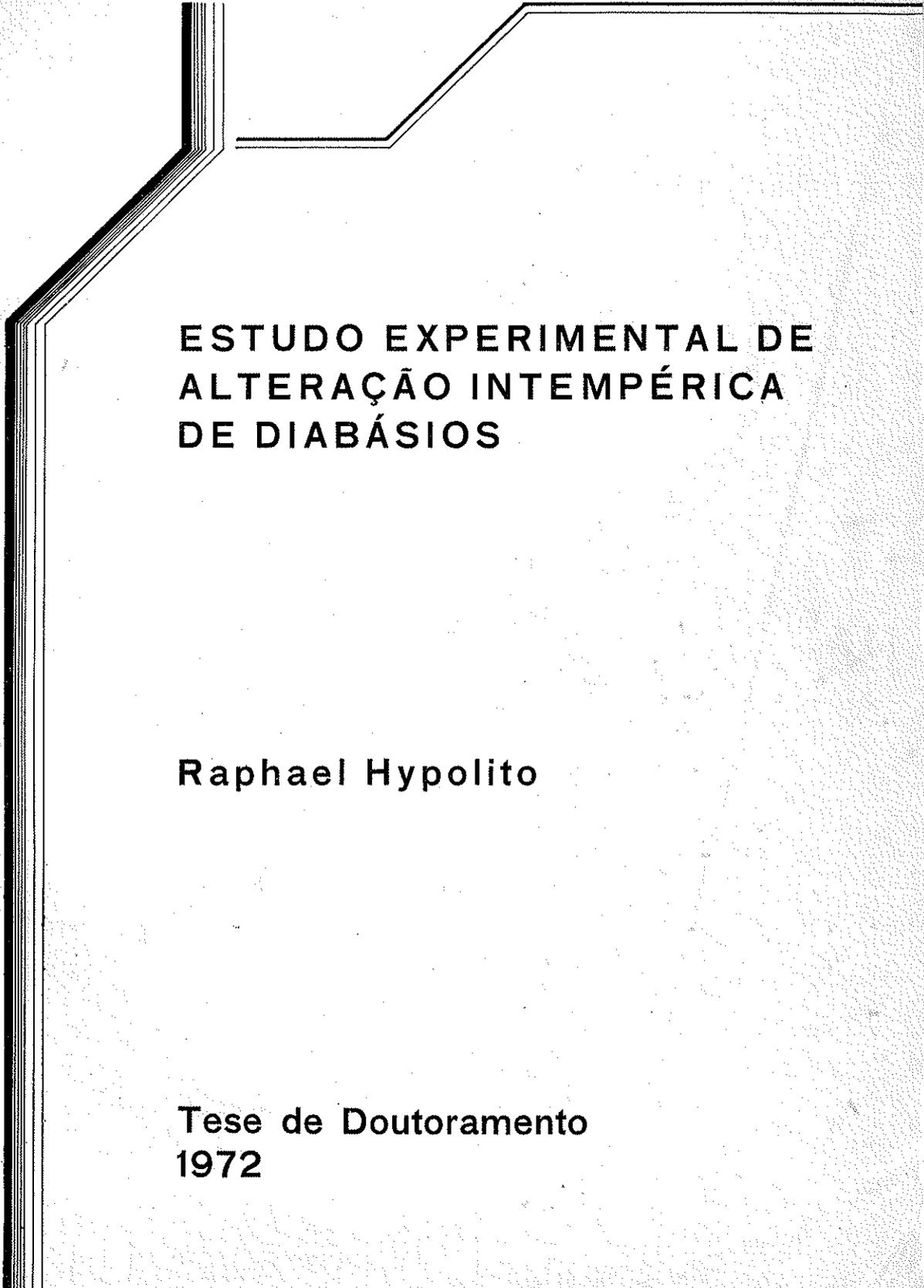


UNIVERSIDADE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**ESTUDO EXPERIMENTAL DE
ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA
DE DIABÁSIOS**

Raphael Hypolito

**Tese de Doutorado
1972**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

*Do Alédir
com adivinhas
do autor*
[Signature]
maio 73

ALEDIR P. BARBOUR

DEDALUS - Acervo - IGC



30900005066

ESTUDO EXPERIMENTAL DE ALTERAÇÃO

INTEMPÉRICA DE DIABÁSIOS



Raphael Hypolito

Tese de Doutorado

São Paulo

1972

I N D I C E G E R A L

0. INDICE DAS ILUSTRAÇÕES

1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	3

P R I M E I R A P A R T E

(ALTERAÇÃO EXPERIMENTAL COM O INTEMPERIZADOR)

3. APARELHAGEM	5
3.1. INTRODUÇÃO	5
3.2. O INTEMPERIZADOR	5
3.2.1. Componentes do Intemperizador	9
3.2.2. Controle dos Parâmetros Experimentais	9
3.2.2. Funcionamento	10
4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	11
4.1. TEMPERATURA	11
4.2. PRECIPITAÇÃO	14
4.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES	15
4.4. QUADRO GERAL DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	16
4.5. NATUREZA DAS SOLUÇÕES DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO	17
5. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	18
5.1. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA	18
5.2. DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA - MODA	18

5.3. ANÁLISES QUÍMICAS - NORMA	20
5.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	21
6. RESULTADOS DA PRIMEIRA PARTE	22
6.1. OBSERVAÇÕES NO DECORRER DA EXPERIÊNCIA	22
6.2. OBSERVAÇÕES DEPOIS DA RETIRADA DO ENVOLTÓRIO DO TUBO B	22
6.3. NATUREZA DOS MATERIAIS ADERIDOS ÀS PAREDES DO TUBO B	23
6.4. ROCHAS ALTERADAS	26
6.4.1. Observações Petrográficas	26
6.4.2. Análises Químicas Parciais	28
6.4.3. Determinação Mineralógica	32
6.5. ESTUDO DAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO	32
6.5.1. Metodologia Química	33
6.5.2. Resultados das Análises Químicas	36
6.5.3. Comportamento Individual dos Elementos Lixiviados	44
6.5.4. Avaliação Geral dos Elementos Removidos	49
6.5.5. pH das Águas de Lixiviação	50
7. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES DA PRIMEIRA PARTE	53
7.1. ZONEAMENTO DO MATERIAL ADERIDO À COLUNA DE PERCOLAÇÃO	53
7.2. ALTERAÇÃO DAS ROCHAS (MICROSCOPIA)	54

7.3. ESTUDO QUÍMICO DAS ROCHAS ALTERADAS	56
7.4. MINERAIS NEOFORMADOS	62
7.5. SOLUÇÕES PROVENIENTES DA LIXIVIAÇÃO	64
7.5.1. Introdução	64
7.5.2. Sílica	65
7.5.3. Alumínio	67
7.5.4. Ferro	69
7.5.5. Cálcio	72
7.5.6. Magnésio	73
7.5.7. Sódio e Potássio	74
7.6. COMPORTAMENTO GERAL DOS ELEMENTOS REMOVEDOS	75
7.7. INFLUÊNCIA DO pH	77
7.8. MOBILIDADE RELATIVA DOS ELEMENTOS	78

§ E G U N D A P A R T E

(SÍNTESES A PARTIR DAS SOLUÇÕES LIXIVIADAS)

8. INTRODUÇÃO	83
9. APARELHAGEM	83
9.1. COMPONENTES	85
9.2. FUNCIONAMENTO	85
9.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	86
10. RESULTADOS DA SEGUNDA PARTE	87
10.1. OBSERVAÇÕES REALIZADAS DURANTE E NO FINAL DA EXPERIÊNCIA	87
10.2. DADOS EXPERIMENTAIS	89
11. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES DA SEGUNDA PARTE	90

11.1 SOLUÇÃO LIXIVIADAS	90
11.2. MOBILIDADE RELATIVA	92
12. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
13. AGRADECIMENTOS	98
14. BIBLIOGRAFIA	99

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

1 - Esquema do intemperizador	7
2 - Esquemas das características hídricas e geoquímicas do intemperizador	8
3 - Variação de temperatura na coluna de percolação em função do tempo	12
4 - Gradiente térmico no perfil e na secção da coluna de percolação	13
5 - Regime pluviométrico reinante no intemperizador	14
6 - Si ⁴⁺ dosado nas soluções de lixiviação de D 1	44
7 - Idem, Fe ³⁺	44
8 - Idem, Ca ²⁺	45
9 - Idem, Mg ²⁺	45
10 - Idem, Na ⁺	46
11 - Idem, K ⁺	46
12 - Si ⁴⁺ dosado nas soluções de lixiviação de D 2	47
13 - Idem, Fe ³⁺	47
14 - Idem, Ca ²⁺	47
15 - Idem, Mg ²⁺	48
16 - Idem, Na ⁺	48
17 - Idem, K ⁺	48
18 - Total dos óxidos analisados nas soluções de lixiviação	49
19 - pH de saída das soluções de D 1	51
20 - Consumo hidrogeniônico do diabásio D 1	51
21 - pH de saída das soluções de D 2	52
22 - Consumo hidrogeniônico do diabásio D 2	52
23 - Esquema do intemperizador com os tubos receptores	84

FOTOGRAFIAS

I - Conjunto de interação fluido-rocha do intemperizador	6
II - Coluna de percolação com diabásio D 1 no final da <u>ex</u> periência	24
III - Coluna de percolação com diabásio D 2 no final da <u>ex</u> periência	24
IV e V - Feições microscópicas dos fragmentos de diabá - sios após a alteração (D 1)	29
VI e VII - Idem dos fragmentos de D 2	30
VIII e IX - Idem dos fragmentos das zonas saturadas	31
X - Intemperizador com o sistema de tubos receptores	83
XI - Tubo receptor com material sintetizado	87
XII - Coluna de percolação da segunda parte experimental, no final da experiência	88

TABELAS

I	- Teor gasoso das soluções de lixiviação	15
II	- Composição modal dos diabásios	20
III	- Análises químicas dos diabásios	20
IV	- Composição normativa dos diabásios	21
V	- Análise química do material aderido às paredes dos tubos de percolação	26
VI	- Análises químicas parciais dos diabásios alterados das zonas atmosféricas e saturadas	28
VII	- Medidas de absorbância dos diferentes íons estudados nas soluções de lixiviação (desvios padrões)	35
VIII	- Análises químicas dos elementos principais das águas de lixiviação (íons em ppm)	37
IX	- Análises químicas dos elementos principais das águas de lixiviação (óxidos em ppm)	41
X	- Relações moleculares dos diabásios iniciais e alterados (zonas atmosféricas e saturadas)	57
XI	- Fração molar (em porcentagem) dos diabásios iniciais e alterados (zonas atmosféricas e saturadas)	59
XII	- Variações das frações molares das rochas alteradas	60
XIII	- Variações das frações molares de grupos de elementos das rochas alteradas	61
XIV	- Mobilidade relativa dos elementos	81
XV	- Análises químicas dos materiais dos tubos receptores	90

1. RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados da alteração intemperica experimental de dois diabásios de composição química e mineralógica semelhantes, mas de texturas diferentes.

Para as experiências construiu-se um equipamento (fig. 1) constituído essencialmente de um conjunto de preparação e armazenamento das soluções lixiviantes e de um tubo de percolação. O primeiro consiste num recipiente de vidro com 25 litros de capacidade, no qual as soluções foram saturadas com gás carbônico e mantidas a uma temperatura constante, graças ao uso de um termostato.

O tubo de percolação, onde se processa a interação solução-rocha, possui duas zonas com características hídricas distintas: uma saturada, onde os fragmentos estão constantemente imersos nas soluções de percolação, e outra de aeração, que no decorrer das experiências foi subdividida em zona subsaturada e atmosférica seca.

Este equipamento é bastante simples e permite um razoável controle dos parâmetros físico-químicos envolvidos nas experiências.

Numa primeira fase experimental, que durou aproximadamente um ano, os fragmentos (2-6 mm) de cada diabásio foram submetidos a uma lixiviação de 200 litros de solução saturada de gás carbônico (taxa de precipitação média de 569 mm/dia). O regime pluviométrico caracterizou-se por ciclos semanais separados por 48 horas sem precipitação. Cada ciclo, por sua vez, constituiu-se de cinco períodos de precipitação contínua (8 horas de duração cada um, com taxa de precipitação de 100 mm/h) intercalados com períodos sem precipitação (cada um com 16 horas de duração).

Durante as experiências foram realizadas observações sobre a natureza das soluções e controle de pH de entrada e de saída das soluções.

As soluções coletadas diariamente possibilitaram um estudo químico rigoroso dos íons removidos durante todo o processo, e os resultados foram correlacionados com a granulação, pH das águas de lixiviação e consumo hidrogeniônico.

Estudou-se também a influência recíproca dos elementos

eliminados e a importância dos fenômenos ocorridos no local de alteração. Estes estudos foram corroborados por análises petrográficas das rochas sãs e alteradas bem como, por estudos mineralógicos e químicos dos materiais alterados e daqueles aderidos às colunas de percolação.

Fez-se um estudo crítico das relações moleculares convencionais dos elementos mobilizados, com o objetivo de definir a tendência da alteração, não perdendo de vista que as experiências correspondiam a uma fase inicial do intemperismo.

Foram estabelecidas relações de variação das frações molares que permitem uma avaliação dos fenômenos ocorridos neste estágio inicial, e determinou-se a ordem de remoção dos elementos, válida para as presentes condições de alteração experimental. As diferenças de comportamento dos dois diabásios são bem salientadas através destas relações.

Numa segunda parte submeteram-se os dois diabásios à lixiviação no intemperizador, dando-se ênfase à síntese de minerais a partir dessas soluções. Para isso, essas soluções foram coletadas para secagem num sistema de tubos ligados em série e sujeitos a gradientes térmicos e fluxo de gás inerte. Estas experiências duraram aproximadamente 8 meses, após a percolação de 6500 ml (taxa de precipitação média de 23 mm/dia) num regime cíclico semanal com 5 períodos de precipitação contínua (8 horas de duração e 4 mm/h cada um). As demais condições foram as mesmas reinantes na primeira parte.

A comparação dos resultados das duas partes salientou a diferença de comportamento dos íons liberados submetidos às diferentes condições de precipitação, com as quais o pH das soluções de saída está intimamente relacionado.

É feita uma tentativa de correlação das experiências com os fenômenos naturais, e são sugeridas algumas hipóteses de continuidade dos trabalhos, com a simultânea introdução de modificações no equipamento.

2. INTRODUÇÃO

Os processos de alteração intempérica de rochas que ocorrem na natureza são extremamente lentos, permitindo somente uma apreciação estática dos fenômenos numa de suas etapas.

Os estudos experimentais da alteração tem permitido, com razoável controle dos parâmetros físico-químicos, uma aceleração desses processos, possibilitando uma interpretação dinâmica dos fenômenos naturais.

Os trabalhos experimentais da alteração de rochas tiveram grande impulso nas últimas décadas. Salientam-se neste campo os trabalhos de pesquisadores que procuram dar uma interpretação segura do conjunto de fenômenos atuantes na formação de solos.

Os trabalhos de Pedro (1964), baseados no extrator do tipo Soxhlet, trouxeram novas perspectivas aos fenômenos de alteração das rochas.

No Brasil, os trabalhos experimentais de intemperismo foram introduzidos por A. J. Melfi, que paralelamente ao estudo da influência da sílica na evolução de geles amorfos de ferro, incentivou a criação de grupos de estudos que iniciaram vários projetos experimentais. Alguns deles acham-se publicados (Melfi, 1971; Melfi e Levi, 1971; Farjallat, 1971; Levi e Melfi, 1972); outros estão em fase de publicação definitiva, tendo sido objeto de comunicação em congresso (Valarelli et al, 1970) e outros ainda estão sendo elaborados.

Apesar do mérito do uso do Soxhlet, a síntese dos materiais lixiviados na presença de água em ebulição se dá em condições muito distanciadas das naturais. Aventou-se então a possibilidade de dar maior ênfase aos materiais dissolvidos nas soluções de lixiviação como fonte dos minerais secundários. Para isso elaborou-se um aparelho cuja viabilidade de funcionamento foi objeto de comunicação preliminar em congresso (Hypolito et al, 1970).

O aprimoramento dessas experiências preliminares levou o autor do presente trabalho a melhorar o sistema de armazenamento e tratamento das soluções e o sistema de percolação (interação solução-rocha), possibilitando o controle dos parâmetros experimentais e os estudos químicos das soluções de lixiviação, que se torna-

ram eficientes na explicação dos fenômenos ocorridos na alteração dos diabásios.

Trabalhou-se com quatro lotes de diabásios. Cada par (um de granulação fina e outro de granulação grosseira) foi submetido às mesmas condições experimentais para fins comparativos. Dividiu-se assim, este trabalho em duas partes: a primeira teve por objetivo estudar, através dos produtos de lixiviação, o comportamento dos íons eliminados das rochas iniciais, a influência do pH na remoção iônica e as correlações entre os comportamentos dos diabásios; a segunda teve por escopo a síntese de minerais a partir das soluções de lixiviação.

Os materiais residuais também foram estudados, enfatizando-se os produtos neoformados a partir dos elementos fixados no local da decomposição.

Os resultados aqui apresentados fazem parte de um programa amplo, que deverá atingir diferentes grupos de rochas e minerais.

Os estudos sobre alteração de diabásios inserem-se num contexto global dos trabalhos programados, além da pretensão inicial de se comparar estes resultados com os obtidos em experiências com o Soxhlet. Além disso, a alteração de rochas básicas em geral (e de diabásios e basaltos em particular) apresenta implicações práticas, por constituírem matéria prima para construção civil e material original da formação de importantes grupos de solos.

A escolha de diabásios de diferentes texturas teve como finalidade estabelecer as diferenças na velocidade ao ataque intempérico, que por vezes foi correlacionada às causas da diversificação de solos.

Em decorrência de tal escolha, foi possível averiguar não só diferenças de alteração, mas também, a influência no seu mecanismo e na interação entre os íons lixiviados.

IP R I M E I R A P A R T E

(ALTERAÇÃO EXPERIMENTAL COM O INTEMPERIZADOR)

3. APARELHAGEM

3.1. INTRODUÇÃO

Um aparelho ideal para a realização de experiências de intemperismo artificial de rochas deve simular, com a maior verossimilhança possível, os fenômenos naturais de interação da água com a rocha.

Considerando, entretanto, o elevado número de fatores e a complexidade de suas interrelações, torna-se imprescindível um equipamento experimental completo, que possa permitir um controle razoável dos parâmetros, que por sua vez, podem ser estudados isoladamente. Para isso, obviamente, torna-se necessário fixar os demais.

O estudo do intemperismo no laboratório permite acompanhar os fenômenos ocorridos, e possibilita uma interpretação dinâmica do processo, o que não é possível na natureza, onde os estudos, na sua maior parte, são limitados às interpretações a partir dos efeitos observados.

3.2. O INTEMPERIZADOR

O equipamento idealizado e utilizado nesta pesquisa para a realização de ensaios de intemperismo artificial de rocha, parece preencher satisfatoriamente os requisitos mencionados. Abaixo é dada sua descrição, que deve ser recorrida à foto nº 1 e figuras 1 e 2.

O intemperizador consta essencialmente de dois conjuntos:

- a. conjunto de preparação de fluido que irá percolar a rocha.
- b. conjunto de interação fluido-rocha.

O primeiro conjunto é independente do resto do sistema, permitindo o controle do regime pluviométrico artificial e o armazenamento de soluções de naturezas diversas, mesmo aquelas de baixa pressão de vapor.

O segundo constitui a parte essencial do sistema, pois é onde se dá a precipitação, a percolação, a acumulação e o ataque intempérico. Constam ainda deste conjunto os controles de temperatura e nível hidrostático. Este separa a zona saturada de água da zona de aeração. A fig. 2 mostra esquematicamente as características hídricas e geoquímicas deste conjunto.

A zona de aeração poderá ser neutra, oxidante, ou redutora, desde que se introduzam gases adequados pela haste G. As temperaturas, tanto da coluna que contém a rocha, como a do frasco de solução de lavagem, poderão ser controladas pelos variadores de voltagem D e D_1 , como pode ser visto na figura 1.

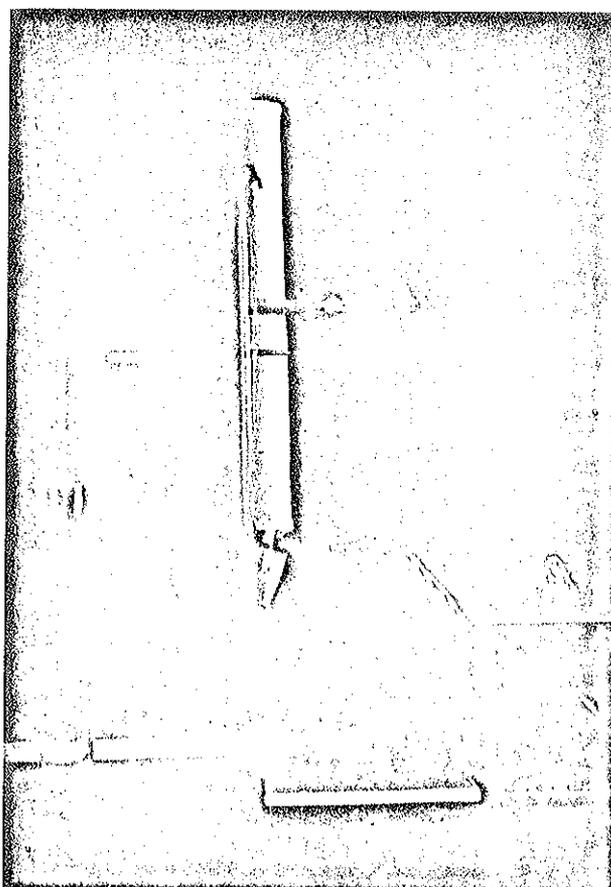


FOTO - I

Conjunto de interação fluido-rocha do intemperizador

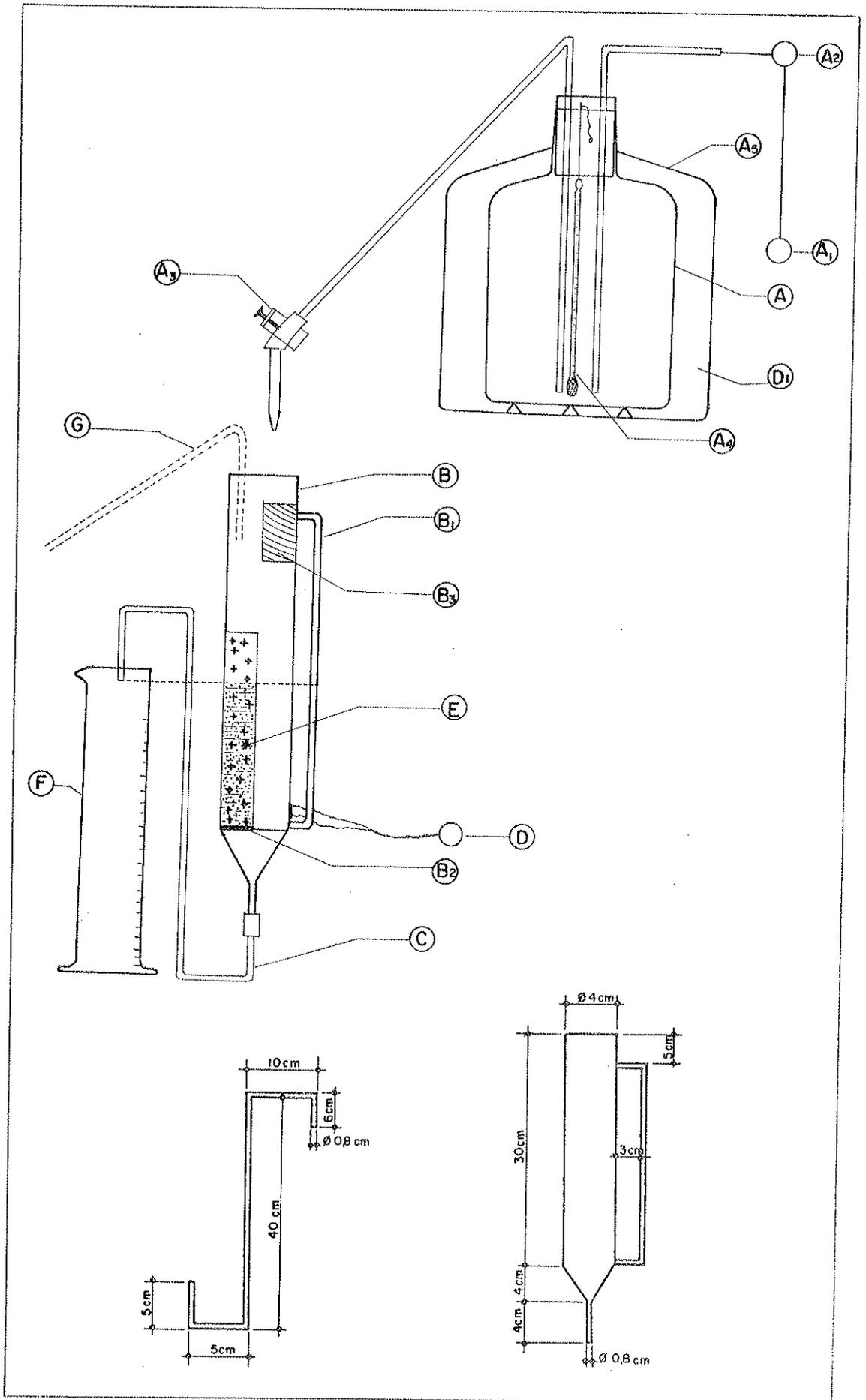


FIG. 1 - ESQUEMA DO INTEMPERIZADOR

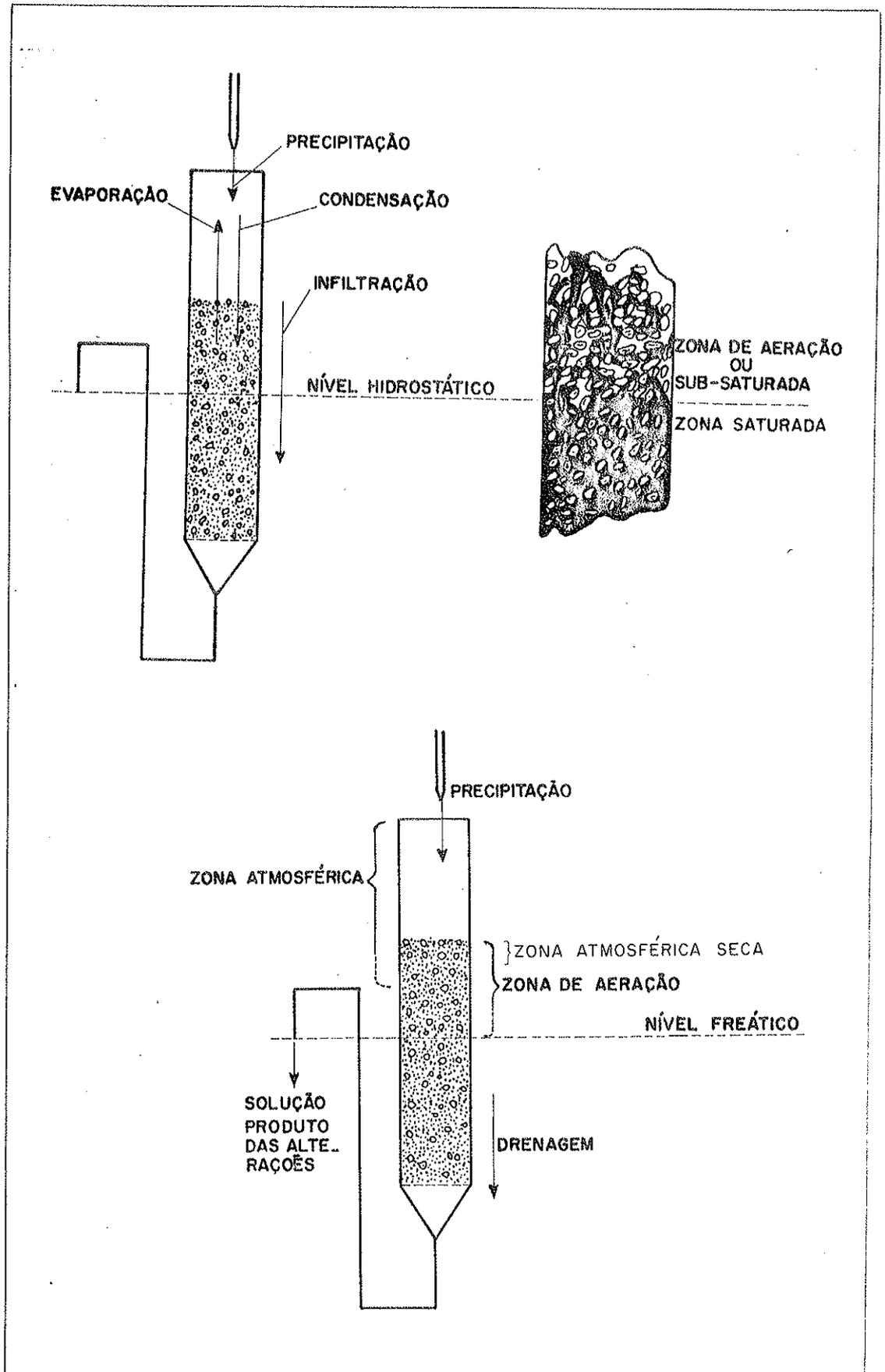


FIG. 2 - ESQUEMAS DAS CARACTERÍSTICAS HÍDRICAS E GEOQUÍMICAS DO INTEMPERIZADOR

3.2.1. Componentes do Intemperizador

- A - Frasco de vidro contendo água saturada de gás carbônico (25 litros de capacidade).
- A₁ - Botijão com gás carbônico munido de manômetro
- A₂ - Frasco lavador com água
- A₃ - Pinça de Mohr
- A₄ - Termômetro de mercúrio
- A₅ - Termostato
- B - Coluna de percolação de vidro
- B₁ - Haste lateral para verificação do nível hidrostático.
- B₂ - Placa porosa (média) inserida na base do tubo B.
- B₃ - Resistência elétrica envolvendo o tubo B e fixada com amianto.
- C - Haste de vidro
- D - Regulador de temperatura da coluna de percolação (variador de voltagem - entrada 110 V e saída de 150 V).
- D₁ - Regulador de temperatura (variador de voltagem) do termostato
- E - Rocha
- F - Frasco receptor graduado
- G - Haste para alteração na composição da atmosfera

Obs.: Os vidros utilizados são do tipo "pyrex" e as conexões foram feitas com tubos de borracha do tipo "latex".

3.2.2. Contrôles dos Parâmetros Experimentais

Temperatura da solução contida no frasco A : é obtida pelo controle do variador de voltagem D₁ ; esta temperatura, lida em A₄, uma vez alcançada, deverá permanecer inalterada até o final da experiência.

Temperatura em B : é determinada antes da colocação da

rocha. Com o termostato ligado abre-se a pinça A_3 , ajusta-se o nível hidrostático e com um par termoelétrico efetuam-se as leituras de temperaturas em várias alturas da coluna, ajustadas pelo variador de voltagem D. Uma vez conseguidas as temperaturas desejadas, este variador de voltagem também não deverá mais ser alterado.

Taxa de fluxo de solução : é controlada através da pinça A_3 e o número de gotas por minuto, que deve ser mais ou menos constante, é determinado pela saída da solução na haste C.

pH de entrada : a amostra para a determinação do pH de entrada é coletada com um frasco de vidro, com capacidade de 30 ml, preso a um fio de linha e introduzido no interior da coluna B. Estas amostras devem ser coletadas várias vezes ao dia.

pH de saída : a cada 200 ml de solução percolada, introduz-se um frasco de vidro (30 ml) na extremidade da haste C. As medidas de pH de saída devem ser realizadas quando as soluções estiverem em equilíbrio térmico (temperatura ambiente).

Solução lixiviada : uma vez retirados os 30 ml de solução destinados às medidas de pH, a solução restante é colocada num bequer de 2 litros. Adicionam-se para cada litro de solução 5 ml de ácido clorídrico concentrado para a solubilização do material, e para se ter um meio adequado às determinações químicas através do espectrofotômetro de absorção atômica.

As soluções usadas para a determinação do pH são reunidas à solução do bequer e concentradas a 100 ml. Estes 100 ml de solução clorídrica serão utilizados nas análises químicas.

Nota: o ácido clorídrico deve ser adicionado logo após a retirada da primeira fração.

Coleta do branco : deve-se coletar de duas em duas semanas, 2 litros de solução carbônica, adicionar 10 ml de ácido clorídrico e concentrar a 100 ml.

3.2.3. Funcionamento

O material a ser atacado é colocado no tubo B, de modo a ocupar mais ou menos $3/4$ de sua capacidade. A granulação deve ser

adequada e os fragmentos devem ser lavados, secos e pesados.

Ajusta-se o nível hidrostático através da haste C, liga-se o termostato, e borbulha-se gás carbônico (se fôr o caso), de modo que a corrente gasosa seja lenta para obter-se o máximo de dissolução.

A seguir liga-se o variador de voltagem D, e uma vez estabelecido o equilíbrio térmico abre-se a pinça A₃.

A água saturada de CO₂ do frasco A é gotejada dentro do tubo B, percolando os grãos não imersos da rocha sendo parcialmente evaporada. Sua maior parte, no entanto, mistura-se com a solução que cobre a outra porção da amostra.

A solução enriquecida de íons, produtos da alteração da rocha, atravessa a placa porosa, a haste C e goteja no frasco F.

4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros tratados a seguir foram estabelecidos visando ressaltar os principais fatores de alteração intempérica.

Desta maneira, os fatores climáticos, térmicos e hídricos, são aqui rigidamente controlados e ampliados com a finalidade de obterem-se resultados em tempos satisfatórios, sem modificar grandemente as características dos processos.

Assim, o estabelecimento dos parâmetros experimentais tenderam a simular condições climáticas comparáveis às de um clima tropical úmido, com alternância sazonal característica.

4.1. TEMPERATURA

Em certas partes do globo, mesmo em regiões intertropicais, a temperatura em dias ensolarados chega a atingir, como em Java, 80°C (Mohr, 1944). Na Bahia, a região semi-árida, as rochas de cor preta atingem às 17 horas 63°C e 26°C às 5 horas (Leinz e Amaral, 1969 p. 74) e no Estado de São Paulo, muitas vezes podem ser

observados, nos primeiros centímetros de solo, temperatura entre 50 - 55°C (Manual de Adubação, 1971, p.14).

Artificialmente, no intemperizador ,trabalhou-se com temperaturas ao redor de 65°C, na qual o ataque às rochas é acelerado sem produzir diferenças apreciáveis em relação às alterações ocorridas na natureza.

As rochas, com as variações de temperatura da superfície durante o dia e à noite, sofrem constantes dilatações e contrações; estas variações também ocorreram na coluna de percolação B do intemperizador - durante o dia, com o aparelho em funcionamento, a temperatura foi ao redor de 65°C, e durante a noite, com o aparelho desligado, a temperatura foi a ambiental.

O gráfico da fig. 3 mostra a variação da temperatura em função do número de horas, durante duas semanas de funcionamento, desprezando-se o intervalo de tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio térmico. Este, por sua vez, estabelece-se alguns minutos após a ligação, e 15 a 20 minutos após a interrupção.

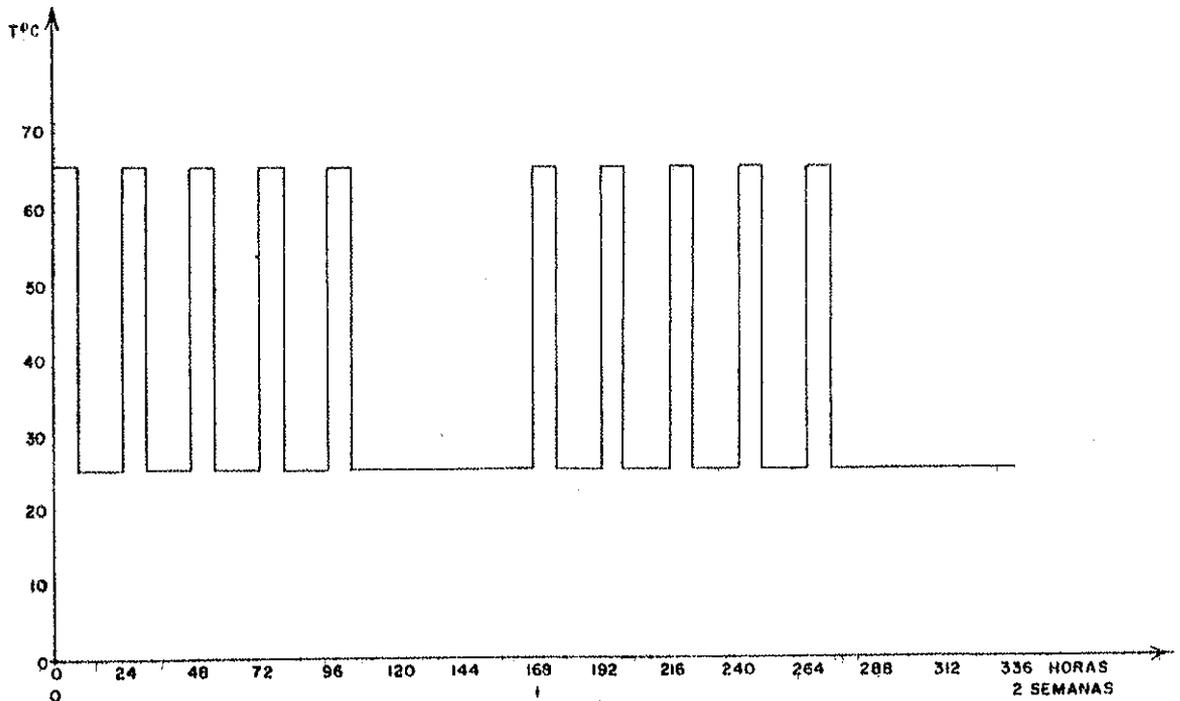


FIG. 3 - VARIAÇÃO DE TEMPERATURA NA COLUNA DE PERCOLAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

Além das variações de temperatura sofridas pela rocha durante o dia e a noite, os grãos situados nos primeiros centímetros da zona atmosférica sofrem choques térmicos intermitentes durante o funcionamento do aparelho, e à medida que os grãos da rocha se afastam da superfície, estas variações tornam-se menos acentuadas.

A figura 4 mostra as variações de temperaturas ao longo da coluna B, quando o equipamento está ligado e atingiu o equilíbrio térmico. Mostra, ainda, as variações em duas secções do tubo B, 14 e 16 cm, indicando o gradiente existente entre as paredes e o centro.

A temperatura do frasco A, foi constante, ao redor de 35°C, a fim de manter-se uma concentração mais ou menos fixa de ácido carbônico.

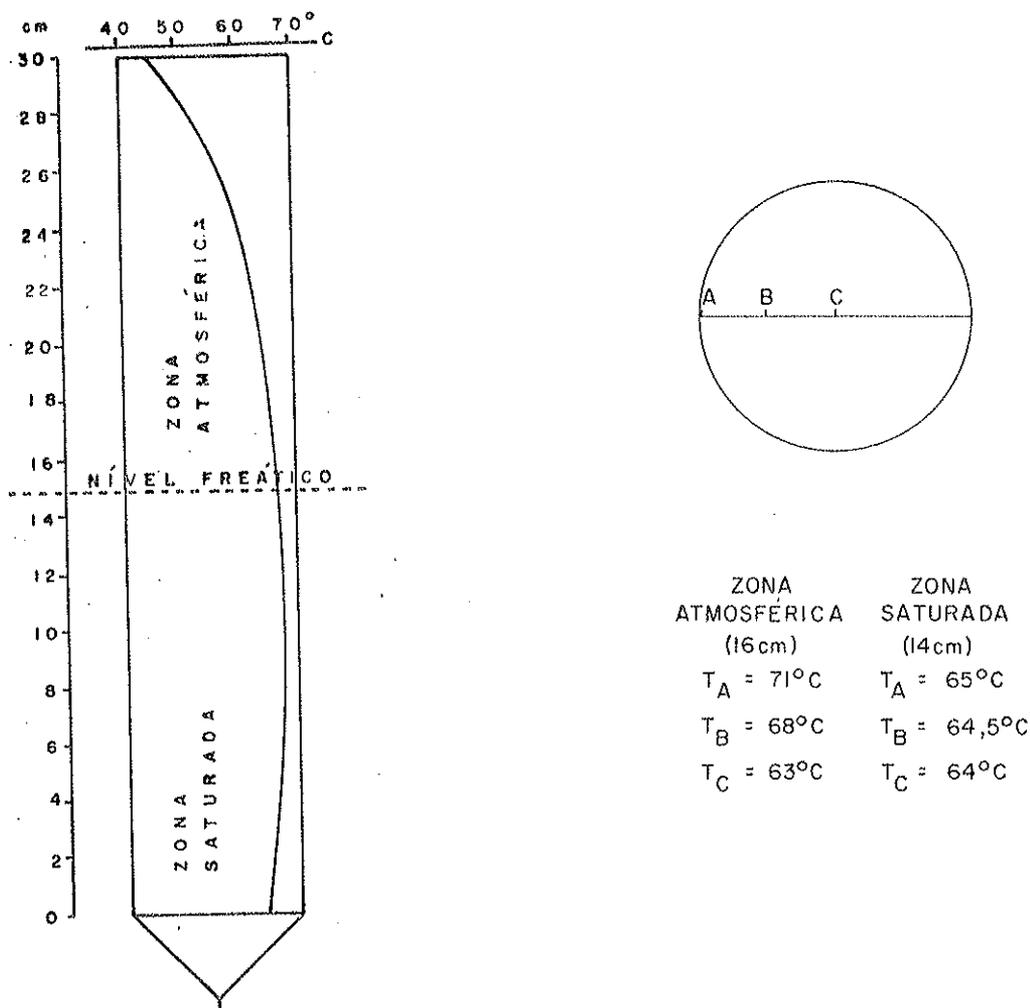


FIG. 4 - GRADIENTE TÉRMICO NO PERFIL E NA SECÇÃO DA COLUNA DE PERCOLAÇÃO QUANDO EM FUNCIONAMENTO

4.2. PRECIPITAÇÃO

A água é uma substância química extremamente ativa, e devido à sua estrutura peculiar, apresenta propriedades físicas e químicas que a colocam como o mais eficaz solvente natural.

A água de chuva, apesar de destilada, não é pura, contendo em dissolução o oxigênio, nitrogênio, gás carbônico, etc. Em regiões onde o ar é mais ou menos rico de poeira e fumaças, pode conter ainda outros produtos dissolvidos e em suspensão.

No intemperizador a "água de chuva" apresentou elevado teor de gás carbônico dissolvido, e sua precipitação média diária foi 140 vezes maior que a apresentada na região onde foram coletadas as amostras (Melfi e Levi , 1971 , p. 22).

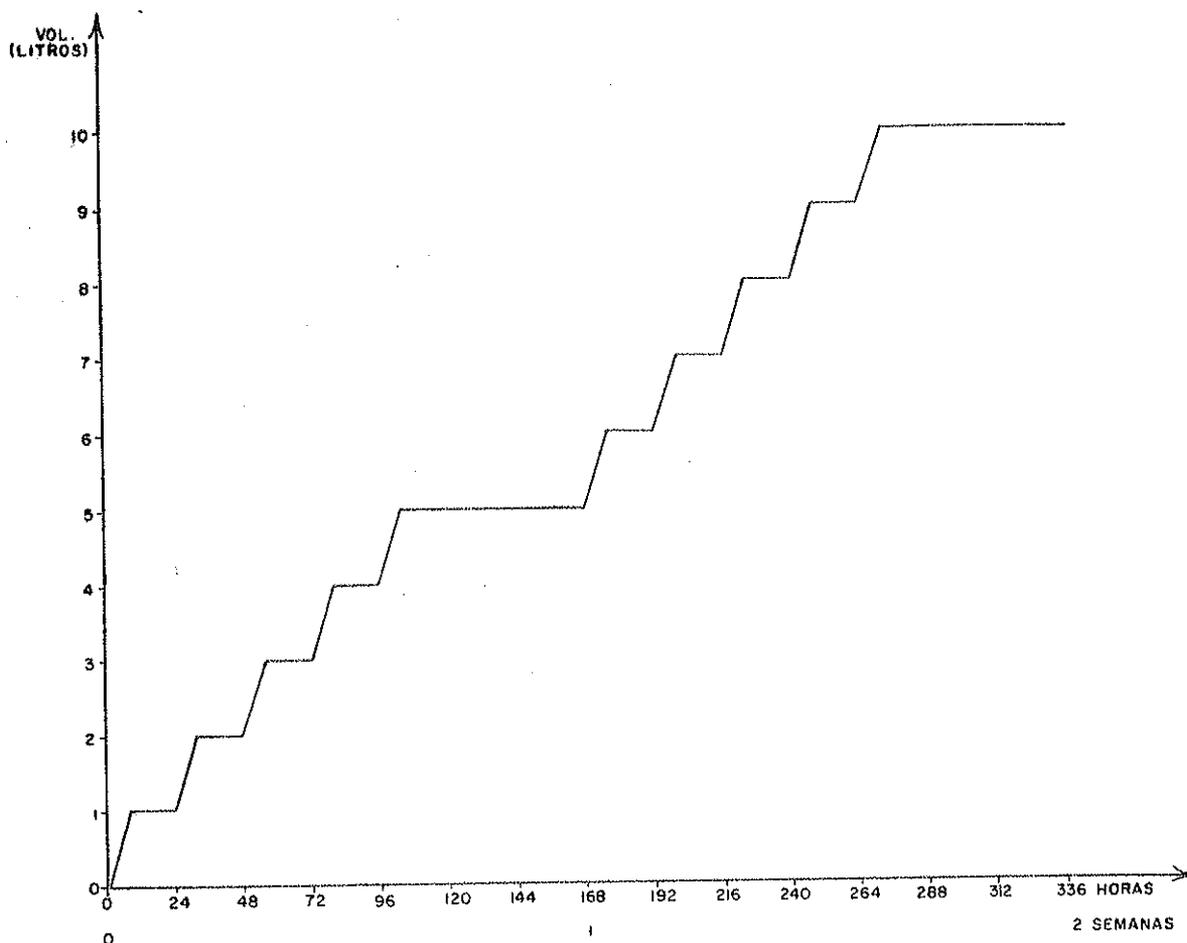


FIG.5 - REGIME PLUVIOMÉTRICO REINANTE NO INTEMPERIZADOR

Precipitação acumulativa em volume de solução em função de tempo (dois ciclos semanais)

A pluviosidade no intemperizador é esquematizada na fig. 5; onde se observa uma precipitação de 10 litros em 2 semanas, numa área de $12,56 \text{ cm}^2$, fornecendo taxa de precipitação média de 569 mm/dia.

A mesma figura mostra o regime pluviométrico reinante durante as experiências. Este regime é caracterizado por ciclos semanais. Cada ciclo é constituído por cinco períodos de oito horas de precipitação contínua (100 mm/h), intercalados com cinco períodos de dezesseis horas sem precipitação. Cada um dos ciclos semanais é separado de outros por um intervalo de quarenta e oito horas sem precipitação.

4.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS GASES

As águas naturais apresentam um conteúdo em gás carbônico da ordem de 0,57 mg/l, mas a maior dissolução se dá no contato com o solo, onde este valor pode elevar-se 300 vezes (Feth, 1964, p. 39; Pedro, 1964, p. 134).

No frasco A a solução foi saturada com gás carbônico a uma temperatura constante, mas devido às variações de temperaturas durante o percurso da solução, o teor gasoso foi alterado, como se observa na tabela I. Os dados dessa tabela basearam-se em Pedro (1964, p. 317).

TABELA I

	T	CO ₂		O ₂		N ₂	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%
Sol. carbônica em A	35°C	1099	100	-----	-----	-----	-----
Sol. no meio ambiente	25°C	1099	98,05	8,24	0,74	14	1,21
Sol. gasosa em B, zona atmosférica	50°C	737	100	0,19	-----	0,14	-----
Sol. gasosa em B, zona saturada	25°C	0,44	2	8,26	37	13,55	61

Considerando os teores gasosos de uma gota de água a partir do reservatório A, tem-se em todo o seu percurso, nas três condições de temperaturas médias, gás carbônico dissolvido e quantidades negligenciáveis de oxigênio e nitrogênio.

Assim sendo, os grãos situados na zona atmosférica encontrar-se-iam num ambiente totalmente inerte. No entanto, a coluna de percolação consiste num sistema aberto, onde têm-se correntes de ar devido ao fenômeno de convecção livre. Estas correntes ocasionam contínua renovação do ar atmosférico, provocando ao mesmo tempo um meio oxidante brando, durante o funcionamento do aparelho.

Com o intemperizador desligado a zona atmosférica seca contém cerca de 21% de O_2 e 78% de N_2 , que é a composição do ar atmosférico, enquanto que nas zonas subsaturada e saturada, os grãos estão em contato com uma solução com teor gasoso de 37% de O_2 e 61% de N_2 .

Concluindo, pode-se admitir, ressalvadas as aproximações dos cálculos, que durante o funcionamento do aparelho, predominou um ambiente inerte na coluna de percolação e quando o aparelho esteve desligado, o meio predominante foi oxidante.

4.4. QUADRO GERAL DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Para fins comparativos submeteram-se os dois diabásios às mesmas "condições climáticas", e embora as condições experimentais já tenham sido discutidas na descrição da aparelhagem e dos parâmetros físico-químicos, é dado abaixo um quadro geral resumido destas condições.

1. Natureza da solução de lavagens - saturada de CO_2
2. pH de entrada - valor médio 3,50
3. Temperatura média do reservatório A - $35^{\circ}C$
4. Temperatura média do tubo de percolação B - $65^{\circ}C$
5. Temperatura média da solução saída da haste C - $28^{\circ}C$
6. Pluviosidade média 569 mm/dia. Regime pluviométrico - fig. 5
7. Taxa de fluxo - 25 gotas/minuto (1,15 ml/min)
8. Massas iniciais D 1 = 435,35g; D 2 = 435,46g

9. Granulação das amostras britadas - 2 a 6 mm

Procurou-se constatar os efeitos ocasionados pela alteração do pH de entrada e, para tanto, do 166º ao 176º litros a solução de lavagem não foi saturada de CO_2 , apresentando pH médio de 4,50.

4.5. NATUREZA DAS SOLUÇÕES DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

A solução que entra na coluna de percolação tem o pH médio 3,50 ; à medida que esta solução percola os grãos, os valores de pH vão sendo gradativamente alterados para valores cada vez mais elevados, graças às reações químicas que determinam um consumo de cátions H^+ .

Estas soluções referem-se às soluções que percolam os grãos da zona acima do nível freático, pois na zona saturada da coluna, os íons H^+ apresentam um comportamento bastante diferente.

Muitas águas naturais são tamponadas em certas extensões, e esta capacidade depende do teor carbônico dissolvido, estando relacionada à solubilidade e equilíbrios químicos dos minerais. Weber e Stumm (1963) estudaram o efeito tampão nas águas naturais e definiram o termo "capacidade tampão" como sendo a quantidade ácido ou base necessária para produzir variação de uma unidade no pH da água.

Ao ser estabelecido um nível aquoso constante (através da haste C) no intemperizador, fez-se com que os fragmentos das rochas da região saturada estivessem em permanente contato com um meio tamponado, reproduzindo-se assim mais algumas condições próximas das naturais.

Quanto às variações de pH, a coluna B do intemperizador está dividida em três regiões: a primeira corresponde à zona atmosférica seca, onde prevalece o pH ao redor de 3,50 ; a segunda, onde o pH está entre 3,50 e 5,46 para o diabásio D 1 e entre 3,50 e 5,05 para o diabásio D 2, corresponde à zona subsaturada ; finalmente a última é a região correspondente à zona saturada, na qual o pH é o do meio tampão, cujo valor foi determinado no decorrer da experiência como o pH de saída.

5. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1. DESCRIÇÃO MACROSCÓPICA

Para o estudo do comportamento frente ao intemperismo artificial, escolheram-se amostras de diabásios coletados na Pedreira Chapadão, situada no km 97,5 da Via Anhanguera, próximo à cidade de Campinas, SP.

Trata-se de um sill de diabásio, com exposição vertical de 20 m, em cujo corpo de granulação fina encontram-se lentes de textura mais grosseira irregularmente distribuídas.

Foram escolhidos dois lotes de amostras: um deles é de diabásio de granulação fina, que será denominado de D 1 no decorrer deste trabalho, enquanto que o outro de granulação grosseira será chamado de D 2.

O diabásio D 1 possui coloração cinza escura a negra, melanocrática, fanerítica, equigranular, granulação fina (0,1 a 1 mm), maciça, coerente e aparentemente sem orientação. O diabásio grosseiro D 2, tem as mesmas características macroscópicas que o diabásio D 1, sendo entretanto, inequigranular com granulação média (1 a 10 mm), apresentando prismas de piroxênio e ripas de plagioclásio atingindo até 15 mm de comprimento.

5.2 DESCRIÇÃO MICROSCÓPICA

Diabásio fino D 1

Composição mineralógica: plagioclásio, augita, pigeonita, olivina, quartzo, hornblenda, magnetita, ilmenita, mineral secundário argiloso, apatita e intercrescimento gráfico entre quartzo e feldspato alcalino.

Os plagioclásios possuem comprimento médio das ripas de 0,7 - 1 mm e apresentam geminação Albita, Albita Carlsbad e Periclínio. Vários cristais apresentam zoneamento. A composição média é de An_{60} .

Ocorrem 2 tipos de clinopiroxênios: augita que é abundante, apresenta diâmetro médio entre 0,4 - 0,7 mm; e pigeonita, menos frequente, em cristais menores (0,2 - 0,4 mm) e mais idio-

morfos.

Ocorrem ainda: olivina em pequenas quantidades e em geral parcialmente alterada em mineral argiloso verde; apatita, em forma de minúsculas agulhas inclusas nos feldspatos; hornblenda, como produto da alteração dos piroxênios; e, intersticialmente, quartzto e os intercrescimentos gráficos.

O mineral argiloso verde ocorre como produto de altera-
ção de olivina e de piroxênio e existe também intersticialmente. Tra-
ta-se de mineral do grupo da montmorilonita, denominado de nontro
nita por Farjalahtt, 1971; de smectita por Melfi et al, 1971; e de sa-
ponita por Coutinho, comunicação verbal.

Diabásio grosseiro D 2

Composição mineralógica: plagioclásio, augita, pigeonita, quartzo, feldspato potássico, olivina, hornblenda, magnetita, ilme-
nita, apatita e mineral argiloso secundário.

Os plagioclásios ocorrem em dimensões variadas, desde fino intersticial (0,3 - 0,6 mm) até ripas de 3 mm (15 mm), com fre-
quência maior de valores entre 1,5 - 2 mm. A composição mais co-
mum é de An_{55-60} . Alguns cristais apresentam zoneamento, e num
caso foi possível determinar An_{60} no centro e An_{20} na borda.

Como acontece com D 1 aqui também ocorrem 2 tipos de piroxênios: augita e pigeonita, ambos levemente avermelhados (ti-
taníferos). O primeiro tipo predomina sôbre o segundo. Às vêzes é visível a gemação segundo (100). Os piroxênios ocorrem intersti-
cialmente, e nesse caso apresentam dimensões de 0,3 a 0,6 mm ou cristais maiores de 1 a 1,7 mm.

Intersticialmente existe quartzo isolado ou na forma de intercrescimento gráfico com feldspato potássico. A olivina é rara e o anfibólio (hornblenda possivelmente titanífera) aparece como pro-
duto de uralitização dos piroxênios. O mineral verde argiloso apare-
ce nos interstícios ou substituindo olivina e piroxênio.

A tabela II apresenta a análise modal dos dois diabásios, obtida a partir de lâminas petrográficas.

TABELA II

	Composição modal	
	D 1 %	D 2 %
Plagioclásio	54,0	45,4
Piroxênio	29,8	25,6
Olivina	0,8	1,4
Opacos	7,6	7,8
Quartzo	1,0	4,0
Intercrescimento gráfico	0,4	7,4
Minerais argilosos (nontronita)	5,8	5,6
Apatita	0,2	0,2
Anfibólio	0,4	2,6

5.3. ANÁLISES QUÍMICAS

Foram efetuadas as análises químicas totais das amostras dos dois diabásios. Os dados obtidos são tabelados abaixo (Tabela III), após o que é apresentado o resultado do cálculo normativo (Tabela IV).

TABELA III

	D 1* %	D 2* %
SiO ₂	49,62	48,70
Al ₂ O ₃	13,10	13,39
TiO ₂	2,90	3,17
Fe ₂ O ₃	7,66	7,74
FeO	8,01	8,67
MnO	0,09	0,10
MgO	4,45	3,75
CaO	9,14	8,51
Na ₂ O	2,45	2,75
K ₂ O	1,19	1,79
P ₂ O ₅	0,80	0,90
H ₂ O ⁺	0,01	0,01
H ₂ O ⁻	0,11	0,09
Total	99,53	99,57
P. E.	3,012	2,994

* Média obtida a partir de oito análises.

Análise normativa (CIPW)

TABELA IV

	D 1	D 2
	%	%
Ilmenita	5,47	6,08
Apatita	2,02	2,02
Magnetita	11,14	11,14
Ortoclásio	7,23	10,56
Albita	20,96	23,06
Anortita	20,85	18,90
Diopsídio	15,57	14,80
Hiperstênio	7,35	6,61
Quartzo	9,00	6,30

5.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Escolha da granulação. - Com a finalidade de acelerar o ataque das rochas foi aumentada ao máximo a superfície de contato entre sólido e líquido sem destruir as características mineralógicas das amostras, ou seja, as amostras foram britadas e peneiradas separando-se a fração compreendida entre 2 e 6 mm.

Tratamento dos grãos. - O material peneirado foi lavado com corrente de água destilada até que esta saísse límpida.

A seguir o material foi secado em estufa a 110°C, pesado e introduzido no tubo B do interperizador.

Depois de compactado no interior de B, o material foi novamente lavado com água destilada até que saísse límpida.

Foram usadas nas experiências massas ao redor de 430 g, que ocuparam cerca de 3/4 do tubo B.

6. RESULTADOS DA 1ª PARTE

6.1. OBSERVAÇÕES NO DECORRER DA EXPERIÊNCIA

Durante a experiência puderam ser observadas as modificações dos grãos situados na superfície da coluna de percolação e as mudanças sofridas pelas soluções que cobriam os grãos das zonas saturadas.

Os grãos da zona "atmosférica" permaneceram molhados durante o funcionamento do intemperizador e completamente secos com o aparelho desligado. Estes grãos, inicialmente de cor negra, gradativamente foram tornando-se cinza esbranquiçados e ligeiramente avermelhados, sendo que no final das experiências os grãos de diabásio D 2 exibiram cor avermelhada menos intensa que o diabásio D 1.

As soluções das zonas saturadas foram observadas através da haste B₁ da coluna de percolação. Verificou-se que nos primeiros litros de lixiviação as soluções eram límpidas em ambos os casos. A partir do 30º litro, na coluna com o diabásio D 1, e do 35º litro, na outra coluna, contendo diabásio D 2, as soluções mostraram-se ligeiramente leitosas, para logo a seguir, adquirirem coloração amarelo-avermelhada, com aspectos de materiais férricos em suspensão coloidal.

A solução do tubo com o diabásio D 1 sofreu floculação ao redor do 70º litro e a solução do diabásio D 2 permaneceu, até o final da experiência, com material em estado coloidal.

6.2. OBSERVAÇÕES DEPOIS DE RETIRADO O ENVOLTÓRIO DE AMIANTO DO TUBO B

Retirados os envoltórios de amianto das duas colunas, estas apresentaram-se de aspectos diferentes (fotos II e III).

A coluna com o diabásio D 1 apresentou 2 regiões bem nítidas - uma correspondendo à zona saturada e outra à zona atmosférica, separadas por uma zona intermediária, que corresponde à zona sub-saturada.

Os grãos situados abaixo do nível freático apresentaram

côr castanha, e as paredes do tubo B nesta região não continham material aderido.

Na região acima do nível freático, correspondendo à zona de flutuação e subsaturada, os grãos estavam recobertos por uma crosta castanho avermelhada e com material acastanhado aderido às paredes do vidro.

Verificou-se, ao retirar o envoltório de amianto, que os grãos da zona "atmosférica" permaneciam secos durante o não funcionamento do aparelho e notou-se uma zona bem delimitada entre esta fração seca (que será chamada de zona atmosférica seca) de grãos e a zona úmida, região subsaturada.

Os grãos da zona "atmosférica seca" apresentavam côr cinza avermelhada e alguns achavam-se impregnados com material de côr branca. As paredes do tubo de percolação nesta região apresentaram material aderido de côr branca.

Na coluna com o diabásio D 2 puderam ser observadas as mesmas três regiões, porém menos distintas, uma vez que, desde a base da coluna até ao início da zona atmosférica seca, as paredes do vidro do tubo de percolação continham material aderido vermelho acastanhado e na região correspondente à zona subsaturada a coloração deste material era mais clara de tonalidade amarelada.

Os grãos que permaneceram imersos mostraram-se de côr vermelho acastanhado, e os grãos da zona subsaturada, vermelho amarelado.

Finalmente, os grãos da zona atmosférica exibiam côr cinza avermelhada, e alguns deles continham uma capa fina de material de côr branca. As paredes do tubo nesta região também apresentavam material branco, porém em menor quantidade que o diabásio D 1.

6.3. NATUREZA DOS MATERIAIS ADERIDOS ÀS PAREDES DE VIDRO DAS COLUNAS DE PERCOLAÇÃO

Ao serem retiradas as capas de amianto dos tubos de percolação, observou-se em ambas as colunas, nas regiões correspondentes às zonas atmosféricas secas, a presença de material de côr branca aderido às paredes de vidro.

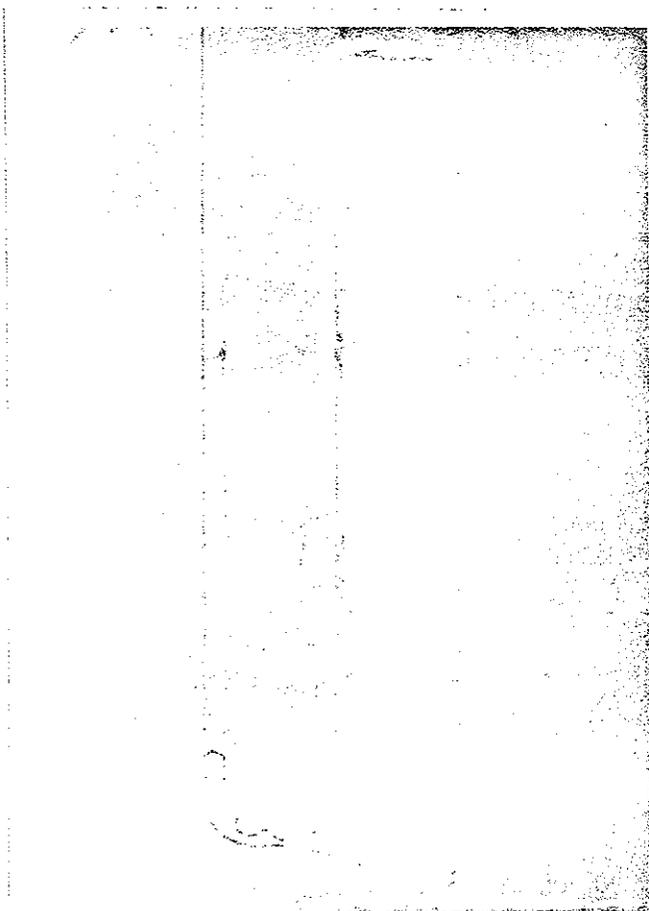


FOTO - II

Coluna de percolação com diabásio D 1 no final da experiência.

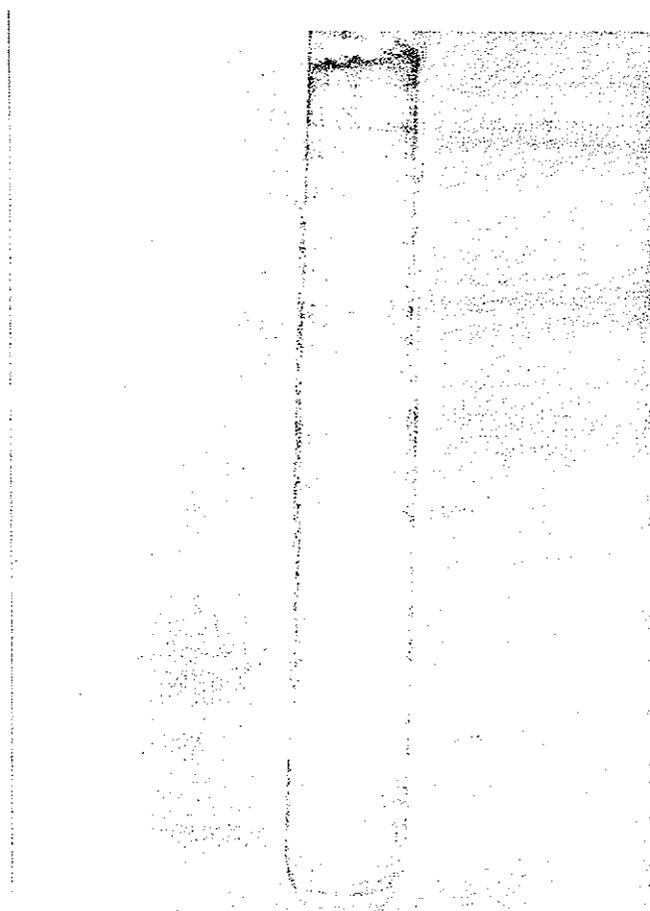


FOTO - III

Coluna de percolação com diabásio D 2 no final da experiência.

Este material, à medida que atinge a região da zona subsaturada, adquire tonalidade amarela chegando a acastanhada. Na coluna correspondente ao diabásio D 1 este material demarca claramente o limite entre as zonas subsaturada e saturada, sendo que nesta não se encontra mais material aderido às paredes (foto II).

Na coluna com o diabásio D 2 verificou-se, também, limites entre as regiões, porém, apresentando-se o material vermelho acastanhado aderido ao longo de toda a coluna (foto III).

Retirou-se com o auxílio de uma espátula os materiais das três regiões, que foram submetidos à análise termo diferencial, raios X, e análises químicas.

A mineralogia destes materiais pode ser assim descrita:

Material branco da zona atmosférica sêca:

- a) calcita e aragonita
- b) material amorfo

Material amarelo acastanhado da zona subsaturada:

- a) mineral argiloso (7,5 Å)
- b) material amorfo
- c) goethita
- d) bohemita

Material acastanhado da zona saturada (Diabásio D 2):

- a) goethita e lepidocrocita (limonita)
- b) material amorfo
- c) mineral argiloso (7,8 Å)

As determinações químicas forneceram os resultados apresentados na tabela V, vista na página seguinte:

TABELA V

Análise química do material aderido
às paredes dos tubos de percolação*

	Zona atmosférica	Zona subsaturada	Zona saturada
	sêca D 1 e D 2	D 1 e D 2	D 2
	%	%	%
SiO ₂	23,20	18,05	3,20
Al ₂ O ₃	0,50	10,50	2,15
Fe ₂ O ₃	0,00	63,86	85,00
CaO	40,60	0,80	0,50
MgO	0,48	1,00	1,22
Na ₂ O	1,20	1,50	2,30
K ₂ O	0,32	0,95	1,32
CO ₂ **	31,90	0,06	0,04

* Média obtida a partir de duas amostras

** O CO₂ foi calculado como combinado com CaO

6.4. ROCHAS ALTERADAS

Uma vez terminada a experiência os materiais das colunas de percolação foram retirados, e os grãos separados segundo duas posições que ocupavam no interior da coluna, ou seja, zona atmosférica e zona saturada.

Os grãos foram secos em estufa, pesados, e de cada região, separam-se ao acaso os grãos destinados às análises petrográfica, e química. O pó residual produzido pelo atrito entre os grãos, foi submetido a análises mineralógicas por difração de raios X e A. T. D.

6.4.1. Observações Petrográficas

A) Diabásio D 1

Zona atmosférica: - observou-se o desenvolvimento de uma película amarelo avermelhada nos contornos preservados dos grãos.

Nos casos em que os bordos são constituídos por plágio-clásio, essa película é mais fina, maior no caso de piroxênio e maior ainda no caso de opacos como magnetita (foto IV).

Outro aspecto observado é a pigmentação vermelha nos contatos entre os cristais, sobretudo quando estes têm ligação direta com as bordas dos grãos (foto IV).

A rocha fresca possui uma alteração incipiente denotada por núcleos de cor amarelada ou esverdeada. Na lâmina da rocha alterada observa-se a transformação dessas cores para tonalidades avermelhadas, mesmo na parte mais interna dos grãos.

Zona saturada:- nota-se na periferia dos grãos uma película de limonita bem mais espessa que na zona atmosférica (o dôbro).

Os minerais opacos que se acham nos limites externos se encontram quase que totalmente limonitizados (foto VIII).

Os feldspatos mostram uma impregnação mais intensa de limonita ao longo de 3 direções: planos de clivagem, de geminação e linhas de inclusões aciculares de apatita. No entanto não é nítido o processo da caulinização dos plagioclásios podendo por vezes ser confundida com a fragmentação mecânica da manipulação, confecção e polimento da lâmina (foto V).

A alteração, ou pelo menos, a limonitização ao longo dos planos de clivagem dos piroxênios da periferia do fragmento é muito nítida, bem como, ao longo dos limites entre os cristais, sobretudo quando estes são de olivina e piroxênio (fotos V e VIII).

Outro fato observado é a abertura de faixas de limonitização que partem de minerais opacos internos e emergem nas bordas. Nesse caso essas faixas podem dividir até cristais de plagioclásio, sem que haja coincidência de direção nítida de fraqueza estrutural (foto V).

B) Diabásio D 2

Zona atmosférica:- nesta zona, alguns grãos apresentam uma fina película de limonita nas bordas. Observa-se também uma impregnação relativamente intensa de limonita no interior dos grãos, principalmente nos opacos, onde é mais intenso o fenômeno nos argilosos pré-existentes e nos contatos entre indivíduos cristalinos.

Ressalta-se ainda uma limonitização acentuada na área, principalmente em zonas irregulares derivadas de núcleos de opacos, e ao longo de planos de clivagem de alguns minerais.

Zona saturada:- os fragmentos desta zona apresentam película limonítica superficial mais bem desenvolvida que na zona atmosférica (foto VII), sem penetração interna de limonita nos grãos.

Essa limonitização é intensa nos opacos, nos contatos entre cristais, nos planos de geminação e de clivagem. É de levar-se em conta também a limonitização nas zonas contendo argila pré-existente e nas zonas onde processou-se o fenômeno da uralitização (fotos VII e IX).

Os exames petrográficos das zonas intermediárias mostraram que os fenômenos ocorridos são os mesmos descritos com variações gradativas entre as zonas atmosférica seca e saturada.

6.4.2. Análises Químicas Parciais *

TABELA VI

	D 1			D 2		
	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	49,62	48,18	48,64	48,70	47,88	47,98
Al ₂ O ₃	13,10	13,29	13,42	13,39	13,40	13,45
Fe ₂ O ₃	7,66	8,26	9,90	7,74	8,14	8,78
FeO	8,01	5,60	4,32	8,67	8,49	8,10
CaO	9,14	9,34	9,10	8,51	8,50	8,43
MgO	4,45	4,51	4,05	3,75	3,96	4,02
Na ₂ O	2,45	2,36	2,32	2,75	2,67	2,69
K ₂ O	1,19	1,09	1,01	1,79	1,32	1,42

* Média obtida a partir de oito amostras

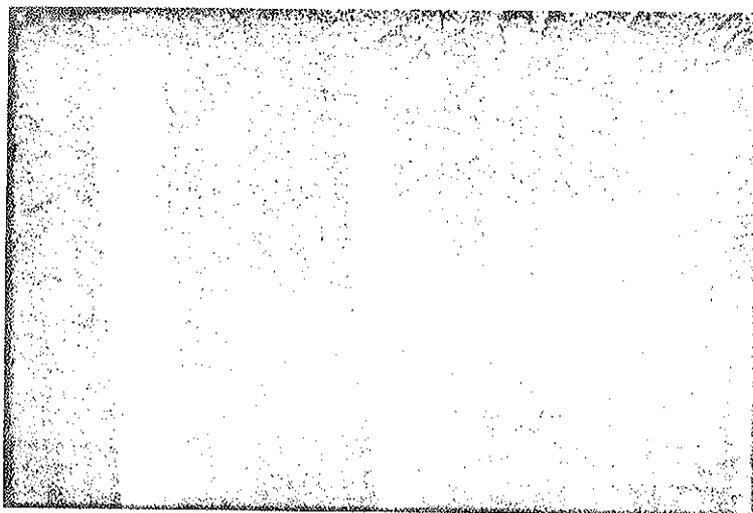


FOTO - IV

Fragmento de diabásio D 1 da zona atmosférica do intemperizador, mostrando película periférica de limonita e alteração dos opacos bordejantes.

Seção delgada, nícois descruzados (X 75).

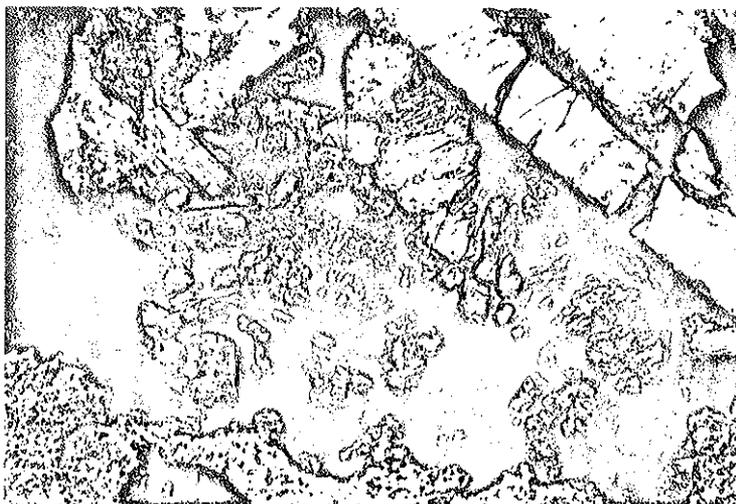


FOTO - V

Grão de diabásio D 1, da zona saturada. Limonitização periférica, nas clivagens, nos contatos entre os minerais e em vênulas irregulares que partem de opacos.

Seção delgada nícois descruzados (X 75).

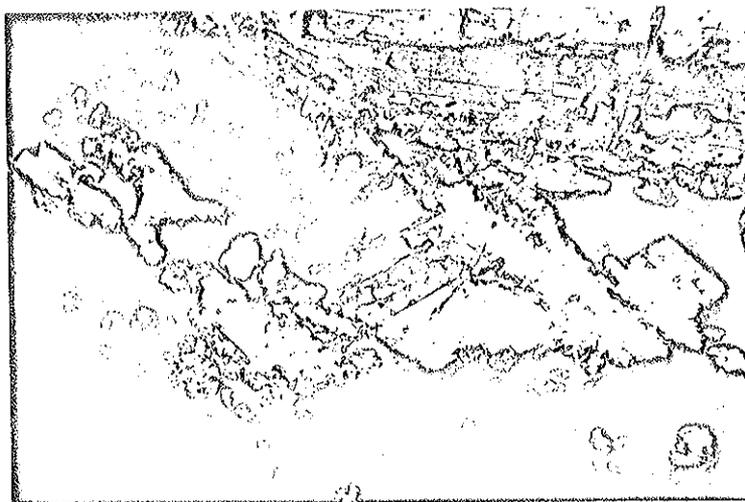


FOTO - VI

Diabásio D 2 - zona atmosférica. Limonitização geral, mesmo no interior dos grãos, onde núcleos cloríticos e opacos, acham-se coloridos de vermelho.

Seção delgada, nícois cruzados (X 75).



FOTO - VII

Diabásio D 2 - zona saturada. Notar no piroxênio a limonitização na parte externa do cristal, ao longo das clivagens, nas fraturas e nos contatos com outros minerais. Ligeira tintura limonítica na periferia do cristal de plagioclásio, e em alguns planos de clivagem.

Seção delgada, nícois descruzados (X 75).



FOTO - VIII

Diabásio D 1 - zona saturada. Envólucro limonítico nas bordas do grão e limonitização segundo os padrões descritos no texto.

Seção delgada, nícois descruzados (X 75).



FOTO - IX

Diabásio D 2 - zona saturada. Pormenor da limonitização ocorrida em cristal de piroxênio . Cristal de plagioclásio inalterado com agulhas de apatita.

Seção delgada, nícois descruzados (X 230).

6.4.3. Determinação Mineralógica

Os grãos das diferentes zonas do intemperizador foram triturados entre si e os pós resultantes foram submetidos a exames mineralógicos que consistiram de difração de raios-X, difratometria de raios-X e análise térmica diferencial.

Em geral o material disponível era escasso, e sobretudo isso ocorreu com as amostras obtidas dos fragmentos das zonas atmosféricas secas.

Foi possível a identificação dos materiais seguintes:

Diabásio D 1 - Zona Subsaturada

- a) material amorfo e goethita
- b) traços de gibbsita e de bohemita
- c) argilominerais

Diabásio D 1 - Zona Saturada

- a) argilominerais
- b) lepidocrocita
- c) goethita
- d) material amorfo

Diabásio D 2 - Zona Saturada

- a) argilominerais
- b) goethita
- c) material amorfo
- d) traços de $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e de gibbsita

6.5. ESTUDO DAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO

O intemperizador possibilita a coleta de amostras de soluções de lavagem em pequenos intervalos de tempo, o que torna possível acompanhar passo a passo as variações dos conteúdos iônicos das soluções saídas após a percolação.

Coletaram-se diariamente amostras de um litro e, dada a importância da acidez das águas naturais no intemperismo, este foi um dos agentes controlado exaustivamente no decorrer da experiência.

Amostras de dois litros, aciduladas com ácido clorídrico, foram concentradas a 100 ml e destinadas às determinações químicas. As análises químicas restringiram-se aos principais constituintes: Si^{4+} ; Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; K^+ e Na^+ .

6.5.1. Metodologia Química

Para as determinações químicas dos elementos das rochas e das soluções de lixiviação lançou-se mão de vários métodos analíticos, que foram desde os gravimétricos até os de espectrofotometria de absorção atômica.

Com a finalidade de diminuir erros sistemáticos das análises, foram feitas determinações em paralelo, sendo que, em alguns casos, empregaram-se dois ou mais métodos analíticos. As influências das impurezas dos reagentes, bem como das contaminações devidas aos recipientes utilizados foram determinadas pelo uso sistemático de "brancos", os quais foram também tomados como padrões de comparação nas determinações espectrofotométricas.

As dosagens de cada elemento foram executadas baseando-se em métodos mais convenientes e adotados por vários pesquisadores.

Os métodos gravimétricos foram utilizados para as determinações de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , H_2O^+ , H_2O^- ; e colorimetricamente dosaram-se SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO e P_2O_5 .

FeO e Fe_2O_3 foram determinados volumetricamente pela titulação com permanganato de potássio ou dicromato de potássio, baseando-se em métodos (modificados) propostos por Zimmerman-Reinhardt (Treadwell-1956, pp. 436-439, 533-536).

Por espectrofotometria de absorção atômica, foram dosados Na_2O , K_2O , MgO , CaO , MnO e Fe_2O_3 (total) partindo-se de amostras em soluções clorídricas.

Para as determinações de CaO e MgO que sofrem interferências de fosfatos e alumínio, usou-se solução de nitrato de estrôncio como agente supressor. As outras dosagens, por não apresentarem problemas de interferências nas condições de trabalho, foram executadas por leituras diretas das soluções originais e, quando necessário, recorreu-se a artifícios que permitiriam aumentar a sen-

sibilidade das determinações.

Para os casos de concentrações elevadas diminuiu-se a superfície da chama dando-se um ângulo adequado ao queimador ou mesmo medindo-se as transmitâncias em linhas de ressonância menos sensíveis.

Os parâmetros utilizados foram:

Elementos	λ (Å)	Fenda (μ)	Ângulo do queimador	Corrente (mA)	Sensibilidade de ppm/1%A
Na	5890	23	0 - 90	8	0,01
K	7665	51	0 - 45	8	0,03
Mg	2852	30	0 - 15	15	0,01
Ca	4227	42	0 - 20	10	0,05
Mn	2795	58	0	20	0,01
Fe	2483	28	0	15	0,03

Usaram-se como fonte de emissão lâmpadas de cátodo ôco, e as pressões de gás suporte (ar) e gás combustível (acetileno) foram respectivamente 20 e 4 (ou 7) psi.

Os equipamentos utilizados nas determinações químicas foram:

1. Espectrofotômetro DB-G - Beckman
2. Espectrofotômetro Junior II, Mod. 6/20 - Coleman
3. Espectrofotômetro de absorção atômica DB - 1301 - Beckman
4. Medidor de pH "METRONIC" Mod. PH 1.

Os dados químicos determinados pelos métodos analíticos comuns são valores médios de várias medidas. A precisão dos métodos gravimétricos e colorimétricos é da ordem de 0,05% e 1% respectivamente (Espinola et al, 1960; Bennett, 1965).

A precisão do método de absorção atômica foi determinada a partir de duas séries de 15 determinações, com valores mínimos e máximos correspondentes aos encontrados nas amostras coletadas no intemperizador. Os valores obtidos, expressos em absorvância, permitiram determinar, (Lichtig, 1971) para cada um dos íons analisados, os desvios padrões (S) que são dados nas tabelas abaixo:

TABELA VII

Medidas de Absorbância em 2483 Å

Fe PRESENTE 2,00 µg/ml			Fe PRESENTE 40,00 µg/ml		
0,041	0,046	0,046	0,161	0,161	0,161
0,046	0,046	0,043	0,161	0,159	0,161
0,042	0,046	0,047	0,161	0,161	0,161
0,043	0,045	0,046	0,161	0,161	0,161
0,041	0,046	0,046	0,160	0,161	0,161
Média = 0,045			Média = 0,161		
Desvio Padrão = 0,0021			Desvio Padrão = 0,0030		

Medidas de Absorbância em 4227 Å

Ca PRESENTE 0,60 µg/ml			Ca PRESENTE 10,00 µg/ml		
0,017	0,018	0,016	0,164	0,167	0,170
0,016	0,016	0,015	0,164	0,171	0,169
0,019	0,018	0,018	0,171	0,174	0,171
0,015	0,017	0,017	0,171	0,174	0,173
0,015	0,019	0,017	0,167	0,171	0,170
Média = 0,017			Média = 0,170		
Desvio Padrão = 0,0015			Desvio Padrão = 0,0030		

Medidas de Absorbância em 2852 Å

Mg PRESENTE 0,20 µg/ml			Mg PRESENTE 2,00 µg/ml		
0,081	0,084	0,081	0,186	0,184	0,188
0,078	0,080	0,083	0,187	0,187	0,186
0,078	0,086	0,082	0,191	0,187	0,188
0,086	0,084	0,085	0,188	0,194	0,187
0,081	0,082	0,078	0,187	0,192	0,184
Média = 0,082			Média = 0,188		
Desvio Padrão = 0,0027			Desvio Padrão = 0,0028		

Medidas de Absorbância em 5890 Å

Na PRESENTE 0,80 µg/ml			Na PRESENTE 20,00 µg/ml		
0,068	0,070	0,068	0,131	0,132	0,133
0,066	0,071	0,069	0,131	0,132	0,130
0,067	0,071	0,073	0,130	0,130	0,129
0,071	0,072	0,070	0,128	0,131	0,131
0,068	0,071	0,068	0,131	0,132	0,131
Média = 0,070			Média = 0,131		
Desvio Padrão = 0,0021			Desvio Padrão = 0,0040		

Medidas de Absorbância em 7665 Å

K PRESENTE 0,60 µg/ml			K PRESENTE 8,00 µg/ml		
0,056	0,055	0,055	0,125	0,124	0,126
0,057	0,056	0,058	0,126	0,125	0,124
0,055	0,055	0,057	0,125	0,126	0,125
0,058	0,056	0,055	0,124	0,125	0,124
0,056	0,056	0,056	0,125	0,125	0,126
Média = 0,056			Média = 0,125		
Desvio Padrão = 0,0011			Desvio Padrão = 0,0008		

6.5.2. Resultados das Análises Químicas

Os resultados das análises químicas dos elementos principais dosados nas águas de lixiviação dos dois diabásios são fornecidos a seguir. Os valores das concentrações dos íons são dados em ppm (TABELA VIII) seguidos dos valores dos óxidos também em ppm (TABELA IX). Nessas tabelas as amostras são numeradas de 1 a 100, cada uma representando dois litros de solução.

TABELA VIII

ANÁLISES QUÍMICAS DOS ELEMENTOS PRINCIPAIS DAS ÁGUAS DE LIXIVIAÇÃO

(EM PARTES POR MILHÃO DOS ÍONS)

Nº	DIABÁSIO D 1							DIABÁSIO D 2							Nº
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
1	2,32	0,00	0,05	19,40	0,76	3,04	2,87	1,92	0,04	0,01	16,70	0,11	4,54	1,42	1
2	3,24	0,00	0,05	16,10	0,95	1,44	1,92	1,58	0,00	0,03	12,00	0,14	2,06	0,78	2
3	1,77	0,00	0,06	10,90	0,76	0,61	1,17	1,95	0,01	0,11	10,00	0,12	1,01	0,47	3
4	1,92	0,00	0,24	10,90	0,79	0,44	1,02	1,89	0,01	0,57	9,20	0,15	0,72	0,43	4
5	1,28	0,01	0,25	6,90	0,63	0,24	0,82	1,61	0,05	0,67	6,50	0,12	0,35	0,28	5
6	1,34	0,00	0,41	5,50	0,61	0,13	0,62	1,46	0,04	1,41	6,10	0,13	0,21	0,20	6
7	1,68	0,01	0,09	3,70	0,46	0,21	1,02	1,58	0,03	0,64	3,50	0,08	0,21	0,21	7
8	1,34	0,00	0,11	3,50	0,48	0,05	0,68	1,44	0,01	0,66	4,20	0,10	0,05	0,21	8
9	1,71	0,00	0,23	4,40	0,63	0,05	0,68	1,40	0,04	0,54	4,50	0,11	0,02	0,16	9
10	1,34	0,01	0,29	3,30	0,52	0,00	0,53	1,52	0,01	0,42	3,90	0,10	0,00	0,13	10
11	1,56	0,00	0,16	3,50	0,98	0,00	0,52	1,61	0,04	0,26	3,10	0,08	0,08	0,12	11
12	1,65	0,01	0,04	2,50	0,39	0,02	0,52	1,58	0,04	0,05	1,40	0,05	0,05	0,14	12
13	1,12	0,00	0,03	2,20	0,34	0,00	0,38	1,68	0,03	0,16	1,80	0,06	0,05	0,20	13
14	1,12	0,03	0,01	1,90	0,31	0,00	0,33	1,95	0,01	0,03	1,90	0,07	0,00	0,17	14
15	1,25	0,03	0,05	3,00	0,43	0,00	0,34	1,86	0,01	0,02	2,90	0,15	0,00	0,18	15
16	1,22	0,03	0,08	3,00	0,45	0,00	0,32	1,61	0,02	0,06	3,20	0,21	0,00	0,10	16
17	1,12	0,01	0,07	2,80	0,40	0,00	0,28	1,46	0,02	0,06	2,70	0,16	0,00	0,10	17
18	1,12	0,02	0,06	2,80	0,39	0,00	0,31	1,61	0,02	0,12	3,10	0,19	0,00	0,10	18
19	1,42	0,00	0,13	3,90	0,78	0,00	0,28	1,25	0,00	0,18	3,00	0,16	0,00	0,07	19
20	1,22	0,00	0,13	2,80	0,38	0,00	0,24	1,25	0,02	0,13	1,70	0,12	0,00	0,06	20
21	1,22	0,02	0,12	2,30	0,34	0,00	0,26	1,31	0,04	0,11	1,90	0,13	0,79	0,09	21
22	1,25	0,01	0,06	1,90	0,27	0,00	0,18	1,19	0,05	0,07	1,70	0,08	0,00	0,04	22

Nº	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺		Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Nº
23	1,38	0,00	0,11	2,80	0,38	0,00	0,22		1,62	0,02	0,13	2,20	0,13	0,00	0,07	23
24	1,44	0,01	0,20	2,30	0,33	0,00	0,17		1,25	0,02	0,11	1,80	0,11	0,00	0,03	24
25	1,56	0,01	0,11	1,90	0,29	0,00	0,18		1,10	0,01	0,08	1,70	0,08	0,00	0,03	25
26	2,02	0,00	0,07	2,20	0,31	0,00	0,19		1,47	0,04	0,08	1,70	0,11	0,00	0,14	26
27	2,02	0,01	0,05	1,90	0,33	0,00	0,20		1,74	0,03	0,05	1,40	0,08	0,00	0,08	27
28	1,71	0,01	0,07	2,30	0,37	0,00	0,33		1,47	0,01	0,10	1,90	0,12	0,00	0,03	28
29	1,80	0,03	0,09	2,80	0,44	0,00	0,22		1,68	0,00	0,12	2,20	0,15	0,00	0,07	29
30	1,68	0,00	0,05	1,90	0,34	0,00	0,16		1,22	0,01	0,11	1,90	0,13	0,00	0,02	30
31	1,31	0,02	0,07	2,20	0,39	0,00	0,19		0,92	0,00	0,14	1,90	0,13	0,00	0,03	31
32	1,80	0,01	0,07	2,10	0,36	0,00	0,24		1,41	0,01	0,12	1,70	0,11	0,00	0,06	32
33	2,02	0,01	0,06	1,80	0,34	0,00	0,18		1,22	0,01	0,10	1,50	0,13	0,00	0,03	33
34	2,02	0,03	0,04	1,70	0,29	0,00	0,16		1,34	0,03	0,07	1,10	0,08	0,00	0,05	34
35	2,63	0,01	0,03	1,50	0,27	0,00	0,20		1,62	0,03	0,07	1,10	0,08	0,00	0,02	35
36	2,02	0,03	0,04	1,50	0,30	0,00	0,26		1,89	0,13	0,00	1,10	0,10	0,00	0,06	36
37	1,83	0,03	0,04	1,50	0,31	0,00	0,29		2,08	0,03	0,01	1,20	0,09	0,00	0,08	37
38	1,74	0,03	0,00	1,80	0,39	0,05	0,38		2,99	0,01	0,01	1,30	0,12	0,00	0,09	38
39	1,76	0,01	0,02	1,90	0,45	0,00	0,36		3,05	0,01	0,07	1,20	0,10	0,00	0,08	39
40	1,68	0,00	0,03	1,70	0,44	0,00	0,24		2,44	0,01	0,03	1,30	0,15	0,00	0,09	40
41	1,74	0,01	0,11	2,10	0,55	0,18	0,45		1,50	0,01	0,04	1,40	0,13	0,00	0,12	41
42	1,95	0,00	0,01	2,90	0,66	0,05	0,40		1,50	0,00	0,06	2,90	0,32	0,00	0,08	42
43	1,56	0,00	0,01	2,90	0,82	0,00	0,33		1,19	0,00	0,07	1,90	0,23	0,00	0,05	43
44	1,86	0,01	0,00	1,70	0,44	0,00	0,33		1,04	0,03	0,03	1,90	0,21	0,00	0,05	44
45	1,89	0,03	0,01	4,60	0,53	0,00	0,31		1,77	0,00	0,02	1,70	0,18	0,00	0,05	45
46	1,83	0,03	0,09	3,40	0,41	0,00	0,33		1,47	0,00	0,07	1,90	0,19	0,00	0,05	46
47	1,89	0,08	0,17	2,10	0,66	0,00	0,38		1,86	0,01	0,03	1,50	0,19	0,00	0,05	47
48	1,74	0,03	0,09	1,50	0,41	0,00	0,29		1,86	0,01	0,06	1,50	0,18	0,00	0,05	48

№	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	№	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	№
49	1,83	0,03	0,02	3,90	1,25	0,09	0,50	49	2,14	0,03	0,13	2,20	0,26	0,00	0,05	49
50	1,83	0,01	0,02	2,80	0,75	0,05	0,37	50	1,50	0,00	0,16	1,90	0,23	0,00	0,05	50
51	2,47	0,01	0,00	2,50	0,75	0,00	0,36	51	1,71	0,00	0,08	1,70	0,18	0,00	0,02	51
52	2,26	0,01	0,00	2,30	0,73	0,00	0,37	52	1,71	0,01	0,07	1,40	0,16	0,00	0,02	52
53	1,92	0,00	0,03	2,50	0,75	0,00	0,35	53	1,62	0,00	0,08	1,70	0,19	0,00	0,04	53
54	1,92	0,01	0,07	3,60	1,09	0,05	0,35	54	2,20	0,00	0,15	1,90	0,23	0,00	0,06	54
55	1,92	0,01	0,05	3,30	1,11	0,13	0,42	55	1,68	0,03	0,25	2,10	0,27	0,00	0,12	55
56	1,86	0,01	0,08	2,50	0,82	0,02	0,30	56	1,38	0,01	0,16	1,50	0,21	0,00	0,02	56
57	1,77	0,01	0,06	2,50	0,79	0,00	0,28	57	1,56	0,00	0,14	1,50	0,19	0,00	0,03	57
58	1,99	0,01	0,02	2,10	0,78	0,05	0,27	58	1,50	0,01	0,13	1,50	0,21	0,00	0,02	58
59	1,92	0,03	0,00	2,80	0,94	0,03	0,26	59	1,47	0,03	0,10	1,20	0,16	0,00	0,03	59
60	2,38	0,00	0,06	2,80	0,91	0,00	0,24	60	1,59	0,03	0,14	1,20	0,15	0,00	0,02	60
61	1,98	0,03	0,05	2,50	0,82	0,00	0,23	61	1,41	0,01	0,18	1,30	0,24	0,00	0,03	61
62	2,38	0,01	0,01	3,00	0,51	0,00	0,26	62	1,56	0,01	0,20	1,30	0,23	0,00	0,06	62
63	2,20	0,04	0,02	2,80	0,94	0,08	0,27	63	1,28	0,03	0,27	1,70	0,24	0,00	0,02	63
64	1,92	0,03	0,04	2,30	0,79	0,08	0,27	64	0,25	0,07	0,05	0,90	0,13	0,00	0,02	64
65	2,02	0,01	0,02	1,90	0,71	0,13	0,23	65	2,29	0,04	0,10	1,10	0,16	0,00	0,02	65
66	2,29	0,03	0,03	2,30	0,82	0,08	0,24	66	1,99	0,04	0,14	1,20	0,21	0,00	0,05	66
67	2,05	0,03	0,00	2,10	1,33	0,17	0,32	67	2,11	0,03	0,18	1,70	0,26	0,00	0,05	67
68	1,92	0,03	0,00	2,80	0,86	0,03	0,21	68	1,74	0,04	0,12	0,90	0,15	0,00	0,05	68
69	1,53	0,03	0,02	1,90	0,70	0,04	0,21	69	1,77	0,03	0,12	1,10	0,18	0,00	0,02	69
70	1,80	0,01	0,00	1,70	0,63	0,02	0,36	70	1,77	0,04	0,11	1,10	0,17	0,00	0,01	70
71	1,86	0,03	0,00	2,30	0,89	0,08	0,23	71	1,71	0,03	0,08	1,10	0,20	0,00	0,02	71
72	2,64	0,00	0,00	1,90	0,70	0,05	0,16	72	1,74	0,03	0,08	1,10	0,21	0,00	0,01	72
73	1,95	0,03	0,02	3,60	1,33	0,08	0,22	73	2,14	0,03	0,13	1,30	0,21	0,00	0,02	73
74	1,77	0,03	0,05	2,80	0,95	0,00	0,19	74	1,53	0,04	0,06	1,10	0,16	0,00	0,02	74

Nº	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Nº
75	2,38	0,03	0,00	2,80	0,95	0,00	0,17	1,34	0,03	0,16	1,70	0,27	0,00	0,06	75
76	2,32	0,03	0,00	2,50	0,89	0,05	0,14	1,66	0,04	0,10	1,10	0,21	0,00	0,02	76
77	2,47	0,03	0,00	3,00	0,95	0,00	0,14	0,98	0,04	0,08	1,10	0,19	0,00	0,02	77
78	2,11	0,03	0,04	3,90	1,00	0,02	0,18	1,10	0,03	0,27	1,70	0,20	0,00	0,02	78
79	1,80	0,03	0,00	2,50	0,61	0,03	0,14	1,01	0,03	0,18	1,30	0,19	0,00	0,02	79
80	1,89	0,01	0,02	3,00	1,10	0,18	0,09	1,40	0,01	0,25	1,70	0,26	0,00	0,02	80
81	2,20	0,00	0,03	1,90	0,80	0,00	0,07	0,92	0,04	0,30	1,10	0,28	0,00	0,00	81
82	1,62	0,03	0,00	0,90	0,25	0,24	0,12	2,38	0,04	0,04	0,30	0,07	0,00	0,02	82
83	1,73	0,00	0,00	0,90	0,30	0,05	0,12	1,01	0,04	0,02	0,20	0,10	0,00	0,02	83
84	1,80	0,01	0,03	0,90	0,23	0,00	0,08	0,95	0,03	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	84
85	2,47	0,08	0,10	1,00	0,15	0,00	0,05	1,22	0,07	0,08	0,00	0,04	0,00	0,01	85
86	1,80	0,10	0,00	0,60	0,13	0,00	0,04	0,80	0,08	0,07	0,00	0,03	0,15	0,00	86
87	1,74	0,00	0,01	0,60	0,09	0,00	0,05	0,86	0,06	0,00	0,20	0,03	0,20	0,01	87
88	2,17	0,03	0,17	0,60	0,10	0,00	0,04	0,58	0,06	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	88
89	2,17	0,03	0,00	3,00	1,15	0,00	0,10	0,49	0,03	0,07	1,10	0,23	0,00	0,02	89
90	2,47	0,03	0,00	2,50	0,86	0,00	0,10	0,51	0,06	0,01	0,50	0,08	0,00	0,08	90
91	2,20	0,03	0,00	3,00	1,15	0,00	0,07	0,95	0,03	0,14	1,20	0,21	0,00	0,05	91
92	1,62	0,03	0,00	3,00	1,20	0,00	0,04	1,22	0,04	0,08	1,00	0,16	0,00	0,02	92
93	1,95	0,01	0,05	2,50	0,86	0,00	0,06	0,64	0,03	0,12	1,20	0,23	0,00	0,03	93
94	1,74	0,03	0,00	3,00	1,00	0,00	0,06	0,73	0,03	0,12	1,10	0,19	0,00	0,01	94
95	1,62	0,03	0,01	3,00	1,00	0,00	0,04	0,67	0,03	0,18	1,10	0,23	0,00	0,02	95
96	1,86	0,00	0,02	2,30	0,79	0,00	0,06	1,19	0,03	0,10	0,90	0,15	0,00	0,02	96
97	1,74	0,00	0,00	1,70	0,56	0,00	0,04	0,92	0,03	0,11	0,90	0,16	0,00	0,02	97
98	1,71	0,01	0,04	2,30	0,89	0,00	0,04	0,95	0,01	0,15	1,40	0,23	0,00	0,02	98
99	1,92	0,03	0,03	2,30	0,81	0,00	0,03	1,42	0,05	0,12	1,10	0,21	0,00	0,02	99
100	2,17	0,03	0,09	2,50	0,86	0,00	0,04	1,34	0,05	0,20	1,20	0,23	0,00	0,02	100

TABELA IX

ANÁLISES QUÍMICAS DOS ELEMENTOS PRINCIPAIS DAS ÁGUAS DE LIXIVIAÇÃO
(EM PARTES POR MILHÃO DOS ÓXIDOS)

DIABÁSIO D 1								DIABÁSIO D 2							
Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº
1	5,02	0,00	0,07	27,02	1,26	4,11	3,45	4,16	0,08	0,02	23,38	0,19	6,14	1,70	1
2	7,00	0,00	0,07	22,54	1,58	1,94	2,31	3,43	0,00	0,04	17,50	0,23	2,78	0,94	2
3	3,83	0,00	0,08	15,26	1,26	0,82	1,41	4,23	0,02	0,16	14,00	0,20	1,37	0,57	3
4	4,16	0,00	0,33	15,26	1,31	0,59	1,23	4,09	0,02	0,80	12,88	0,25	0,97	0,02	4
5	2,77	0,02	0,35	9,66	1,05	0,32	0,99	3,50	0,10	0,94	9,10	0,20	0,47	0,34	5
6	2,92	0,00	0,57	7,70	1,02	0,18	0,75	3,17	0,07	1,28	8,54	0,22	0,29	0,24	6
7	3,63	0,02	0,12	5,18	0,77	0,29	1,23	3,43	0,05	0,89	4,90	0,14	0,29	0,25	7
8	2,92	0,00	0,16	4,90	0,80	0,07	0,82	3,17	0,02	0,23	5,88	0,17	0,07	0,25	8
9	3,70	0,00	0,32	6,16	1,05	0,07	0,82	3,04	0,07	0,75	6,30	0,19	0,02	0,21	9
10	2,92	0,02	0,41	4,62	0,87	0,00	0,64	3,30	0,02	0,59	5,46	0,17	0,00	0,16	10
11	3,37	0,00	0,23	4,90	0,80	0,00	0,63	3,50	0,07	0,37	4,34	0,14	0,11	0,15	11
12	3,57	0,02	0,05	3,50	0,65	0,03	0,63	3,43	0,07	0,07	1,96	0,83	0,07	0,17	12
13	3,50	0,00	0,04	3,08	0,56	0,00	0,46	3,63	0,05	0,23	1,82	0,10	0,07	0,24	13
14	3,50	0,05	0,02	2,66	0,52	0,00	0,40	4,23	0,02	0,04	2,66	0,12	0,00	0,21	14
15	2,71	0,05	0,07	4,20	0,72	0,00	0,41	4,03	0,02	0,03	4,06	0,25	0,00	0,22	15
16	2,64	0,05	0,11	4,20	0,75	0,00	0,39	3,50	0,03	0,09	4,48	0,35	0,00	0,12	16
17	3,50	0,02	0,10	3,92	0,67	0,00	0,34	3,17	0,03	0,09	3,78	0,27	0,00	0,12	17
18	3,50	0,04	0,09	3,92	0,65	0,00	0,37	3,50	0,03	0,29	4,34	0,32	0,00	0,12	18
19	3,04	0,00	0,18	5,46	1,30	0,00	0,34	2,71	0,00	0,25	4,20	0,27	0,00	0,09	19
20	2,64	0,00	0,18	3,92	0,63	0,00	0,29	2,71	0,03	0,18	2,38	0,20	0,00	0,07	20
21	2,64	0,04	0,16	3,22	0,57	0,00	0,31	2,84	0,08	0,16	2,66	0,22	1,07	0,11	21
22	2,71	0,02	0,09	2,66	0,45	0,00	0,22	2,58	0,10	0,10	2,38	0,14	0,00	0,05	22

Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº
23	2,97	0,00	0,16	3,92	0,63	0,00	0,27		3,50	0,03	0,18	3,08	0,22	0,00	0,09	23
24	3,10	0,02	0,28	3,22	0,55	0,00	0,21		2,71	0,03	0,12	2,52	0,19	0,00	0,04	24
25	3,37	0,02	0,15	2,66	0,48	0,00	0,22		2,38	0,02	0,11	2,38	0,14	0,00	0,04	25
26	4,36	0,00	0,10	3,08	0,52	0,00	0,23		3,17	0,08	0,11	2,38	0,19	0,00	0,17	26
27	4,36	0,02	0,07	2,66	0,55	0,00	0,24		3,76	0,05	0,07	1,96	0,14	0,00	0,10	27
28	3,70	0,02	0,10	3,22	0,62	0,00	0,40		3,17	0,02	0,17	2,66	0,20	0,00	0,04	28
29	3,90	0,05	0,12	3,92	0,73	0,00	0,27		3,63	0,00	0,29	3,08	0,25	0,00	0,09	29
30	3,63	0,00	0,17	2,66	0,57	0,00	0,19		2,64	0,02	0,16	2,66	0,22	0,00	0,03	30
31	2,84	0,04	0,09	3,08	0,65	0,00	0,23		1,99	0,00	0,20	2,66	0,22	0,00	0,04	31
32	3,83	0,02	0,10	2,94	0,60	0,00	0,29		3,04	0,02	0,29	2,38	0,19	0,00	0,07	32
33	4,36	0,02	0,09	2,52	0,57	0,00	0,22		2,64	0,02	0,14	2,10	0,22	0,00	0,04	33
34	4,36	0,05	0,05	2,38	0,48	0,00	0,19		2,91	0,06	0,10	1,54	0,14	0,00	0,06	34
35	5,68	0,02	0,04	2,10	0,45	0,00	0,24		3,50	0,06	0,10	1,54	0,14	0,00	0,03	35
36	4,36	0,05	0,05	2,10	0,50	0,00	0,31		4,09	0,25	0,00	1,54	0,17	0,00	0,07	36
37	3,96	0,05	0,05	2,10	0,52	0,00	0,35		4,49	0,05	0,02	1,68	0,15	0,00	0,10	37
38	3,76	0,05	0,00	2,52	0,65	0,07	0,46		6,47	0,02	0,02	1,82	0,20	0,00	0,11	38
39	4,89	0,02	0,02	2,66	0,75	0,00	0,43		6,60	0,02	0,10	1,68	0,17	0,00	0,10	39
40	3,63	0,00	0,04	2,38	0,73	0,00	0,29		5,28	0,02	0,04	1,82	0,25	0,00	0,11	40
41	3,76	0,02	0,16	2,94	0,92	0,25	0,54		3,24	0,02	0,06	1,96	0,22	0,00	0,15	41
42	4,23	0,00	0,02	4,06	1,10	0,07	0,48		3,24	0,00	0,09	4,06	0,53	0,00	0,10	42
43	3,37	0,00	0,02	4,06	1,36	0,00	0,40		2,58	0,00	0,10	2,66	0,38	0,00	0,06	43
44	4,02	0,02	0,00	2,38	0,73	0,00	0,40		2,25	0,05	0,04	2,66	0,35	0,00	0,06	44
45	4,09	0,05	0,02	6,44	0,88	0,00	0,37		3,83	0,00	0,03	2,38	0,30	0,00	0,06	45
46	3,96	0,05	0,13	4,76	0,68	0,00	0,40		3,17	0,00	0,10	2,66	0,32	0,00	0,06	46
47	4,05	0,15	0,24	2,94	1,10	0,00	0,46		4,03	0,02	0,04	2,10	0,32	0,00	0,06	47
48	3,76	0,05	0,13	2,10	0,68	0,00	0,35		4,03	0,02	0,09	2,10	0,30	0,00	0,06	48

Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº
49	3,96	0,05	0,02	5,46	2,08	0,12	0,60	49	4,62	0,05	0,18	3,08	0,43	0,00	0,06	49
50	3,96	0,02	0,02	3,92	1,25	0,07	0,45	50	3,24	0,00	0,23	2,66	0,38	0,00	0,06	50
51	5,35	0,02	0,00	3,50	1,25	0,00	0,43	51	3,70	0,00	0,11	2,38	0,30	0,00	0,03	51
52	4,89	0,02	0,00	3,22	1,21	0,00	0,45	52	3,70	0,02	0,10	1,96	0,27	0,00	0,03	52
53	4,16	0,00	0,04	3,50	1,25	0,00	0,42	53	3,50	0,00	0,11	2,38	0,32	0,00	0,05	53
54	4,16	0,02	0,10	5,04	1,81	0,07	0,42	54	4,75	0,00	0,21	2,66	0,38	0,00	0,07	54
55	4,16	0,02	0,07	4,62	1,85	0,18	0,50	55	3,63	0,05	0,35	2,94	0,45	0,00	0,15	55
56	4,03	0,02	0,11	3,50	1,36	0,02	0,36	56	2,97	0,02	0,23	2,10	0,35	0,00	0,03	56
57	3,83	0,02	0,09	3,50	1,31	0,00	0,34	57	3,87	0,00	0,20	2,10	0,32	0,00	0,04	57
58	4,29	0,02	0,02	2,94	1,30	0,07	0,33	58	3,24	0,02	0,18	2,10	0,35	0,00	0,03	58
59	4,16	0,05	0,00	3,92	1,56	0,04	0,31	59	3,17	0,05	0,14	1,68	0,27	0,00	0,04	59
60	5,15	0,00	0,08	3,92	1,51	0,00	0,29	60	3,43	0,06	0,20	1,68	0,25	0,00	0,03	60
61	4,29	0,05	0,07	3,50	1,36	0,00	0,28	61	3,04	0,02	0,25	1,82	0,40	0,00	0,04	61
62	5,15	0,02	0,02	4,20	0,85	0,00	0,31	62	3,37	0,02	0,28	1,82	0,38	0,00	0,07	62
63	4,75	0,08	0,03	3,92	1,56	0,11	0,33	63	2,77	0,05	0,38	2,38	0,40	0,00	0,03	63
64	4,16	0,05	0,05	3,22	1,31	0,11	0,33	64	0,53	0,13	0,07	1,26	0,22	0,00	0,03	64
65	4,36	0,02	0,03	2,66	1,18	0,18	0,28	65	4,75	0,08	0,14	1,54	0,27	0,00	0,03	65
66	4,95	0,05	0,04	3,22	1,36	0,11	0,29	66	4,29	0,08	0,20	1,68	0,35	0,00	0,06	66
67	4,42	0,06	0,00	2,94	2,21	0,23	0,34	67	4,56	0,06	0,25	2,38	0,43	0,00	0,06	67
68	4,16	0,06	0,00	3,92	1,43	0,04	0,25	68	3,76	0,07	0,17	1,26	0,25	0,00	0,06	68
69	3,30	0,05	0,02	2,66	1,16	0,06	0,25	69	3,83	0,06	0,17	1,54	0,30	0,00	0,03	69
70	3,90	0,02	0,00	2,38	1,05	0,02	0,43	70	3,83	0,07	0,16	1,54	0,28	0,00	0,01	70
71	4,03	0,06	0,00	3,22	1,48	0,11	0,28	71	3,70	0,05	0,11	1,54	0,33	0,00	0,03	71
72	4,62	0,00	0,00	2,66	1,16	0,07	0,19	72	3,76	0,06	0,11	1,54	0,35	0,00	0,01	72
73	4,23	0,06	0,02	5,04	2,21	0,11	0,27	73	4,62	0,05	0,18	1,82	0,35	0,00	0,03	73
74	3,83	0,05	0,07	3,92	1,58	0,00	0,23	74	3,30	0,07	0,09	1,54	0,27	0,00	0,03	74

Nº	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Nº
75	5,15	0,06	0,00	3,92	1,58	0,00	0,21	2,91	0,05	0,23	2,38	0,45	0,00	0,07	75
76	5,02	0,05	0,00	3,50	1,26	0,07	0,17	2,51	0,07	0,14	1,54	0,35	0,00	0,03	76
77	5,35	0,05	0,00	4,20	1,58	0,00	0,17	2,11	0,07	0,11	1,54	0,32	0,00	0,03	77
78	4,56	0,05	0,05	5,46	1,16	0,04	0,22	2,88	0,05	0,38	2,38	0,40	0,00	0,03	78
79	3,90	0,05	0,00	3,50	1,51	0,08	0,17	2,68	0,06	0,25	1,82	0,32	0,00	0,03	79
80	4,09	0,02	0,02	4,20	1,83	0,25	0,11	3,04	0,02	0,35	2,38	0,43	0,00	0,03	80
81	4,75	0,00	0,04	2,66	1,33	0,00	0,09	1,98	0,07	0,42	1,54	0,47	0,00	0,00	81
82	3,50	0,06	0,00	1,76	0,42	0,34	0,15	5,15	0,07	0,06	0,42	0,12	0,00	0,03	82
83	3,76	0,00	0,00	1,76	0,50	0,07	0,15	2,18	0,08	0,03	0,28	0,17	0,00	0,03	83
84	3,90	0,02	0,04	1,76	0,38	0,00	0,10	2,05	0,06	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	84
85	5,35	0,15	0,14	1,40	0,25	0,00	0,06	2,64	0,13	0,11	0,00	0,07	0,00	0,01	85
86	3,90	0,19	0,00	0,84	0,22	0,00	0,05	1,72	0,14	0,10	0,00	0,05	0,21	0,00	86
87	3,76	0,00	0,02	0,84	0,15	0,00	0,06	1,85	0,12	0,00	0,28	0,05	0,28	0,01	87
88	4,69	0,06	0,24	0,84	0,17	0,00	0,05	1,26	0,12	0,02	0,00	0,04	0,00	0,03	88
89	4,69	0,05	0,00	4,20	1,91	0,00	0,12	1,06	0,06	0,10	1,54	0,38	0,00	0,03	89
90	5,35	0,05	0,00	3,50	1,43	0,00	0,12	1,10	0,11	0,02	0,70	0,14	0,00	0,10	90
91	4,09	0,05	0,00	4,20	1,91	0,00	0,09	2,05	0,05	0,20	1,68	0,35	0,00	0,06	91
92	3,50	0,05	0,00	4,20	1,99	0,00	0,05	2,64	0,07	0,11	1,40	0,27	0,00	0,03	92
93	4,23	0,02	0,07	3,50	1,43	0,00	0,07	1,39	0,05	0,17	1,68	0,38	0,00	0,04	93
94	3,76	0,05	0,00	4,20	1,65	0,00	0,07	1,59	0,05	0,17	1,54	0,32	0,00	0,01	94
95	3,50	0,05	0,02	4,20	1,65	0,00	0,05	1,45	0,06	0,25	1,54	0,38	0,00	0,03	95
96	4,03	0,00	0,03	3,22	1,33	0,00	0,07	2,58	0,05	0,14	1,26	0,25	0,00	0,03	96
97	3,76	0,00	0,00	2,38	0,93	0,00	0,05	1,98	0,05	0,10	1,26	0,26	0,00	0,03	97
98	3,70	0,02	0,06	3,22	1,48	0,00	0,05	2,05	0,02	0,21	1,96	0,38	0,00	0,03	98
99	4,16	0,05	0,04	3,22	1,35	0,00	0,04	3,17	0,10	0,17	1,54	0,35	0,00	0,03	99
100	4,69	0,06	0,13	3,50	1,43	0,00	0,05	2,91	0,10	0,28	1,68	0,38	0,00	0,03	100

6.5.3. Comportamento Individual dos Elementos Lixiviados

Os gráficos que seguem mostram os resultados do comportamento individual dos elementos lixiviados, expressos sob forma iônica, em miligrama contidos em cada 2 litros de solução conforme foram efetuadas as análises.

As figuras de número 6 a 11 referem-se ao comportamento individual dos elementos dosados na solução de lixiviação do diabásio fino, enquanto que as de número 12 a 17 correspondem às soluções do diabásio grosseiro.

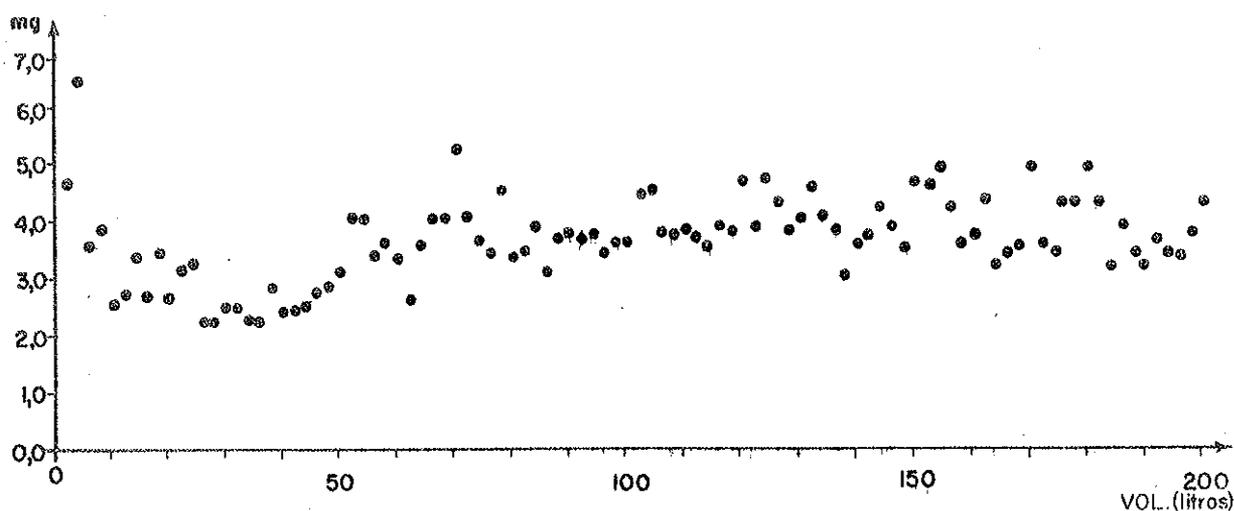


FIG. 6 - Si^{4+} - D 1

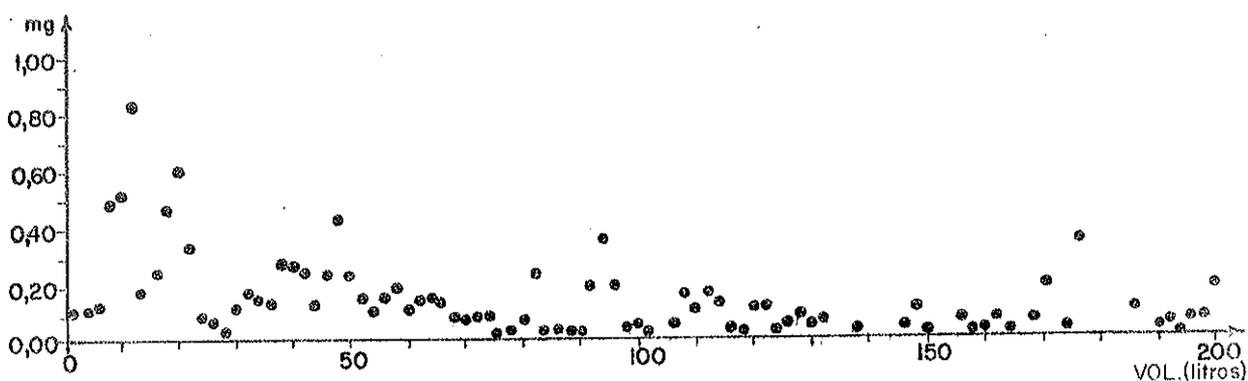


FIG. 7 - Fe^{3+} - D 1

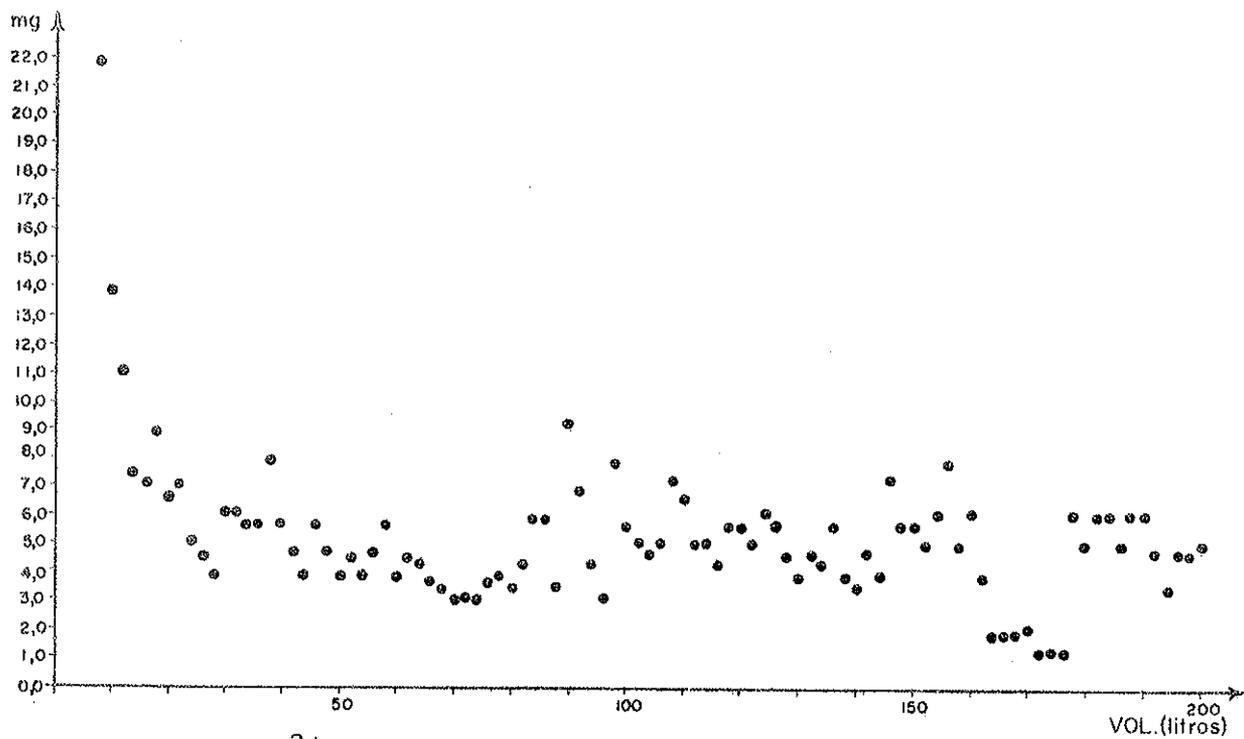


FIG. 8 - Ca^{2+} - D 1

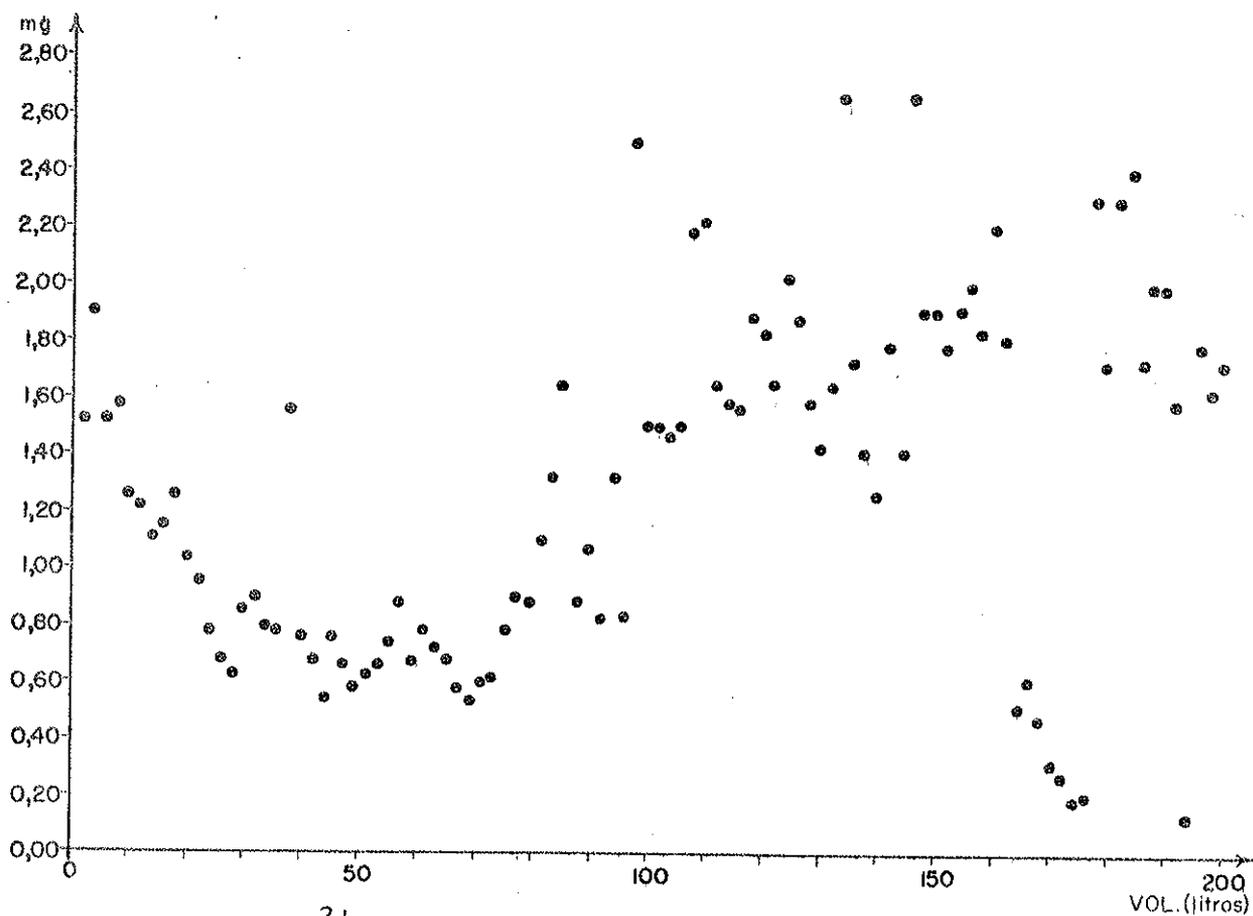


FIG. 9 - Mg^{2+} - D 1

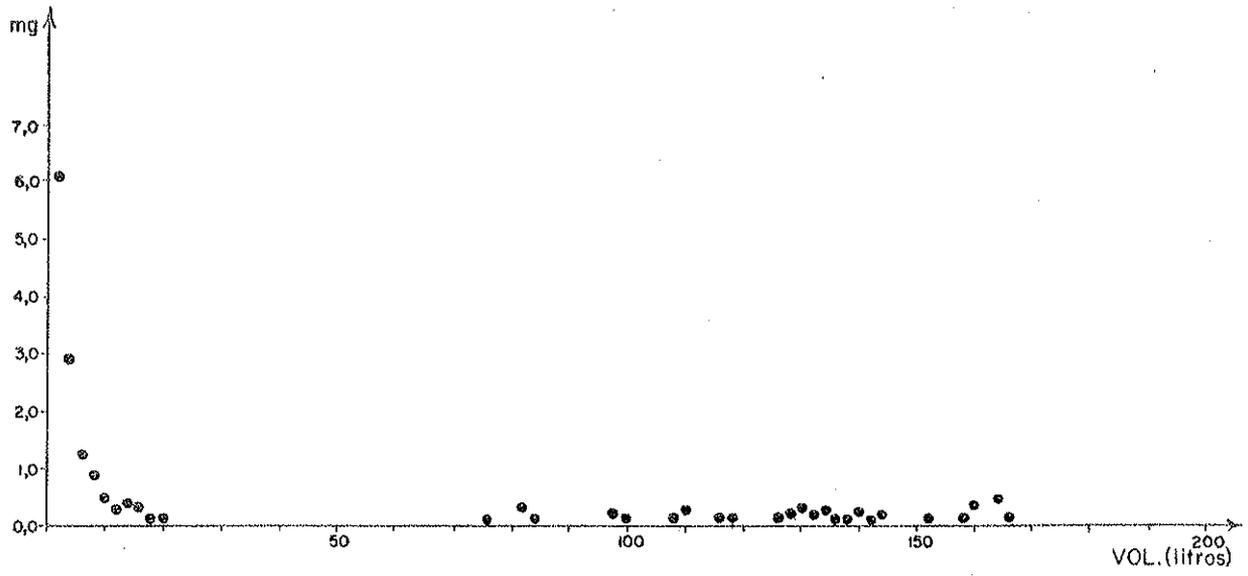


FIG. 10 - Na^+ - D 1

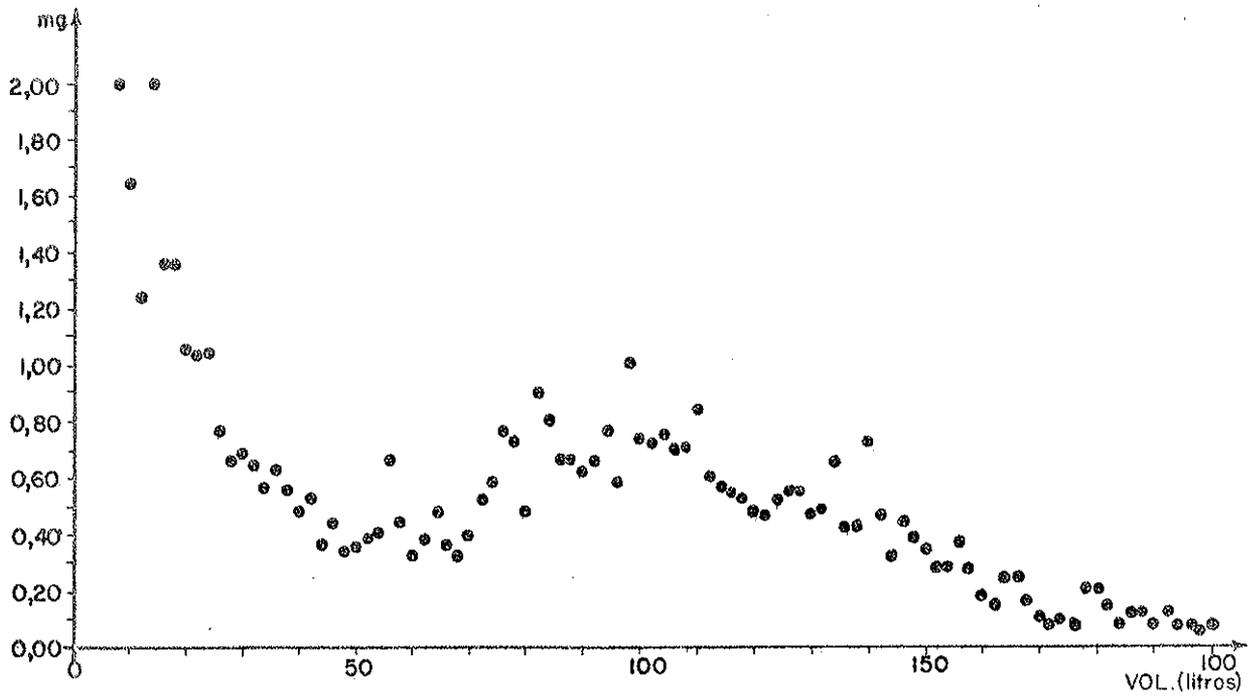
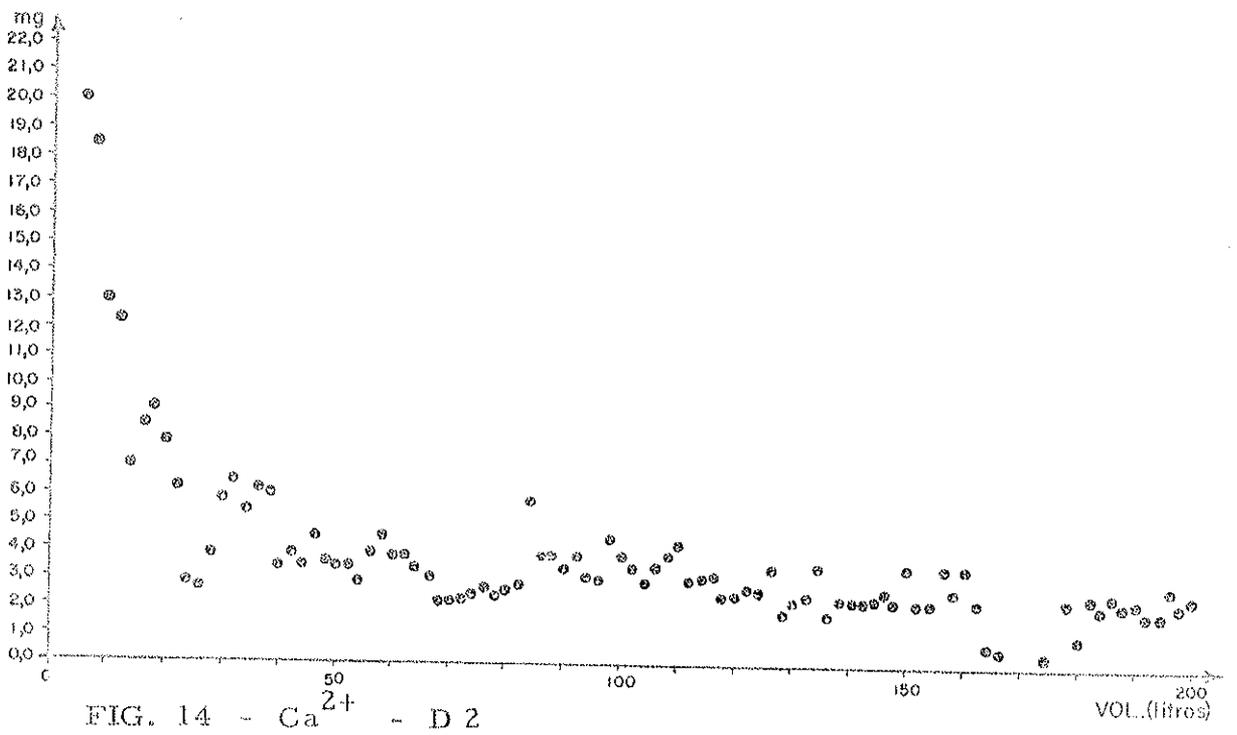
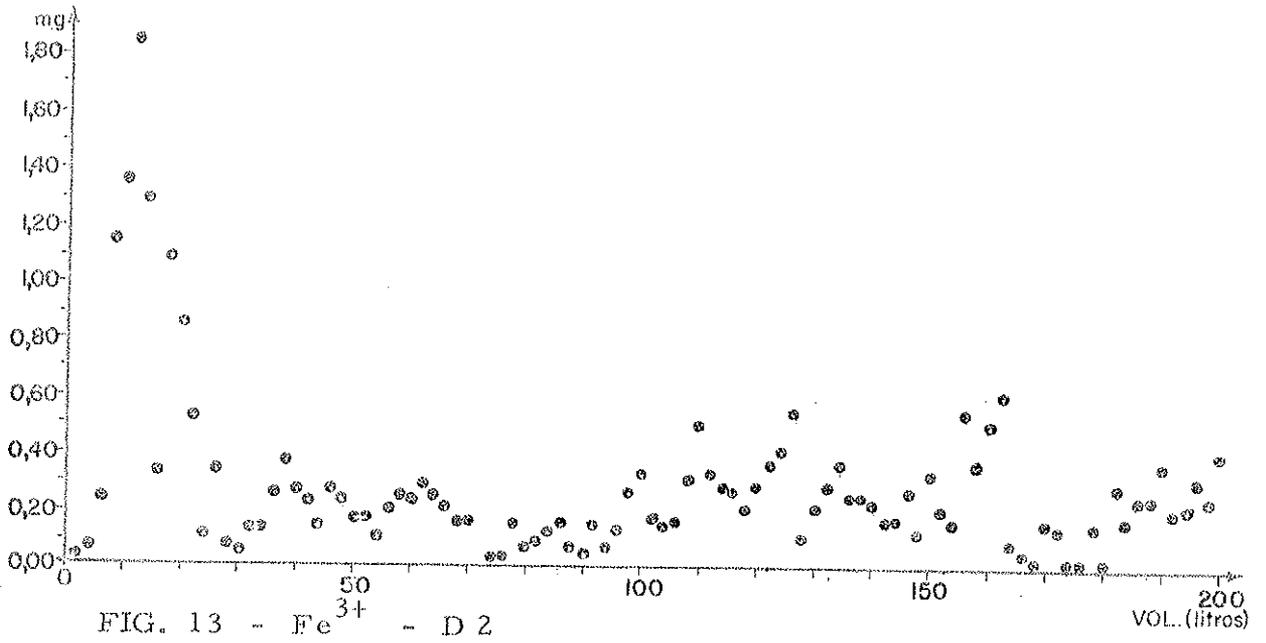
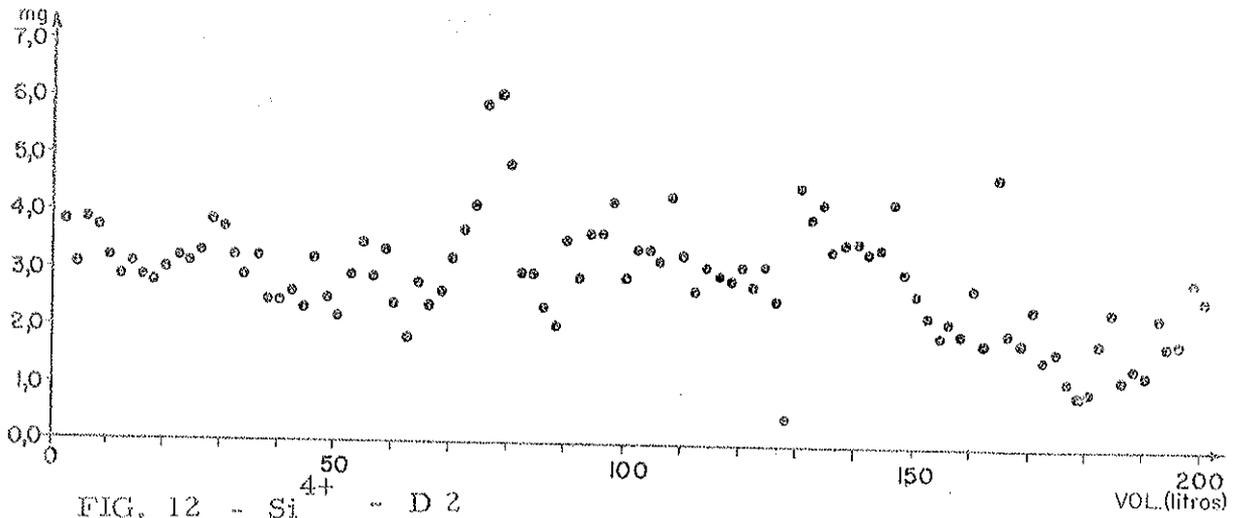


FIG. 11 - K^+ - D 1



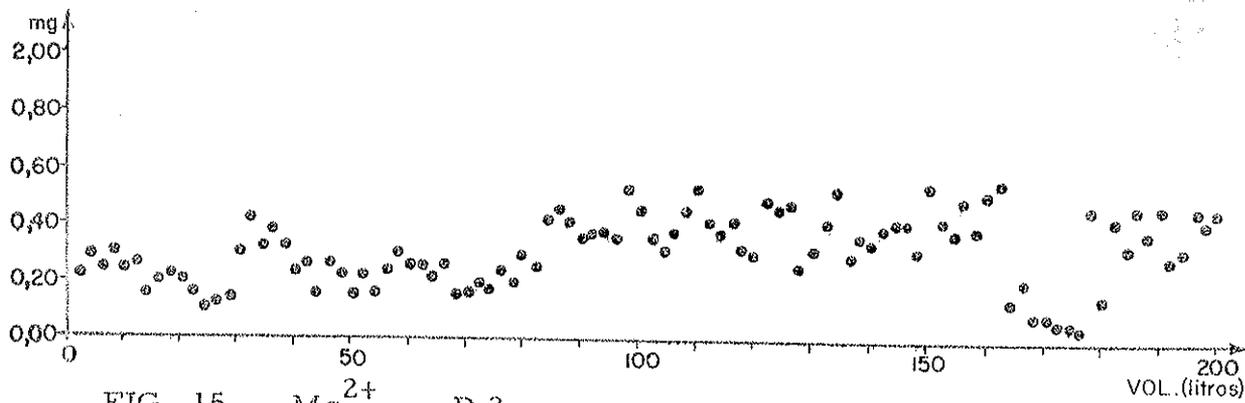


FIG. 15 - Mg^{2+} - D 2

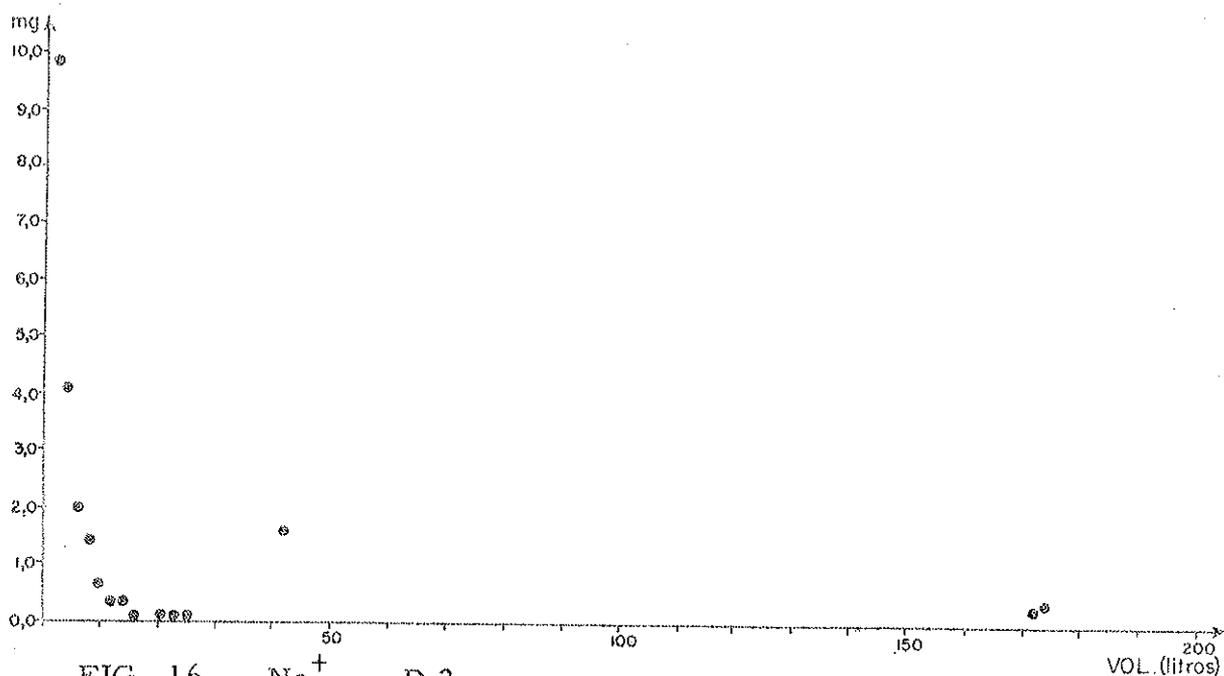


FIG. 16 - Na^{+} - D 2

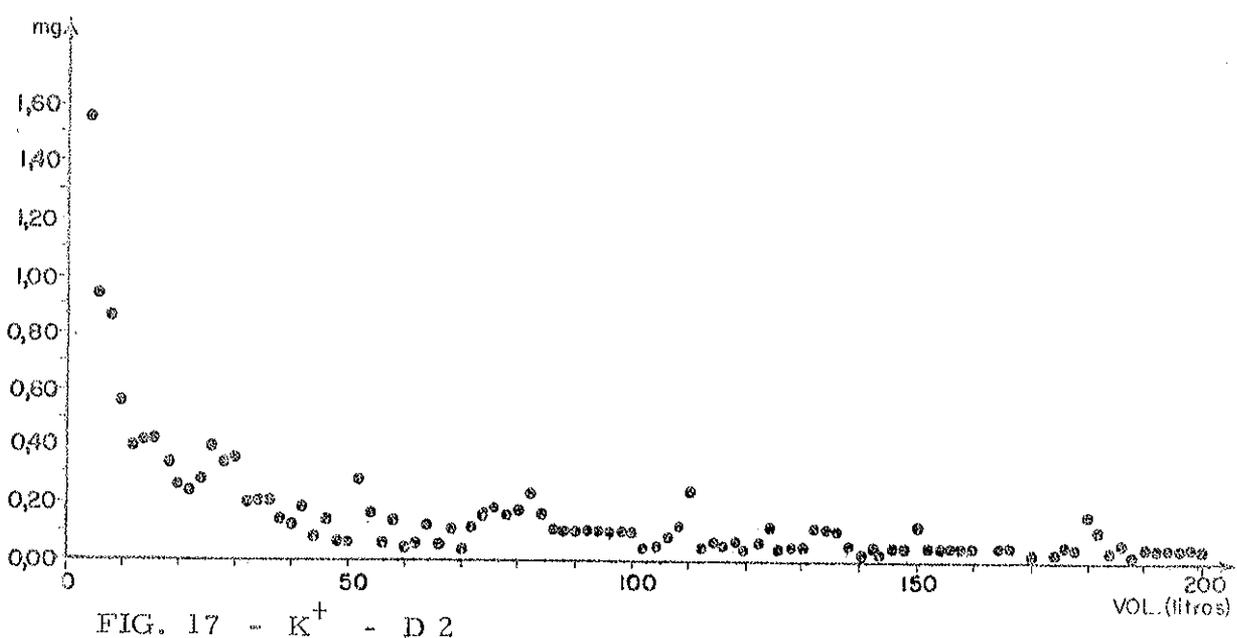


FIG. 17 - K^{+} - D 2

6.5.4. Avaliação Geral dos Elementos Removidos - Curvas Acumulativas

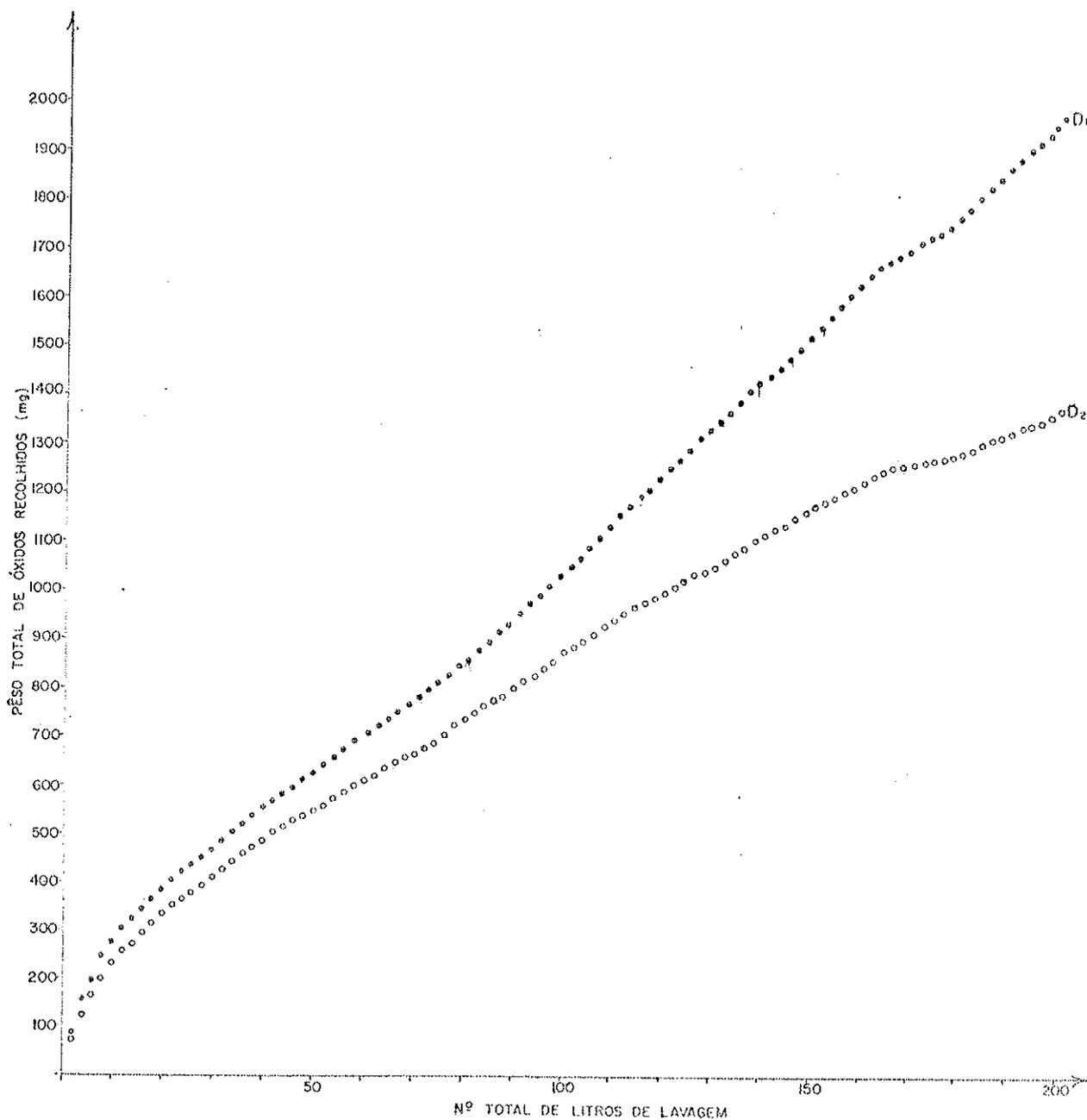


FIG. 18 - O GRÁFICO ACIMA MOSTRA OS RESULTADOS DO TOTAL DOS ÓXIDOS ANALISADOS NAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO EM FUNÇÃO DO NÚMERO ACUMULATIVO DE LITROS DE LAVAGEM.

6.5.5. pH das Águas de Lixiviação

O pH foi particularmente um dos parâmetros químicos mais controlados no decorrer destes estudos. Seus valores foram obtidos por meio de um potenciômetro "Metronic", modelo PH 1 com precisão $\pm 0,05$, cujas calibrações foram realizadas com tampões a pH 6,99 e 4,00.

Mediu-se o pH das soluções saídas a cada 200 ml, de modo que nos 200 litros de lixiviação, realizaram-se cerca de 1000 de terminações para cada diabásio, com um controle diário da solução carbônica na entrada do tubo B.

Os valores de pH, na entrada da coluna de percolação, não sofreram dispersões significativas, graças ao uso de um termostato, sendo seu valor médio 3,50, com excessão do intervalo entre o 166º e 176º litros, quando houve interrupção da corrente de gás carbônico.

O pH de saída sofreu variações, e as médias aritméticas dessas variações em cada dois litros acham-se representados nas figuras 19 e 21.

Em todo o processo o pH de saída foi superior ao pH de entrada, podendo-se portanto representar o conteúdo hidrogeniônico consumido pelas diferenças entre o pH de saída e o pH de entrada.

$$\Delta \text{ pH} = \text{pH (saída)} - \text{pH (entrada)}$$

Nas figuras 20 e 22 estão projetados os valores médios de $\Delta \text{ pH}$ de cada dois litros de solução em função do volume.

Os dados não são apresentados em termos de concentrações hidrogeniônicas por tratarem-se de valores numéricos muito pequenos e porque a representação dos dados em pH torna mais evidente as suas variações.



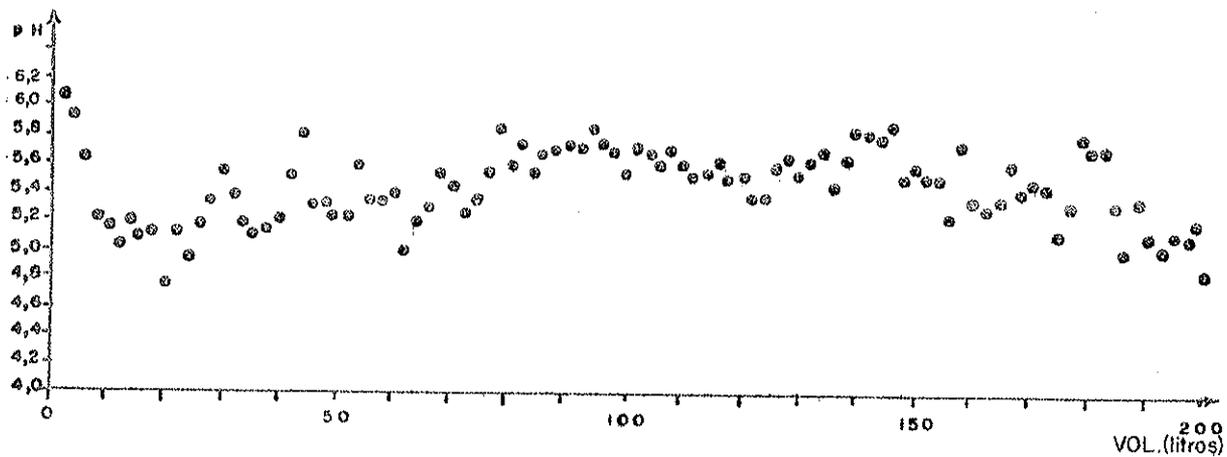


FIG. 19 - pH DE SAIDA DAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO - D 1

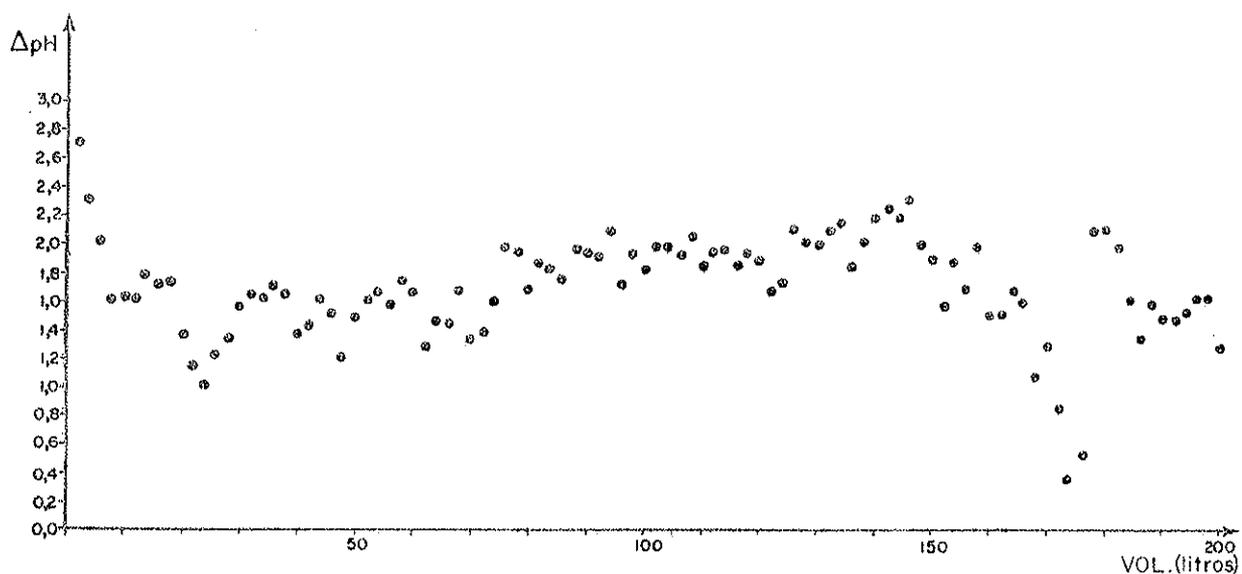


FIG. 20 - CONSUMO HIDROGENIÔNICO DO DIABÁSIO D 1

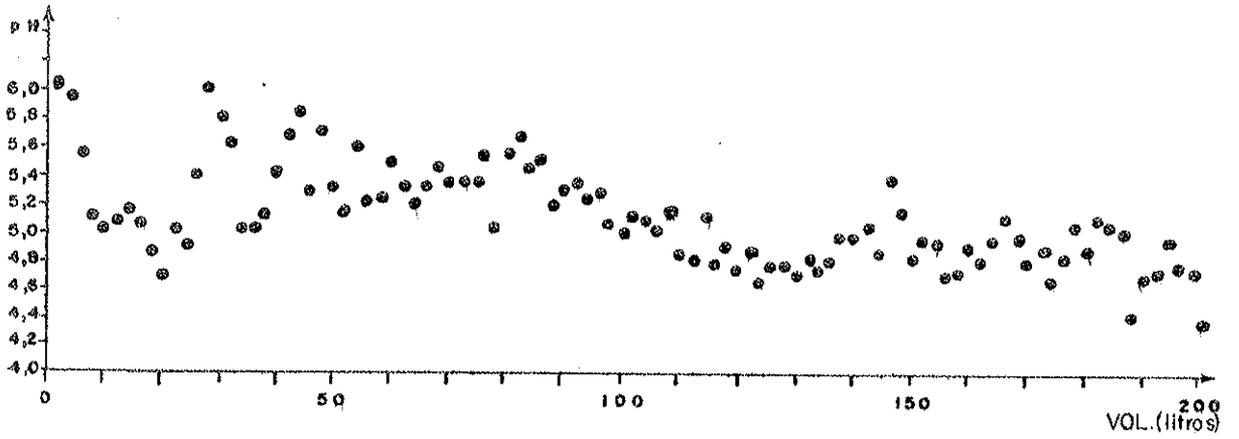


FIG. 21 - pH DE SAIDA DAS SOLUÇÕES DE LIXIVIAÇÃO - D 2

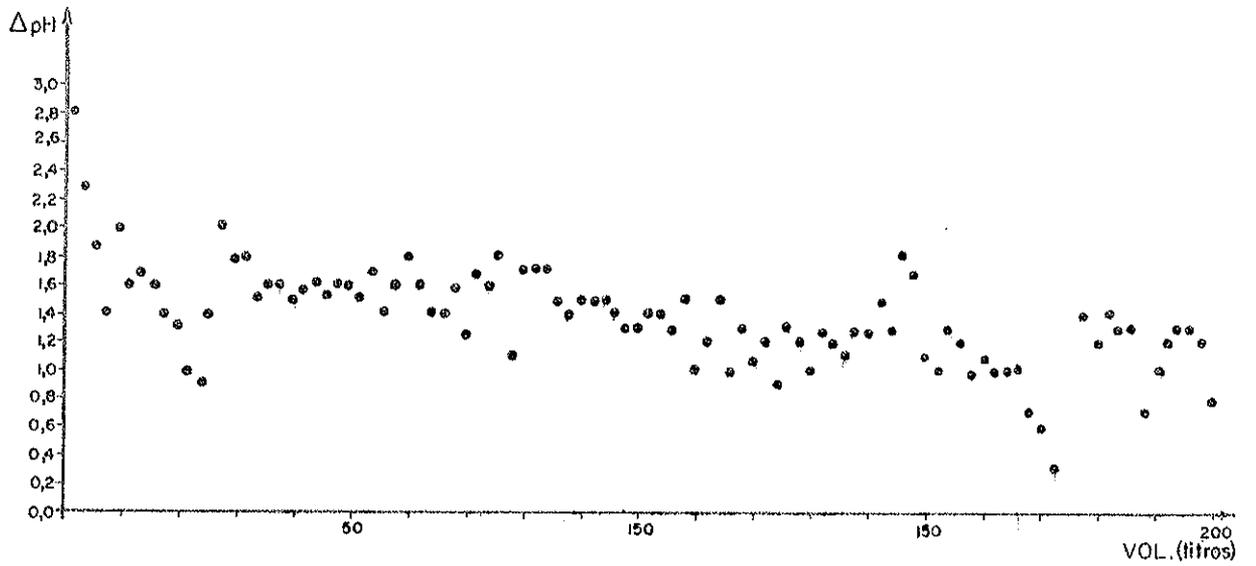


FIG. 22 - CONSUMO HIDROGENIÔNICO DO DIABÁSIO D 2

7. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES DA PRIMEIRA PARTE

7.1. ZONEAMENTO DO MATERIAL ADERIDO À COLUNA DE PERCOLAÇÃO

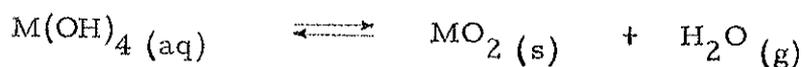
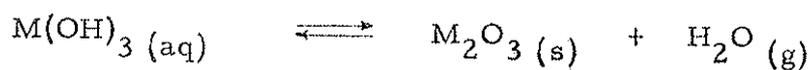
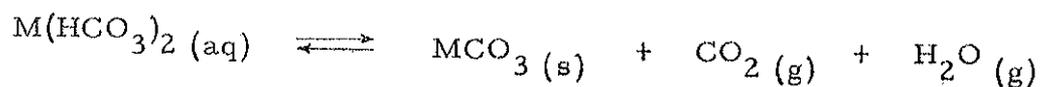
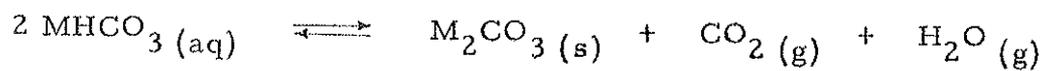
Os dados mineralógicos (6.3.) e químicos (TABELA V) associados às observações realizadas ao desmontar a aparelhagem (6.2.), permitem que se tente explicar a existência e a natureza dos materiais aderidos às paredes de vidro das colunas de percolação. O aparecimento desses materiais é causado principalmente pelos fenômenos de adsorção de íons das soluções na superfície de vidro, pelas temperaturas mais elevadas nas paredes da coluna e devido às concentrações iônicas presentes.

Passando da zona de aeração para a saturada a coloração acastanhada dos materiais das paredes torna-se cada vez mais intensa, explicada pelo aumento gradativo do teor de ferro conforme mostram as análises químicas da tabela V.

Conforme será discutido posteriormente, os potenciais de redução da solução das zonas de aeração secas são elevados durante o processo de alteração. Desse modo, o ferro arrastado para as regiões inferiores correspondem ao ferro (II), enquanto que o ferro na forma oxidada precipita-se localmente como hidróxido. À medida que a solução se afasta da zona de aeração os valores de Eh são diminuídos e conseqüentemente serão formadas maiores quantidades de ferro (III) precipitando-se não somente nos grãos das rochas mas também nas paredes de vidro.

Ao atingir a zona saturada, no diabásio D 1, o ferro (depois da floculação) não tomou parte da solução em quantidades significativas e suficientes para aderir ao vidro; contrariamente, no diabásio D 2, havia ferro (III) em solução no estado coloidal e precipitações em toda a extensão da zona saturada (Foto III).

Na zona atmosférica seca, nos períodos em que o aparelho era desligado, as soluções que molhavam os grãos das rochas e as paredes de vidro apresentavam gradual perda de água e de gás carbônico, propiciando as precipitações que podem ser representadas genericamente pelas seguintes equações químicas:



Fenômenos idênticos foram observados por Howard (1960, p. 123) nas margens de lagos, na altura dos níveis das águas, por ocasião de sêcas, quando constatou a presença de carbonato de cálcio e sílica.

As determinações mineralógicas do material aderido às paredes na zona de aeração indicaram carbonato de cálcio sob a forma de calcita e de aragonita, além de material vítreo e amorfo de natureza provavelmente silicosa. A coexistência das duas variedades polimórficas de carbonato de cálcio também foi constatada, na segunda parte experimental, quando as soluções foram coletadas em tubos receptores e sujeitas à secagem em meio neutro. Os mesmos resultados foram obtidos anteriormente por Pedro (1964 p. 163) em experiências realizadas em extrator Soxhlet, explicados pelo autor como devidos a alternância de condições de saturação em Ca^{2+} das soluções.

Na zona subsaturada constatou-se a presença de material amorfo, que neste caso apresentava-se misturado com limonita fina, goethita, caulinita e traços de material clorítico rico em ferro (tipo chamosita).

Na zona saturada foi constatado material amorfo rico em ferro, como matriz de fragmentos de minerais originais da rocha (magnetita e piroxênio). Foram identificadas ainda as duas variedades de hidróxidos de ferro : goethita e lepidocrocita.

Finalmente, pelas análises químicas, nota-se que o aumento relativo do teor de ferro nas paredes acarretou num aumento dos íons Mg^{2+} ; Na^+ e K^+ , mostrando a influência da forma segundo a qual, o ferro existiu em solução.

7.2. ALTERAÇÃO DAS ROCHAS (MICROSCOPIA)

O exame microscópico das seções delgadas dos grãos dos

diabásios D 1 e D 2 coletados nos dois níveis do intemperizador, após o término das experiências, revelou que as alterações mais nítidas foram ditadas pelo comportamento dos minerais que contêm ferro.

No diabásio D 1 os fragmentos da zona de aeração e saturada apresentaram precipitação periférica mais intensa que no diabásio D 2, provavelmente por apresentar superfície de contato maior e também devido ao fenômeno de floculação ocorrido na zona saturada do intemperizador.

Quanto às regiões mais internas dos grãos, verificou-se que em ambos os diabásios houve uma alteração mais eficaz nos fragmentos situados na zona atmosférica seca, em relação aos fragmentos situados na zona saturada; este fenômeno foi observado mais claramente no caso do diabásio D 2.

As causas deste maior ataque interno no topo, talvez sejam motivadas pelas variações de temperatura nessa zona; no caso do diabásio D 2, os cristais sendo maiores, as diferenças de coeficiente de dilatação, provocaram fissuras mais largas e mais profundas; sendo D 1 mais fino e mais compacto, provavelmente sofreu essas variações em menor escala.

A microfissuração tem origem, em geral, nos processos de resfriamento e consolidação das rochas, podendo também resultar da dinamitação da pedreira e na britagem das amostras. Sua importância na alterabilidade de rochas foi evidenciada por Farjalatt em 1971.

O fato dos núcleos dos grãos das zonas secas apresentarem maior alteração que os núcleos dos grãos da zona saturada parece trazer subsídio à interpretação da influência da variação de temperatura ocorrida nas condições experimentais.

Concorreram também para a alteração mais interna dos grãos, a hidrólise de minerais ferrosos e ferromagnesianos (que se dá com aumento de volume, propiciando a abertura de fendas ou fissuras que facilitam a penetração de fluídos) e a ação da cristalização de sais nos espaços abertos.

Segundo o "U.S. National Bureau of Standards" (Bloom, 1970, p. 35) a desintegração de rochas às custas da cristalização de sais provenientes de soluções é cerca de cem vezes mais eficiente

que os fenômenos de dilatação e contração.

Na zona atmosférica seca do intemperizador, ocorreram tanto variações térmicas bruscas como cristalização de sais. As variações térmicas foram motivadas por duas causas : pelo gotejamento de solução fria sobre os fragmentos aquecidos e pelas variações sofridas pela ciclagem de funcionamento do intemperizador, vista na figura 3. Na zona saturada não se verificou o gotejamento, e as variações térmicas motivadas pelos períodos diurnos e noturnos foram atenuadas pela presença da solução de percolação.

A presença de íons em solução pode ter um papel importante na dissolução dos constituintes das rochas, na nucleação, no aperfeiçoamento cristalino dos minerais neoformados, e podem também influir nas solubilidades. A influência destes fenômenos com um volume de percolação relativamente baixo, não foi quantificado como era de se esperar. Entretanto, não deixa de ser um fator que merecerá maiores atenções em próximos trabalhos.

7.3. ESTUDOS QUÍMICOS DAS ROCHAS ALTERADAS

Com o intuito de avaliar a evolução do intemperismo artificial realizado com o intemperizador, determinaram-se quimicamente os teores dos principais elementos constituintes das rochas alteradas nas regiões acima e abaixo do nível freático (TABELA VI).

Não obstante as análises químicas destes materiais estarão sujeitas a limitações implícitas na própria natureza das amostras, que possuem partes alteradas e partes inalteradas, lançou-se mãos de vários cálculos para avaliar qualitativamente as alterações sofridas pelos diabásios.

Primeiramente consideraram-se as proporções moleculares convencionais que se encontram na TABELA X.

A utilização dessas relações é extremamente útil na interpretação dos processos intempéricos, sobretudo quando aplicados ao estudo dos horizontes de um perfil de solo.

No presente caso, uma tentativa de aplicação desses parâmetros, permite apenas uma interpretação das tendências dos processos atuantes, desde que se trata de uma fase incipiente de intemperismo.

TABELA X

	Relações Moleculares					
	D 1			D 2		
	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada
Ki	6,46	6,18	5,96	6,20	6,09	6,06
Ki'	6,33	6,23	5,96	5,69	5,69	5,64
Kr	4,70	4,41	4,10	4,54	4,38	4,28
Kr'	4,60	4,45	4,09	4,16	4,09	3,98
$\frac{SiO_2}{Bases}$	2,48	2,45	2,60	2,41	2,42	2,40
sf	17,23	15,44	13,08	16,92	15,65	14,55
sf'	16,88	15,58	13,06	15,52	14,61	13,55
ba	1,69	1,68	1,55	1,64	1,60	1,58
bal	0,41	0,38	0,35	0,48	0,44	0,44
ba ₂	2,14	2,16	1,94	1,88	1,92	1,91

$$Ki = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \quad Ki' = \frac{SiO_2 \text{ comb.}}{Al_2O_3} \quad Kr = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

$$Kr' = \frac{SiO_2 \text{ comb.}}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \frac{SiO_2}{Bases} = \frac{SiO_2 \text{ comb.}}{CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

$$sf = \frac{SiO_2}{Fe_2O_3} \quad sf' = \frac{SiO_2 \text{ comb.}}{Fe_2O_3} \quad ba = \frac{K_2O + Na_2O + CaO}{Al_2O_3}$$

$$bal = \frac{K_2O + Na_2O}{Al_2O_3} \quad ba_2 = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3}$$

Em vista dos dados apresentados, as observações que podem ter significado são:

a) - Os 2 diabásios apresentaram comportamento semelhante frente ao intemperismo, e portanto estavam sujeitos ao mesmo tipo de processo, fato êste evidenciado pelo paralelismo das variações das relações moleculares.

b) - O diabásio D 1 apresentou menor resistência frente ao ataque intempérico, tendo em vista as diferenças de magnitude das variações das relações moleculares.

c) - As diferenças entre as relações moleculares das duas zonas hídricas do intemperizador indicam maior alteração na região saturada.

d) - Finalmente, as relações moleculares mostram que as características mais marcantes do processo parecem ter sido um acúmulo de Fe_2O_3 e Al_2O_3 , uma ligeira dessilicatização e eliminação de bases.

Recorreu-se também à formula utilizada por Pedro (1964) e Melfi (1968) que possibilita determinações aproximadas das frações alteradas em diferentes níveis de alteração.

$$\% \text{ fração alterada} = 100 - \frac{\frac{SiO_2}{R_2O_3} \text{ horizonte}}{\frac{SiO_2}{R_2O_3} \text{ rocha}} \cdot 100$$

Neste estudo são relacionados as rochas das regiões acima e abaixo do nível freático com as rochas iniciais:

$$\% \text{ fração alterada} = 100 - \frac{K_r \text{ Zona saturada}}{K_r \text{ Rocha inicial}} \cdot 100$$

$$\% \text{ fração alterada} = 100 - \frac{K_r \text{ Zona atmosférica}}{K_r \text{ Rocha inicial}} \cdot 100$$

Obteve-se :

	Zona atmosférica	Zona saturada
Diabásio D 1	4 %	13 %
Diabásio D 2	4 %	6 %

Estes valores reforçam as observações feitas anteriormente no que se refere à maior alteração na zona saturada e uma ata que mais eficiente no diabásio D 1.

Finalmente, ao invés de relações particulares entre dois elementos ou grupos limitados dos mesmos, conforme se obtém através dos parâmetros moleculares, achou-se interessante a comparação de cada um dos elementos em função dos outros constituintes das rochas residuais. Para tanto, estabeleceu-se uma outra relação, considerando uma mistura molar formada pelos oito elementos analisados e na qual cada um dos elementos é uma fração deste conjunto.

Assim, numa mistura de oito componentes, a fração molar de um elemento é dada por:

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_8}$$

onde $0 \leq X_i \leq 1$ e $\sum X_i = 1$

A fração molar pode ser também expressa em porcentagem, como é o caso dos dados apresentados na TABELA XI.

TABELA XI

	Fração Molar em %					
	D 1			D 2		
	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada	Rocha Inicial	Zona Atmosférica	Zona Saturada
SiO ₂	57,44	57,65	58,89	57,14	56,74	56,73
Al ₂ O ₃	8,90	9,38	9,57	9,26	9,32	9,35
Fe ₂ O ₃	3,32	3,72	4,51	3,42	3,62	3,90
FeO	7,70	5,59	4,38	8,45	8,38	8,01
MgO	7,70	8,11	7,35	6,57	7,04	7,13
CaO	11,35	11,97	11,79	10,66	10,80	10,70
Na ₂ O	2,72	2,73	2,70	3,15	3,09	3,10
K ₂ O	0,86	0,86	0,81	1,34	1,01	1,08

Partindo destes valores, pode-se determinar as diferenças entre as frações molares das rochas alteradas e as iniciais (TABELA XII), possibilitando provavelmente, relações mais significativas dos processos de alteração que as vistas anteriormente.

TABELA XII

Variações das Frações Molares das Rochas Alteradas

	D 1		D 2	
	Zona Atmosférica	Zona Saturada	Zona Atmosférica	Zona Saturada
SiO ₂	+ 0,21	+ 1,45	- 0,40	- 0,41
Al ₂ O ₃	+ 0,48	+ 0,67	+ 0,06	+ 0,09
Fe ₂ O ₃	+ 0,40	+ 1,19	+ 0,20	+ 0,48
FeO	- 2,11	- 3,32	- 0,07	- 0,44
MgO	+ 0,41	- 0,35	+ 0,47	+ 0,56
CaO	+ 0,62	+ 0,44	+ 0,14	+ 0,04
Na ₂ O	+ 0,01	- 0,02	- 0,06	- 0,05
K ₂ O	0,00	- 0,05	- 0,33	- 0,26
*	2,12	3,75	0,87	1,17

* Valor total das variações das frações molares.

Os sinais (+) e (-) representam, respectivamente, um aumento e uma diminuição da fração molar do óxido da rocha alterada em relação à rocha fresca. Valores elevados das variações das frações molares representam uma alteração mais acentuada.

Um exame destes valores leva a conclusões semelhantes às anteriores, isto é: alteração mais eficaz nas zonas saturadas e alteração maior em D 1 que em D 2.

Além destas conclusões, as variações das frações molares permitem estimar as eliminações e os acúmulos relativos dos elementos desde que considerados convenientemente em grupos ou individualmente.

As variações em grupos (TABELA XIII) são obtidas pela soma algébrica dos valores da TABELA XII:

	D 1		D 2	
	Zona Atmosférica	Zona Saturada	Zona Atmosférica	Zona Saturada
R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$)	+ 0,88	+ 1,86	+ 0,26	+ 0,57
R O (CaO+MgO)	+ 1,03	+ 0,09	+ 0,61	+ 0,60
R_2O ($Na_2O + K_2O$)	+ 0,01	- 0,07	- 0,39	- 0,31
Bases (CaO+MgO+K ₂ O+Na ₂ O)	+ 1,04	+ 0,02	+ 0,22	+ 0,29

O estudo das frações molares leva às seguintes observações gerais :

a) Na zona atmosférica da coluna contendo o diabásio D 1, o acúmulo dos elementos proveio exclusivamente da diminuição acentuada de ferro (II); na zona saturada houve diminuição acentuada deste elemento, além da diminuição do magnésio (oito vezes menos), do sódio e potássio (estes dois últimos em quantidades pouco significativas).

b) No diabásio D 2 a saída de sílica, potássio, ferro (II) e sódio (este em menores proporções) controlaram o acúmulo dos elementos na zona atmosférica. Na zona saturada, a diminuição de sílica e ferro (II), o sódio e o potássio em menor escala, foi que provocou um aumento relativo dos outros elementos.

Da mesma forma, as seguintes observações particulares podem ser feitas :

a. SiO_2 - no diabásio D 1, houve acúmulo deste elemento em ambas as regiões, sendo mais significativo na zona saturada.

no diabásio D 2 verificou-se uma dessilicatização nas duas regiões da coluna.

- b. R_2O_3 - em ambas as rochas os elementos trivalentes foram acumulados no local da alteração, com valores maiores nas zonas saturadas.
- c. RO - os íons bivalentes, cálcio e magnésio, também se acumularam em ambos os diabásios, sendo que no diabásio D 1, na zona atmosférica, seus valores são aproximadamente dez vezes maiores que na zona saturada ; no diabásio D 2 estes valores são próximos.
- d. R_2O - na zona atmosférica do diabásio D 1 houve um pequeno acúmulo dos alcalinos e eliminação destes elementos na zona atmosférica. No diabásio D 2 a eliminação se deu em ambas as zonas.
- e. Bases - as variações das frações molares das bases ($CaO+MgO + K_2O+Na_2O$) mostram um acúmulo destes elementos em todas as regiões dos dois diabásios.

7.4. MINERAIS NEOFORMADOS

As identificações dos minerais neoformados, como foi visto em 6.4.3., basearam-se no exame do material que recobria os fragmentos. Este material era escasso, conforme foi observado no exame das lâminas petrográficas ; no entanto, deve-se ressaltar que parte das crostas de alteração foi danificada na confecção das lâminas delgadas.

Os grãos da zona atmosférica seca, inicialmente de cor preta, adquiriram coloração cinza avermelhada, provavelmente devido à formação de hidróxidos de ferro. A análise por raios X indicou somente presença de substância amorfa, tratando-se provavelmente de stilpnomelana.

Os grãos que se encontravam em contato com as paredes de vidro apresentavam material de cor branca que recobriam parcialmente suas superfícies, em continuidade com material aderido à coluna de percolação ; tal material era constituído de calcita e de aragonita, além de material amorfo, de aspecto vítreo, de natureza silicosa.

Os fragmentos da zona subsaturada de D 1 apresentavam

uma crosta de c6r castanho avermelhada, e os de D 2 apresentavam colora76o mais amarelada. Gra7as 6s an6lises da crosta dos gr6os de D 1 desta zona, por difra76o de raios X e ATD, foi poss6vel identificar goethita e tra7os de gibbsita e de bohemita. O diagrama de raios X forneceu ainda halo de subst6ncia amorfa e pico discreto a 7,5 6, t6pico de material argiloso.

As crostas dos gr6os das zonas saturadas apresentaram uma diferen7a de comportamento : em D 1 a crosta de c6r castanha era constitu6da de goethita e lepidocrocita ; a crosta em D 2 possu6a goethita, carbonato hidratado e tra7os de gibbsita. Ambos os materiais continham subst6ncia amorfa, mas diferiam na natureza dos argilo-minerais. No caso de D 1 predominava argilo-minerais cujo espa7amento basal era de 7,8 6, enquanto que em D 2 exist6am argilo-minerais de 13,8 , 8,03 e 7,73 6 de espa7amento.

Na zona atmosf6rica seca as condi76es de secagem e o elevado conte6do de g6s carb6nico possibilitaram a precipita76o dos carbonatos, 6 semelhan7a do que ocorreu nos tubos receptores da segunda parte experimental deste trabalho.

A forma76o de hidr6xidos de ferro (III) e de alum6nio nas zonas saturadas era de se esperar, gra7as 6 natureza da rocha, 6s condi76es de pH e 6 concentra76o desses elementos determinada nas solu76es. A presen7a de lepidocrocita, identificada na zona saturada s6mente do diab6sio D 1, ser6 explicada posteriormente no estudo do comportamento do ferro nas solu76es de lixivia76o. A exist6ncia de um carbonato de estequiometria desconhecida, mas cujas raias coincidem com as do $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 6 de dif6cil explica76o nas condi76es experimentais, principalmente de pH relativamente baixo.

Os argilo-minerais presentes na crosta de altera76o dos gr6os, principalmente da zona saturada, s6o em parte explicados por efeito residual (principalmente em D 2), por ligeiras transforma76es propriamente dita, como corroboram os estudos das varia76es das fra76es molares (7.3.) que mostram um ac6mulo de s6lica e alum6nio (D 1).

A presen7a de material amorfo e a aus6ncia de hematita, que se formou nas experi6ncias de Pedro (1964), leva 6 hip6tese de que n6o houve um tempo suficiente de envelhecimento dos hidr6xidos

de ferro precipitados. O mesmo deve provavelmente ter ocorrido com o hidróxido de alumínio, com evolução um pouco maior em D 1 com a formação de gibbsita e bohemita (zona subsaturada).

Quanto ao material argiloso presume-se que o do tipo caulinita representa uma evolução das argilas montmoriloníticas, já presentes na rocha fresca. Provavelmente existe também alofana co como material argiloso, conforme parece sugerir alguns ATD.

O carbonato de estiquiometria semelhante a $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ deverá ser objeto de estudo posterior; talvez sua formação tenha alguma relação com a não floculação das soluções de D 2.

7.5. SOLUÇÕES PROVENIENTES DA LIXIVIAÇÃO

7.5.1. Introdução

Os parâmetros físico-químicos das experiências foram fixados no início e permaneceram inalterados até o seu final. Assim sendo, as dispersões dos teores iônicos são conseqüências de novas condições criadas durante o processo de ataque às rochas.

As características de temperatura, de aeração e de precipitação nas zonas atmosféricas secas foram as mesmas nas duas colunas de percolação; nas zonas subsaturadas e saturadas, foram, pelo menos a partir de um estágio do processo, diferentes graças às peculiaridades das rochas frente ao intemperismo.

As soluções iônicas provenientes da zona atmosférica seca, somadas às fornecidas pelas alterações das regiões consideradas, proporcionaram condições diferentes para os grãos situados nas zonas subsaturadas e saturadas. Estas influências na zona subsaturada não se fizeram sentir tanto quanto na zona saturada. Os grãos na zona saturada estiveram constantemente imersos na solução, enquanto que nas subsaturadas os fragmentos estiveram apenas parcialmente em contato com a mesma.

Soluções ricas em eletrólitos afetam a solubilidade das substâncias e têm grande influência nas dissociações iônicas dos produutos em solução. No entanto, no presente trabalho, esta influência (por se tratar de soluções diluídas) torna-se insignificante em relação a outros fatores, como a variação do pH e presença de partículas coloidais.

O aumento do pH na zona imersa da coluna, além de propiciar um meio adequado para a precipitação de certos íons, produziu presumivelmente, valores de Eh mais baixos, mais facilmente atingíveis, que possibilitou maior oxidação de ferro (II). Por outro lado, a precipitação dos óxidos hidratados, principalmente de ferro (III) e alumínio podem recobrir os grãos e limitar o contato da solução com os constituintes mineralógicos das rochas, diminuindo a eficiência do ataque dos agentes químicos.

As espécies iônicas, portanto, ou fluíram para fora do sistema com pouca ou nenhuma influência, ou ali permaneceram participando dos fenômenos de destruição ou de edificação (neoformação) de minerais, sendo de grande importância aqueles que constituíram soluções coloidais. Estas soluções tiveram um papel de destaque na eliminação dos íons conforme serão evidenciados posteriormente.

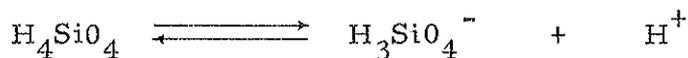
7.5.2. Sílica

A forma segundo a qual a sílica se apresenta em meio aquoso natural é bastante discutida, prevalecendo aquela que admite a existência do ácido monossilícico (H_4SiO_4) como predominante.

As outras formas mais aceitas que coexistiram com o H_4SiO_4 seriam as do íon silicato $H_3SiO_4^-$, e polímeros do ácido silícico, sendo que estes, com elevados pesos moleculares $(H_4SiO_4)_n$, formariam a sílica amorfa ou coloidal.

Krauskopf (1956 p. 15) admite que nas águas naturais a sílica pode estar na forma coloidal ou em solução verdadeira, mas que a forma coloidal é instável, desaparecendo em dias ou semanas. Realmente, é pouco provável a formação de sílica coloidal nas águas naturais, uma vez que sua estabilidade está ligada a meios fortemente básicos, às condições de temperatura relativamente altas, e concentrações em graus de saturação.

A forma iônica da sílica em solução deve-se ao equilíbrio:



Pela lei da ação das massas de Guldberg Waage tem-se a relação que dá a constante de dissociação do equilíbrio acima

$$K = \frac{[H^+][H_3SiO_4^-]}{[H_4SiO_4]}$$

Uma diminuição da concentração hidrogeniônica da mistura tende a aumentar o conteúdo da forma iônica com diminuição proporcional da forma molecular, mas este efeito só se verifica em pH maior que 9 (Alexander et al, 1954).

A constante de equilíbrio do ácido monossilícico a 25°C, calculado por Sillém e Martell (1964), é de $10^{-9,41}$ - $10^{-9,91}$ e segundo Greenberg e Price (1957) é $10^{-9,7}$. Usando o valor $10^{-9,7}$, Hem (1970 p.105) obteve apenas 0,389 miliequivalente por litro de $H_3SiO_4^-$ existentes em água natural com 99 ppm de SiO_2 .

Nas águas naturais os teores de sílica são bastante variáveis, uma vez que sua solubilidade depende da ação concomitante de vários fatores. Um deles é a temperatura, que quanto maior mais aumenta a sua solubilidade; outro é o pH, cuja solubilidade é mais acentuada a partir de pH 5 (segundo Correns 1940, 1941 e Von Egenhardt 1940) ou a partir de pH 9 (segundo Krauskopf (1956), Alexander et al (1954), Okamoto et al (1957) e Pedro (1964)).

O intervalo de concentração de sílica nas águas naturais mais comuns é de 1 a 30 mg/l, sendo frequente em certas áreas teores superiores a 100 mg/l (Hem 1970 pg. 109); Davis (1964 pg. 877) dá para as águas superficiais um valor médio de 14 mg/l e para águas de solo 17 mg/l.

No processo artificial com o intemperizador os dados obtidos (como SiO_2) variam de 3,50 a 7,00 mg/l no diabásio D 1 e de 3,20 a 4,16 mg/l no diabásio D 2.

Considerando a constante de equilíbrio do H_4SiO_4 com valor $10^{-9,7}$ verifica-se que para o valor médio de pH 5,30, obtido no intemperizador, o conteúdo de sílica na forma molecular é cerca de $10^{4,4}$ vezes o valor de sílica na forma iônica. Estes dados, entretanto, não permitem concluir que a sílica encontrava-se polimerizada no estado coloidal na coluna de percolação. Seria viável, como hipótese remota da existência de sílica coloidal, se nas imediações dos grãos, a concentração de sílica fosse elevada perto da saturação e o pH da ordem de 9 quando o aparelho estivesse desligado. Trata-se de

uma condição bastante especial que não ocorreu, já que as diferenças dos pHs de saída entre as soluções no início e no fim das lavagens diárias foram maior, em média, de apenas dois décimos. Por conseguinte, a sílica extraída dos diabásios permaneceu em solução na forma molecular como H_4SiO_4 ou $SiO_2 \cdot 2 H_2O$.

Nas condições experimentais, obteve-se na zona saturada um meio tamponado, com pH ao redor de 5,50 e na zona atmosférica o pH variou entre 3,50 e 5,50, sendo de se esperar uma solubilidade relativamente baixa dos silicatos dos minerais das rochas. O teor de sílica eliminada, que está dentro dos limites encontrados nas águas naturais, apresenta certa dispersão (Figs. 6 e 12), o que implica a influência de outros fatores além do pH, tais como: variações de temperatura, descontinuidade do fluxo durante a lixiviação, interação iônica, etc.

Os gráficos das figuras 6 e 12 mostram que a mobilização da sílica foi, de um modo geral, constante para ambos os diabásios, com valores mais elevados no diabásio D 1 que no diabásio D 2.

A partir do 35º litro de lavagem, o teor de sílica do diabásio D 1 tende a aumentar estabilizando ao redor do 70º litro (na floculação).

No que diz respeito aos primeiros litros de lixiviação, verificou-se uma eliminação de sílica relativamente elevada no diabásio de granulação fina, o que não ocorreu no diabásio D 2, onde a sua saída foi praticamente constante em toda a lixiviação.

7.5.3. Alumínio

O alumínio, apesar de ser um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, aparece normalmente nas águas naturais em teores bastante baixos.

A maior ou menor quantidade de alumínio nas águas naturais é determinada principalmente pelo pH e pela presença de íons complexantes.

A sua solubilidade é mínima em pH 6,2 e a pH inferior a 4,5 e superior a 7,5 ela aumenta rapidamente (Correns, 1949 : Charlot, 1969 p. 97).

Os principais agentes complexantes do alumínio são os íons F^- , SO_4^{2-} e OH^- , cujas concentrações quanto mais elevadas mais facilitam a sua solubilização, e por formarem com êle compostos muito estáveis (Hem, 1967, 1968).

Certas substâncias, entretanto, podem diminuir a solubilidade do alumínio, como a presença de H_4SiO_4 na solução, que pode formar com êle argilo-minerais (Polzer et al, 1967 p.B-132).

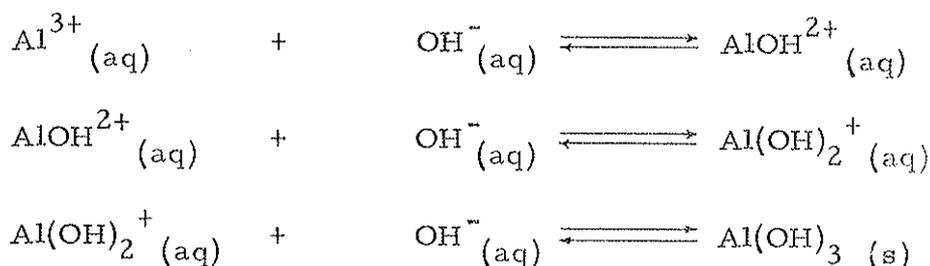
Quanto à forma do alumínio nas águas naturais têm-se variações que vão desde a iônica, coordenada com 6 moléculas de água em pH menor que 4 (Hsu, 1964), até ânions complexos, como $[Al(OH)_4]^-$, formado em pH superior a 6 (Roberson, 1969 p.B-27).

Os componentes mineralógicos dos diabásios estudados com têm alumínio como um dos constituintes mais comuns, e verificou-se (como ocorre na natureza) que êste elemento foi o menos removido da rocha inicial, juntamente com o ferro.

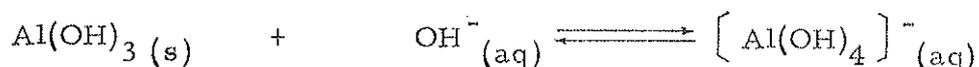
Os fatores que poderiam influenciar a solubilização do alumínio, no processo artificial, são limitados à existência de íons hidroxilas (OH^-) (como único agente complexante), à presença de ácido silícico (H_4SiO_4) e às variações de pH.

O pH, ao longo da coluna de percolação, variou de 3,50 a 5,50. Assim, se o alumínio foi solubilizado na zona superior da coluna ($pH < 4$), nas outras regiões passou gradativamente por estádios intermediários, até a sua precipitação sob a forma de hidróxidos.

A sequência das reações químicas é a seguinte:



Se ao redor dos grãos o pH atingisse valores acima da neutralidade, de 7,5 a 9,5 (Hem, 1967, p. A-51) o $Al(OH)_3$ seria dissolvido com formação de um ânion complexo:



Resta ainda mencionar a presença de H_4SiO_4 na solução, que embora em baixas concentrações, pode ter contribuído com uma pequena parcela para a menor solubilização do alumínio combinado com este para formar argilo-minerais.

7.5.4. Ferro

Nas águas naturais o ferro pode ser encontrado sob a forma de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ou ligados a agentes complexantes orgânicos e inorgânicos.

O ferro trivalente, graças à facilidade com que forma compostos pouco solúveis, mesmo em meio ácido (as espécies férricas têm solubilidade menor que 0,01 mg/l em pH 4,80 - Hem, 1970 p.116), é encontrado nas águas naturais em teores muito baixos, principalmente na forma de suspensões coloidais.

A sua presença em solução está intimamente relacionada às variações do potencial de óxido-redução (Eh) e do pH do meio. Um pequeno aumento de pH, para um mesmo valor de Eh, produz uma grande diminuição da solubilidade do ferro (Hem e Cropper - 1959, p.10-11).

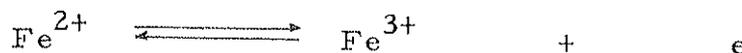
Em condições que favoreça a estabilidade de ferro (II), uma solução natural conterá sempre teores elevados de ferro. As formas oxidadas e reduzidas do ferro podem ser relacionadas através da equação de Nernst

$$Eh = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Esta expressão mostra que a diminuição do potencial de óxido-redução pode ser uma consequência da diminuição do teor de ferro (III) do meio, e a queda da concentração do ferro trivalente pode ser motivada pela atuação de agentes complexantes ou pelo aumento do pH do meio que causa a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Pelas relações entre Eh e pH podem-se construir-se diagramas de estabilidade para o sistema Fe (II) e Fe (III). Pelo exame destes diagramas (Hem, 1959, p.5, Mason, 1960, p.183) verifica-se que um aumento de pH a partir de 2, produz gradativa queda do valor do potencial de óxido-redução de +0,77 volts até atingir valor nulo

em pH 8. Isto significa que o aumento de pH produz um Eh que facilita a oxidação do ferro bivalente.



O ferro tem grande facilidade de formar soluções coloidais, e soluções destas naturezas apresentam propriedades características que podem influir na existência de muitos elementos nas águas naturais, graças aos fenômenos de adsorção.

As partículas coloidais apresentam cargas elétricas cuja natureza depende do histórico de sua formação - colóides, por exemplo, formados em pH baixo, são carregados positivamente, e um aumento de seu valor, pode, pela diminuição de H⁺, neutralizar as cargas elétricas e, conseqüentemente, flocular. Este pH, no qual os colóides têm suas cargas neutralizadas, é chamado ponto isoelétrico e Van Schuylenborgh* (em Bonifas, 1959, p.23) determinou estes valores para os óxidos e hidróxidos de ferro naturais, concluindo que os hidróxidos de ferro recentemente precipitados no solo devem ter aproximadamente os mesmos valores dos pontos isoelétricos que os produtos totalmente cristalizados.

Os valores que obtive são os seguintes:

Hematita	α Fe ₂ O ₃	2,2	Lepidocrocita	γ FeOOH	5,4
Goethita	α FeOOH	3,2	Hidróxido de ferro amorfo		8,5

* * Krause (1928) fixa o ponto isoelétrico do hidróxido de ferro coloidal em pH 5,2 enquanto que Hem e Skougstad (1960) dão um limite amplo, entre 5,0 e 6,0.

As medidas do potencial de óxido-redução não foram determinadas nas experiências com o intemperizador, e os estudos da solubilidade, precipitação e formas do ferro em solução, serão baseados somente nos valores de pH e nas concentrações de ferro determinados no decorrer da experiência.

O pH, conforme foi estudado em 4.5., foi variável no interior da coluna de percolação, e o gás que predominou durante o funcionamento do intemperizador (4.3.) foi o gás carbônico, propiciando um ambiente menos oxidante. Assim, os grãos da zona atmosférica, além de permanecerem meio período seco, foram lixiviados por soluções com pH relativamente baixo, levando a uma lenta oxidação

* 1949

** in Hem, 1960

do Fe (II). A oxidação do ferro (II) em meio ácido é bastante lenta, mesmo em soluções expostas ao oxigênio atmosférico (Hem, 1959 p.28).

Nas zonas saturadas os pHs médios sendo de 5,50 (D 1) e 5,00 (D 2) e ainda com dissoluções gasosas nas quais o oxigênio contribuiu num período com 37%, a oxidação tornou-se mais efetiva.

As análises químicas (TABELA VI) das rochas situadas nessas duas regiões confirmam a maior oxidação do Fe (II) nas zonas saturadas.

O teor de ferro, determinado como Fe (III), variou de zero a 0,40 mg/l no diabásio D 1 e de zero a 0,90 mg/l no diabásio D 2 e a sua eliminação, em ambas as rochas, foi acentuada a partir do 8º litro, aproximadamente, sendo que no diabásio D 2, nestas primeiras lavagens, foi quase o dobro do teor eliminado pelo diabásio D 1.

Os teores de ferro nas águas de lixiviação, projetados graficamente em função do volume (figs. 7 e 13), confirmam as observações feitas durante a experiência no tocante ao aparecimento de suspensão coloidal: ao redor do 30º litro de lavagem teve-se provavelmente condições adequadas para a formação de partículas coloidais em ambas as soluções, e as alterações na natureza das soluções refletiram no consumo de H^+ que podem ser acompanhadas pelas variações apresentadas pelas curvas $\Delta pH = f(V)$ (figs. 20 e 22).

A floculação no diabásio D 1 deve ter sido ocasionada pela variação do pH, que chegou ao valor correspondente ao ponto isoelétrico do sistema e deve ter ocorrido em pH ao redor de 5,50 o qual, segundo os dados obtidos por Van Schuylenborgh, corresponde ao ponto isoelétrico da lepidocrocita; a presença deste mineral na rocha alterada constitui mais uma evidência dos fenômenos descritos.

A influência da formação de soluções coloidais na mobilização dos íons, e conseqüentemente no processo geral da alteração dos diabásios, é evidenciada também nas curvas acumulativas (fig. 18) onde se verifica uma eliminação mais acentuada de produtos nas soluções para o diabásio D 1 a partir do 80º litro.

É necessário que se chame a atenção para o fato de que o ferro no diabásio D 2 foi eliminado cerca de 2,5 vezes mais que no diabásio D 1, o que era de se esperar, graças à própria natureza das partículas coloidais de permanecerem em suspensão. Finalmente,

entre a percolação do 166º a 176º litros, as lixiviações com soluções não saturadas de gás carbônico influenciaram na eliminação do ferro.

7.5.5. Cálcio

A concentração média de cálcio nas águas dos rios é de 15 mg/l (Livingstone, 1963, p.41), e a sua presença nas águas naturais está relacionada às condições de equilíbrio Ca^{2+} , CO_3^{2-} , e presença de H^+ e CO_2 dissolvidos.

O cátion cálcio, por possuir raio iônico relativamente elevado, não se associa a moléculas de água como os demais íons bivalentes de menor raio iônico (Hem 1970, p.131), e a sua forma mais comum, é a de íons bivalentes simples (Ca^{2+}), podendo, no entanto, em meio natural, apresentar-se ligado aos ânions bicarbonatos (HCO_3^-) e sulfatos (SO_4^{2-}).

Os compostos de cálcio, que podem precipitar-se nas soluções, exigem condições especiais, como são os casos de CaCO_3 e Ca(OH)_2 que ocorrem somente em pH ao redor de 9 e 14 respectivamente (Charlot, 1969, p.19). As precipitações podem também ser motivadas pela evaporação do solvente, que, com um gradativo aumento das concentrações salinas produzem separações seletivas. Nestas condições o primeiro a precipitar é o carbonato de cálcio, mesmo na presença de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ e Mg^{2+} (Swenson, 1955, p.24).

As alterações das concentrações iônicas em soluções naturais devem-se também ao fenômeno de troca iônica. Kennedy (1965, p.D26) dá ênfase a esta particularidade, mostrando que em certas circunstâncias, este fenômeno é de relevante importância no transporte de cátions.

O cálcio, nas experiências realizadas com o intemperizador, foi o elemento mais removido. Sua maior fonte foram os silicatos cálcicos, uma vez que a anortita e o diopsídio (normativos) ocupam respectivamente ao redor de 20% e 15% dos minerais das rochas.

Nos duzentos litros de lixiviação sua saída correspondeu a aproximadamente 42% (como CaO), e nas condições de pH que prevaleceram nos ensaios experimentais, o cálcio em solução apresentou-se na sua forma iônica como Ca^{2+} .

A sua eliminação se deu com maior intensidade no diabásio D 1, e a dependência de sua retirada em relação ao teor carbônico das soluções de lavagem pode ser constatado pelas figuras 8 e 14, onde se observa uma eliminação mínima nas regiões correspondentes às lixiviações com soluções não saturadas de gás carbônico.

7.5.6. Magnésio

O magnésio nas rochas e nas águas naturais é menos abundante que o cálcio (4,1 mg/l - Livingstone, 1963, p.41). Em solução, o magnésio aparece na forma iônica e, como o alumínio, associa-se a seis moléculas de água, formando arranjos octaédrais podendo ser representado como $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

As estabilidades dos íons SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e HCO_3^- associados ao magnésio são semelhantes aos correspondentes do cálcio, e somente têm importância em condições pouco comuns. A precipitação do hidróxido de magnésio ocorre em pH menor que do hidróxido de cálcio, mas ainda assim, em meio fortemente alcalino, ao redor de 10,6 (Charlot, 1969).

A forma segundo a qual o magnésio se apresentou em solução foi a iônica. No diabásio D 1 a sua eliminação como Mg^{2+} foi quatro vezes maior que no diabásio D 2, parecendo ter sido um dos elementos mais afetado pela floculação da solução coloidal, conforme pode ser verificado através das figuras 9 e 15. Tal como ocorreu com o cálcio, a diminuição do teor carbônico na solução refletiu intensamente na eliminação do magnésio, o que também é verificado pelas figuras 9 e 15.

Comparando as quantidades eliminadas de magnésio e de cálcio para ambos os diabásios tem-se, respectivamente para os diabásios D 1 e D 2, 4,7 e 12,9 vezes mais cálcio que magnésio. Apesar destes valores superiores de cálcio em relação ao magnésio, quando examinados em termos de equilíbrio iônico, verifica-se que no diabásio D 1 a contribuição do magnésio é equivalente ao do cálcio, como ocorre em águas de muitos rios da Terra (Hem, 1970, pp. 94, 106, 123, 144).

Para o diabásio D 2, que na experiência esteve em contato com solução coloidal, as relações entre estes dois elementos (em termos de miliequivalente por litro) mostram que não houve afasta-

mento do comportamento das soluções naturais : comparando - se a média das águas dos rios do globo (Livingstone, 1963, p.41) em miliequivalentes por litro, têm-se valores para o cálcio 2,2 vezes maiores que o magnésio ; no processo artificial êste valor foi de 2,4 .

7.5.7. Sódio e Potássio

Dada a grande solubilidade de seus sais, o sódio e o potássio são encontrados nas águas naturais na forma iônica, onde a concentração do potássio é inferior à do sódio. O íon potássio é menos abundante nas rochas ígneas por tratar-se de uma partícula que é liberada com maior dificuldade que o sódio dos materiais inalterados e ainda por possuir uma tendência maior de ser incorporada em produtos secundários.

Em se tratando de íons que dificilmente dão compostos pouco solúveis, as diminuições de seus teores nas soluções aquosas (além daquelas provenientes da participação de minerais neoformados) decorrem principalmente dos fenômenos de adsorção, coprecipitação e troca iônica. Em épocas de estiagem a evaporação do solvente pode também provocar a diminuição destes íons nas soluções naturais, graças aos fenômenos de cristalização.

Segundo o mecanismo de alteração de feldspatos sugerido por Frederickson (1951, pp.221-232) os íons H^+ e Na^+ são os responsáveis pelas primeiras etapas de decomposição, o que explica as concentrações relativamente elevadas do sódio nos primeiros estádios dos processos de alteração artificial.

No intemperizador o sódio foi intensamente eliminado nos primeiros litros de lavagem em ambos os diabásios. Constatou -se, entretanto, que no cômputo total, sua remoção em D 1, apesar de mais frequente, foi menor que em D 2 onde a liberação se deu solamente nos primeiros litros.

A presença de partículas coloidais no meio influenciou a mobilização do sódio. A figura 10 esclarece que a sua eliminação no diabásio D 1 foi interrompida por ocasião da formação de colóides , tornando a ser eliminado por volta do 75º litro, quando o sistema coloidal flocculou.

No diabásio D 2, a passagem para o estado coloidal ao re dor do 25º litro foi marcada pela interrupção da remoção do Na^+ . Seu reaparecimento em solução verificou-se sòmente no 42º litro e nos 172º e 174º litros de percolação, quando na ocasião do retorno das lixiviações com solução saturada de gás carbônico (fig. 16).

Os íons potássio tiveram um comportamento diferente dos íons de sódio no que se refere às eliminações em soluções. Ele foi constantemente removido durante o processo, e a concentração to-tal, foi de cêrca de 3,7 vêzes maior no diabásio D 1 que no diabásio D 2. Apesar de ter sido eliminado mais intensamente nos primeiros litros de lavagem, o teor de potássio não foi maior que do sódio nesta fase do processo artificial, mostrando a influência do sódio na fase inicial do intemperismo.

Pelas figuras 11 e 17 pode-se verificar a influência da solução não saturada de gás carbônico que provocou uma diminuição dos teores de potássio.

A saída do potássio nas soluções foi afetada pela presença do sistema coloidal no diabásio D 1, fato comprovado pelo aumento do teor em K^+ a partir do volume de lavagem no qual presumivelmente houve floculação.

7.6. COMPORTAMENTO GERAL DOS ELEMENTOS REMOVI - DOS

Considerando-se as massas de óxidos eliminados em fun-ção do volume de lixiviação, os dois diabásios apresentaram um comportamento com características paralelas: remoção iônica mais in-
tensa nos dez primeiros litros de lixiviação com correlação linear praticamente perfeita (coeficiente de correlação $\cong 1$) a partir do 20º litro de lavagem.

Os diabásios tiveram também um comportamento comum no que diz respeito às lavagens com soluções não saturadas com gás carbônico, ocasião em que ambos forneceram menores quantidades de íons em solução.

De modo geral verifica-se que o diabásio D 1 forneceu sempre mais íons para a solução que o diabásio D 2. Além disso, a par-
tir do 80º litro, as soluções de D 1 apresentaram um incremento de

seu conteúdo iônico, o que é indicado pelo aumento do coeficiente angular da reta a partir desse volume.

Uma análise dos dados da fig. 18 leva a concluir, primeiramente, que o diabásio de granulação fina sofreu alteração mais intensa, determinada pela maior quantidade de elementos eliminados, uma vez que os minerais neoformados desse diabásio eram também mais abundantes.

Em segundo lugar pode-se averiguar que a presença de solução coloidal no diabásio D 1 influi de maneira notável na eliminação iônica, visto que se obteve uma remoção maior depois da floculação.

A formação da solução coloidal e sua influência são discutidas a seguir.

Examinando as variações de pH e o comportamento dos íons do início das lavagens até onde presumivelmente houve formação de soluções coloidais (ao redor do 30º litro) verifica-se uma diminuição de íons em solução com exceção do ferro.

Tomando-se como base o comportamento do sódio (figs. 10 e 16) e o pH inicial, que foi maior que 6,00 para ambos os diabásios, as partículas coloidais deveriam apresentar-se carregadas negativamente, levando a crer que o comportamento iônico das soluções foi controlado pelo fenômeno de adsorção.

Em D 1, do 30º litro ao 80º litro, a mobilização dos íons foi mais ou menos estável. Ao redor do 80º litro, quando houve floculação das partículas coloidais, o pH de saída sofreu um aumento (o consumo de H^+ é aumentado), e provavelmente a participação do H^+ torna-se novamente efetiva, como se verificou no início da alteração.

A adsorção de íons até o 80º litro em D 1 é evidenciado pelas remoções iônicas, principalmente do Na^+ e do Mg^{2+} sendo que este último sofreu maior influência, por ser talvez o elemento de maior poder de adsorção, dentre os íons considerados.

Em D 2 o pH sofreu variações até o 80º litro. Neste ponto ele atingiu também um valor elevado ($\pm 5,6$), mas, contrariamente do que ocorreu com D 1, o pH de D 2 passa a ter valores gradativamente menores. A ausência de Na^+ a partir do 30º litro indica clara

mente a influência do fenômeno de adsorção na alteração.

Ao redor do 80º litro de percolação deve ter ocorrido em ambos os diabásios uma modificação no equilíbrio químico, não somente no diabásio D 1, onde se verificou a floculação, mas também em D 2. Esta alteração no sistema de D 2 é evidenciada principalmente pela remoção anômala de sílica (fig. 12).

As etapas importantes ocorridas em D 1, de maneira geral, são bem visíveis e correlacionáveis: uma etapa inicial até o 30º litro; outra, na presença de solução coloidal (do 30º ao 80º litro); finalmente, uma posterior à floculação, deslocada entre os 166º e 176º litros, quando houve diminuição do teor carbônico na solução.

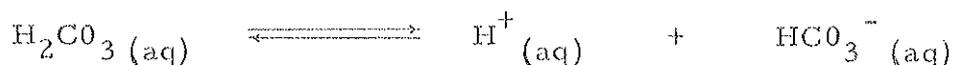
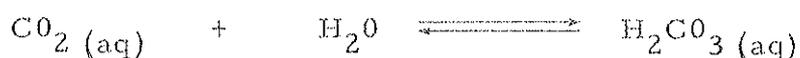
Os fenômenos ocorridos em D 2 são mais discutíveis e ao mesmo tempo mais complexos. Sua etapa inicial é semelhante à do diabásio D 1, e a partir daí parece, num primeiro exame, ter tido um comportamento constante na presença de solução coloidal. No entanto, nota-se que após o período de ausência de CO₂ na solução os resultados não têm a mesma continuidade (fig. 18). Por outro lado, ligeiras mudanças de declividade dos pontos acima do 30º litro poderiam refletir discretos desequilíbrios parciais, que talvez explicassem a diferença de mobilidade ou dispersão na saída dos íons.

7.7. INFLUÊNCIA DO pH

Como foi visto em 6.5.5. a concentração hidrogeniônica da solução na entrada da coluna de percolação não sofreu variações significativas devido ao uso contínuo de um termostato. No entanto, os pHs na saída da coluna sofreram dispersões que envolvem, além da contribuição de H⁺ da solução carbônica, os íons H⁺ fornecidos e consumidos como consequência das reações químicas dos minerais da rocha com a solução.

A fonte e o consumo de H⁺ do sistema pode ser esquematizado da seguinte maneira:

a) dissolução de gás carbônico em água



b) hidrólise de sais que, dependendo da natureza dos íons, podem fornecer ou consumir H^+ .

b. 1.) hidrólise de ânions (consumo de H^+)



b. 2.) hidrólise de cátions (fonte de H^+)



É dado ao H^+ a responsabilidade do início da alteração das rochas, considerando-se a sua maior ou menor decomposição como uma função de sua concentração. Pelas relações entre os pHs de entrada e de saída, ou seja, pelos valores de Δ pH, pode-se afirmar que o processo de alteração dos diabásios se deu com um contínuo consumo de cátions hidrogênio, sendo que para o diabásio D 1 este consumo foi superior.

Até aproximadamente o 80º litro o comportamento dos diabásios, quanto às variações de pH de saída (figs. 19 e 21), foi semelhante; a partir daí, observa-se nitidamente um maior consumo hidrogeniônico em D 1 que em D 2.

Finalmente, conclui-se que nas regiões correspondentes às lixiviações com soluções não saturadas de gás carbônico (166º a 176º litros), os pHs de saída praticamente não sofreram mudanças, enquanto que refletiu intensamente nos valores de Δ pH (figs. 20 e 22), evidenciando que os grãos da zona saturada permaneceram, durante as experiências, em contato com uma solução tampão.

7.8. MOBILIDADE RELATIVA DOS ELEMENTOS

As correspondências entre os elementos que participaram dos processos de neoformação e a rocha fresca foram estudadas através dos parâmetros moleculares, por meio de uma estimativa da percentagem da fração alterada, e das variações das frações molares. As relações entre a rocha inicial e os elementos eliminados em solução acham-se estabelecidas através da mobilidade relativa, conforme será vista a seguir.

A mobilidade relativa, ou ordem de remoção dos elementos durante o ataque intempérico, tem sido objeto de estudos de muitos pesquisadores, uma vez que ela proporciona um critério para estimarem-se os produtos remanescentes dos minerais e os produtos arrastados do local do intemperismo.

A mobilidade relativa pode ser definida como a relação entre os constituintes iônicos removidos de uma rocha e sua abundância relativa na rocha mãe.

Um grande número de fatores pode afetar a mobilidade relativa dos elementos, tais como : ação de agentes biológicos ; a ação de agentes complexantes naturais ; o pH do meio e as reações químicas que podem modificá-lo durante o processo intempérico ; o potencial de oxidação ; o maior ou menor poder de adsorção do material sólido do meio ; o teor de eletrólitos na solução etc.....

Às vezes os minerais se decompõem mais ou menos rapidamente, mas dão produtos, que permanecem no sítio do intemperismo, graças a formação de óxidos hidratados pouco solúveis, ou mesmo minerais argilosos. Por outro lado os elementos que não tomaram parte na formação de minerais secundários ou de produtos insolúveis, são rapidamente lixiviados, fluindo para as águas superficiais.

As principais contribuições ao estudo da mobilidade relativa até o presente se devem a Smyth (1913) Polynov (1937), Anderson e Hawkes (1958) e Feth et al (1964).

Smyth trabalhou com valores médios das composições químicas de rochas sedimentares e ígneas da superfície da Terra, e numa estimativa das composições médias das águas dos rios (dados químicos extraídos de um trabalho de F. W. Clarke 1910). Smyth considerou sete elementos das águas dos rios, recalculados a 100 %.

Polynov, por sua vez, baseou seus cálculos nas composições médias das rochas ígneas e nas composições médias das respectivas águas de drenagem destas rochas do globo. A composição média dessas águas foi obtida por Clarke (1924), e representa a média de trinta análises de águas de regiões de rochas ígneas.

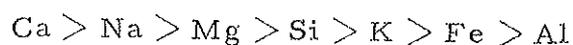
Anderson e Hawkes calcularam a mobilidade relativa usando análises de rochas e águas de três locais com bacias de drenagem individuais. Essas três áreas compreendiam : a) rochas constituintes

essencialmente de mica-xisto, quartzo-mica-xisto, granada xisto, estarolita-sillimanita xisto, e sillimanita xisto. b) grupo de rochas que variam de quartzo diorito a granito, com constituintes principais formados por quartzo, microclínio, oligoclásio e biotita. c) rochas leocogranodioríticas tendo quartzo, microclínio, albita, oligoclásio, muscovita e biotita como minerais essenciais.

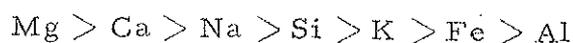
Feth et al (1964) fizeram um estudo em Serra Nevada analisando quimicamente as neves recém caídas, águas de gelo e das águas que penetraram em fraturas e que reapareciam como fontes permanentes ou temporárias.

Em áreas graníticas realizaram análises químicas de 79 amostras de neve, 64 de fontes permanentes, 49 de fontes temporárias e analisaram as águas de 25 fontes permanentes da zona basáltica e andesítica.

Smyth, Polynov e Feth concordam com a seguinte ordem de mobilidade dos 7 principais elementos constituintes das rochas :



Os resultados obtidos por Anderson e Hawkes diferem somente desses resultados na posição do Mg que ocupa o primeiro lugar :



Estes dados foram obtidos a partir de valores médios das composições químicas das águas que representam uma certa etapa do processo de dissolução dos minerais das rochas, que pode ser inicial, como os dados obtidos por Feth, ou corresponder a um estado já avançado do intemperismo.

Neste trabalho obteve-se a reprodução do processo natural correspondente aos primeiros estádios do intemperismo, sendo possível exprimir, com razoável precisão, a ordem de eliminação dos principais elementos nessa fase.

Afim de se ter a sequência de remoção dos íons desde as primeiras fases de transformação das rochas, calculou-se a mobilidade relativa dos elementos para vários volumes de lavagem a partir dos dois primeiros litros, considerando ainda aquelas realizadas na ausência de gás carbônico (TABELA XIV).

TABELA XIV- MOBILIDADE RELATIVA DOS ELEMENTOS

	VOLUME (litros)	ORDEM DECRESCENTE						
		→						
diabásio D 1	2	Ca 6,97	K 6,85	Na 3,95	Mg 0,67	Si 0,24	Fe 0,01	Al 0,00
	4	Ca 6,86	K 6,13	Na 3,11	Mg 0,80	Si 0,31	Fe 0,01	Al 0,00
	8	Ca 6,94	K 5,60	Na 2,41	Mg 0,96	Si 0,32	Fe 0,03	Al 0,00
	16	Ca 6,64	K 5,78	Na 1,91	Mg 1,15	Si 0,37	Fe 0,06	Al 0,00
	32	Ca 6,15	K 5,54	Na 1,37	Mg 1,34	Si 0,48	Fe 0,07	Al 0,01
	64	Ca 5,62	K 4,62	Mg 1,48	Na 0,89	Si 0,59	Fe 0,08	Al 0,01
	128	Ca 4,85	K 4,02	Mg 1,95	Si 0,73	Na 0,57	Fe 0,06	Al 0,02
	164	Ca 4,63	K 3,60	Mg 2,22	Si 0,76	Na 0,53	Fe 0,05	Al 0,02
	170	Ca 4,58	K 3,55	Mg 2,20	Si 0,77	Na 0,52	Fe 0,05	Al 0,02
	176	Ca 4,52	K 3,50	Mg 2,18	Si 0,79	Na 0,51	Fe 0,05	Al 0,02
	200	Ca 4,47	K 3,16	Mg 2,33	Si 0,79	Na 0,45	Fe 0,05	Al 0,02
diabásio D 2	2	Ca 7,42	Na 6,01	K 2,58	Si 0,23	Mg 0,13	Al 0,01	Fe 0,00
	4	Ca 7,64	Na 5,15	K 2,35	Si 0,25	Mg 0,18	Fe 0,00	Al 0,00
	8	Ca 7,62	Na 3,90	K 1,99	Si 0,31	Mg 0,22	Fe 0,06	Al 0,00
	16	Ca 7,31	Na 2,90	K 1,74	Si 0,39	Mg 0,27	Fe 0,16	Al 0,02
	32	Ca 6,70	Na 2,06	K 1,57	Si 0,53	Mg 0,44	Fe 0,17	Al 0,02
	64	Ca 6,17	Na 1,51	K 1,28	Si 0,66	Mg 0,57	Fe 0,16	Al 0,03
	128	Ca 5,29	K 0,98	Na 0,92	Si 0,84	Mg 0,83	Fe 0,14	Al 0,03
	164	Ca 4,95	Mg 0,93	Si 0,90	K 0,86	Na 0,77	Fe 0,15	Al 0,04
	170	Ca 4,89	Mg 0,93	Si 0,91	K 0,85	Na 0,76	Fe 0,15	Al 0,04
	176	Ca 4,85	Mg 0,93	Si 0,92	K 0,85	Na 0,78	Fe 0,15	Al 0,04
	200	Ca 4,80	Mg 1,00	Si 0,92	K 0,82	Na 0,72	Fe 0,16	Al 0,05

A mobilidade relativa dos diabásios foi calculada segundo o procedimento proposto por Smyth (1913) relacionando-se as porcentagens dos principais óxidos das soluções de lavagem com as porcentagens dos mesmos óxidos constituintes das rochas frescas.

Verifica-se que a maior mobilidade do cálcio e a menor do alumínio e ferro concordam com as apresentadas por Smyth e outros, mas existem algumas discrepâncias quanto aos outros elementos, principalmente a posição ocupada pelo potássio. Entretanto, na ordem de remoção dos elementos, calculada por Polynov para as rochas ígneas, o potássio ocupa o quarto lugar, com mobilidade relativa cerca de oito vezes maior que o elemento seguinte.

Utilizando-se os valores apresentados por G. Pedro (1964) referentes aos estudos de intemperismo de basaltos com extrator do tipo Sohlet, foram calculadas as mobilidades relativas dos elementos, verificando-se que o potássio foi o elemento mais removido durante o processo com lixiviações carbohídricas.

Baseando-se nos valores médios das mobilidades relativas, conclui-se que no caso particular dos diabásios de granulação fina D 1 e grosseira D 2, a ordem de remoção dos elementos é :

D 1	Ca	>	K	>	Mg	>	Na	>	Si	>	Fe	>	Al
M. R. (média)	5,66		4,76		1,57		1,47		0,56		0,05		0,02
%	40,17		33,78		11,14		10,43		3,97		0,35		0,14
D 2	Ca	>	Na	>	K	>	Si	>	Mg	>	Fe	>	Al
M. R. (média)	6,15		2,32		1,44		0,62		0,58		0,12		0,02
%	54,66		20,62		12,82		5,51		5,15		1,07		0,18

S E G U N D A P A R T E

(SÍNTESE A PARTIR DAS SOLUÇÕES LIXIVIADAS)

8. INTRODUÇÃO

Visando tornar mais completo o estudo das soluções de lixiviação, procurou-se dar ênfase à cristalização de minerais a partir dos produtos dissolvidos da alteração dos dois diabásios já estudados na 1ª parte deste trabalho. Para êste fim foi projetada uma extenção do equipamento anteriormente utilizado e que será descrita a seguir.

9. APARELHAGEM

A aparelhagem para a preparação de fluidos e o conjunto de interação fluido-rocha foi a mesma utilizada na primeira parte deste trabalho.

A modificação importante consistiu na recepção das soluções de percolação em tubos conectados em série, sujeitos a gradientes de temperatura, através dos quais insuflou-se um gás inerte. Vide fig. 23 e foto X.

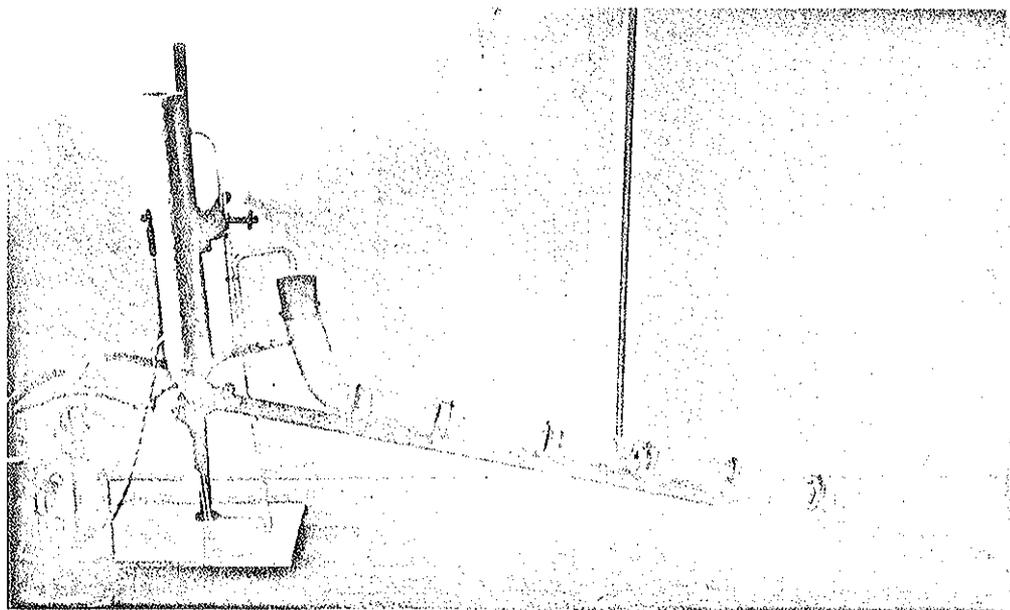


FOTO X - Intemperizador e sistema de tubos receptores

Os parâmetros experimentais também foram os mesmos, com excessão da "precipitação" que foi menor, de modo a permitir a secagem conveniente da solução nos tubos receptores. A alteração da pluviosidade ofereceu ainda excelente oportunidade para o estudo da influência da variação desse parâmetro.

9.1. COMPONENTES

- D₂ - variador de voltagem
- C₁ - tubo de vidro em Y
- H - rolha de borracha
- I - botijão com nitrogênio munido de manômetro
- J - frasco lavador com ácido sulfúrico
- L - tubo de vidro com saída lateral (1º tubo receptor)
- M - tubo de vidro receptor
- N - tubo de vidro com saída lateral (último tubo receptor)
- O - arruela de borracha revestida com fita de teflon
- P - chapa elétrica

O acêrto das temperaturas (variador de voltagem D₂) no interior dos gomos deve ser feito com o aparelho em funcionamento sem amostras, pela introdução de um termômetro na altura da reentrância de cada gomo.

Do primeiro tubo (L) ao último, tem-se um gradiente térmico, produzido pela entrada da solução e pela corrente de nitrogênio.

9.2. FUNCIONAMENTO

A seqüência das operações é a mesma já discutida em 3.2.3. sendo que neste caso, deve ser medido o volume da solução no frasco A (fig. 1) e o seu fluxo controlado cuidadosamente de tal modo que escorra lentamente sem transbordar, quando introduzida nos tubos receptores.

A retirada do vapor de água dos gomos receptores e a secagem do material recebido são controladas pela chapa elétrica P (que não deve ultrapassar 70°C) e pela maior ou menor corrente de nitrogênio introduzida no sistema.

A solução saída do tubo de percolação B, que goteja no gomo L, passa sucessivamente através dos tubos aquecidos e vai sendo concentrada à medida que avança para o último tubo, separando produtos diferentes, por diferenças de solubilidade.

Em cada reentrância dos tubos há evaporação de água e conseqüentemente um aumento da concentração dos íons em solução.

A secagem do material lixiviado na série dos receptores conjugados é feita em ambiente inerte, uma vez que se utilizou nitrogênio para o arraste do vapor de água. A quantidade de material eliminado pode ser determinado pelas pesagens dos tubos receptores.

9.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

1. Natureza da solução de lavagem - saturada de CO_2
2. pH de entrada - valor médio 3,60
3. Temperatura média do reservatório A - 23°C (ambiental)
4. Temperatura média do tubo de percolação B - 65°C (em funcionamento).
5. Variação de temperatura do tubo B em função do tempo - fig. 3
6. Temperatura média da solução na saída da haste C - 28°C
7. Temperatura média do primeiro tubo - 45°C
8. Temperatura média do último tubo - 70°C
9. Massas iniciais - D 1 = 418,00 g e D 2 = 420,05 g
10. Granulação dos fragmentos de diabásios - 2 - 6 mm
11. Pluviosidade. O mecanismo de precipitação atuante nestas experiências foi o mesmo estudado anteriormente (4.2.), com a diferença da taxa de precipitação média, que foi de 159 mm/semana ou 23 mm/dia. A área do tubo foi a mesma, e a precipitação total foi de 6,5 litros em 33 semanas, com 1300 horas de funcionamento do aparelho.

O regime pluviométrico (ciclos semanais) foi o mesmo, sendo que os períodos de precipitação contínua de 8 horas tiveram taxa de 4 mm/hora (4.2.).

10. RESULTADOS DA SEGUNDA PARTE

10.1. OBSERVAÇÕES REALIZADAS DURANTE E NO FINAL DA EXPERIÊNCIA

Os grãos situados na parte superior das colunas contendo os diabásios D 1 e D 2, de cor preta no início, lentamente adquiriram uma coloração acastanhada, e as soluções das zonas saturadas, observadas através da haste C não apresentaram modificações, permanecendo límpidas durante todo o ensaio.

Os grãos na superfície da coluna de percolação, no intervalo de gotejamento da solução de lavagem, apresentavam-se completamente secos.

Nos tubos receptores verificou-se a formação de material branco já nos primeiros mililitros de lixiviação, o que era de se esperar uma vez que a decomposição é mais intensa nas primeiras lavagens.

No final da experiência, após a percolação de 6500 ml de solução, que gastou aproximadamente 1300 horas, todos os tubos receptores continham materiais de cor branca (foto XI).

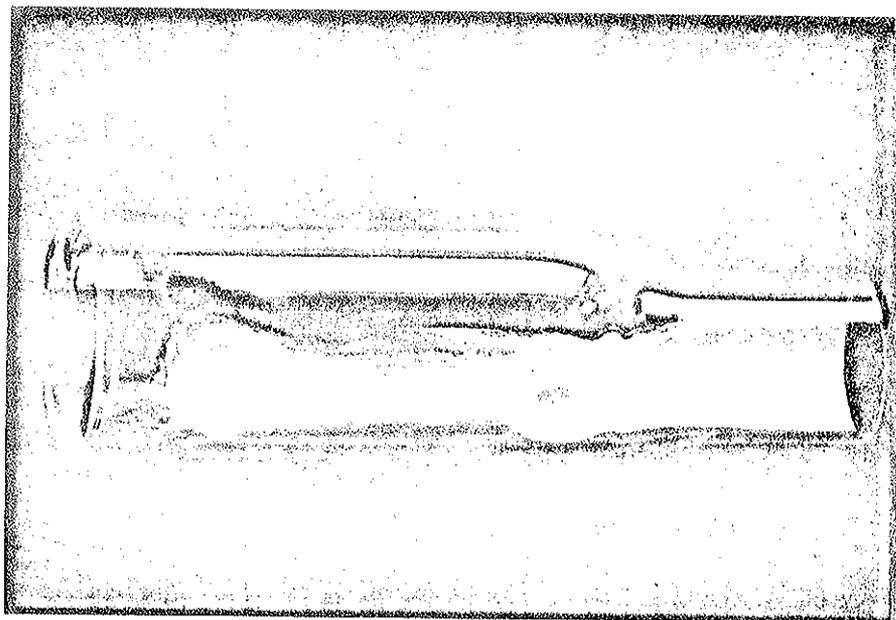


FOTO XI - Tubo receptor contendo material proveniente da evaporação das soluções de lixiviação

Retirados os envoltórios de amianto das colunas de percolação, constatou-se macroscopicamente uma tênue pigmentação avermelhada cobrindo os grãos de todas as regiões (em menor escala na zona atmosférica seca) e também a presença de material branco aderido às paredes, ocupando uma região entre a zona atmosférica seca e subsaturada (foto XII). Este material branco das paredes de vidro de percolação, assim como o já descrito em 6.3, era constituído de calcita e aragonita.

As observações descritas acima são válidas indistintamente para ambos os diabásios.

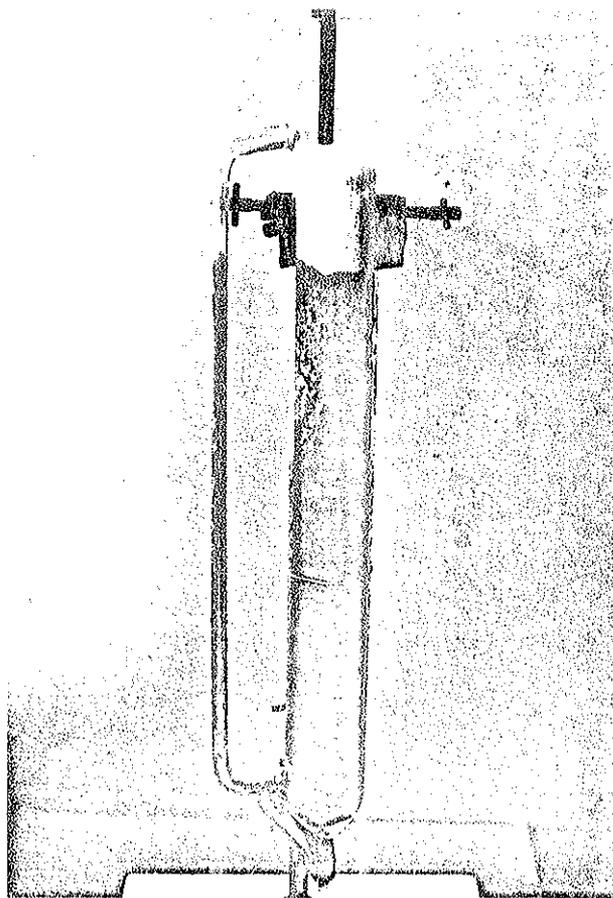


FOTO XII - Coluna de percolação, onde se observa o material branco na zona atmosférica seca e parte na zona subsaturada.

10.2. DADOS EXPERIMENTAIS

As medidas de pH de saída foram efetuadas a cada duas semanas, obtendo-se valores mais ou menos constantes, cujas médias foram 8,10 e 7,86 para os diabásios D 1 e D 2 respectivamente.

Depois da percolação de 6500 ml de solução procedeu-se à desmontagem do sistema de tubos receptores. Cada unidade do sistema foi pesada, e a seguir retiraram-se as frações que foram submetidas às análises mineralógicas por meio de difração de raios X, espectro de absorção de infra-vermelho e análise termodiferencial. Os resultados destes exames foram semelhantes para ambos os diabásios e os resultados semi-quantitativos estão resumidos no seguinte quadro:

MINERAIS	TUBOS RECEPTORES					
	1º	2º	3º	4º	5º	6º
calcita	+++	+++	+++	+++	+++	+++
aragonita	++	++	+	-	-	-
material argiloso mal cristalizado	-	-	-	-	+	+
materiais amorfos	-	-	-	-	+	++

+++ muito

++ médio

+ pouco

A massa total de material obtido no sistema de tubos foi de 0,55 g para D 1 e 0,51 g para D 2.

Para as análises químicas (tabela XV), dada a pequena quantidade de material, reuniram-se os produtos retirados dos diferentes tubos receptores em duas porções correspondentes a cada um dos diabásios.

TABELA XV

	D 1	D 2
	%	%
SiO ₂	16,25	17,28
Al ₂ O ₃	1,86	1,71
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00
CaO	42,00	41,02
MgO	0,50	0,80
Na ₂ O	0,20	0,37
K ₂ O	0,32	0,58
CO ₂	33,00	32,24

Os teores de CO₂ foram calculados a partir da quantidade de CaO formando CaCO₃, tendo em vista os resultados dos exames mineralógicos.

11. DISCUSSÕES E CONCLUSÕES DA SEGUNDA PARTE

Os estudos das rochas alteradas da primeira parte experimental deste trabalho mostraram que mesmo com uma percolação de 200 litros, o processo só pode ser interpretado como representando um estágio incipiente da alteração dos diabásios estudados.

Neste último caso a alteração foi mais incipiente, ficando fora de cogitação qualquer tentativa de estudos mineralógicos, petrográficos ou químicos das rochas alteradas. Todavia, as variações experimentais acarretaram comportamento diverso dos elementos lixiviados, em função principalmente da precipitação e da drenagem que produziram modificação na natureza das soluções e no pH de saída, como será visto a seguir.

11.1. SOLUÇÕES LIXIVIADAS

Uma taxa de lixiviação mais baixa que a estabelecida nas experiências anteriores deste trabalho, provocou variações mais

bruscas da temperatura na zona atmosférica sêca, durante o funcionamento do aparelho, além de provocar um contato mais prolongado das espécies iônicas das soluções com os grãos das rochas situados nas zonas subsaturadas e saturadas.

A baixa drenagem produziu também condições de pH diferentes. Os valores médios dos pHs dos primeiros dez mililitros foram 6,20 para o diabásio D 1 e 6,15 para o diabásio D 2 e a partir daí este valor foi se elevando até atingir valores em tórno de 8,00 (10.2.)

Através dos valores de Δ pH médio tem-se uma constatação do elevado consumo de cátions H^+ durante o processo experimental, explicado pelo tempo de contato relativamente elevado dos grãos com a solução.

Os valores médios são os seguintes:

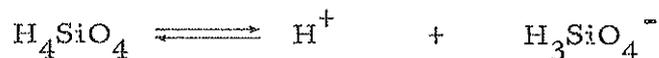
$$\Delta \text{ pH (D 1)} = 4,49$$

$$\Delta \text{ pH (D 2)} = 4,25$$

O estudo da natureza das soluções de saída não pôde ser realizado diretamente como na primeira parte deste trabalho. Todavia, os produtos obtidos nos tubos receptores permitem com aproximação estudar o comportamento dos íons nestas soluções.

O ferro da zona atmosférica sêca deve ter sido mobilizado para as outras zonas sob a forma de ferro (II), onde, em condições de pH elevado, é oxidado, precipitando-se como óxido de ferro (III) hidratado. A pigmentação acastanhada, observada macroscopicamente nas superfícies dos grãos dos diabásios alterados e a sua ausência nos tubos receptores, indicam a precipitação do ferro (III) no local da alteração.

O comportamento da sílica em solução se assemelha ao estudado na 1ª parte. Conforme foi visto, a predominância da forma iônica do ácido silícico se deve ao deslocamento à direita do equilíbrio:



Considerando o pH médio igual a 8,00, e a constante de equilíbrio com valor $10^{-9,7}$, a sílica na forma molecular é cerca de $10^{1,7}$ vezes maior que na forma iônica.

O pH do meio sendo da ordem de 8,00, é de se esperar uma eliminação de sílica elevada, uma vez que sua solubilidade é aumentada a partir de pH 5, conforme foi visto na primeira parte. O teor de sílica eliminado foi relativamente alto e nos tubos receptores participou principalmente dos constituintes argilosos e amorfos.

Os elementos magnésio, sódio e potássio nas soluções encontram-se nas formas iônicas. Pelas análises químicas verifica-se que no diabásio D 2 a eliminação destes íons foram de aproximadamente o dobro que no diabásio D 1, provavelmente devido à maior adsorção e/ou coprecipitação desses íons junto com o ferro que deve ter sido mais abundante em D 1.

O cálcio foi o elemento mais eliminado das rochas e, pelas condições reinantes nas colunas de percolação, conclui-se que sua forma em solução foi a iônica.

Finalmente tem-se a alumínio que foi presumivelmente eliminado na forma do complexo $[Al(OH)_4]^-$ uma vez que o pH foi ao redor de 8,00.

11.2. MOBILIDADE RELATIVA

Com os dados químicos obtidos pelas análises dos materiais dos tubos receptores, calculou-se a mobilidade relativa dos elementos dos dois diabásios. A sequência obtida é a seguinte:

D 1	Ca	>	Si	>	K	>	Al	>	Mg	>	Na	>	Fe
	7,26		0,52		0,42		0,22		0,18		0,13		0,00
%	83,17		5,95		4,81		2,52		2,06		1,49		0,00
D 2	Ca	>	Si	>	K	>	Mg	>	Na	>	Al	>	Fe
	7,52		0,56		0,51		0,33		0,21		0,20		0,00
%	80,60		6,00		5,47		3,54		2,25		2,14		0,00

As mudanças das condições experimentais, ocorridas pela baixa drenagem, provocaram uma mobilidade relativa diferente da estudada anteriormente. Mesmo assim, parece não restar dúvidas quanto à ordem de remoção do cálcio e do ferro plenamente concordes com as já estudadas neste trabalho.

Nota-se, em ambos os diabásios, um aumento da mobilidade relativa da sílica e do alumínio comparada com as obtidas na primeira parte deste trabalho. Este aumento é devido principalmente aos valores mais elevados do pH das soluções de percolação.

Observa-se ainda, não obstante a inversão da sequência do alumínio, magnésio e sódio, que seus valores são muito próximos.

Pode-se concluir portanto, que a mobilidade relativa para os dois diabásios coincidem com a obtida para o diabásio D 1 da primeira parte, com exceção da sílica e do alumínio, justificada pelas diferenças de pH.

12. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo da alteração dos dois diabásios, realizado como intemperizador, evidenciou diferenças de comportamento com relação à textura, taxa de precipitação e condições hídricas. Permitiu também o estudo químico rigoroso dos íons removidos pelas soluções de lixiviação e o estudo mineralógico dos materiais sintetizados a partir dessas soluções.

Os dados químicos, mineralógicos e petrográficos das rochas residuais, associados ao total dos elementos analisados nas soluções de lixiviação, possibilitaram concluir que o diabásio de granulação fina foi mais alterado que o de granulação grosseira, e que a alteração de ambos foi caracterizada principalmente pela decomposição dos minerais que contém ferro.

A ordem de remoção dos íons analisados nas soluções de lixiviação, determinada "pari passu" durante as experiências, favorece uma avaliação do mecanismo de alteração.

Para o caso das experiências da primeira parte deste trabalho, as ordens de remoção dos elementos foram:

D 1 Ca > K > Mg > Na > Si > Fe > Al

D 2 Ca > Na > K > Si > Mg > Fe > Al

Na segunda parte as sequências foram:

D 1 Ca > Si > K > Al > Mg > Na > Fe

D 2 Ca > Si > K > Mg > Na > Al > Fe

As discrepâncias refletem as diferenças texturais, o tempo de contato da solução com a rocha, e o pH das soluções percolantes.

A elevada mobilidade relativa do cálcio e seu elevado teor nas soluções de lixiviação mostram que a hidrólise dos plagioclásios, (e também dos piroxênios), embora não evidenciada no exame petrográfico, desempenhou papel importante nos processos de alteração. Este elemento, juntamente com o sódio e potássio, foram os mais eliminados nos primeiros litros de lixiviação, quando houve também maior consumo hidrogeniônico. O H^+ teve um papel essencial na alteração, deslocando íons das redes cristalinas, abrindo caminho para a decomposição progressiva.

Dada a existência de três zonas hídricas diferentes no intemperizador, torna-se difícil a tentativa de definição do processo de alteração em termos de elementos lixiviados, relacionados com a composição da rocha mãe e da rocha alterada.

Na zona atmosférica seca obtiveram-se resultados semelhantes aos que ocorrem com rochas básicas sujeitas a clima úmido, onde os intervalos de precipitação nula se caracterizam por alta insolação, como é o caso da formação de crostas calcárias a partir de basalto que ocorrem na região de Boa Vista, T. F. Roraima (Gonçalves, 1972).

Os dois diabásios apresentaram uma alteração semelhante, com variação de K_i e das frações molares pouco maiores em D 1. A alteração superficial nos grãos de D 1 foi maior, mas em compensação houve uma penetração mais acentuada das soluções no interior dos fragmentos de D 2.

Por meio das variações das frações molares verifica-se que no diabásio fino houve uma eliminação de ferro (II) e acúmulo relativo dos demais elementos, e no diabásio de granulação grosseira houve eliminação de sílica, ferro (II), potássio e sódio, e acúmulo relativo dos demais, sobretudo de magnésio.

Na zona saturada os fragmentos estiveram imersos na solução percolante, favorecendo os fenômenos de hidrólise, precipitação, envelhecimento dos materiais precipitados, e uma maior tendência ao equilíbrio químico. A maior abundância de minerais argilosos nesta zona permite a afirmação de que, pelo menos em D 1, houve tendência à sialitização.

Nesta zona a alteração dos diabásios foi bem maior que nas outras duas, conforme foi enfatizado nas "discussões e conclusões da 1ª parte". Como predominaram alterações e precipitações na periferia dos grãos, D 1 apresentou-se bem mais alterado.

As variações das frações molares sugerem uma eliminação relativa de Fe (II), Mg, Na e K em D 1 e de sílica, Fe (II), Na e K em D 2, coerentes com os dados mineralógicos.

Os grãos da zona subsaturada apresentaram características de decomposição intermediárias, comparadas com as das outras duas regiões. A presença de hidróxido de alumínio no diabásio D 1

parece indicar condições favoráveis ao processo de alitização. Além disso, houve acúmulo de ferro denotado pela presença de lepidocrocita e de goethita.

O comportamento global dos íons liberados (e em muitos casos, também o comportamento individual) analisados nas soluções de lixiviação, sofreu grande influência dos fenômenos ocorridos com o ferro em solução. A partir do 30º litro de lixiviação, diminuiu consideravelmente a saída dos íons, graças ao fenômeno de adsorção, que por sua vez, se deve à presença de partículas coloidais na solução. As soluções que percolaram os grãos de D 2 estiveram permanentemente em contato com estas soluções. As soluções coloidais de hidróxido de ferro da coluna de percolação de D 1 floclaram a partir do 80º litro, refletindo intensamente na diferença de comportamento de remoção dos íons.

O acoplamento do sistema de tubos receptores ao intemperizador pareceu completar as experiências de alteração, permitindo o estudo dos minerais sintetizados em condições mais próximas das naturais. O material calcítico que preenche diaclases de diabásios, fato muito comum no local da coleta das amostras, pode ter sua gênese ligada a processos superficiais, como corroboram as sínteses obtidas nos tubos receptores, nas paredes, e em torno de grãos do tubo de percolação (zona atmosférica seca).

A comparação entre os dados obtidos nas duas partes experimentais favorece a conclusão de que rochas semelhantes submetidas a drenagens diferentes, possuem velocidade e mecanismo de alteração diversificados.

Sòmente em função da quantidade de íons eliminados, foi possível avaliar o balanço volumétrico porcentual da alteração, uma vez que a granulação dos fragmentos (2-6 mm) dificultou a determinação da quantidade total alterada. A utilização de fragmentos maiores, associados a um tempo de percolação maior, permitirão, em outras experiências, um balanço mais rigoroso.

A análise do processo intempérico por meio das variações das frações molares é recomendável para o caso de alteração incipiente.

Este novo aparelho, o intemperizador, abre novos horizontes para o estudo do intemperismo artificial, graças ao domínio dos

parâmetros experimentais. Partindo de amostras monominerálicas pode-se estudar melhor os mecanismos da alteração, bem como, permitir-se uma interpretação mais segura das relações entre material original, material alterado e material eliminado.

Algumas modificações podem ser introduzidas no intemperizador, como mudança do sistema de gotejamento, ampliação da zona subsaturada, variedade da natureza da solução de lavagem, percolação em meio oxidante ou redutor, modificações do regime pluviométrico, e ação de uma única zona hídrica.

O sistema de tubos receptores poderá sofrer modificações para permitir uma drenagem mais intensa, com a diversificação dos tubos receptores. Algumas idéias de modificação consistiriam na coleta das soluções em ambientes contendo germens de cristalização, sedimentos simulados e soluções salinas comparáveis às águas do mar.

13. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à concessão de auxílio por parte do Conselho Nacional de Pesquisas (T. C. 13264 - Proc. 12381/70) e à colaboração de muitas pessoas.

O Prof. Dr. José Vicente Valarelli, orientador desta tese, forneceu sugestões, críticas e incentivo, além de colaborar nos estudos mineralógicos e petrográficos dos materiais alterados e sintetizados, sendo credor do profundo reconhecimento do autor.

Os Professores Dr. J. Moacyr V. Coutinho, Dr. William G.R. de Camargo, Dr. Adolfo J. Melfi e Dr. Franco Levi, forneceram inúmeras sugestões em algumas etapas deste trabalho, pelo que o autor registra os seus melhores agradecimentos.

Ao Professor Dr. Sérgio E. do Amaral, que muito estimulou e pacientemente corrigiu e revisou os textos, a sincera gratidão do autor.

O autor deseja destacar e agradecer imensamente as colaborações prestadas pelos Professores Dr. José Vicente Girardi, nos estudos petrográficos; Dr. J. E. S. Farjallat, nas análises termodinâmicas; Dr. Jaim Lichtig, nas sugestões; e, Dr. Aledir P. Balbour e Dr. Evaristo Ribeiro Filho na obtenção das fotos.

Os agradecimentos são extensivos ainda aos Srs. José Roberto Medeiros, Deocleciano Soares de Araujo e Melany T. Isauk, pelo auxílio prestado na preparação das amostras; ao Sr. Paulo R. Mielle, responsável pela obtenção de espectro de absorção de infravermelho; e, às Srtas. Namie Koseki e Itacy Kroehne que, com desvelo, cuidaram dos desenhos e gráficos deste trabalho.

Particularmente, consigne-se os agradecimentos aos Srs. Manoel Balbino e Josef Robert Gsellmann, cujas colaborações na parte experimental e na confecção deste trabalho foram de grande valia, e ao Sr. Jayme A. Silva pelo trabalho de impressão.

O autor externa sua profunda gratidão aos colegas em geral e aos do Departamento de Mineralogia e Petrologia em particular, que de uma maneira ou de outra prestigiaram a elaboração desta tese.

14. BIBLIOGRAFIA

- Alexander, G. B., Heston W. M., Iler, R. K. - 1954 - The solubility of amorphous silica in water - J. Phys. Chim., v. 58, pp. 453-455.
- Anderson, D. H., Hawkes, H. E. - 1958 - Relative Mobility of the common elements in Weathering of some schist and granite areas - Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 14, n° 3, pp. 204-210.
- Bennett, H., Hawley, W. G. - 1965 - Methods of Silicate Analysis (2nd ed.) - Academic Press, London N. Y., 334 p.
- Biot, P., Caillere, S., Hénin, S. - 1959 - Étude du problème des premiers stades de l'altération de quelques roches - Annales Agronomiques, Institut National de La Recherche Agronomiques, n° 3, pp. 257-265.
- Bloom, A. L. - 1970 - Superfície da Terra - Editôra Edgard Blucher Ltda, S. Paulo, Brasil, 184 p.
- Charlot, G. - 1969 - Les réactions chimiques en solution (6^{ème} ed.) - Masson Et Cie, Paris, 468 p.
- Clarke, F. W. - 1910 - A preliminary Study of chemical denudation - Smithsonian Coll., v. LVI, n° 5, p. 8.
- Clarke, F. W. - 1924 - The Date of Geochemistry (5 th Ed.) - Bull. U.S. Geol. Surv, 770 p.
- Correns, C. W. - 1949 - Einguhrug in die Mineralogia - Springer Verlag, Berlin, in Mason (1960) p. 181.
- Davis, S. N. - 1964 - Silica in streams and groud water - Am. Jour. Sci., v. 262, pp. 870-891.
- Espinola, A., Silva, C. T. C. B., Vokac, L. - 1960 - Análises rápida de rochas e silicatos - Ministério da Agricultura, DNPM, Boletim 41, Rio de Janeiro - Brasil, 47 p.
- Farjallat, J. E. S. - 1971 - Estudos experimentais sôbre a degradação de rochas basálticas - Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Geociências e Astronomia da U.S. P.
- Feth, J. H., Roberson, C. E., and Polzer, W. L. - 1964 - Sources of mineral constituentes in water from granites rocks, Sier-

- ra Nevada, California and Nevada - U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1535 - I, 70 p.
- Frederickson, A. F. - 1951 - Mechanism of weathering - Geol. Soc. America Bull., v. 62, nº 3, pp. 221-232.
- Gonçalves, E. - 1972 - Informação Verbal.
- Greenberg, S. A., and Price, E. W. - 1957 - The solubility of silica in solutions of electrolytes - Jour. Phys. Chemistry, v. 61, pp. 1539-1541.
- Greenwald, I. - 1941 - The dissociation of calcium and magnesium carbonates and bicarbonates - Jour. Biol. Chemistry, v. 141, pp. 789-796.
- Handbook of Chemistry and Physics (44 Th Ed.) - 1962-1963 - Chemical Rubber Publishing Co., USA.
- Hem, J. D., Cropper, W. H. - 1959 - Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials - U.S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1459-A, 31 p.
- Hem, J. D., and Skougstad, M. W. - 1960 - Coprecipitation effects in solutions containing ferrous, ferric, and cupric ions - Geol. Survey Water Supply Paper 1459 - E, pp. 95-110.
- Hem, J. D., Roberson, D. E. - 1967 - Form and stability of aluminium hydroxide complexes in dilute solution, U.S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1827-A, 55 p.
- Hem, J. D. - 1968 - Graphical methods for studies of aqueous aluminium hydroxide, fluoride, and sulfate complexes - U. S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1827-B, 33 p.
- Hem, J. D. - 1970 - Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water - U.S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1473, (2nd Ed.), 363 p.
- Hypolito, R., Levi, F., Melfi, A. J. - 1970 - Alteração experimental de rochas por análises intemperogravimétricas - Resumos da XXII Reunião anual SBPC, Bahia, Brasil, seção D, p. 79.
- Howard, C. S. - 1960 - Chemistry of the water in comprehensive survey of sedimentation in Lake Mead 1948-49 - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 295, pp. 115-124.

- Hsu, Pa Ho, Bates, T. F. - 1964 - Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminium hydroxides - Mineralogical Mag., 33, pp. 749-768.
- Kennedy, V. C. - 1965 - Mineralogy and cation exchange capacity of sediments from selected streams - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 433 - D, 28 p.
- Krauskopf, K. B. - 1956 - Dissolution and precipitation of silica at low temperatures - Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 10, pp. 1-26.
- Leinz, V., Amaral, S. E. - 1969 - Geologia Geral (4ª Edição) - Cia. Editora Nacional - S. Paulo, Brasil, 487 p.
- Levi, F., Melfi, A. J. - 1972 - Geochemical and mineralogical studies on the first stages of weathering of basic and related rocks - Revista Brasileira de Geociências - v. 2, nº 1, pp. 1-7.
- Lichtig, J. - 1971 - Aproveitamento analítico da extratibilidade de sais de fosfônio na separação e determinação de irídio e ósmio - Tese de doutoramento apresentado ao Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da U.S.P.
- Livingstone, D. A. - 1963 - Chemical composition of rivers and lakes in Data of geochemistry - (6th ed) - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-G, pp. 1-64.
- Lyon, T. L., Buckman, H. O., Brady, N. C. - 1952 - The nature and properties of soils (5th ed.) - Edition, The Macmillan Company, 278 p.
- Manual de Adubação - 1971 - Associação Nacional para Difusão de Adubos - Ed. ANDA - S. Paulo, Brasil, 265 p.
- Mason, B. - 1960 - Principios de Geoquímica - Ediciones omega S. A., Barcelona. 333 p.
- Melfi, A. - 1968 - Contribution à l'étude des "Terras rochas legítimas" du Brésil - Bull. Assoc. Franc. pour l'étude du Sol - nº 6, pp. 31-39.
- Melfi, A. J. - 1971 - Influência da sílica na evolução dos geles amorfos de ferro (III) - Tese apresentada ao concurso de Livre-Docência no Instituto de Geociências e Astronomia - U.S.P., 90 p.

- Melfi, A. J., Levi, F. - 1971 - Geochemical and mineralogical study on the first stages of weathering of basic and related rocks - Revista Brasileira de Geociências, v. 1, nº 1, pp. 22-28.
- Melfi, A. J., Levi, F., Farjallat, J. E. - 1971 - Influência da textura na alteração experimental de diabásios - Resumos do XXV Congresso Brasileiro de Geologia - Bol. Esp. nº 1, p. 124.
- Mirtov, B. A. - 1961 - Gaseous composition of the atmosphere and its analysis - Akad. Nauk SSSR, Inst. Prikl. Geofi. Moskva in Hem (1970), p. 13.
- Mohr, E. C. J. - 1944 - Soils of equatorial regions - Edwards Brothers, Ann Arbor, Michingar (Éd. Néerlandaise 1938) 765 p., in Pedro (1964), p. 41.
- Okamoto G., Okura, T., Goto K. - 1957 - Properties of silica in Water - Geochim. Cosmo. Acta., v. 12, pp. 123-132.
- Pedro G. - 1964 - Contribution a l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines - Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, 345 p.
- Polzer, W. L., Hem, J. D., and Gabe, H. J. - 1967 - Formation of crystalline hydrous aluminosilicates in aqueous solutions at room temperature in Geological Survey research - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 575-B, pp. 128-132.
- Polynov, B. B. - 1937 - Cycle of Weathering - Murby Publishing Co., London, 220 p.
- Roberson, C. E., Hem, J. D. - 1969 - Solubility of aluminium in the presence of hydroxide fluoride, and sulfate - U.S. Geol. Survey Water - Supply Paper 1827 - C, 37 p.
- Schuylenborgh, J. Van, Sanger A. M. H. - 1949 - The electrokinet behaviour of iron and aluminium hydroxides and oxides - Rec. Trav. Chim, Pays-Bas, 68, p. 999, in Bonifas, M., - 1959 - Contribution a l'étude géochimique de l'altération Latéritique - Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine nº 17, 160 p.
- Sillém, L. G., and Martell, A. E. - 1964 - Stability constants of metal-ion complexes - Chemical Soc., London, Spec. Pub. 17, 754 p.

- Smyth, C. H., Jr. - 1913 - The relative solubilities of the chemical constituents of rocks - Jour. Geology, v. 21, n°2, pp. 105 - 120.
- Swenson, H. A., Colby, B. R. - 1955 - Chemical quality of surface waters in Devils Lake basin, North Dakota - U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1295, 82 p.
- Treadwell, W. D. - 1956 - Tratado de Química Analítica (7ª ed.) V. II, Manuel Marín Y Cia. Edit., México, V. II, 776 p.
- Trichet, J. - 1970 - Contribution a l'étude de l'alteration experimentale des nerres volcaniques, Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Naturalles, n° 4, Ecole Normale Superiure, 46, rue d'Ulm - Paris, 152 p.
- Valarelli, J. V., Madureira, J. B., Hypolito, R., Peréira, V. P., Corsini, P. C. - 1970 - Resultados preliminares de experimentos de perimorfismo de rochas - Resumos da XXII Reunião anual SBPC, Salvador, Brasil, seção D, p. 78.
- Weber, W. J., Stumm, W. - 1963 - Buffer systems of natural fresh waters - Jour. Chem. and Eng. Data, v. 8, pp. 464-468.
- White, D. E., Brannock, W. W., Murata, K. J. - 1956 - Silica in hot-spring waters - Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 10, pp. 17 - 59.

