ATENCIO, Daniel
Sulfatos secundários: relação com rochas preexistentes e síntese.

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T 1186
ex. 2
U.S.P.

DEDALUS - Acervo - IGC
30900007885

À memória do

Professor Nabor Ricardo Rüegg

SUMÁRIO

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T 1186
e.2
U.S.P.

página

ABSTRACT v

RESUMO vii

APRESENTAÇÃO 1

CAPÍTULO 1 - AMBIENTES DE FORMAÇÃO DE SULFATOS 4

Alteração de sulfetos 4
Evaporitos 6
Caliche 7
Sulfatos em clima frio 7
Cavernas 8
Fumarolas e fontes termais 9
Exemplos brasileiros de ocorrências de sulfatos 12

CAPÍTULO 2 - GEOLOGIA DA FORMAÇÃO ITAQUAQUECETUBA .. 16

Distribuição geográfica 16
Relações estratigráficas 19
Características litológicas 20
Conglomerados "clast-supported" 22
Arenitos com estratificações cruzadas tabulares e tangenciais 22
Siltitos 23
Conglomerados com seixos de siltito 23
Arenitos com estratificação cruzada acanalada 23
Conteúdo fossilífero 24
Cronologia 25
Ambiente deposicional 26
Clima 27

página

Tectonismo 28
Aspectos diagenéticos 29
Sulfatos intempéricos 31
Geologia econômica 32

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DE ESTUDOS 34

Coleta e armazenagem de amostras 34
Difratometria de raios X 34
Análises químicas 35
Lâminas delgadas e seções polidas 36
Microscopia óptica 37
Separações granulométricas 37
Metodologias específicas 37
Documentação fotográfica 37

CAPÍTULO 4 - SULFATOS DAS BACIAS DE SÃO PAULO E DE TAUBATÉ E MATERIAIS ASSOCIADOS 38

Município de Itaquaquecetuba 39
Localização e acesso 39
Clima 39
Pontos de coleta de amostras 40
Materiais associados aos sulfatos 43
Embasamento gnáissico 43
Pegmatito turmalinífero 45
Arenitos inconsolidados 47
Arenitos cimentados por sulfeto 50
Arenitos cimentados por sulfato 53
Siltitos 53
óxidos 57
Nódulos de barita 61
Troncos fossilizados 63

página

Distribuição dos sulfatos atuais de Itaquaquecetuba. 64
Mineralogia dos sulfatos atuais de Itaquaquecetuba.. 65
Melanterita 66
Rozenita 72
Grupo da halotriquita 74
Halotriquita e/ou bilinita 81
Pickeringita 83
Roemerita 84
Coquimbita e paracoquimbita 88
Grupo da copiapita 90
Aluminocopiapita - ferricopiapita 92
Magnesiocopiapita 96
Grupo da alunita 98
Hidrônio-jarosita 100
Natrojarosita-jarosita 106
Metavoltina 107
Alunogênio 108
Epsomita 108
Gipsita 108
Águas naturais 114
Águas de fontes 114
Águas estagnadas de tanques 117
Águas de lavagem de areia 119
Águas de córregos e do rio Tietê 121
Outros municípios 123
Município de Carapicuíba 123
Município de Mogi das Cruzes 125
Município de Guararema 126
Município de Taubaté 130

página

CAPÍTULO 5 - ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA EXPERIMENTAL 131

Parte experimental 133
Interpretação dos resultados obtidos 134

CAPÍTULO 6 - SÍNTESE DE SULFATOS 141

Trabalhos anteriores 141
Sulfatos de ferro (II) 141
Sulfatos de ferro (III) 143
Hidrogenossulfatos ("sulfatos ácidos") 148
Sulfatos ("normais") 149
Hidroxi-sulfatos ("sulfatos básicos") 150
Sulfatos de ferro (II) e (III) 155
Sulfatos de ferro com outros cátions 156
Sulfatos de alumínio 157
Hidrogenossulfatos ("sulfatos ácidos") 159
Sulfatos ("normais") 159
Hidroxi-sulfatos ("sulfatos básicos") 160
Sulfatos de alumínio com outros cátions 162
Correlação entre sulfatos de ferro (III) e de alumínio 163
Parte experimental 165
Cristalização a partir de soluções 166
Cristalização a partir de sais embebidos em água ... 167
Cristalização a partir do resfriamento de massas fundidas 170

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 174

AGRADECIMENTOS 192

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 195

ABSTRACT

This dissertation comprises a study of secondary sulfates and associated rocks and weathering solutions from the Itaquaquecetuba Formation (São Paulo Basin). Results of simulated weathering experiments and synthesis of minerals of the copiapite group are also reported.

In the Itaquaquecetuba Formation the iron sulfides pyrite and marcasite occur as cement. The exposure of these minerals to oxidizing conditions causes the formation of acid solutions that attack feldspars, micas and other materials. From these solutions iron, aluminium, calcium, magnesium, potassium and sodium sulfates precipitate. The alteration paragenesis is similar to that verified in thermal springs (advanced argillic alteration).

Mineralogical and chemical studies permited the identification of the sulfates melanterite, rozenite, coquimbite, metavoltine, alunogen, epsomite and gypsum, as well as minerals of the halotrichite, copiapite and alunite groups. Several mineralogical transformations take place following sample collection, including the formation of materials not reported in Itaquaquecetuba outcrops, such as roemerite, paracoquimbite, and as amorphous iron sulfate. Sulfates of syngenetic or diagenetic origin, such as barite and gypsum, were also reported.

The colour of the sulfates includes hues of green, yellow, white, orange, pink and brown that change in intensity due mainly to variations in the content of structural or adsorbed water and to the association with amorphous phases. The habit of the minerals and aggregates - crusts, saccharoidal or fibrous aggregates and stalactites - reflects rapid crystallization.

The approximate sequence of formation of the Itaquaquecetuba sulfates is as follows: hydrated "normal" sulfates of iron (II); "normal" and hydroxysulfates of iron (II), iron (III) and other

cations; hydrated hydroxysulfates of iron (III) and other cations. After this stage, two divergent lineages are apparent, one with the formation of hydrated "normal" sulfates of iron (III) and the other with the formation of hydroxysulfates of iron (III) and eventually other cations. The final step of alteration produces goethite.

Several kinds of natural waters reported in the sand pits of Itaquaquecetuba. The studied samples, with pH between 2.30 and 2.90, represent only the final stages of the alteration process. Simulated weathering experiments on a sample of sulfide aggregate in sandstone revealed the existence of solutions with pH of 0.40. These experiments also allow the calculation of the relative mobility of elements, which approximately reflects the sequence of decomposition of the minerals in the rock. Under experimental conditions similar to those verified at Itaquaquecetuba the sulfides are less alterable than the plagioclases yet more unstable than microcline.

Synthesis experiments at room temperature and pressure produced, for the first time, several compounds analogous to minerals of the copiapite group, including aluminocopiapite, magnesiocopiapite, zincocopiapite, ferricopiapite, "nickelcopiapite", "manganocopiapite" and "cobaltocopiapite", these last three not known in natural occurrences. Attempts to synthesize copiapite, calciocopiapite and cuprocopiapite resulted in the crystallization of mixtures of minerals of the copiapite group having chemical composition near the expected values together with other species.

RESUMO

Este trabalho compreende o estudo de sulfatos secundários, tipos litológicos associados e soluções intempéricas da Formação Itaquaquecetuba (Bacia de São Paulo), além de experiências de intemperismo simulado e síntese de minerais do grupo da copiapita.

Em rochas da Formação Itaquaquecetuba, ocorrem como cimento os sulfetos de ferro pirita e marcassita. A exposição destes minerais a ambiente oxidante acarreta a formação de soluções ácidas que instabilizam feldspatos, micas e outros materiais associados. A partir das soluções, precipitam sulfatos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio. A paragênese de alteração é semelhante à verificada em fontes termais (alteração argilosa avançada).

Estudos mineralógicos e químicos permitiram identificar os sulfatos melanterita, rozenita, coquimbita, metavoltina, alunogênio, epsomita e gipsita, além de minerais dos grupos da halotriquita, da copiapita e da alunita. Várias transformações mineralógicas ocorreram após coleta, formando-se, inclusive, materiais não registrados nos afloramentos de Itaquaquecetuba, como roemerita, paracoquimbita e um sulfato amorfo de ferro. Sulfatos de origem singenética ou diagenética, como barita e gipsita, também foram registrados.

A coloração dos sulfatos inclui tonalidades de verde, amarelo, branco, laranja, rosa e castanho, que mudam de intensidade devido, principalmente, a variações nos teores de água estrutural ou de umidade e a associação com fases amorfas. O hábito dos minerais e agregados reflete cristalização rápida, observando-se crostas, agregados sacaróides ou fibrosos e estalactites.

A seqüência de formação aproximada para os sulfatos de Itaquaquecetuba obedece a seguinte ordem: sulfatos "normais" hidratados de ferro (II); sulfatos "normais" e hidroxi-sulfatos de

ferro (II), ferro (III) e outros cátions; hidroxi-sulfatos hidratados de ferro (III) e outros cátions. Após esta etapa, duas linhagens divergentes foram verificadas, uma delas com a formação de sulfatos "normais" hidratados de ferro (III), e outra com a origem de hidroxi-sulfatos de ferro (III), eventualmente com outros cátions. A etapa final de alteração gera goethita.

Vários tipos de águas naturais foram identificados nos portos de areia de Itaquaquecetuba. As amostras estudadas, com valores de pH entre 2,30 e 2,90, representam apenas os estágios finais do processo de alteração. Experiências de intemperismo simulado em amostra de concreção de sulfeto em arenito revelaram a existência de soluções com valores de pH de 0,40.Estas experiências permitiram, também, o cálculo dos valores de mobilidade relativa dos elementos, os quais refletiram, de maneira aproximada, a ordem de decomposição dos minerais da rocha. Sob as condições dos experimentos, similares às verificadas em Itaquaquecetuba, os sulfetos são menos alteráveis que os plagioclásios e mais instáveis com relação ao microclínio.

Experiências de síntese em temperatura e pressão ambientais resultaram na obtenção, pela primeira vez, de vários compostos análogos a minerais do grupo da copiapita, incluindo-se aluminocopiapita, magnesiocopiapita, zincocopiapita, ferricopiapita, "niquelcopiapita", "manganocopiapita" e "cobaltocopiapita", estes três últimos não conhecidos em ocorrência natural. No caso de tentativa de síntese de copiapita, calciocopiapita e cuprocopiaita, cristalizaram-se misturas de minerais do grupo da copiapita com composição química próxima à esperada e outras espécies.

APRESENTAÇÃO

Além de despertar interesse acadêmico, os sulfatos são estudados com objetivos práticos. Pode-se citar, por exemplo, a impregnação de sulfetos em carvão procedente da Bacia do Paraná, que se transformam em sulfatos após curto período de exposição ao ar, o que compromete a aplicabilidade industrial do carvão.

STEGER e DESJARDINS (1978), com a finalidade de obter dados para aplicação de processos de flotação e dessulfurização de carvão, estudaram experimentalmente a oxidação de sulfetos para sulfatos solúveis. COSTA NETO et al. (1978) efetuaram pesquisas visando eliminar sulfetos de folhelhos pirobetuminosos da Formação Irati, com posterior recuperação de enxofre na forma elementar. FELICÍSSIMO Jr. (1968a e b), por sua vez, verificou a viabilidade do aproveitamento do resíduo piritoso da lavagem do carvão para sulfurização de cerrados e pastagens.

O estudo da alteração de sulfetos é importante, também, na construção de obras de engenharia civil. Muitas vezes, estas obras são inviabilizadas pela presença de sulfetos instáveis, que se alteram com rapidez para sulfatos, provocando desintegração da rocha hospedeira. Por outro lado, a ocorrência de sulfatos pode implicar em indício da existência de minério em subsuperfície, como é o caso do mineral jarosita, que serve de guia para prospecção de urânio em depósitos do tipo "roll".

Quando abundantes, os sulfatos são aproveitados economicamente, tendo sido utilizados, no Chile, para obtenção de ácido sulfúrico. Pode-se destacar, atualmente, a extração de gipsita em várias ocorrências evaporíticas brasileiras, como na Chapada do Araripe (Formação Santana, Bacia do Araripe) e na região de Codó e Grajaú, Maranhão (Formação Codó, Bacia do Maranhão). Este sulfato é utilizado para fabricação de gesso e cimento. Trabalhos de pesquisa para exploração de gipsita estão sendo desenvolvidos na região de Filadélfia e Babaçulândia, Goiás, em sedimentos da Formação Motuca (Bacia do Maranhão).

Finalmente, cabe ressaltar que os sulfetos que ocorrem como minerais são, em geral, facilmente solúveis em água e, como conseqüência, o íon sulfato pode ser incorporado em lençóis subterrâneos. O consumo de águas enriquecidas neste íon acarreta graves problemas de saúde ao homem e a animais, como é o caso dos barreiros do Nordeste brasileiro. Neste sentido, ZODROW e McCANDLISH(1978) realizaram estudos sobre sulfatos de Nova Scotia, Canadá, procurando identificar poluentes de água associados à oxidação de sulfetos. Com o mesmo objetivo, MACHADO e LIMA (1984) pesquisaram os efeitos da mineração de carvão com sulfeto nos mananciais de superfície e subsuperfície na área de Siderópolis, Santa Catarina.

Tendo em vista a importância de estudos relacionados a sulfatos e a inexistência de trabalhos sistemáticos sobre ocorrências brasileiras, optou-se pelo tema desta pesquisa.

Os assuntos abordados neste trabalho acham-se distribuídos em sete capítulos. O primeiro deles inclui uma discussão sobre os ambientes de formação de sulfatos, com destaque para ocorrências em áreas de fumarolas, onde estes minerais foram estudados no contexto de paragêneses de minerais de alteração. O capítulo termina com uma relação de textos nos quais foram citadas ocorrências brasileiras de sulfatos.

Entre as ocorrências mencionadas, escolheu-se, para estudos de detalhe, a da Formação Itaquaquecetuba. A proximidade geográfica, facilitando o acesso aos afloramentos, e a diversidade de minerais presentes foram os principais motivos que nortearam a escolha. Deve ser mencionado, também, como fator relevante, o curto período de existência futura das cavas para extração de areia de Itaquaquecetuba, as quais em breve estarão submersas, a exemplo do que ocorreu em Carapicuíba e na Cidade Universitária, únicas localidades adicionais onde aflorava a Formação Itaquaquecetuba. O Capítulo 2 trata da Geologia da Formação Itaquaquecetuba, visando situar litológica e geneticamente os sulfatos.

O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada para este trabalho, enquanto o Capítulo 4 traz os resultados de estudos dos sulfatos supérgenos e materiais associados da Formação Itaquaquecetuba (Bacia de São Paulo). Ocorrências semelhantes nas formações Tremembé e Caçapava (Bacia do Taubaté) também são descritas nesse capítulo.

Em complemento às pesquisas sobre exemplares naturais de rochas, minerais e soluções aquosas, foi simulado intemperismo em uma amostra de arenito cimentado por sulfeto, coletada em Itaquaquecetuba. Esta experiência é apresentada no Capítulo 5.

A síntese de sulfatos fornece subsídios para a interpretação de ocorrências naturais. O Capítulo 6 contém uma revisão sobre este assunto, além de trazer resultados de experiências de síntese elaboradas durante o presente trabalho, em que vários compostos foram produzidos pela primeira vez. Os materiais foram sintetizados a partir de soluções, a temperatura ambiente, a semelhança do método de formação dos sulfatos supérgenos de Itaquaquecetuba. Em adição, foram obtidos produtos a partir de fusão, o que se aproxima do observado em fumarolas, cuja assembléia mineralógica resultante, no entanto, é similar à de sulfatos intempéricos.

Finalizando, o Capítulo 7 reproduz, de maneira resumida, as principais conclusões apresentadas no decorrer do texto, além de introduzir novas conclusões, resultantes da integração de dados dos diferentes capítulos.

CAPÍTULO 1

AMBIENTES DE FORMAÇÃO DE SULFATOS

De modo geral, os processos supérgenos levam a oxidação e hidrólise de sulfetos, formando-se o íon sulfato, que precipita "in situ" ou é carreado em solução. A deposição, pela perda de solvente, dá-se principalmente sob a forma de eflorescências, crostas, acumulações em cavernas, cimento diagenético ou constituinte de caliche e evaporitos.

São poucas as ocorrências de sulfato para as quais se propõe origem a partir de processos hipógenos. Entre elas, cita-se barita em carbonatitos e em veios hidrotermais de sulfeto formados a temperatura baixa ou moderada. No caso de fumarolas e fontes termais, soluções ascendentes misturam-se a soluções superficiais, provocando alteração de rochas e formação de sulfatos.

Sulfatos pouco solúveis, como barita e jarosita, suportam transporte em estado sólido, depositando-se como clásticos e sendo, ainda que raramente, observados em assembléias de minerais pesados.

Sulfatos metamórficos fazem parte de meta-evaporitos. Em anidrita que sofreu metamorfismo, são observados traços de deformação, tais como lamelas de translação, planos de clivagem encurvados e extinção ondulante.

A seguir, serão examinados alguns aspectos na formação de sulfatos. Será dada maior ênfase a pesquisas sobre fumarolas e fontes termais, por se constituirem, talvez, nos únicos exemplos em que sulfatos foram estudados no contexto de paragêneses de minerais de alteração. No final deste capítulo, serão relacionadas ocorrências brasileiras de sulfatos.

ALTERAÇÃO DE SULFETOS

Pirita é o mais abundante dos sulfetos e ocorre em praticamente todos os tipos de ambientes geológicos. Outro sulfeto

bastante comum é a marcassita. Ambos são encontrados, sobretudo, em carvão e em minérios sulfetados de cobre, chumbo e zinco. Oxidação e hidrólise destes sulfetos produzem soluções com alto grau de acidez em drenagens de minas. Tais soluções resultam, também, de tratamento "in situ" de minérios com lixiviação para recuperação econômica de metais pesados. O ataque de minerais por estas soluções pode provocar neoformação de sulfatos de ferro e de outros cátions.

Várias observações levaram WIERSMA e RIMSTIDT (1984) a verificar experimentalmente a estabilidade de pirita e marcassita. Amostras de pirita, por exemplo, apresentam, entre si, acentuada diferença quanto a suscetibilidade a alteração. Enquanto certos espécimes permanecem brilhantes e inalterados, outros exibem corrosão superficial em diferentes graus. O mesmo ocorre com marcassita. Por outro lado, a quantidade de soluções ácidas em minas nem sempre corresponde proporcionalmente à abundância original de sulfeto na rocha. Os autores citados provocaram alteração de diversos exemplares de pirita e marcassita, a 25°C, por soluções com valor inicial de pH igual a 2. Os resultados obtidos levaram a concluir que a reatividade de pirita originada a altas temperaturas é ligeiramente maior que a de marcassita hidrotermal. A suscetibilidade a alteração da marcassita hidrotermal, por sua vez, é superior à da pirita proveniente de diagênese de baixo grau.

Uma das primeiras pesquisas de detalhe a respeito da seqüência de sulfatos formada a partir da alteração de sulfetos foi a de UNGEMACH (1935), segundo o qual uma ordem aproximada de formação seria: melanterita - roemerita - coquimbita - halotriquita - quenstedtita - copiapita - calcantita. O mesmo autor elaborou, também, estudo cristalográfico bastante minucioso desses minerais.

Diversos outros trabalhos se sucederam, acrescentando novos dados. Entre as pesquisas mais recentes que sugeriram seqüências de formação de sulfatos, estão as de BOL'SHAKOV e PTUSHKO (1971), BUURMAN (1975), ZODROW et al. (1979) e ZODROW (1980). Tais

seqüências variam entre si, provavelmente devido a diferentes valores de temperatura e umidade relativa em que as observações são efetuadas, e também, de acordo com BANDY (1938), devido à introdução de outros óxidos no sistema $FeO-Fe_2O_3-SO_3-H_2O$. A seqüência de formação dos sulfatos de Itaquaquecetuba será discutida no Capítulo 4.

EVAPORITOS

A composição mineralógica de evaporitos inclui sulfatos, cloretos e carbonatos de sódio e cálcio, com quantidades menores de sais de potássio e magnésio. Entre os sulfatos, destacam-se gipsita, anidrita, kieserita, epsomita, thenardita, langbeinita, glauberita, mirabilita e bloedita.

Os minerais dos evaporitos são, de modo geral, muito reativos. A mineralogia e a textura originais são, em conseqüência, obscurecidas pela diagênese. Atualmente, apenas halita, gipsita, calcita e aragonita precipitam em abundância, indicando que estes se formaram como minerais primários na maioria dos depósitos evaporíticos antigos. As demais substâncias podem ter precipitado diretamente ou representam alteração diagenética de minerais primários.

Os depósitos recentes de evaporitos apresentam extensão e espessura inferiores às de depósitos antigos, sugerindo ambientes de formação antigos não representados atualmente. Condições ideais para deposição de evaporitos ocorreram durante a Permiano e o Cretáceo, formando-se espessas camadas em cinturões áridos, como os depósitos canadenses e russos. No Brasil, destacam-se os evaporitos da Bacia Amazônica (Permiano) e da Bacia Sergipe-Alagoas (Cretáceo).

CALICHE

Depósitos de caliche originam-se em regiões áridas e semi- áridas, onde água subterrânea é trazida até a superfície por capilaridade, para suprir perdas por evaporação. Apresentam, freqüentemente, formas concrecionares ou pisolíticas, às vezes com mais de um metro de espessura. Carbonato de cálcio é geralmente o constituinte mais abundante do caliche, seguindo-se sulfatos de cálcio, sódio e potássio.

Um dos trabalhos mais detalhados sobre sulfatos e sais associados (BANDY, 1938) refere-se a ocorrências deste tipo no norte do Chile (Chuquicamata, Alcaparrosa e Quetena), nas quais foram descritas paragêneses e geoquímica de formação de setenta e seis minerais. Os depósitos encontram-se na porção norte do Deserto de Atacama, uma das áreas mais secas da Terra, onde chove finamente durante uma hora, no máximo duas vezes por ano. Desta forma, a evaporação é rápida e propicia a cristalização de grande variedade de sulfatos solúveis em água, alguns em espessas camadas. O tipo de clima verificado atualmente, que parece estar crescendo em aridez, começou, provavelmente, no Plioceno ou no início de Pleistoceno, a partir de então iniciando-se a formação de sulfatos.

SULFATOS EM CLIMA FRIO

A cristalização de sulfatos é geralmente associada a climas quentes. Sulfatos de climas frios, porém, são conhecidos, citando-se o caso da região de McMurdo, na Antártica, onde foram estudados por vários pesquisadores, entre os quais KEYS e WILLIAMS (1981). A Antártica é o deserto mais frio e seco da Terra, e sua temperatura média anual oscila em torno de -20°C, com precipitação anual inferior a 200 mm, principalmente sob forma de neve.

Os minerais mais comuns de tal ocorrência são halita, calcita, nitratita e os sulfatos thenardita, gipsita, darapskita, mirabilita, bloedita, epsomita e hexaidrita. Os depósitos destes sais apresentam-se maciços ou na forma de eflorescências e crostas.

Várias fontes para os minerais da região de McMurdo foram reconhecidas por KEYS e WILLIAMS (1981). Sais de origem marinha são, regional e quantitativamente, mais importantes, o que é indicado pela abundância de minerais de sódio, como cloretos e sulfatos, provenientes diretamente do mar, e também pela distribuição destes sais e pelo pH alcalino verificado na maioria dos solos da região. Outras fontes salinas são localmente importantes, destacando-se atividade biológica no vale Taylor, aproximadamente no centro da região de McMurdo. Atividade hidrotermal e vulcânica produziu sais em rochas subsuperficiais, principalmente vulcânicas, na área do cume do vulcão Erebus, mas estes não têm significado regional.

CAVERNAS

As cavernas constituem-se em espaços vazios que propiciam ambiente ideal para deposição de certos minerais de baixa temperatura, entre os quais sulfatos, como barita, celestita, thenardita, gipsita, epsomita, hexaidrita, mirabilita e bloedita. Os sulfatos formados em cavernas devem sua origem, geralmente, à evaporação de águas de percolação. A reatividade do íon sulfato com calcita sob valores de pH próximos da neutralidade depende da pressão parcial de dióxido de carbono. Acumulação deste gás pode interromper a reação e, por esta razão, soluções sulfatadas tendem a percolar o calcário por distâncias relativamente grandes sem serem consumidas. Passagens abertas na caverna liberam dióxido de carbono, permitindo a precipitação de sulfatos.

Gipsita e outros sulfatos geram formas de espeleotema diferentes daquelas dos carbonatos. Estalactites de gipsita ocorrem usualmente como massas muito porosas, enquanto as de epsomita e de mirabilita são freqüentemente transparentes. A forma mais comum desenvolvida pelos sulfatos, no entanto, é a de crostas em paredes, com cristais granulares.

FUMAROLAS E FONTES TERMAIS

Atividade vulcânica manifestada através de fumarolas e fontes termais pode conduzir à formação de sulfatos, os quais depositam-se como filmes amarelados, não cristalinos, em partículas de cinzas e fragmentos de rocha, e como crostas em torno da saída das fumarolas, conforme descreveram KEITH et al. (1981) para a erupção do Monte Santa Helena (Washington, EUA). As crostas são avermelhadas, alaranjadas, amareladas ou brancas, mudando de cor com a temperatura, com o grau de hidratação e com o estado de oxidação.

Os compostos mais abundantes neste tipo de depósito são cloretos e sulfatos de sódio, potássio, cálcio, magnésio, alumínio e ferro, óxidos de silício e ferro, cloreto de amônio, e enxofre elementar. Durante o processo de desidratação e cristalização, ocorrem numerosas fases instáveis e pobremente cristalinas. No que se refere a minerais formados ao redor de fumarolas, é difícil determinar quais dos componentes precipitaram do vapor e quais deles foram derivados de ataque em rochas adjacentes. De acordo com WHITE e WARING (1963), substâncias como NH_4Cl, cujos elementos constituintes são muito raros em rochas, seriam sublimadas a partir de gases das fumarolas. Outras crostas, segundo os mesmos autores, especialmente as de sulfatos, parecem ser produto de reação dos gases de fumarola com rochas e com a atmosfera.

As pesquisas sobre modificações mineralógicas em fontes termais e sistemas geotermais foram compiladas por ROSE e BURT (1979). Estas investigações definiram pelo menos dois ambientes distintos de alteração, separados entre si pelo nível freático.

Abaixo do nível freático, o fluido hidrotermal é, em geral, quase neutro ou fracamente alcalino, contendo cloreto como ânion mais comum. Alteração de rochas félsicas produz feldspatos, micas, zeólitas, minerais de sílica, montmorillonita e, ocasionalmente, caulinita, constituindo-se uma associação do tipo propilítica. De acordo com ELLIS (1967), alteração por fluidos hidrotermais

imediatamente sob o lençol freático, a temperaturas baixas (pouco superiores a 150° C), produz assembléias mineralógicas contendo zeólitas e argilominerais, como em Wairakei e outras fontes termais da Nova Zelândia, no Parque de Yellowstone (Wyoming, EUA) e na Islândia. Os produtos de alteração são os esperados em transformações de rochas félsicas a temperaturas desta ordem de grandeza, combinadas com alguma lixiviação de cálcio, sódio e magnésio. Abaixo desta zona de zeólitas e argilominerais, é comum, na presença de rochas potássicas, alteração para sericita, adulária ou albita, ao lado de clorita, epídoto, wairakita e outras zeólitas.

Fluidos próximos à superfície, por outro lado, são ácidos, apresentam alta razão SO_4^{2-}:Cl , elevados valores de ferro, magnésio, cálcio e alumínio, e teores relativamente baixos de sódio e potássio (RAYMAHASHAY, 1968; WHITE et al., 1971). Estes fluidos geram alteração argilosa avançada ("advanced argillic alteration"), também denominada alteração argilosa extrema, formando caulinita, alunita e outros sulfatos, enxofre, minerais de sílica e zunyíta. Alteração deste tipo foi registrada em fontes termais com águas apresentando valores de temperatura entre 56 e 93°C e pH de 2,45 a 2,90 (RAYMAHASHAY, 1968).

Alguns sistemas hidrotermais dominados por vapor foram identificados por WHITE et al. (1971) em Geysers (Califórnia, EUA), Larderello (Itália) e, localmente, no Parque de Yellowstone e em Steamboat Springs (Nevada, EUA). Nestes sistemas, o vapor, formado a partir do lençol freático de um corpo profundo de água quente, move-se para cima e condensa-se, durante a ascensão através de rochas mais frias da superfície. A oxidação de H_2S para H_2SO_4 e enxofre elementar dá lugar a alteração argilosa avançada. O teor de cloreto nestes vapores e nas águas é pequeno, devido a sua baixa volatilidade em meios quase neutros. O sulfato é o ânion principal, balanceado por oxônio, cálcio, magnésio, bem como por outros constituintes lixiviados da rocha. Os poros e canais maiores são preenchidos por vapor e os menores por materiais condensados,

alguns dos quais fluem para o lençol freático.

Em Steamboat Springs, o material acima do lençol freático é constituído por massa muito lixiviada, restando apenas sílica opalina, devido ao ambiente fortemente ácido, resultante da oxidação do H_2S (SHOEN et al., 1974).

No nível freático, a alunita torna-se abundante. Quantidades crescentes de caulinita são observadas mais abaixo, mudando gradativamente, em direção a maiores profundidades, para associação de alteração com montmorillonita e mica potássica. Por algumas dezenas de centímetros abaixo do lençol freático, a água quente é, aparentemente, afetada por material condensado descendente, de natureza ácida e com alto conteúdo de sulfato. Diferenças de fatores, como teor e tipo de recarga e descarga, fornecimento de calor, permeabilidade, e teor de oxidação de H_2S, resultam em ampla variação destes sistemas.

Um tipo diverso de solução de fonte termal resulta da incorporação de H_2S, SO_2, CO_2 e outros constituintes também vulcânicos em água subterrânea profunda, conforme sugerido por WHITE (1957) e OZAWA et al. (1973). Os últimos autores descreveram fontes termais extremamente ácidas (pH 1,2 a 2,0) de moderada descarga, às quais atribuíram a incorporação de gases ricos em SO_2 e HCl em profundidade e subseqüente auto-oxidação de SO_2 para SO_3, passando posteriormente a H_2SO_4. Alteração argilosa avançada em Butte (Montana, EUA), Cerro de Pasco (Peru) e outros distritos pode ter origem similar.

Alteração argilosa avançada próxima à superfície, descrita por MEYER e HEMLEY (1967) em diversas localidades, foi denominada alteração solfatárica ou de fontes termais ácidas.

Condições fumarólicas podem ser geradas, também, sem ocorrência de vulcanismo, destacando-se o caso da mina de sulfetos United Verde (Jerome, Arizona, EUA), onde um incêndio provocado por combustão espontânea originou vários sulfatos hidratados (LAUSEN, 1928). Fato semelhante é constatado em queimas ocasionadas em depósitos de rejeito de minas de carvão.

EXEMPLOS BRASILEIROS DE OCORRÊNCIAS DE SULFATOS

Várias citações de ocorrências brasileiras de sulfatos acham-se registradas na literatura, das quais seguem-se alguns exemplos.

No Nordeste Brasileiro, são conhecidos de longa data sulfatos em depósitos salinos. FRÓES ABREU (1934) identificou sulfato de alumínio associado a espículas de esponjas no litoral do Estado do Maranhão. TEIXEIRA (1940) registrou a presença de alúmen de potássio em eflorescências no interior de grutas em arenito em Moxotó, Pernambuco. OLIVEIRA (1940) analisou quimicamente misturas salinas no Estado do Piauí, considerando-as eflorescências, tendo verificado a existência ou mesmo a predominância de sulfatos em relação a outros minerais. OLIVEIRA e PAIVA (1940) identificaram gipsita, kieserita e alunogênio em eflorescências de Pedro II, no Piauí. LIMA e LEITE (1978), estudando a mesma ocorrência, encontraram pickeringita, kieserita, thenardita, alunogênio, gipsita e halita. MELLO (1969) descreveu os minerais halotriquita e epsomita em Piripiri, Piauí, atribuindo-os a eflorescência em folhelho piritoso. LIMA e LEITE (1978) estudaram amostras de ocorrências próximas a Piripiri, identificando halotriquita e enxofre. SIQUEIRA FILHO (1970) descreveu epsomita, acompanhada por halotriquita e enxofre, em trecho da estrada de ferro Castelo do Piauí - Oiticica.

LIMA e LEITE (1978) citaram a existência de afloramentos esparsos de epsomita ao sul de São Miguel do Tapuio, Piauí, associados a rochas da Formação Pimenteiras; enxofre elementar ao norte da localidade de Miranorte, Goiás, em corte da rodovia Belém -Brasília; e provável halotriquita em Goiatins, Goiás, em rochas da Formação Longá. Esses autores estabeleceram relações genéticas entre os sulfatos e contribuições de emanações vulcânicas associadas com intrusões de diabásio, além de sugerirem origem a partir de alteração de sulfetos.

ATENCIO et al. (1982) retomaram o estudo de sulfatos associados a tipos litológicos da Bacia do Maranhão, identificando melanterita e halotriquita em Castelo do Piauí, epsomita em Paraíso do Norte (Goiás) e halotriquita em Piripiri (Piauí), ocorrências estas em rochas da Formação Pimenteiras. Os mesmos autores registraram também a presença de gipsita na Formação Poti, impregnando afloramentos da rodovia Belém - Brasília (Goiás), e epsomita e gipsita na Formação Motuca, em barreiros às margens da rodovia Carolina - Riachão (Maranhão). ATENCIO et al. (1982) atribuíram a origem de tais sulfatos a processos relacionados com alteração superficial.

Barita de origem epigenética em sedimentos da Formação Serra Grande foi identificada por SIQUEIRA FILHO (1970) em Castelo do Piauí. OLIVEIRA e BARROS (1971) registraram a presença de barita, provavelmente epigenética, em rochas da Formação Pimenteiras, na localidade de São Miguel do Tapuio, Piauí. LIMA e LEITE (1978) citaram três ocorrências adicionais de barita, às quais atribuíram origem como evaporitos e através de posterior remobilização a pequena distância. A primeira delas refere-se a rochas da Formação Motuca, na estrada para a localidade de Ribeirão Macapá, Maranhão. Uma ocorrência a norte de Corrente, na estrada para Gilbués (localidade de Santa Marta), Piauí, em rochas da Formação Areado, e outra na região de Vargem Grande, Maranhão, referente a tipos litológicos da Formação Itapecuru, constituem-se nas citações restantes.

Uma ocorrência de alunogênio em Parintins, Amazonas, foi mencionada por OMORI e KERR (1964).

GORSKY e GORSKY (1974a) citaram a presença de jarosita, proveniente de decomposição de pirita, em amostra de quartzito com cheralita da Serra de Itiúba, na Bahia. GORSKY e GORSKY (1974b) identificaram melanterita, resultante de alteração de pirita, em rochas alcalinas do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. Ambas as ocorrências referem-se a rochas uraníferas.

VALARELLI (1971) descreveu barita residual de carbonatito, além de barita, alunita e osarizawaíta supérgenas no complexo básico-alcalino de Catalão, Goiás. ARRUDA (1971), por sua vez, registrou a presença de antlerita, barita e brochantita supérgenas na mina de cobre Santa Blandina, em Itapeva, Estado de São Paulo.

AMARAL (1968) identificou os sulfatos brochantita e linarita em minério de cobre da região de Vazante, Minas Gerais, aos quais atribuiu origem a partir de evaporação de soluções ligadas a processos superficiais de oxidação.

A presença de barita na forma de mineral residual e também como cimento diagenético no Arenito Bauru foi registrada por COIMBRA (1976).

Em ocorrência da Formação Itaquaquecetuba, no município homônimo, Estado de São Paulo, COIMBRA et al. (1980) identificaram os minerais aluminocopiapita, alunogênio, halotriquita e melanterita, resultantes de processos atuais de alteração. ATENCIO et al. (1982) registraram a presença de gipsita, possivelmente de gênese diversa, e roemerita, formada após coleta e armazenamento de amostras. ATENCIO e HYPÓLITO (1984) citaram os minerais coquimbita, jarosita, rozenita e gipsita, todos de formação atual. Esses minerais têm origem a partir de alteração intempérica de sulfetos. Os capítulos seguintes tratam em detalhe a ocorrência de Itaquaquecetuba.

Ocorrências de sulfatos na Bacia do Paraná foram incluídas no estudo de ATENCIO et al. (1982). Na Formação Ponta Grossa, identificaram-se alunogênio e halotriquita, de alteração de sulfetos, em afloramento da estrada de ferro Jaguariaíva - Arapoti, Paraná. Na Formação Irati, registraram-se ocorrências de gipsita, proveniente da alteração de carbonatos e sulfetos, em afloramento do km 152 da rodovia Castelo Branco; copiapita e melanterita, de alteração de sulfetos, em Cesário Lange, São Paulo; e epsomita, relacionada a processo de dedolomitização, em São Mateus do Sul, Paraná. Sondagens da PETROBRÁS e da PAULIPETRO revelaram, em

alguns locais da Formação Irati, camadas evaporíticas de gipsita (PETRI e COIMBRA, 1982).

Inúmeros depósitos evaporíticos de gipsita e anidrita são conhecidos em diversos estados brasileiros, destacando-se as jazidas da Chapada do Araripe, situada nos limites de Pernambuco, Piauí e Ceará. Informações sobre esses evaporitos foram compiladas por PEREIRA (1973). As ocorrências de barita no território nacional também são várias (BRUNI, 1973), as maiores delas localizadas na Bacia de Camamu, no Estado da Bahia (DARDENNE e CAMPOS, 1984).

CAPÍTULO 2

GEOLOGIA DA FORMAÇÃO ITAQUAQUECETUBA

A Formação Itaquaquecetuba, cuja denominação foi proposta por COIMBRA et al. (1983), era conhecida por "aluviões antigos dos rios Pinheiros e Tietê" (SUGUIO e TAKAHASHI, 1970) ou, ainda, "camadas cruzadas da fase Butantã" (AB'SÁBER , 1978 e 1980). É considerada de idade pleistocênica e posterior à Bacia de São Paulo pela maioria dos autores. MELO (1984) e MELO et al. (1985b), por outro lado, fundamentando-se em dados palinológicos, atribuíram idade terciária à formação e a situaram na base da Bacia de São Paulo. MELO et al. (1985a) e CAMPANHA et al. (1985) também aceitaram a idade terciária.

Composta predominantemente por arenitos feldspáticos e conglomerados polimíticos, a Formação Itaquaquecetuba contém troncos de grandes dimensões sob diversos tipos de fossilização. Sua origem deve-se a canais anastomosados em ambiente de tectonismo pronunciado. Apresenta várias semelhanças com depósitos do tipo "roll", entre as quais a presença de uma porção sulfetada e outra oxidada.

A exposição atual da formação a ambiente oxidante, pela abertura de cavas para exploração de areia, leva à transformação intempérica dos sulfetos em sulfatos e goethita.

DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA

A Formação Itaquaquecetuba ocorre sob as planícies atuais dos rios Tietê e Pinheiros, na região geográfica da Bacia de São Paulo (Figura 1).

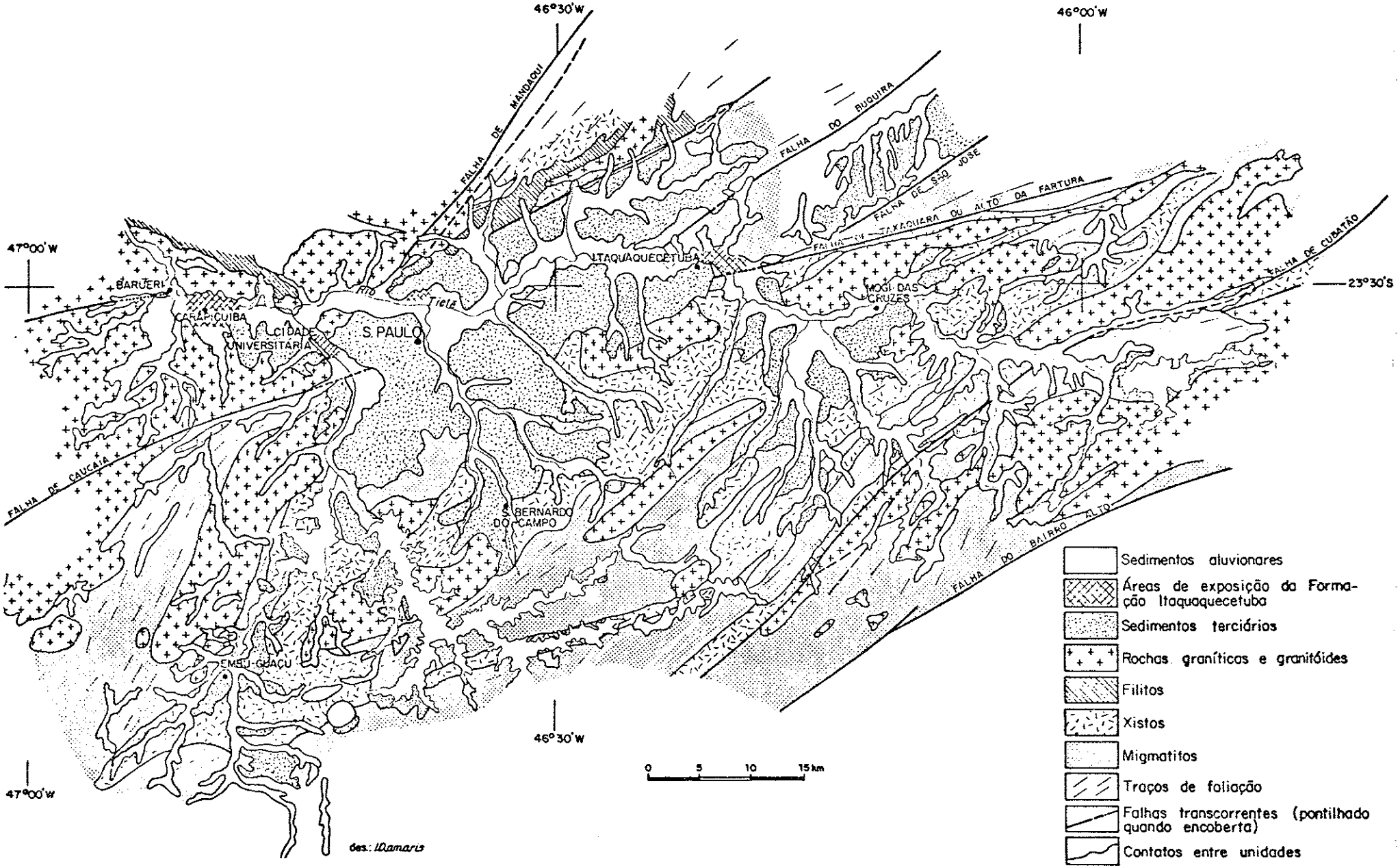


FIGURA 1 - Mapa geológico regional com as áreas de exposição da Formação Itaquaquecetuba (BISTRICHI et al., 1981, modificado por COIMBRA et al., 1983).

Ao longo do alto vale do rio Tietê, encontram-se exposições da unidade nos municípios de Itaquaquecetuba e Suzano, sob forma de cavas abertas ("portos") para exploração de areia. Esta região corresponde à área-tipo da formação (COIMBRA et al., 1983). Os trabalhos de maior detalhe sobre tais afloramentos são os de COIMBRA et al. (1983) e ALMEIDA et al. (1984a e b). Dados sobre escavações similares localizadas em Carapicuíba, hoje alagadas, foram incluídos em estudos realizados por SUGUIO e TAKAHASHI (1970), que observaram, na época, concentração de portos de areia entre Osasco e Carapicuíba.

No vale do rio Pinheiros, depósitos da Formação Itaquaquecetuba ocupavam a área onde atualmente se encontra a raia olímpica da Cidade Universitária, no Município de São Paulo, em cava de extração de areia estudada por TOLENTINO (1965), JUNQUEIRA (1969), SUGUIO e TAKAHASHI (1970), SUGUIO (1971), SUGUIO et al. (1971), BIGARELLA (1971 e 1975). Na margem direita do rio Pinheiros, em portos ora entulhados, entre as avenidas Nações Unidas e Pedroso de Moraes, também existiam exposições de sedimentos da Formação Itaquaquecetuba (COIMBRA et al., 1983).

ALMEIDA et al. (1984a e b) sugeriram extensão da unidade em áreas ocupadas pela Bacia de Taubaté, correlacionando sedimentos antigos de um afluente do rio Parateí aos da Formação Itaquaquecetuba. Esses autores consideraram possível, mas sem apresentar evidências concretas, continuidade mais a leste, em terrenos das bacias de Resende e Volta Redonda. Sedimentos de um porto de areia próximo ao leito atual do rio Paraíba do Sul foram também correlacionados aos da Formação Itaquaquecetuba, tendo sido denominados "aluviões antigos do rio Paraíba do Sul" (VESPUCCI, 1984). Tais afirmações, no entanto, têm caráter preliminar, visto que ainda restam dúvidas sobre idade e posição estratigráfica da Formação Itaquaquecetuba, o que prejudica tentativas de correlação baseadas apenas em características litológicas e de estruturas sedimentares. Ao longo do paleovale do rio Parateí, por exemplo,

afloram sedimentos cujas descrições (IPT, 1972; TITARELLI, 1975; COLTRINARI et al., 1984) são bastante similares às de tipos litológicos da Formação Itaquaquecetuba, correspondendo, porém, a sedimentos mais recentes.

RELAÇÕES ESTRATIGRÁFICAS

Em sua área-tipo, a Formação Itaquaquecetuba encontra-se sobre unidades pré-cambrianas, estando os limites laterais das exposições de sedimentos em contato com o embasamento através de falhas normais (ALMEIDA et al., 1984a e b). As rochas observadas abrangem, segundo esses autores, gnaisses oftalmíticos, variando localmente para tipos bandados; gnaisses bandados com intercalações xistosas e graníticas; biotita gnaisses gradando a biotita xistos; gnaisses graníticos (granitóides orientados) e mica xistos com intercalações de meta-arenitos. Ao longo de planos de xistosidade, são observados cristais aciculares de turmalina. Veios pegmatóides irregulares, com espessuras de até 40 cm, encaixam-se nos xistos, tanto concordante quanto discordantemente.

Essas rochas, por se situarem em zona de falhamento transcorrente, exibem evidências de tectonismo. Termos desde cataclasitos até ultramilonitos intercalam-se com rochas não afetadas.

Os sedimentos da Formação Itaquaquecetuba são capeados por unidade aluvionar pouco espessa, atualmente em fase de entalhe pelo rio Tietê e afluentes, com cascalho na base, areias apresentando estratificação cruzada na porção média e argila turfosa, passando a turfa, no topo (ALMEIDA et al., 1984a e b). Raros fragmentos de madeira fóssil carbonificada ocorrem no nível arenoso. O contato basal dessa unidade com a Formação Itaquaquecetuba, ainda conforme os mesmos autores, é discordante e sua perfeita horizontalidade indica fase erosiva generalizada pós-Itaquaquecetuba.

O fato de não ter sido possível estabelecer relações de contato dos sedimentos da Formação Itaquaquecetuba com os da Formação São Paulo contribuiu para que se gerassem opiniões

controvertidas quanto a correlações estratigráficas. De acordo com COIMBRA et al. (1983), os depósitos da Formação Itaquaquecetuba, presentes na área geográfica de ocorrência dos sedimentos da Bacia de São Paulo, não fariam parte da unidade tecto - sedimentar terciária, sendo nitidamente posteriores. Processos erosivos teriam escavado os sedimentos da Formação São Paulo, anteriormente à deposição da Formação Itaquaquecetuba. Nesse sentido, MELO e PONÇANO (1983) estabeleceram provável relação genética e cronológica entre as aluviões da Formação Itaquaquecetuba, controladas pela soleira de Barueri, e alguns depósitos condicionados por soleiras locais, ao longo das drenagens dos rios Paraibuna, Paraitinga, Parateí, Tietê, Jundiaí, Atibaia e Jaguari.

MELO (1984) e MELO et al. (1985b), por outro lado, com base em estudos palinológicos, correlacionaram a Formação Itaquaquecetuba com as Formações Caçapava e Resende. Os sedimentos da Formação Itaquaquecetuba constituiriam, então, a porção basal da Bacia de São Paulo.

Com relação à área da Bacia de Taubaté, as aluviões antigas descritas por ALMEIDA et al. (1984a e b) em afluente do rio Parateí (rio Santo Alberto, Município de Mogi das Cruzes) representam, segundo COIMBRA et al. (1985), a unidade basal (Membro Inferior) da Formação Caçapava. As aluviões antigas do rio Paraíba do Sul acham-se superpostas, em contato brusco e irregular, a pelitos da Formação Tremembé (VESPUCCI, 1984).

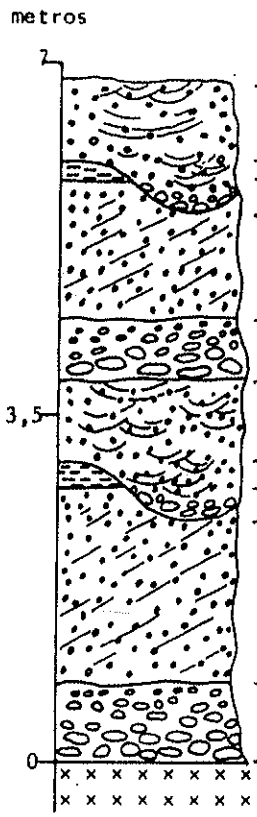
Um trabalho de correlação estratigráfica a nível regional foi elaborado por MELO et al. (1985a), segundo o qual as bacias tafrogênicas continentais do Sudeste do Brasil (São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda) são preenchidas por pacotes sedimentares similares.

CARACTERÍSTICAS LITOLÓGICAS

Na área da Bacia de São Paulo, a Formação Itaquaquecetuba constitui-se em um corpo rochoso com forma de cordão de sapato,

apresentando cerca de 40 km de comprimento, até 2 km de largura e espessura máxima da ordem de 50m (COIMBRA et al., 1983).

Com base em estudos efetuados nos afloramentos da região de Itaquaquecetuba, COIMBRA et al. (1983) construíram uma seqüência vertical para a formação (Figura 2). As descrições litológicas que se seguem baseiam-se fundamentalmente em dados contidos em COIMBRA et al. (1983) e ALMEIDA et al. (1984a e b).



TIPOS LITOLÓGICOS	FACIES
arenito com estratificação cruzada acanalada	preenchimento de paleocanais
siltito rico em restos vegetais	"lacustre"
conglomerado com seixos de siltito	base de paleocanais
arenito com estratificação cruzada tangencial e tabular	barras transversais
conglomerado "clast supported" com seixos de até 10-20 cm, apresentando estrutura gradacional	lençol aluvionar detrítico
arenito com estratificação cruzada acanalada	preenchimento de paleocanais
siltito rico em restos vegetais	"lacustre"
conglomerado com seixos de siltito	base de paleocanais
arenito com estratificação cruzada tangencial e tabular	barras transversais
conglomerado "clast supported" com seixos de até 10-20 cm, apresentando estrutura gradacional	lençol aluvionar detrítico
embasamento cristalino	

FIGURA 2 - Seqüência vertical integrada da Formação Itaquaquecetuba. (Modificado de COIMBRA et al., 1983).

CONGLOMERADOS "CLAST SUPPORTED"

Os conglomerados "clast supported" desenvolvem espessuras de 10 cm a pouco mais de 1 m, com extensão lateral de algumas dezenas de metros e são constituídos por seixos de até 20 cm, eventualmente imbricados. Apresentam estratificação gradacional com granodecrescência ascendente. Os seixos são principalmente de quartzo e quartzito, estando também presentes seixos de milonito e de rocha quartzo-feldspática rica em turmalina. Fragmentos de argilito são raros. Predominam seixos esféricos ou discóides, sendo mais raros os alongados e os tabulares. O arredondamento médio situa-se entre 0,50 e 0,60 e a esfericidade média entre 0,60 e 0,70. Observa-se matriz em pequena proporção, constituída de areia grossa, com abundância de minerais pesados, tais como granada e turmalina. Na base do depósito, os conglomerados "clast supported" são mais freqüentes, mais espessos e com seixos maiores.

ARENITOS COM ESTRATIFICAÇÕES CRUZADAS TABULARES E TANGENCIAIS

Os arenitos com estratificações cruzadas tabulares e tangenciais formam bancos de até 2 m de espessura e continuidade lateral de 10 a 20 m, constituindo aproximadamente 80% do depósito. Predomina a fração areia grossa e o grau de selecionamento é baixo, com grãos angulosos e subarredondados e pouca matriz, de natureza silto-argilosa. O arcabouço é formado por quartzo monocristalino, microclínio e plagioclásio, este último em proporção muito reduzida. Ocorrem, subordinadamente, grãos de quartzo policristalino proveniente de quartzito. Os minerais pesados presentes em maior quantidade consistem em zircão, monazita, turmalina, sillimanita, estaurolita e granada, enquanto cianita, espinélio, andaluzita e hornblenda ocorrem como traços. Muscovita é também freqüente. As estratificações cruzadas são de médio porte e mergulham para NW e SW, indicando paleocorrentes deposicionais provenientes de SE e NE.

SILTITOS

Amostras de lentes consideradas em trabalhos anteriores como constituídas de argilito foram submetidas a análises granulométricas (Capítulo 4), o que levou a concluir que eram, em verdade, de siltitos. As lentes são de espessura reduzida, normalmente menor que 1 m, e de pequena continuidade lateral, atingindo 5 a 10 m. Localmente, apresentam-se ricas em restos vegetais, contendo, inclusive, folhas completas. São comuns, interrompendo estes siltitos, estruturas de escavação e preenchimento.

CONGLOMERADOS COM SEIXOS DE SILTITO

Os conglomerados com seixos de siltito apresentam forma lenticular e espessura máxima de aproximadamente 50 cm, constituindo-se por seixos de siltito com até 30 cm. A matriz, presente em quantidades amplamente variáveis, é formada por areia média a grossa. Os seixos de siltito originaram-se por escavação das lentes anteriormente descritas.

ARENITOS COM ESTRATIFICAÇÃO CRUZADA ACANALADA

Os arenitos com estratificação cruzada acanalada formam pacotes com espessura média de 1 m. Constituem-se de areia de granulação média a grossa e apresentam estratificações de pequeno porte. Tais arenitos são mais freqüentes no topo dos depósitos.

Sulfetos de ferro são comuns na forma de cimento em porções de arenitos e conglomerados.

Em bordas de exposições dos portos de areia e proximidades do contato com o embasamento pré-cambriano, é freqüente a presença de brechas com blocos de dimensões até métricas, constituídos de gnaisse e milonito, seixos e matacões de quartzito, seixos de

feldspato e de pegmatito turmalinífero, fragmentos de camadas argilosas e troncos carbonificados. A matriz é essencialmente arenosa grossa, chegando, por vezes, a predominar em certos níveis, onde podem ocorrer estratificações cruzadas tabulares. São observadas camadas de granulação variada com intercalações arenosas e níveis sílticos fossilíferos.

Nos portos de areia da margem esquerda do rio Tietê, conglomerados e arenitos com estratificações cruzadas são menos freqüentes, aparecendo camadas argilosas e argilo-siltosas (por vezes até de areia fina) espessas e contínuas. A cimentação, quando presente, é de óxidos, desenvolvendo-se crostas limoníticas e, em proporção bem menor, de óxidos de manganês. Troncos silicificados são mais abundantes nestes portos, restringindo-se os carbonificados e sulfetados a certas porções do depósito.

As descrições dos tipos litológicos de portos de areia de Carapicuíba (SUGUIO e TAKAHASHI, 1970), da Cidade Universitária (JUNQUEIRA, 1969; SUGUIO e TAKAHASHI, 1970; SUGUIO et al., 1971) e do porto no afluente do rio Parateí (ALMEIDA et al., 1984a e b) são bastante similares às dos portos da região de Itaquaquecetuba.

CONTEÚDO FOSSILÍFERO

O conteúdo fossilífero da Formação Itaquaquecetuba inclui restos vegetais, como troncos, folhas, sementes, polens e esporos. Os troncos atingem dimensões da ordem de 4 m de comprimento e 50 cm de diâmetro.

TOLENTINO (1965) foi quem primeiramente verificou a presença de troncos nos afloramentos da Cidade Universitária. SUGUIO (1971) apresentou o resultado da identificação destes troncos, efetuada pela Divisão de Madeiras do IPT, tendo sido reconhecidos os gêneros *Myrocarpus* sp., *Piptadenia* sp., *Centrolobium* sp., *Miconia* sp. e *Sloanea sp.*.

SUGUIO e MUSSA (1978) descreveram *Astronioxylon mainieri*, *Piptadenioxylon chimeloi*, *Myrocarpoxylon sanpaulense*, *Matayboxylon tietense* e *Qualeoxylon itaquaquecetubense* , a partir de troncos coletados em Itaquaquecetuba.

Os troncos identificados de Itaquaquecetuba e da Cidade Universitária incluem árvores popularmente conhecidas como aroeira, angico e cabreúva.

Pelo menos três variedades de sementes foram coletadas em Itaquaquecetuba (ALMEIDA et al., 1984a e b), sem contudo, terem sido estudadas.

Os únicos estudos palinológicos disponíveis são os de MELO (1984) e MELO et al.(1985b), onde se reconheceram *Margocolporites vanwijhei*, *Pedocarpidites?* sp.2 e *Polypodiaceoisporites potonieí*.

CRONOLOGIA

BIGARELLA (1971) apresentou o resultado de datação obtida pelo método do radiocarbono na Smithsonian Institution, EUA, para uma amostra coletada na Cidade Universitária, revelando idade superior a 40.000 anos. SUGUIO (1971) divulgou análises de quatro datações, também efetuadas pelo método do radiocarbono em troncos provenientes da Cidade Universitária. Os estudos foram realizados no Illinois State Geological Survey, EUA, e na Universidade de Tóquio, Japão, obtendo-se idades mínimas de 44.600, 43.500, 43.300 e 43.500 anos. Segundo SUGUIO (1971), a idade máxima não seria superior a 50.000 anos, situando-se a sedimentação destes depósitos no Pleistoceno Superior.

As idades encontradas possibilitaram correlações cronológicas com o último intervalo glacial, Winscosin (EUA) ou Würm (Europa), segundo BIGARELLA (1971) e SUGUIO (1971). Algumas restrições foram levantadas, todavia, com relação às datações entre 40.000 e 50.000 anos, visto que o método do carbono 14 tem sido, atualmente, desacreditado para idades superiores a 20.000 anos. De acordo com

ALMEIDA et al. (1984a e b), parece possível que a Formação Itaquaquecetuba esteja relacionada ao penúltimo glacial, Riss (Europa), de idade entre 100.000 e 300.000 anos, atribuindo-se aos sedimentos sobrepostos uma equivalência ao último glacial.

Estudos de paleomagnetismo em níveis argilosos da Formação Itaquaquecetuba constataram um evento de polaridade reversa, sugerindo idade mínima de 730.000 anos, enquanto pesquisas preliminares de polens e esporos indicaram idade eocênica superior (MELO, 1984; MELO et al., 1985b), implicando em 40 a 45 milhões de anos.

A partir das diferenças significativas observadas entre as datações de troncos de afloramentos da Cidade Universitária e as de polens e esporos de Itaquaquecetuba, pode-se concluir que estudos cronológicos sistemáticos aliados ao estudo de relações estratigráficas são necessários para o esclarecimento da idade de deposição da Formação Itaquaquecetuba.

AMBIENTE DEPOSICIONAL

Conforme ressaltaram COIMBRA et al. (1983), o tipo de depósito, os tipos litológicos e as estruturas presentes são taxativos para caracterizar sedimentação fluvial anastosomada,o que já havia sido admitido por vários autores desde JUNQUEIRA (1969). Depósitos com abundância de níveis arenosos ricos em estratificações cruzadas tangenciais e tabulares de médio porte, onde os conglomerados são subordinados, levaram COIMBRA et al. (1983) a concluir por condições distais dentro de um complexo anastosomado de sedimentação fluvial para a área-tipo da Formação Itaquaquecetuba. Dois processos de sedimentação foram sistematizados por esses autores. O primeiro consiste na formação de barras arenosas transversais (facies de arenito com estratificações cruzadas tangenciais e tabulares) construídas sobre lençóis aluvionares detríticos (facies de conglomerado "clast supported"). O segundo processo constitui-se em escavação e preenchimento, tendo origem

arenitos com estratificação cruzada acanalada sobre conglomerados com seixos de siltito em base de canal.

COIMBRA et al. (1983) atribuíram, para os conglomerados "clast supported", uma contribuição principal de áreas fontes situadas fora da bacia (extraclásticos) e, para os conglomerados com seixos de siltito, fragmentos da própria bacia (intraclásticos).

CLIMA

Todos os troncos de árvores identificados referem-se a florestas tropicais úmidas. AB'SÁBER (1978 e 1980) e SUGUIO (1980) admitiram, no entanto, que esses materiais poderiam estar relacionados com mata-galeria, havendo possibilidade de o clima regional ter sido semi- árido. BIGARELLA (1971 e 1975) sugeriu a deposição dos troncos durante movimentos de massa causados por passagem de clima úmido para seco. COIMBRA et al. (1983) atribuíram apenas caráter local à vegetação que deu origem aos troncos contidos nos sedimentos da Formação Itaquaquecetuba. Tal vegetação poderia, segundo esses autores, ter sido desenvolvida sobre bancos arenosos estabilizados pela deposição de sedimentos mais finos. Por ocasião de um período posterior de enchentes, a destruição destes bancos teria provocado transporte dos troncos vegetais a curta distância, seguindo-se rápido soterramento, o que facilitaria sua preservação, assim como a de feldspatos e minerais pesados pouco estáveis.

COIMBRA et al. (1983) propuseram estudo sistemático dos argilominerais da formação, incluindo pesquisas quanto a sua natureza, detrítica ou autígena, com a finalidade de obterem-se indicações paleoclimáticas. Esse trabalho foi iniciado por CITRONI e COIMBRA (1985), que identificaram argilominerais dos grupos da esmectita e da caulinita. Adicionalmente, a intensificação de trabalhos de natureza paleontológica poderia, segundo COIMBRA et al. (1983), ser importante na elucidação das condições climáticas reinantes durante a sedimentação.

TECTONISMO

Atividade tectônica parece ter sido fator importante durante e após a sedimentação. Esta atividade, sugerida por SUGUIO e TAKAHASHI (1970), SUGUIO (1971), SUGUIO et al. (1971), FULFARO (1971) e SUGUIO (1980), foi comprovada em estudos efetuados por MELO e PONÇANO (1983), COIMBRA et al. (1983) e ALMEIDA et al. (1984a e b), durante os quais verificou-se a existência de planos de falhamentos normais cortando todo o depósito.

Comparando as cotas da soleira de Barueri com cotas de base das aluviões, e tendo constatado a existência de falhas de pequeno rejeito, SUGUIO (1980) concluiu por subsidência tectônica, a qual, de acordo com MELO e PONÇANO (1983), teria se manifestado através da reativação de falhas de idade terciária, que já haviam propiciado a acumulação da Formação São Paulo.

No embasamento pré-cambriano, observam-se faixas miloníticas com espessuras centimétricas (ALMEIDA et al., 1984a e b). Na porção sul dos portos de areia, no entanto, segundo esses autores, aflora uma faixa de milonitos e ultramilonitos cuja espessura atinge mais de 50 m. Esta faixa orienta-se segundo N80E, com mergulhos altos para NNW. Em comparação com mapas de âmbito regional, tal estrutura corresponde, de forma aproximada, à Falha do Alto de Fartura (mapa da EMPLASA, COUTINHO, 1980) ou à Falha de Taxaquara (mapa do IPT, BISTRICHI et al., 1981).

As estruturas tectônicas observadas na Formação Itaquaquecetuba são constituídas, em sua quase totalidade, por falhas de caráter normal ou com rejeito oblíquo, típicas de regimes tracionais. Falhas inversas são muito raras. O desnivelamento de camadas, contatos bruscos entre sedimentos e rochas do embasamento pré-cambriano e o adernamento de blocos evidenciam a atuação de falhamentos (ALMEIDA et al., 1984a e b).

Ocorrem falhamentos normais com superfícies orientadas segundo N70-80E e mergulhos para NW maiores que 65° e até subverticais, atitudes estas coincidentes com a foliação do embasamento. Em

associação, desenvolveram-se falhamentos normais de direção aproximada N20W e com mergulhos sistemáticos para NE, em geral de inclinação superior a 65° (COIMBRA et al., 1983).

Os eixos de deformação, deduzidos através de análise dos planos de falhas que atingem a Formação Itaquaquecetuba e das respectivas estrias de atrito, mostram grande semelhança com os obtidos para as bacias de Taubaté (a leste de Cruzeiro), Resende e Volta Redonda, sugerindo identidade de regimes de esforços e contemporaneidade para os movimentos destas áreas (ALMEIDA et al., 1984a e b; CAMPANHA et al., 1985).

Continuidade das falhas da Formação Itaquaquecetuba não foi observada nos depósitos aluvionares imediatamente superiores a ela (ALMEIDA et al., 1984a e b). Os depósitos das várzeas, assim como os baixos terraços que delas se destacam, sempre se apresentam horizontais na área investigada, levando esses autores a supor que os falhamentos que afetam a Formação Itaquaquecetuba tenham estado inativos durante a sedimentação das unidades mais recentes.

Falhas normais também atingem os sedimentos antigos da área do rio Parateí, restando dúvidas quanto a sua origem, se tectônica ou não (ALMEIDA et al., 1984a e b).

ASPECTOS DIAGENÉTICOS

Estágio pouco avançado de carbonificação e baixo grau de compactação constituem evidências de diagênese incipiente.

O grau de carbonificação foi estudado por TOLENTINO (1965) e ARAI (1985). Os dados obtidos por esses autores posicionam as amostras estudadas na categoria de turfa. TOLENTINO (1965), entretanto, classificou-as inexplicavelmente como "linhito xilóide".

TOLENTINO (1965) fez referência a troncos piritizados, enquanto SUGUIO e TAKAHASHI (1970) e todos os autores posteriores descreveram troncos marcassitizados. Análises realizadas durante esta pesquisa permitiram identificar, através de difratometria de

raios X e seções polidas, os minerais pirita (FeS_2, cúbico) e marcassita (FeS_2, ortorrômbico).

Condições para formação de pirita e marcassita foram objeto de vários trabalhos e as principais conclusões acham-se sintetizadas em REYNOLDS e GOLDHABER (1983). Mecanismos detalhados de formação de marcassita não são conhecidos, podendo-se, entretanto, estabelecer certas generalizações. Marcassita é metaestável com relação a pirita em todo o campo de temperatura de ocorrências geológicas e, portanto, sua formação se deve a fatores cinéticos. Dentre esses fatores, parâmetros inter-relacionáveis de pH e de variedades de íons de enxofre envolvidos são os principais controles discriminantes na cristalização de pirita ou marcassita. Valores de pH menores que aproximadamente 7 (com enxofre elementar presente e polissulfetos em baixa concentração ou mesmo ausentes) favorecem precipitação de marcassita e, inversamente, pH superior a 7 (com abundância de íons polissulfeto e enxofre elementar ausente ou em menor quantidade) propicia formação de pirita. Existe, entretanto, uma zona estreita de valores de pH que favorecem precipitação simultânea de pirita e marcassita. Enquanto o mecanismo de formação de marcassita na presença de enxofre elementar (e ausência de polissulfetos) parece bem fundamentado por estudos experimentais, certas ocorrências naturais de marcassita sugerem que outros mecanismos são possíveis, como no caso de marcassita pseudomórfica sobre madeiras, onde a presença de enxofre elementar não é evidente.

Os sulfetos concentram-se, também, em brechas da Formação Itaquaquecetuba e em cavidades de planos de falha do embasamento. Esta distribuição é análoga à que se verifica em depósitos uraníferos do tipo "roll", com os quais a Formação Itaquaquecetuba apresenta semelhanças quanto a tipos litológicos, mineralogia, matéria orgânica, ambiente deposicional, tectônica e presença de porções sulfetadas e oxidadas. Um levantamento cintilométrico preliminar, no entanto, não mostrou a existência de anomalias

radioativas (A.M. COIMBRA, comunicação pessoal). A gênese dos sulfetos da Formação Itaquaquecetuba não foi ainda discutida em nenhum dos textos científicos.

Para sulfetos precipitados em brechas e cavidades de falhas, estudos de isótopos de enxofre (REYNOLDS e GOLDHABER, 1983) determinaram, em depósitos tipo "roll", origem ora de soluções ácidas profundas, nas quais o enxofre encontrava-se na forma de sulfeto, ora de soluções sulfatadas superficiais, carreadas para profundidades e espaços abertos de planos de falha, onde ocorreria redução bacteriana. Para sulfetos envolvendo troncos carbonificados, esses autores concluíram, também a partir de dados de isótopos de enxofre, por origem biogênica "in situ" através de redução bacteriana de sulfato.

SUGUIO e MUSSA (1978) descreveram troncos de Itaquaquecetuba que exibiam estados de fossilização transicionais, entre silicificados e carbonificados, o que sugeriu que as três formas de fossilização pudessem ter origem simultaneamente em ambiente diagenético redutor. COIMBRA et al. (1980), por outro lado, acreditavam que troncos silicificados estivessem restritos a exposições da margem esquerda do rio Tietê, em Itaquaquecetuba, nas quais a cimentação é ferruginosa, com desenvolvimento de crostas limoníticas. Em porto onde a cimentação é de sulfetos, foram localizados, entretanto, troncos de coloração acinzentada, que se apresentam em estado de fossilização intermediário entre carbonificado e silicificado. Novos estudos parecem indicar, também, que, na maioria dos casos, os sulfetos não estão em pseudomorfose sobre a madeira, mas apenas precipitados ao redor de troncos e preenchendo suas fraturas.

SULFATOS INTEMPÉRICOS

A abertura de cavas para extração de areia coloca os sulfetos da Formação Itaquaquecetuba em contato com ambiente oxidante, o que os torna instáveis. Soluções fortemente ácidas, com valores de pH entre 2,30 e 2,90, são geradas da alteração dos sulfetos,

instabilizando inclusive feldspatos e filossilicatos. A partir de tais soluções, precipitam sulfatos de ferro, alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio, além de goethita.

SUGUIO e TAKAHASHI (1970) descreveram pela primeira vez, nas paredes dos portos de areia de Carapicuíba e da Cidade Universitária, "crostas de material pulverulento, de cor amarelada", que, numa avaliação preliminar, atribuíram à presença de enxofre elementar. É provável, no entanto, que se tratasse de sulfato, possivelmente do grupo da copiapita, visto que todas as crostas correspondentes a tal descrição, provenientes de Itaquaquecetuba e Carapicuíba, são de minerais desse grupo.

Os sulfatos resultantes de processos atuais de alteração intempérica, alguns dos quais já citados por COIMBRA et al. (1980), ATENCIO et al. (1982) e ATENCIO e HYPÓLITO (1984), compreendem melanterita, rozenita, coquimbita, metavoltina, alunogênio, epsomita e gipsita, além de minerais dos grupos da halotriquita, da copiapita e da alunita. O Capítulo 4 deste texto trata mais detalhadamente da origem de sulfatos intempéricos na Formação Itaquaquecetuba.

GEOLOGIA ECONÔMICA

Ao longo dos rios Tietê e Pinheiros, inúmeros portos foram abertos para extração de areia. Muitos deles, entretanto, encontram-se hoje aterrados pela construção de avenidas marginais ou englobados pela área urbana.

A maioria dos portos de areia utiliza o processo de desmonte hidráulico, a céu aberto, através de jatos de água dirigidos à base da frente de lavra. A separação de cascalho, assim como de outras impurezas grosseiras, é efetuada por peneiramento, sendo o restante do material depositado em silos, com eliminação dos finos em suspensão aquosa. A água utilizada provém das drenagens mais próximas e, após a sedimentação dos finos, tem destinos diferentes conforme a natureza dos portos. Em cavas com sulfeto, a água é

devolvida às drenagens, enquanto, nos demais portos, é reaproveitada.

A abertura de cavas implica na necessidade de proteção com dique periférico para evitar invasão de águas do rio, pois este se situa em cotas mais elevadas, com o desnível atingindo, às vezes, cerca de 40 m. O acesso de águas pode ocasionar paralisação total ou parcial da lavra, como já ocorreu em Carapicuíba no ano de 1972 (CPRM/EMPLASA, 1979).

A Formação Itaquaquecetuba apresenta importância econômica local bastante ponderável para a construção civil, sendo os municípios de Itaquaquecetuba, Barueri e Carapicuíba responsáveis por quase um terço da produção de areia da Grande São Paulo (CHIEREGATTI, 1980). De toda a região, as areias ali produzidas são as que apresentam melhor qualidade.

A metodologia para avaliação e caracterização dos depósitos de areia da Formação Itaquaquecetuba foi analisada por MACEDO et al. (1985a), enquanto aspectos econômicos e ambientais foram estudados por MACEDO et al. (1985b).

Os depósitos localizam-se totalmente no Parque Ecológico do Tietê e os prazos de lavra estão restritos a partir de 1985, em função da segunda etapa de execução do projeto deste parque (CPRM/EMPLASA, 1979). Como conseqüência, várias cavas estão sendo abertas na região da Bacia de Taubaté, extraindo-se areia da Formação Caçapava e de aluviões recentes.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA DE ESTUDOS

COLETA E ARMAZENAGEM DE AMOSTRAS

Foram realizadas várias visitas a afloramentos das bacias de São Paulo e Taubaté, o que permitiu descrições de campo e coleta de amostras de sulfatos, rochas, águas e outros materiais associados. As amostras sólidas receberam as siglas DA, SL, WGA e WGE, enquanto as amostras naturais de água foram catalogadas com a letra A. Os números que seguem cada sigla representam a ordem de coleta. A sigla E refere-se a soluções de intemperismo simulado e as amostras da série DAS, por sua vez, consistem em materiais sintetizados.

Com relação à conservação das amostras de sulfeto e de sulfato, verificou-se que as primeiras podem ser preservadas quando imersas em água destilada. Os espécimes de sulfato, pelo contrário, não permitiram sua preservação, sendo necessário identificá-los por difratometria de raios X imediatamente após coleta. O uso de frascos dessecadores para armazenagem mostrou-se impróprio, por provocar, muitas vezes, desidratação e transformação dos minerais. O acompanhamento das transformações mineralógicas, por outro lado, mostrou-se útil na interpretação das seqüências de formação. Em visto disso, algumas amostras contendo sulfeto foram propositadamente mantidas em contato com a atmosfera.

Os materiais obtidos foram caracterizados petrográfica, mineralógica, química e texturalmente através de vários métodos, descritos a seguir.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X foi aplicada para análises qualitativas, apresentando-se útil, sobretudo, na classificação dos sulfatos em grupos isoestruturais, na diferenciação entre os

sulfetos pirita e marcassita, na identificação de argilominerais, óxidos e demais materiais associados. A qualidade dos diagramas obtidos não favoreceu a definição de espécies nos casos de minerais de grupos como os da copiapita, halotriquita e alunita. A associação entre sulfatos de diferentes graus de cristalinidade e o problema, comumente observado, de orientação preferencial dos cristais não permitiram que fossem efetuados estudos quantitativos.

Algumas das amostras foram moídas até granulação de aproximadamente 200 meshes, e outras, mais pastosas, foram apenas pressionadas sobre lâmina de vidro, para posteriormente serem submetidas a difração de raios X. Lâminas de argilominerais sofreram os procedimentos padronizados de aquecimento e glicolagem.

A maioria das análises foi efetuada em difratômetro automático de marca Rigaku, modelo Geigerflex D/Max, com monocromador acoplado. As condições instrumentais de operação variaram conforme as necessidades específicas de cada amostra. Os valores mais utilizados foram: radiação Cu Kα, voltagem 40 kV, amperagem 20 mA, deflexão 800 e 1000 c/s, constante de tempo 1 e 2, fenda de divergência 1°, velocidade da carta 10 e 20 mm/min, velocidade do goniômetro 1 e 2°/min.

ANÁLISES QUÍMICAS

Entre as amostras coletadas, algumas foram selecionadas para análises químicas, sofrendo diferentes processos de preparação conforme se tratassem de sulfatos, águas ou rochas.

As amostras de sulfatos analisadas eram constituídas pela mistura de vários minerais, incluindo silicatos de rochas. Estas amostras foram solubilizadas com ácido clorídrico e, conseqüentemente, os teores dosados referem-se apenas aos sulfatos.

Em todas as amostras, foram analisados apenas os principais elementos constituintes de sulfatos. As leituras para potássio, sódio e lítio foram efetuadas por fotometria de chama, enquanto ferro total, alumínio, magnésio, cálcio, bário, estrôncio,

manganês, zinco, níquel, cobalto, cobre, chumbo e cromo foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica. Os íons cálcio das amostras mais ricas neste elemento foram dosados por métodos titulométricos. O sulfato foi analisado por gravimetria como $BaSO_4$. Em amostras contendo sulfeto e naquelas em que não era claro se o enxofre encontrava-se na forma de sulfeto ou sulfato, todo o sulfeto eventualmente presente foi oxidado a sulfato e analisado da mesma forma que nos demais espécimes. Para algumas amostras, foram necessárias análises de Fe^{2+}, tendo-se utilizado o método de determinação com metavanadato de amônio. Foram efetuadas análises em duplicatas e de material p.a. para testar a consistência dos resultados, que se mostrou boa em todos os tipos de dosagens. Análises de água de umidade (H_2O^-) e de constituição (H_2O^+), por outro lado, não tiveram êxito, devido a parte da água estrutural ser liberada anterior ou simultaneamente à água higroscópica. Urânio e tório foram dosados por espectrometria-gama.

Cabe ressaltar que, para a representação de fórmulas químicas ideais, foram respeitadas as recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

LÂMINAS DELGADAS E SEÇÕES POLIDAS

Lâminas delgadas e seções polidas foram utilizadas na caracterização petrográfica, textural e mineralógica dos materiais associados aos sulfatos. Devido à friabilidade apresentada pela maioria destes materiais, foi necessária impregnação prévia com resinas do tipo "Polilite" e "Araldite".

Para impedir a destruição das seções polidas, pela oxidação dos sulfetos, estas foram conservadas com uma película delgada de vaselina em sua superfície, além de serem mantidas a baixa temperatura.

MICROSCOPIA ÓPTICA

Exames ópticos mostraram-se úteis na identificação dos minerais de rochas associadas aos sulfatos. Devido às diminutas dimensões dos cristais de sulfatos, no entanto, a microscopia óptica só pôde ser aplicada em algumas amostras destes, examinadas na forma de pó.

SEPARAÇÕES GRANULOMÉTRICAS

Com o objetivo de efetuar caracterizações granulométricas, arenitos e supostos argilitos foram submetidos a análises por pipetagem e peneiramento. Devido à total inconsolidação dos arenitos, as amostras destes não necessitaram de qualquer processo de desagregação. A presença de sulfato nas amostras de argilito condicionou a utilização de quantidade adicional de pirofosfato de sódio para evitar floculação. Amostras das frações silte e argila, resultantes das separações granulométricas, foram tratadas para identificação de filossilicatos.

METODOLOGIAS ESPECÍFICAS

As experiências de intemperismo simulado (Capítulo 5) e de síntese (Capítulo 6) condicionaram a aplicação de metodologias específicas, descritas nos respectivos capítulos.

DOCUMENTAÇÃO FOTOGRÁFICA

Para ilustrar e documentar o trabalho, obtiveram-se fotografias de afloramentos e de amostras naturais e sintéticas. O registro fotográfico adquire valor histórico, devido ao fato de vários afloramentos fotografados já terem sido destruídos antes do final da redação deste texto.

CAPÍTULO 4

SULFATOS DAS BACIAS DE SÃO PAULO E DE TAUBATÉ E MATERIAIS ASSOCIADOS

Várias ocorrências de sulfatos de origem atual, existentes em diversas formações sedimentares do Estado de São Paulo, permanecem sem citação na literatura científica ou apresentam-se descritas superficialmente. Neste capítulo, são tratados os resultados obtidos no estudo de sulfatos e materiais associados provenientes de afloramentos da Formação Itaquaquecetuba no município homônimo e em Carapicuíba. Foram estudadas, também, ocorrências do Membro Inferior da Formação Caçapava no Município de Mogi das Cruzes, do Membro Médio da Formação Caçapava no Município de Guararema, e da Formação Tremembé no Município de Taubaté. As localidades mencionadas situam-se na Grande São Paulo (Figura 3), com exceção de Taubaté, posicionada mais a leste.

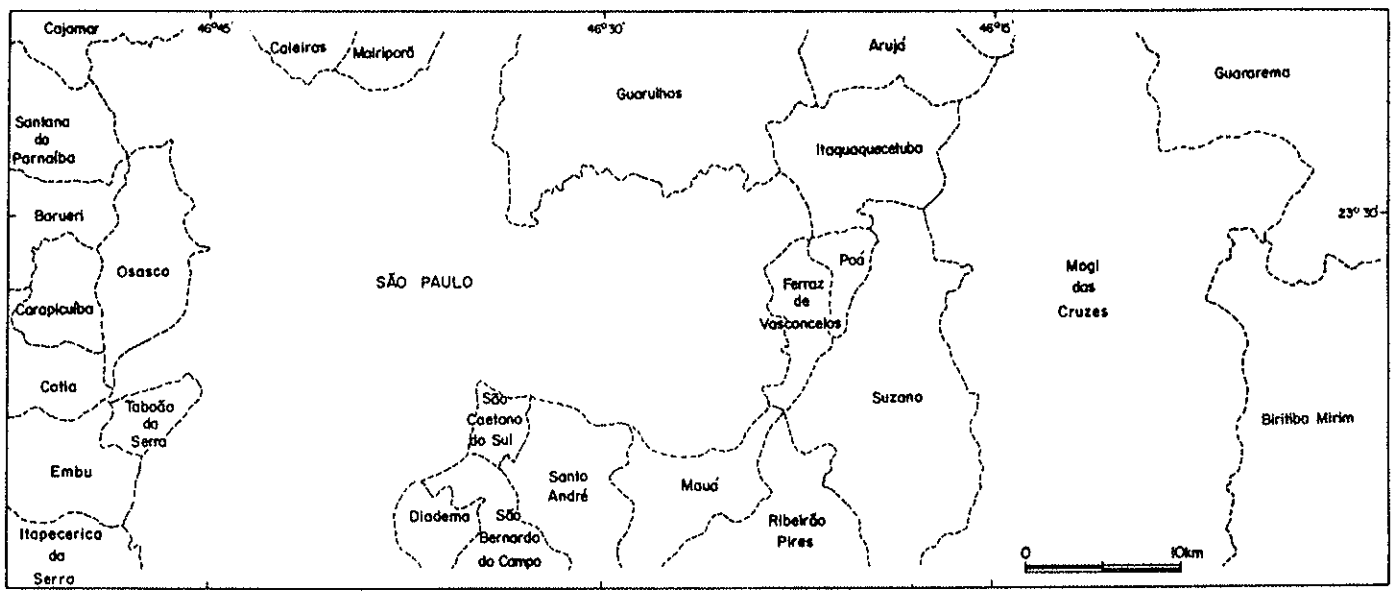


FIGURA 3 - Mapa de divisão política com a localização dos municípios da Grande São Paulo, incluindo aqueles onde foram efetuadas coletas de sulfatos (Itaquaquecetuba, Carapicuíba, Mogi das Cruzes e Guararema).

MUNICÍPIO DE ITAQUAQUECETUBA

LOCALIZAÇÃO E ACESSO

A grande maioria dos sulfatos estudados neste trabalho é proveniente da ocorrência da Formação Itaquaquecetuba em sua área-tipo, no município homônino. Localizado às margens do rio Tietê, o Município de Itaquaquecetuba tem as seguintes coordenadas geográficas: latitude 23°30'S e longitude 46°22'W, distando cerca de 40 km em linha reta a leste do centro da cidade de São Paulo. A área-tipo situa-se na Folha Itaquaquecetuba (sede), SF-23-Y-D-I-3-SE-E, mapeada topograficamente na escala 1:10.000 pelas empresas Terrafoto e EMPLASA (nº EMPLASA 4445). O mapeamento geológico da área-tipo foi realizado na escala 1:5.000 por ALMEIDA et al. (1984a). Os portos de areia localizam-se próximo aos limites de Itaquaquecetuba com Poá e Suzano, algumas das cavas encontrando-se em terrenos pertencentes ao Município de Suzano. O principal acesso à área é efetuado pela rodovia dos Trabalhadores (SP-70), até o trevo para Itaquaquecetuba.

CLIMA

Devido à estabilidade dos sulfatos ser intimamente dependente das condições climáticas, faz-se necessária a caracterização aproximada dos principais dados climatológicos. O clima do Município de São Paulo e arredores é tropical mesotérmico brando e super- úmido com subseca. Os dados mais atuais disponíveis (SEADE, 1984) referem-se a medições efetuadas em 1982 pela estação meteorológica da Cidade Universitária de São Paulo. Naquele ano, a temperatura média do ar foi de 19,1°C,a média das máximas 23,0°C e a média das mínimas 15°C. A umidade relativa do ar (média dos valores máximos e mínimos) foi de 79%, enquanto a precipitação pluviométrica (altura total) atingiu 1.775,1 mm, com a maior altura em fevereiro (335,7 mm). Estas observações valem para o local onde se efetuaram as experiências de síntese e ocorreram as

transformações pós-coleta, podendo ser extrapoladas para Itaquaquecetuba. Note-se, entretanto, que tal tipo de clima faz transição rápida de Mogi das Cruzes para Taubaté, no médio Paraíba, para climas mesotérmicos dotados de estação fria bem mais seca. Descrição detalhada do clima da região de São Paulo pode ser obtida em publicação do IBGE (1962).

PONTOS DE COLETA DE AMOSTRAS

Os sulfatos e materiais associados foram coletados em cavas ("portos de areia") do tipo da representada na Foto 1.

FOTO 1 - Vista parcial do Porto 1, em Itaquaquecetuba, observando-se as dimensões da cava, a cor avermelhada da água e os equipamentos utilizados para extração de areia.

Na Figura 4, acham-se situados os locais de coleta das amostras de Itaquaquecetuba citadas neste texto. Cabe mencionar que as amostras foram obtidas durante diversas visitas, o que implica no fato de amostras procedentes de um mesmo ponto não serem

obrigatoriamente contemporâneas. As amostras coletadas nas proximidades de cada ponto acham-se relacionadas na Tabela 1.

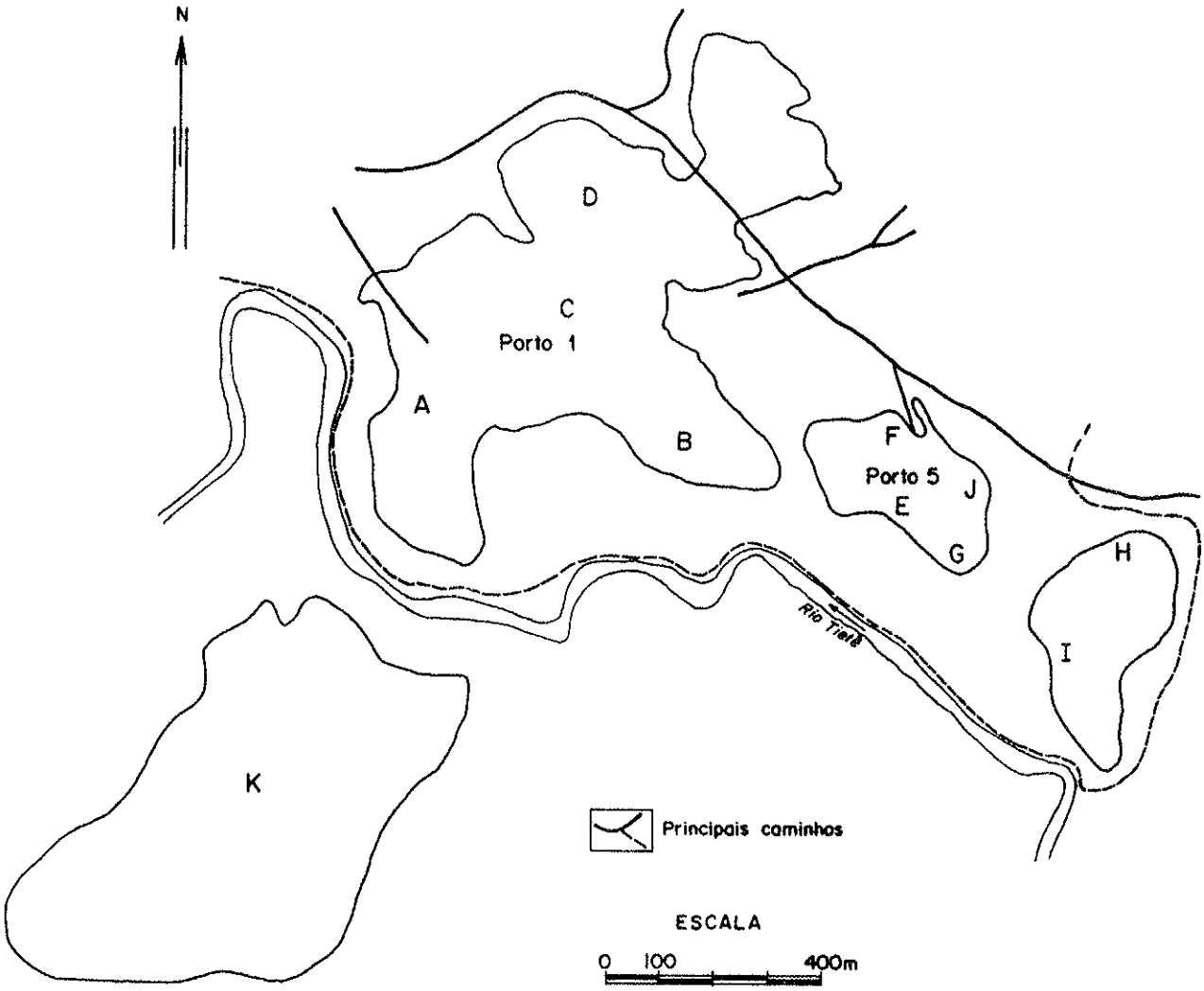


FIGURA 4 - Portos de areia de Itaquaquecetuba, com a localização aproximada dos pontos de coleta de amostras.

T A B E L A 1

Amostras coletadas nas proximidades de cada um dos pontos representados na Figura 4.

PONTO	AMOSTRAS
A	DA10, DA44, DA50, DA55, DA70, DA116, DA132, DA133, DA142, DA147, DA207, DA209, DA213, DA215, DA216, DA217, DA223, DA224, DA253, DA389, DA390, DA405, DA428, SL1, SL2, A1, A3, A4, A5, A6, A10, A11, A12.
B	DA40, DA42, DA43, DA72, DA73, DA267, A2.
C	DA130, DA219, DA407.
D	DA1, DA2, DA29, DA30, DA152, DA221A, DA221B, DA222, DA254, DA255, DA256, DA258, DA259, DA261, DA262, WGA3, WGA6, WGA9, WGA10, WGA11, WGA12.
E	DA160, DA163, DA165, DA166, DA170B, DA170V, DA176, DA178, DA180, DA185, DA188, DA190, DA191, DA192, DA198, DA200, DA204, DA205, DA211, DA225, DA228, DA230, DA241, DA243, DA249, DA250, DA269, DA410, WGE1, WGE2, A13.
F	DA167.
G	DA233, DA236, DA277, DA415.
H	DA82, DA87, DA88, A9.
I	DA97, DA100, A7, A8.
J	DA251.
K	DA141, DA210, DA346, DA347, DA350, DA352.

MATERIAIS ASSOCIADOS AOS SULFATOS

Em adição aos sulfatos de origem atual, foram estudados mineralógica, química e texturalmente materiais associados, com a finalidade de definirem-se possíveis fontes para os íons identificados naqueles minerais. Soluções intempéricas também foram analisadas e constituem assunto de item específico deste mesmo capítulo.

Embasamento gnáissico

Na área de coleta dos materiais desta dissertação, ocorre gnaisse oftalmítico que varia localmente para gnaisse bandado. O estudo de lâminas delgadas (amostra WGA6) permitiu classificar o material como biotita gnaisse porfiroblástico. A biotita é castanho avermelhada, com alteração, em alguns pontos, para muscovita. Os porfiroblastos são de plagioclásio geminado polissinteticamente, às vezes com inclusões de biotita e quartzo. A rocha é muito pobre em opacos, os quais acham-se associados à biotita. Apenas um único cristal de zircão foi identificado. Através do exame de seções polidas deste material, pôde-se verificar que o opaco predominante é a pirita. Calcopirita também foi identificada, eventualmente apresentando alteração para material azul, provavelmente azurita. Os grãos de pirita e calcopirita apresentam-se anedrais. Ilmenita, com reflexões internas avermelhadas, ocorre na forma de ripas, orientadas paralelamente aos planos de clivagem da biotita, ou como massa anedral. O gnaisse apresenta-se normalmente recristalizado e intemperizado, podendo ser destacados manualmente espessos agregados de biotita. Sobre um destes agregados ocorreu, após coleta, a cristalização de fibras brancas milimétricas de sulfato do grupo da halotriquita (amostra WGA9), cuja origem deve estar ligada à alteração da biotita e dos sulfetos associados, e/ou a precipitação a partir de soluções que impregnam o gnaisse. Na Tabela 2, acham-se representados os dados químicos obtidos para a amostra de gnaisse WGA3.

T A B E L A 2

Análises químicas parciais da amostra WGA3, referente a biotita gnaisse de Itaquaquecetuba.

Al_2O_3	16,66%	Cr_2O_3	23,4 ppm
Fe_2O_3 (*)	2,46%	PbO	n.d.
ZnO	0,01%	CuO	61,8 ppm
MnO	0,03%	NiO	57,3 ppm
MgO	0,87%	CoO	45,6 ppm
CaO	1,01%	Li_2O	42 ppm
SrO	0,11%		
BaO	0,12%		
Na_2O	0,35%		
K_2O	0,46%		
SO_3	1,40%		

(*) Ferro total

Os elementos mais abundantes são alumínio, ferro, magnésio, cálcio, potássio e sódio. Destes, a biotita contribui com potássio, magnésio, alumínio e ferro, enquanto o plagioclásio é responsável por cálcio, sódio e alumínio. Bário e estrôncio também ocorrem em proporções significativas. O bário concentra-se provavelmente na biotita, em substituição ao potássio. O estrôncio, com raio iônico entre o do potássio e o do cálcio, pode estar presente na biotita e/ou no plagioclásio. O sulfato deve-se principalmente a soluções percolantes, assim como parte do ferro registrado.

Pegmatito turmalinífero

Veios pegmatíticos cortam o embasamento gnáissico, observando-se blocos transportados deste material na brecha cimentada por sulfetos que aflora no Porto 5. Os minerais que constituem essencialmente o pegmatito são quartzo, feldspato, muscovita e turmalina preta. Alguns aspectos mineralógicos e texturais puderam ser observados em lâminas delgadas das amostras WGE2 e DA211, referentes a blocos de pegmatito inclusos na brecha. Os megacristais de turmalina são, em geral, euedrais e poiquilíticos, com inclusões de microclínio, quartzo e turmalina. Sua coloração varia, ao microscópio, de amarelo a verde-claro, os cristais sendo, às vezes, azulados nas bordas. Em alguns pontos, observa-se intercrescimento de turmalina e quartzo. Os cristais de feldspato são de microclínio, apresentando geminação em grade, inclusões de muscovita e embaçamento devido a alteração. Quartzo ocorre intersticialmente ou como inclusões na turmalina. Quartzo e microclínio formam agrupamentos monominerálicos deformados e recristalizados, o que sugere a existência anterior de cristais de maiores dimensões. Deformação também foi notada em turmalina. O conjunto é atravessado por veios de quartzo recristalizado, que raramente contêm fragmentos do pegmatito. As amostras podem ser classificadas como turmalina pegmatito, com composição de álcali-granito. Análises químicas destas amostras são apresentadas na Tabela 3.

T A B E L A 3

Análises químicas parciais de amostras de turmalina pegmatito de Itaquaquecetuba.

	WGE2	DA211
Al_2O_3	23,26%	29,09%
Fe_2O_3 (*)	7,62%	6,66%
Cr_2O_3	0,02%	0,01%
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	0,04%	0,03%
CuO	22,4 ppm	79,7 ppm
NiO	90 ppm	85 ppm
CoO	61,4 ppm	87 ppm
MnO	0,03%	0,05%
MgO	3,63%	3,86%
CaO	0,26%	0,39%
SrO	79,9 ppm	89,5 ppm
BaO	n.d.	0,04%
Li_2O	19 ppm	0,01%
Na_2O	0,19%	0,24%
K_2O	0,01%	0,42%
SO_3	n.d.	n.d.

(*) Ferro total

A comparação entre os dados mineralógicos e químicos permite supor que a turmalina seja responsável por sódio, cálcio, magnésio, ferro e alumínio, enquanto o microclínio e a muscovita contribuem

com potássio e alumínio. Os teores de potássio são relativamente baixos devido à maior parte do microclínio encontrar-se alterada para caulinita.

Arenitos inconsolidados

Amostras de arenito sem cimento com estratificação cruzada tangencial (DA223) e com estratificação cruzada acanalada (DA224) foram estudadas granulometricamente por pipetagem e peneiramento. A partir dos resultados obtidos, foram calculados os parâmetros de FOLK e WARD (1957) (Tabela 4).

T A B E L A 4

Parâmetros granulométricos de FOLK e WARD (1957) calculados para amostras de arenito inconsolidado de Itaquaquecetuba.

	DA223	DA224
Diâmetro médio(mm)	0,707	0,354
Desvio padrão (ϕ)	0,94	1,87
Assimetria	0,09	0,26
Curtose	1,16	1,84

Os dados apresentados na Tabela 4 permitem concluir que a tendência central para DA223 é, de acordo com WENTWORTH (1922), areia grossa, enquanto a de DA224 é areia média. Conforme os critérios estabelecidos por FOLK e WARD (1957), a seleção é moderada em DA223 e pobre em DA224. A distribuição granulométrica é aproximadamente simétrica em DA223 e assimétrica positiva em DA224. A curva de distribuição granulométrica de DA223 é leptocúrtica e a de DA224 é muito leptocúrtica. Em comparação com DA224, DA223 depositou-se, segundo os dados obtidos, em ambiente mais energético , o que seria de se esperar pela estratificação de cada tipo de arenito. As porcentagens registradas para DA223

foram: areia=96%; silte=3% e argila=1%, e para DA224: areia=93%, silte=6%; e argila=1%. Trata-se, portanto, de arenitos (segundo SHEPARD, 1954), com quase ausência de matriz, demonstrando processos hidrodinâmicos efetivos no transporte dos sedimentos.

As frações obtidas por pipetagem foram tratadas e submetidas a difração de raios X, identificando-se, em ambas as amostras, caulinita, associada a esmectita e illita.

Os resultados de análises químicas das amostras DA223 e DA224 estão apresentados na Tabela 5.

T A B E L A 5

Análises químicas parciais de amostras de arenito inconsolidado de Itaquaquecetuba.

	DA223	DA224
Al_2O_3	7,01%	7,27%
Fe_2O_3 (*)	0,83	0,64%
Cr_2O_3	2,89 ppm	10,0 ppm
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	34,6 ppm	41,1 ppm
CuO	10,2 ppm	15,7 ppm
NiO	19,6 ppm	22,5 ppm
CoO	12,9 ppm	4,36 ppm
MnO	48,8 ppm	42,7 ppm
MgO	0,12%	0,10%
CaO	0,06%	0,04%
SrO	0,03%	67,5 ppm
BaO	0,02%	0,03%
Li_2O	28 ppm	27 ppm
Na_2O	0,03%	0,03%
K_2O	0,37%	0,39%
SO_3	1,31%	n.d.

(*) Ferro total

Os teores da Tabela 5 mostram praticamente a mesma composição para as duas amostras, ambas constituídas por quartzo, microclínio parcialmente alterado e pequena proporção de turmalina e mica.

Arenitos cimentados por sulfeto

Foram estudadas mineralógica e quimicamente amostras da matriz arenosa cimentada por sulfeto da brecha do Porto 5 (DA249, DA250, WGE1), de porções próximas ao embasamento gnáissico (DA42, DA72, DA73), de cavidades de planos de falha (WGA10, WGA11, WGA12), e de envoltórios de madeira carbonificada (DA241), não tendo sido registradas diferenças significativas em nenhum dos aspectos nas amostras de diferentes procedências.

Em todas as amostras, foram verificados grãos uni e pluriminerálicos, neste caso representando fragmentos de rochas metamórficas e de turmalina granito, às vezes pegmatítico. Entre os fragmentos de rochas metamórficas, destacam-se os de quartzito e de uma rocha quartzo-feldspática. O arenito apresenta-se heterogêneo quanto à granulação, às vezes a rocha podendo ser classificada como arenito conglomerático. O grau de arredondamento dos grãos também é variável, predominando, entretanto, os grãos angulosos. Os minerais abundantes são quartzo e microclínio, parcialmente alterado para caulinita e/ou produtos amorfos. Em quantidade bem menor, seguem-se turmalina e muscovita, sendo o plagioclásio extremamente raro. Os cristais de mica apresentam-se ora encurvados e contorcidos, ora esfacelados, ou ainda amebóides, talvez em função de transporte ou de alteração. Algumas vezes, representam claramente alteração de feldspatos, mantendo inclusões reliquiares destes. Os grãos de plagioclásio apresentam pequenas dimensões, eventualmente estando alterados para caulinita e com borda alaranjada provavelmente devido à presença de óxido de ferro. Os grãos de quartzo e microclínio são geralmente bastante fraturados.

De acordo com estudos de seções polidas, as amostras de todas as procedências são constituídas por pirita e marcassita, com porções mais ricas ora em um, ora em outro sulfeto. Estes minerais ocorrem como cimento, o qual apresenta-se fraturado, formando fragmentos de dimensões semelhantes às dos grãos do arenito. O cimento preenche espaços inter e intragranulares. Os dois sulfetos

são facilmente diferenciados, pois a pirita apresenta-se isótropa e a marcassita fortemente anisótropa ao microscópio de luz refletida. Quando em contato, verifica-se cor mais amarelada para a pirita e mais acinzentada para a marcassita. Este contato é brusco, não se percebendo alteração de um mineral em outro, o que sugere cristalização simultânea. Às vezes, a marcassita apresenta-se geminada em lamelas espessas.

Resultados de análises químicas acham-se representados na Tabela 6.

T A B E L A 6

Análises químicas parciais de amostras de arenito com cimento de sulfetos de Itaquaquecetuba.

	WGE1	DA249	DA250	DA42	DA73	WGA12	DA241
Al_2O_3	2,44%	2,00%	1,88%	2,14%	1,45%	3,16%	1,81%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9,12ppm
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZnO	65,0ppm	51,4ppm	0,09%	48,1ppm	53,6ppm	41,9ppm	30,3ppm
CuO	72,6ppm	0,02%	23,5ppm	21,9ppm	36,2ppm	8,55ppm	21,6ppm
NiO	80,9ppm	55,1ppm	0,37%	41,2ppm	0,01%	39,2ppm	94ppm
CoO	21,3ppm	19,1ppm	0,27%	32,5ppm	97ppm	25,3ppm	70,7ppm
MnO	0,01%	28,4ppm	74,5ppm	0,01%	n.d.	50,6ppm	45,7ppm
MgO	0,04%	0,02%	0,02%	0,02%	0,01%	0,08%	0,01%
CaO	0,04%	0,02%	82,0ppm	0,02%	72,5ppm	0,06%	0,01%
SrO	72,8ppm	n.d.	0,06%	n.d.	0,01%	0,02%	0,07%
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li_2O	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
Na_2O	0,03%	0,02%	0,01%	0,02%	0,01%	0,03%	0,01%
K_2O	0,23%	0,19%	0,14%	0,24%	0,10%	0,27%	0,12%
Fe(*)	21,03%	21,99%	21,85%	23,49%	22,59%	13,78%	20,96%
S	23,57%	24,68%	24,03%	24,78%	23,10%	13,65%	17,98%

(*) Ferro total

A composição química das amostras de arenito cimentado por sulfetos é praticamente constante, a fase sulfetada representando cerca de 45% em peso, com exceção de WGA12, na qual perfaz 25%. Seguem-se ao ferro e ao enxofre, os elementos alumínio e potássio,

relacionados a microclínio e materiais de alteração. Na amostra DA250, níquel, cobalto, zinco e estrôncio comparecem em proporções relativamente elevadas. Mais detalhes sobre esta amostra constam no Capítulo 5.

Arenitos cimentados por sulfato

Foram obtidas seções delgadas de porções de arenito impregnado por sulfato, obtidas nas paredes verticais, em pontos de formação de minerais dos grupos da copiapita (DA50) e da alunita (DA43), sob crostas superficiais. Os minerais do arenito são, novamente, quartzo e microclínio, com porcentagens reduzidas de turmalina e mica. O cimento de sulfatos é muito fino, não se registrando nenhuma característica especial. Localmente, illita parece fazer parte do cimento ou da matriz.

Efetuou-se a separação dos argilominerais de uma amostra de arenito cimentado por mineral do grupo da copiapita (DA55), identificando-se caulinita e illita. Em adição, registraram-se picos de mineral do grupo de alunita.

Siltitos

Duas amostras de siltito (SL1 e SL2) foram estudadas granulometricamente por peneiramento e pipetagem. A amostra SL1 refere-se a siltito de cor castanho-clara, enquanto SL2, rica em matéria orgânica, apresenta-se mais escura. Os parâmetros de FOLK e WARD (1957), calculados a partir dos resultados das análises granulométricas, acham-se representados na Tabela 7.

T A B E L A 7

Parâmetros granulométricos de FOLK e WARD (1957) calculados para amostras de siltito de Itaquaquecetuba.

	SL1	SL2
Diâmetro médio (mm)	0,008	0,012
Desvio padrão (ϕ)	1,52	1,52
Assimetria	0,08	0,21
Curtose	0,62	0,55

O diâmetro médio das partículas da amostra SL1 é um pouco inferior ao da SL2. De acordo com a classificação de FOLK e WARD (1957), ambas são pobremente selecionadas e têm a curva de distribuição granulométrica muito platicúrtica. Quanto ao grau de assimetria, SL1 apresenta-se aproximadamente simétrica e SL2 é caracterizada por assimetria positiva. As seguintes porcentagens foram registradas para SL1: areia=3,24%; silte=72,53%; e argila=24,35%, e para SL2: areia=2,83%; silte=70,67%; e argila=26,50%, o que classifica ambas as amostras, segundo SHEPARD (1954), como siltito argiloso.

Nas frações obtidas por pipetagem, foram identificadas caulinita e illita nas duas amostras, além de esmectita em proporções reduzidas na amostra SL2.

A Tabela 8 resume os dados químicos das amostras de siltito.

T A B E L A 8

Análises químicas parciais de amostras de siltito de Itaquaquecetuba.

	SL1	SL2
Al_2O_3	20,37%	16,68%
Fe_2O_3 (*)	4,06%	3,29%
Cr_2O_3	0,01%	0,02%
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	0,01%	88ppm
CuO	34,9ppm	54,1ppm
NiO	61,7ppm	61,4ppm
CoO	58,8ppm	40,3ppm
MnO	81,1ppm	74,6ppm
MgO	0,42%	0,30%
CaO	0,02%	0,02%
SrO	n.d.	24,7ppm
BaO	25,6ppm	0,02%
Li_2O	39ppm	39ppm
Na_2O	0,02%	0,01%
K_2O	0,27%	0,21%
SO_3	5,48%	3,27%

(*) Ferro total

Os resultados apresentados na Tabela 8 ressaltam a alta porcentagem de retenção de sulfato e também de ferro e magnésio nos siltitos, o que seria conseqüência da capacidade de adsorção dos

argilominerais presentes e/ou estaria ligado a espaços porosos. Em materiais argilosos, os teores de sulfato e ferro podem atingir valores bastante elevados, como na amostra DA415, referente a material de deposição atual no pé do afloramento representado na Foto 21. A Tabela 9 apresenta os resultados de análises químicas dessa amostra.

T A B E L A 9

Análises químicas parciais da amostra DA415 referente ao material argiloso atual de Itaquaquecetuba.

Al_2O_3	11,52%	Cr_2O_3	67,1ppm
Fe_2O_3 (*)	8,35%	PbO	n.d.
ZnO	0,03%	CuO	27,7ppm
MnO	0,01%	NiO	64,6ppm
MgO	0,36%	CoO	52,5ppm
CaO	0,20%	SrO	62,5ppm
Na_2O	0,03%	BaO	n.d.
K_2O	0,17%	Li_2O	32ppm
SO_3	13,29%		

(*) Ferro total

Os íons retidos nesse material são provenientes da dissolução dos sulfatos formados no local. Após coleta, ocorreu liberação destes íons, os quais, devido a variações de umidade, migraram para o exterior do frasco de vidro, precipitando na forma de crostas botrioidais amarelas de mineral do grupo da copiapita.

Em amostras do tipo de SL1 e SL2, ocorrem, eventualmente, agregados fibrorradiados de dimensões milimétricas e cor branca ou amarelada de gipsita (DA10, DA428), de origem singenética ou diagenética. Localmente, ocorrem também pirita e marcassita nos siltitos (DA405), na forma de massas finas e incoerentes de coloração acinzentada. Esses sulfetos cristalizam-se preferencialmente nas porções mais ricas em matéria orgânica.

óxidos

Em diversos pontos, óxidos de ferro são registrados como cimento diagenético, em rochas da Formação Itaquaquecetuba (DA210, DA251, DA347, DA352) ou formando crostas atuais (DA209). A amostra DA210, referente a conglomerado com cimento limonítico, coletado no porto onde a cimentação é de óxidos, é constituída por óxido amorfo aos raios X. DA251, por sua vez, consiste em conglomerado do contato entre a facies sulfetada e a oxidada, cimentado por goethita. A amostra DA347 refere-se a concreções de cores preta e avermelhada no interior de argilito arroxeado do porto da facies oxidada, sendo constituída por goethita. O exemplar DA352, amorfo aos raios X, associa-se a óxidos de manganês (DA350), sobre o embasamento gnáissico aflorante no porto da facies oxidada. DA209 consiste em crosta de goethita de origem atual, de cor castanha, impregnando areias remobilizadas, no curso de fluxos de água. Os resultados de análises químicas destas amostras acham-se na Tabela 10.

T A B E L A 10

Análises químicas parciais de amostras de óxidos de ferro de Itaquaquecetuba.

	DA209	DA210	DA251	DA347	DA352
Al_2O_3	5,38%	4,25%	3,66%	4,55%	17,33%
Fe_2O_3 (*)	3,85%	28,44%	15,91%	42,33%	17,88%
Cr_2O_3	n.d.	11,7ppm	8,65ppm	0,08%	35,4ppm
PbO	n.d.	8,7ppm	n.d.	79,9ppm	19,6ppm
ZnO	41,0ppm	74,8ppm	89ppm	0,03%	0,01%
CuO	61,8ppm	26,4ppm	6,55ppm	0,02%	79,8ppm
NiO	34,4ppm	16,7ppm	41,7ppm	0,02%	72,0ppm
CoO	8,75ppm	25,6ppm	64,0ppm	64,5ppm	0,01%
MnO	0,03%	59ppm	0,01%	0,01%	0,40%
MgO	0,09%	0,01%	0,08%	0,09%	0,23%
CaO	0,05%	0,04%	0,02%	0,07%	0,11%
SrO	0,03%	85,1ppm	53,7ppm	35,9ppm	3,58ppm
BaO	0,03%	0,04%	0,02%	0,02%	0,07%
Li_2O	30ppm	0,01%	53ppm	0,02%	48ppm
Na_2O	0,03%	0,02%	0,01%	0,06%	0,06%
K_2O	0,29%	0,26%	0,18%	0,16%	0,51%
SO_3	0,73%	n.d.	1,65%	n.d.	n.d.

(*) Ferro total

A composição química das amostras é variável de acordo com a proporção dos minerais associados aos óxidos, que são, mais uma vez, quartzo, microclínio alterado, turmalina, muscovita e

plagioclásio. Os teores de cromo em DA347 e manganês em DA352 são relativamente elevados. Neste último caso, a abundância de manganês é explicada pela associação com mineral do grupo da criptomelana (DA350). O íon sulfato foi detectado na amostra de origem atual (DA209) e na amostra do contato entre fácies (DA251), enquanto as amostras da facies oxidada (DA210, DA347, DA352) são isentas deste íon.

Concreções de óxido de manganês (DA350), de hábito botrioidal e cor preta, ocorrem na porção oxidada sobre óxido amorfo de ferro (DA352), o qual, por sua vez, forma uma fina crosta sobre o embasamento gnáissico. Exames por difratometria de raios X permitiram identificar o óxido de manganês como um mineral do grupo da criptomelana. óxidos de manganês, formando crostas botrioidais muito semelhantes, ocorrem também na Formação Caçapava. Na Tabela 11, estão apresentados os dados químicos da amostra DA350 e, para fins comparativos, de uma amostra também identificada como um mineral do grupo da criptomelana (DA364), proveniente de afloramento da Formação Caçapava, coletada em corte da estrada de ferro São Paulo-Rio, próximo ao encontro da rodovia Mogi-Dutra com a rodovia dos Trabalhadores.

T A B E L A 11

Análises químicas parciais de amostras de óxidos de manganês de Itaquaquecetuba.

		DA350	DA364
MnO_2	(1)	58,01%	63,91%
Al_2O_3		5,06%	5,65%
Fe_2O_3	(2)	1,97%	2,13%
Cr_2O_3		39,1ppm	4,94ppm
PbO		0,40%	0,41%
ZnO		0,07%	0,08%
CuO		0,07%	0,19%
NiO		0,05%	0,05%
CoO		1,27%	0,83%
MgO		0,14%	0,28%
CaO		0,60%	0,11%
SrO		0,05%	0,05%
BaO		4,44%	5,88%
Li_2O		0,01%	51ppm
Na_2O		0,03%	0,05%
K_2O		0,13%	0,06%
SO_3		4,87%	n.d.

(1) Manganês total

(2) Ferro total

De acordo com os dados da Tabela 11, verifica-se grande semelhança química entre as duas amostras. A diferença mais significativa é a presença de sulfato, em porcentagens relativamente elevadas, na amostra DA350 e sua ausência em DA364. Cabe observar que a amostra DA350 é proveniente da facies oxidada e, no entanto, é rica em sulfato. Parte do bário dosado pode estar na forma de barita na amostra DA350, onde foi detectado o ânion sulfato. A mistura com minerais como quartzo e feldspatos, além de caulinita, óxidos de ferro e produtos amorfos impede raciocínios adicionais.

Nódulos de barita

Foi registrado em Itaquaquecetuba (C.RICCOMINI e J.M.V. COUTINHO, comunicação pessoal) um único exemplar de nódulo de barita, com forma elipsoidal, apresentando diâmetros maior e menor de cerca de 7 e 4 cm, respectivamente. Este nódulo era constituído por barita poiquilotópica, englobando muitos grãos de quartzo. O núcleo do nódulo continha material de cor preta, provavelmente de óxido de manganês ou ferro, e nas porções exteriores ao núcleo observava-se cor vermelha, possivelmente relacionada a óxido de ferro. Tal nódulo foi coletado no interior de argilito do porto da facies oxidada, onde os nódulos distribuiam-se orientadamente, paralelos ao plano horizontal.

Durante o presente trabalho, nódulos de forma e dimensões semelhantes foram coletados no mesmo ponto, sem, no entanto, ter sido identificada barita. Alguns dos nódulos coletados contêm cimento de óxido avermelhado, outros de sulfeto. Segundo C.RICCOMINI (comunicação pessoal), o nódulo de barita havia sido selecionado entre muitos, alguns dos quais representariam alteração dos de barita, o sulfato tendo sido exportado. Um nódulo com cimento avermelhado (DA346) foi submetido a análises químicas (Tabela 12).

T A B E L A 12

Análises químicas parciais da amostra DA346, referente a nódulo com cimento avermelhado de Itaquaquecetuba.

Al_2O_3	9,32%	Cr_2O_3	67,4ppm
Fe_2O_3 (*)	22,12%	Pb	41,0ppm
ZnO	0,01%	NiO	64,9ppm
CuO	0,01%	CoO	28,3ppm
MnO	0,01%	SO_3	n.d.
MgO	0,08%		
CaO	0,06%		
SrO	0,03%		
BaO	0,09%		
Li_2O	0,01%		
Na_2O	0,05%		
K_2O	0,43%		

(*) Ferro total

Segundo os dados da Tabela 12, o teor de bário, apesar de reduzido, é superior ao da maioria das amostras. Parece evidende uma afinidade geoquímica entre bário e manganês, visto que amostras ricas em manganês também o são em bário (DA350, DA352). De acordo com os dados químicos obtidos no presente trabalho, as fontes primárias destes elementos seriam o gnaisse e o pegmatito. Os minerais secundários de bário e manganês ocorrem diretamente sobre o embasamento gnáissico, ou em rochas estratigraficamente colocadas logo acima deste, o que contribui para tal hipótese.

Troncos fossilizados

Com a finalidade de caracterizar mineralogicamente os diferentes tipos de madeiras fossilizadas de Itaquaquecetuba, foram obtidas lâminas delgadas das amostras DA141, DA222 e DA243. A amostra DA141 refere-se a tronco silicificado, de cor branco-amarelada. Ao microscópio, identificou-se quartzo microcristalino xenomorfo, com um mesmo cristal agregando várias células. Matéria carbonosa é escassa nesta amostra.

O exemplar DA222 refere-se a madeira de cor acinzentada, onde a porcentagem de matéria carbonosa é superior à da amostra anterior. Verificou-se a presença de calcedônia sacaróide preenchendo lumens celulares e formando a membrana externa de lumens preenchidos por matéria carbonosa, além de romper as estruturas em alguns pontos. Calcedônia fibrorradiada e fraturas preenchidas por quartzo microcristalino também foram identificadas.

A amostra DA243 apresenta-se totalmente carbonificada, não tendo sido verificada a presença de materiais silicosos.

A partir de amostras semelhantes da Bacia do Paraná, MUSSA e COIMBRA (1984) sugeriram um processo inicial de carbonificação, seguido pela penetração de soluções enriquecidas em sílica, o que traduziria a passagem de ambiente redutor a oxidante.

Em virtude da possibilidade de registrarem-se teores anômalos de elementos radioativos, devido à semelhança entre a Formação Itaquaquecetuba e depósitos tipo "roll", uma amostra de madeira carbonificada (DA44) foi submetida a análises químicas de urânio e tório. Os resultados obtidos foram de 2,9 ppm de urânio e 2,8 ppm de tório, enquanto a abundância crustal média estimada é de 2,6 a 4 ppm de urânio e 9,6 a 15 ppm de tório. O teor obtido para urânio é muito inferior aos teores típicos de depósitos "roll", superiores a 100 ppm. Em uma amostra de concreção de sulfetos (DA72), registraram-se 0,7 ppm de urânio e ausência de tório.

DISTRIBUIÇÃO DOS SULFATOS ATUAIS DE ITAQUAQUECETUBA

Três tipos principais de distribuição foram verificados para os sulfatos originados por intemperismo atual em portos de areia de Itaquaquecetuba:

- crostas botrioidais de cor amarela, compostas por minerais do grupo da copiapita e alunogênio;
- crostas maciças delgadas de cor alaranjada, constituídas por minerais do grupo da alunita e alunogênio; e
- crostas pulverulentas ou botrioidais brancas, de melanterita e minerais do grupo de halotriquita.

As duas primeiras formas de ocorrência desenvolvem-se predominantemente em paredes verticais de arenito, enquanto as crostas brancas têm lugar na superfície de concreções de arenito cimentado por sulfetos expostas à atmosfera.

A brecha com cimento de sulfetos, aflorante no Porto 5, propicia ambiente excepcional para o desenvolvimento de sulfatos, uma vez que grande quantidade de sulfetos apresentam-se em contato com a atmosfera. Neste brecha, ocorrem:

- massas cristalinas verdes de melanterita, cobertas por crostas botrioidais brancas de minerais do grupo da halotriquita;
- crostas amarelas de aluminocopiapita, isentas de alunogênio, e que se alteram para agregados brancos de coquimbita e paracoquimbita;
- agregados verde-claros de mineral do grupo de halotriquita e coquimbita; e
- crostas com hábito vermiforme, constituídas por mineral do grupo da halotriquita, melanterita e alunogênio.

A influência do substrato nos minerais precipitados é evidente. Crostas amarelas de aluminocopiapita formam-se predominantemente em fragmentos de pegmatito e de outras rochas silicáticas alteradas. Agregados verde-claros de mineral do grupo de halotriquita e coquimbita, por sua vez, originam-se nas superfícies expostas de porções cimentadas por sulfeto.

Gipsita, na forma de pequenas estalactites, cristais sobre musgo e crostas brancas em arenito, é menos abundante, assim como estalactites de hidrônio-jarosita e goethita, que apresentam cor laranja-acastanhada.

Crostas botrioidais de magnesiocopiapita, de coloração alaranjada escura, e agregados sacaroidais de melanterita verde-clara, rica em magnésio, ocorrem raramente em paredes verticais de arenito. Uma única amostra de pickeringita e epsomita foi registrada, na forma de crosta botrioidal branco-amarelada, sobre gnaisse alterado.

Um material de coloração verde-musgo forma películas sobre seixos de quartzo e feldspato da brecha do Porto 5, em fraturas do embasamento e também entre crostas de minerais dos grupos da copiapita e da alunita e o substrato arenítico. À primeira vista, este material parece constituir-se em um sulfato, mas trata-se, em verdade, de algas azuis (cianofíceas).

As águas de chuva dissolvem, de modo geral, os sulfatos, restando apenas aqueles menos solúveis, como gipsita e minerais do grupo da alunita. Seixos de quartzo da brecha do Porto 5, quando envolvidos por soluções sulfatadas resultantes das águas de chuva, apresentam pronunciado brilho gorduroso. Para que voltem a se formar sulfatos em abundância em todos os portos, são suficientes apenas alguns dias após as chuvas.

MINERALOGIA DOS SULFATOS ATUAIS DE ITAQUAQUECETUBA

Os sulfatos resultantes de processos atuais de alteração intempérica em portos de areia de Itaquaquecetuba compreendem melanterita, rozenita, pickeringita, coquimbita, aluminocopiapita, magnesiocopiapita, hidrônio-jarosita, natrojarosita e jarosita ou um mineral intermediário da série isomorfa natrojarosita-jarosita, metavoltina, alunogênio, epsomita e gipsita. Alguns espécimes foram classificados como halotriquita e/ou bilinita, e outros como

aluminocopiapita e/ou ferricopiapita. A ocorrência de um sulfato de sódio também é provável. Após coleta, devido a mudanças físico-químicas, várias transformações mineralógicas foram observadas, gerando-se, inclusive, materiais não registrados em afloramentos de Itaquaquecetuba, como roemerita, paracoquimbita e um sulfato amorfo de ferro. A seguir, os minerais citados serão descritos individualmente.

Melanterita — $FeSO_4 . 7H_2O$

Dois hábitos mais comuns foram identificados para a melanterita de Itaquaquecetuba. O primeiro deles consiste em agregados pulverulentos, onde a melanterita ocorre em íntima associação a minerais do grupo da halotriquita. Rozenita, alunogênio e gipsita são registrados em menor proporção em tais agregados. Não é possível a distinção macroscópica de nenhum dos minerais destas amostras. A cor é branco-esverdeada, às vezes tingida de amarelo por minerais do grupo da copiapita e metavoltina. A amostra DA167 (Foto 2) representa esta descrição. Resultados de análises químicas desta amostra acham-se reproduzidos na Tabela 13.

FOTO 2 - Amostra DA167 (Porto 5, Itaquaquecetuba), composta por melanterita, mineral do grupo da halotriquita, rozenita e gipsita, sobre sulfetos de plano de falha. A cor amarela é devida a mineral do grupo da copiapita e metavoltina.

T A B E L A 13

Análises químicas parciais da amostra DA167 (Porto 5, Itaquaquecetuba), constituída por melanterita, mineral do grupo da halotriquita, rozenita, gipsita, mineral do grupo da copiapita e metavoltina.

Al_2O_3	4,93%	Cr_2O_3	n.d.
Fe_2O_3 (*)	19,14%	PbO	n.d.
MnO	0,02%	ZnO	12ppm
MgO	0,41%	CuO	n.d.
CaO	0,12%	NiO	n.d.
Li_2O	0,05%	CoO	n.d.
Na_2O	0,35%	SrO	n.d.
K_2O	0,16%	BaO	n.d.
SO_3	33,25%		

O segundo hábito comum da melanterita refere-se a agregados de cristais transparentes, com brilho vítreo e coloração verde-clara (DA97, DA191, DA192, DA198, DA225 e DA389), algumas vezes ligeiramente azulada (DA170V). Estes exemplares apresentam textura sacaroidal e são mais consistentes que os agregados pulverulentos. Formam-se sobre sulfetos (DA170V, DA389), em fragmentos de rochas e seixos de quartzo da brecha (DA191, DA192, DA198, DA225), ou na superfície de arenito não cimentado (DA97). Podem ser identificados rozenita, alunogênio e gipsita, todos em pequena proporção, associados à melanterita. Mais raramente são verificados minerais dos grupos de alunita e da halotriquita. Os resultados das análises químicas das amostras DA97, DA191 e DA225 (Tabela 14) indicam que o ferro é praticamente o único cátion presente na melanterita. Como exceção, ressalta o teor de magnésio em DA97, que é da mesma ordem de grandeza que o das amostras de magnesiocopiapita tratadas adiante. As fotos 5 e 6 referem-se à amostra DA97.

T A B E L A 14

Análises químicas parciais de amostras de Itaquaquecetuba constituídas principalmente por melanterita.

	DA97	DA191	DA225
Al_2O_3	n.d.	0,40%	0,62%
Fe_2O_3 (*)	24,06%	19,51%	24,99%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	n.d.
ZnO	0,04%	0,02%	84ppm
CuO	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	0,02%	79ppm	0,01%
CoO	0,02%	0,02%	0,02%
MnO	0,05%	38ppm	n.d.
MgO	1,96%	0,20%	0,11%
CaO	0,26%	0,11%	0,13%
SrO	n.d.	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.	n.d.
Li_2O	0,09%	0,05%	0,07%
Na_2O	0,05%	0,03%	0,04%
K_2O	0,02%	0,01%	0,01%
SO_3	28,89%	21,69%	28,63%

(*) Ferro total

Certos espécimes de melanterita verde-clara (DA170V) são recobertos por crosta botrioidal de coloração branca (DA170B), constituída por um mineral do grupo da halotriquita e melanterita (Foto 3). Eventualmente, a cor é branco-amarelada devido à presença de minerais do grupo da copiapita. Tais crostas são facilmente destacáveis do substrato verde-claro, sem que ocorra desagregação.

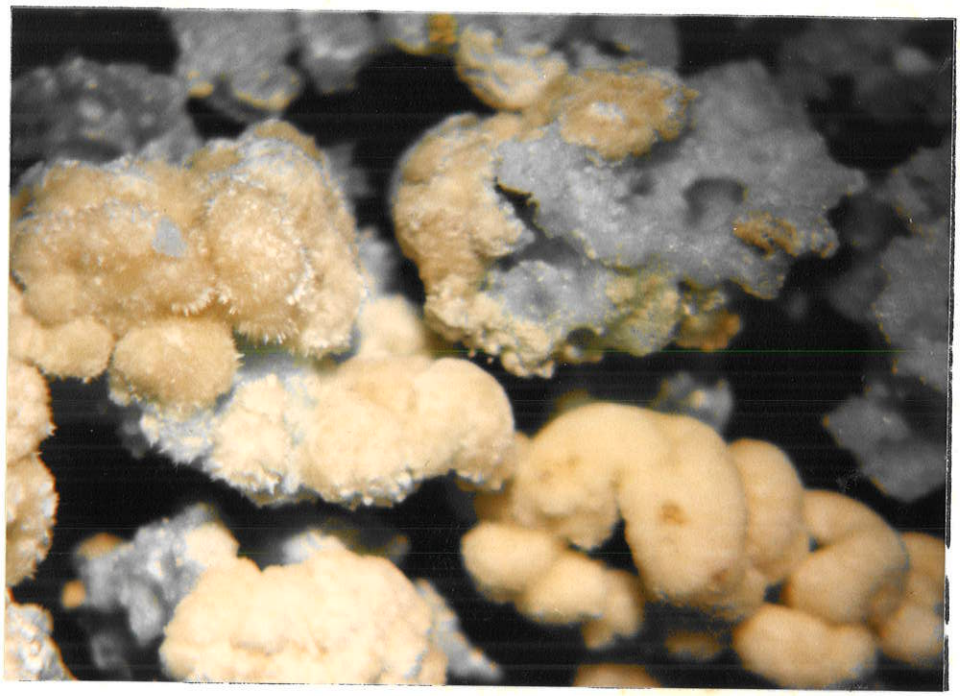


FOTO 3 - Amostra DA170 (Porto 5, Itaquaquecetuba). A porção verde é constituída predominantemente por melanterita e a branca por mineral do grupo da halotriquita e melanterita.

A amostra DA30, originalmente constituída por arenito com cimento de sulfetos, ao ser armazenada em laboratório, alterou-se parcialmente, dando origem a cristais facetados transparentes de cor verde-clara de melanterita. Na foto 4, observa-se que alguns destes cristais são encurvados, o que ocorre com freqüência em sulfatos. O prosseguimento do processo de alteração levou à formação de mineral do grupo da copiapita e, posteriormente, de roemerita.

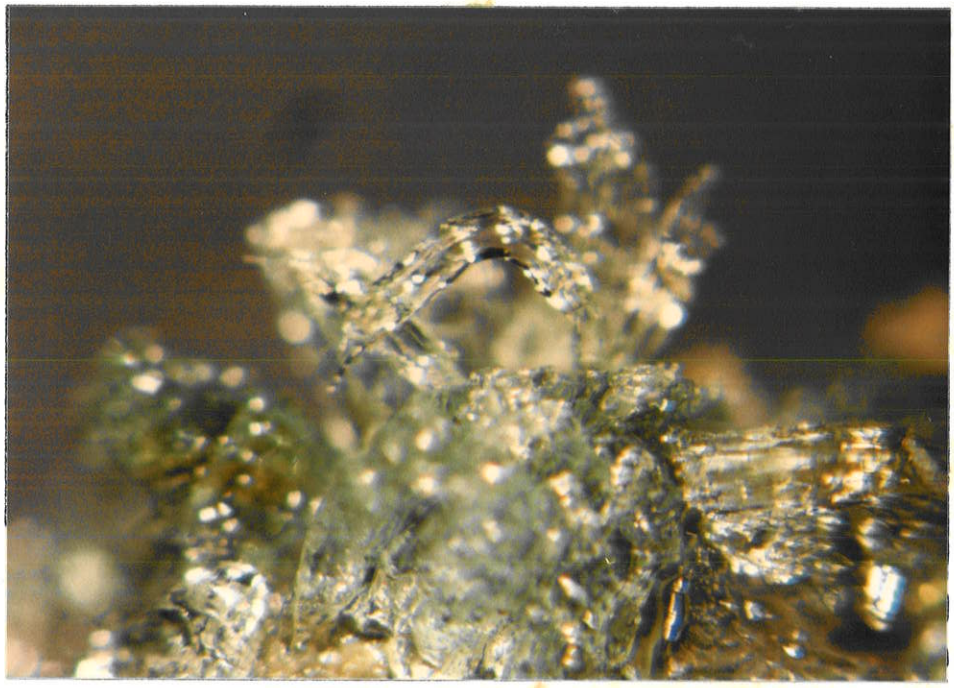


FOTO 4 - Amostra DA30 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Cristais encurvados de melanterita, formados em alteração pós-coleta de concreção de arenito com cimento de sulfeto.

Com o passar do tempo, algumas amostras de melanterita verde-clara, quando mantidas em recipiente fechado, apresentam sua cor alterada. Este é o caso de DA191 e DA192, que tiveram a cor

modificada para laranja escuro. Novos difratogramas de raios X, no entanto, não diferiam daqueles obtidos anteriormente à alteração. Observações ao microscópio permitiram notar que os cristais de melanterita haviam sofrido dissolução parcial, apresentando inclusões líquidas e gasosas, e estando envolvidos por gel de cor laranja. Certas cavidades consistiam em inclusões bifásicas ou trifásicas. Cristais ripiformes euedrais de gipsita, remanescentes da dissolução, foram observados nestas inclusões. Posteriormente, o material gelatinoso cristalizou na forma de agregados com aspecto terroso, isolados, de coloração laranja, constituídos por mineral do grupo da copiapita. Com a migração do gel para estes agregados, retornou a coloração verde original aos cristais de melanterita. Os agregados de aspecto terroso adquiriram cor amarela após secagem.

Melanterita foi também identificada em amostras de variados hábitos (DA152, DA160, DA163, DA254, DA262, DA277), em associação e praticamente todos os sulfatos descritos neste trabalho. Tais amostras serão discutidas adiante.

Rozenita - $FeSO_4 \cdot 4H_2O$

Rozenita foi identificada por difratometria de raios X, em associação a melanterita, nas amostras DA97, DA160, DA167 e DA170V. Outros compostos presentes são minerais do grupo da halotriquita, alunogênio, gipsita, minerais dos grupos da copiapita e da alunita, e metavoltina.

No espécime DA97, pôde-se constatar a formação de massas brancas de rozenita sobre melanterita verde, devido ao calor de uma lâmpada, durante exposição por alguns minutos (fotos 5 e 6).

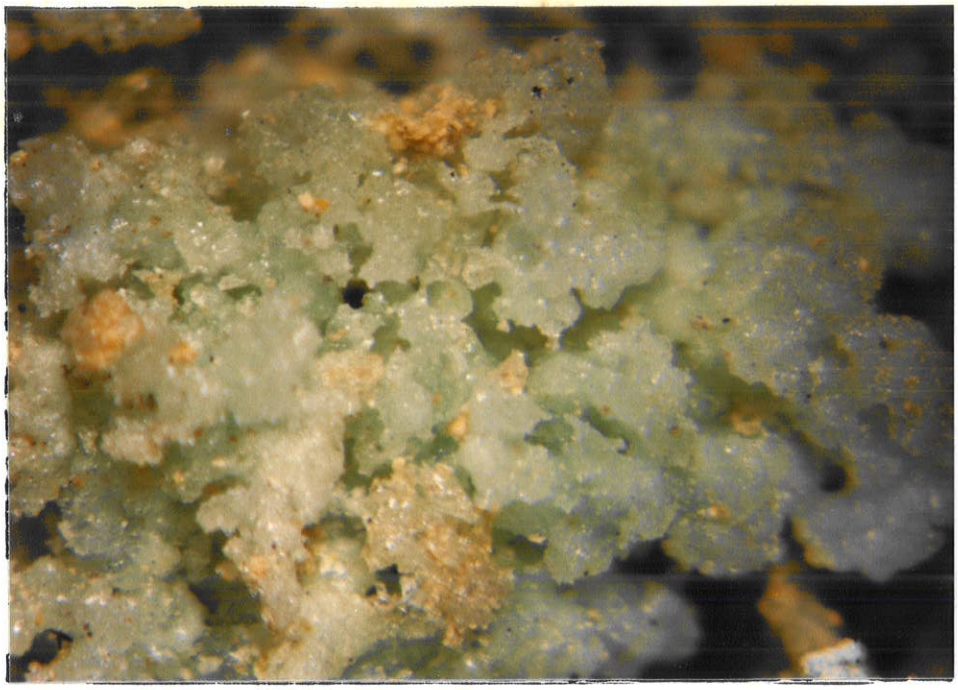


FOTO 5

FOTO 6

FOTOS 5 e 6 - Amostra DA97 (Itaquaquecetuba). Na Foto 5, são vistos cristais sacaróides de melanterita verde-clara. Na Foto 6, observa-se rozenita branca sobre o mesmo material, fotografado alguns minutos depois.

Rozenita, associada a mineral do grupo da halotriquita, foi também registrada em transformações a temperatura ambiente da amostra DA29, que consistia em fragmento de madeira carbonificada com sulfetos ao redor.

Grupo da halotriquita

Os minerais do grupo da halotriquita apresentam-se em cristais aciculares, os quais, entretanto, só puderam ser observados macroscopicamente na amostra DA410. Os agregados de minerais deste grupo desenvolvem hábitos variados, a natureza acicular de seus cristais só sendo verificada com lupa ou microscópio. Não é possível distinguir macroscopicamente ou por difratogramas comuns de raios X os minerais deste grupo entre si, sendo que esta distinção se fez, em algumas amostras, através de análises químicas.

São comuns agregados pulverulentos, onde o mineral do grupo da halotriquita associa-se a melanterita (DA167), e crostas botrioidais resistentes sobre melanterita (DA170B), já descritos neste capítulo. Na Foto 7, são vistos cristais aciculares de mineral do grupo da halotriquita, presentes na amostra DA167.

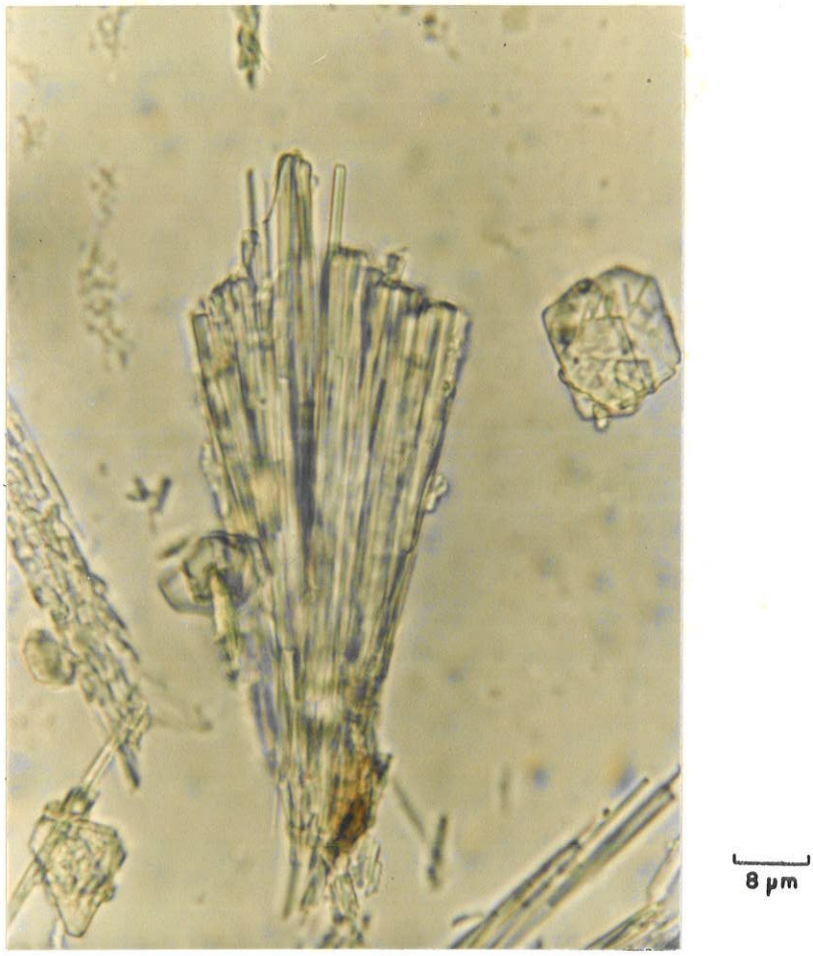
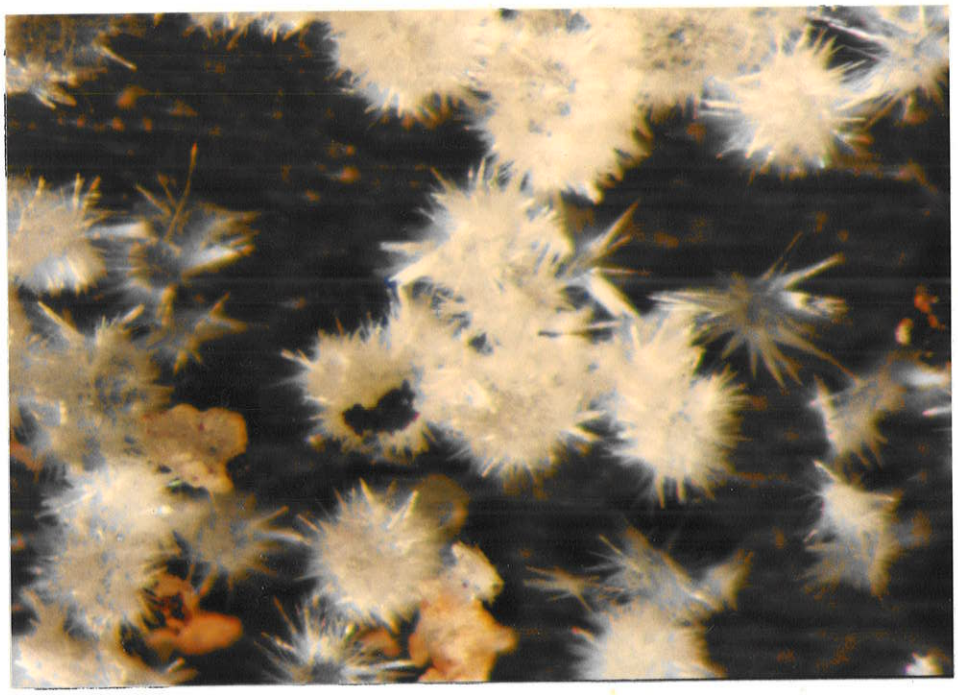


FOTO 7 - Amostra DA167 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Agregado radial divergente de cristais aciculares de mineral do grupo da halotriquita. No alto, à direita, observa-se hexágono de metavoltina. Foto obtida em microscópio petrográfico com luz transmitida. Nicóis paralelos.

Minerais do grupo da halotriquita podem, também, associar-se a coquimbita, em agregados botrioidais resistentes de cor branca (DA2) ou verde-clara (DA178). Outras vezes, esta paragênese gera material pulverulento, de cor verde-clara a branca ou rosada (DA176). Em todos os casos, o substrato consiste em arenito ou conglomerado cimentado por sulfetos.

A Foto 8 mostra diminutos feixes de cristais fibrorradiados de cor branca (DA133) de mineral do grupo da halotriquita formados sobre madeira carbonificada.



0,2 mm

FOTO 8 - Amostra DA133 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Agregados fibrorradiados de mineral do grupo da halotriquita sobre madeira carbonificada.

A amostra DA216 (Foto 9) apresenta porções branca e amarelada, ambas constituídas por mineral do grupo da halotriquita. Esta variação de cor se deve, talvez, a diferentes teores de água, visto que, após armazenamento em laboratório sob condições provavelmente de menor umidade, as duas porções tornaram-se brancas. O substrato de DA216 consiste em concreção centimétrica de sulfetos do interior de arenito. A mesma variação de cores foi observada em amostras de Guararema que serão descritas adiante.

FOTO 9 - Amostra DA216 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Mineral do grupo da halotriquita, com coloração variando de branca a amarelada, formado sobre concreção de sulfetos.

Nas amostras DA259, DA261 e DA262, formadas sobre concreções de sulfeto e nas proximidades destas (foto 10), foi observada coloração laranja escura, que poucos dias após a coleta deu lugar às cores branca e amarela. Em tais amostras, melanterita, alunogênio e gipsita associam-se ao mineral do grupo da halotriquita. As porções de cor amarela originadas após armazenamento foram identificadas como minerais do grupo da copiapita.

FOTO 10 - Amostras DA259, DA261 e DA262 (Porto 1, Itaquaquecetuba), constituídas basicamente por mineral do grupo da halotriquita, com coloração variando do branco ao laranja escuro.

Agregados botrioidais miúdos de cor branca, onde o mineral do grupo da halotriquita está associado a melanterita, alunogênio, rozenita e gipsita (DA152, DA160), formam-se sobre sulfetos. Agregados onde os botrióides são de dimensões ligeiramente superiores (DA221A, DA221B, DA254) foram observados em amostras precipitadas sobre afloramento de gnaisse. Nesse caso, os minerais associados são melanterita e um mineral do grupo da copiapita na amostra DA254, epsomita, gipsita e um mineral do grupo da copiapita em DA221A, e epsomita e alunogênio em DA221B. A cor destas amostras varia do branco (DA254 e DA221B - foto 11) ao amarelado (DA221A).

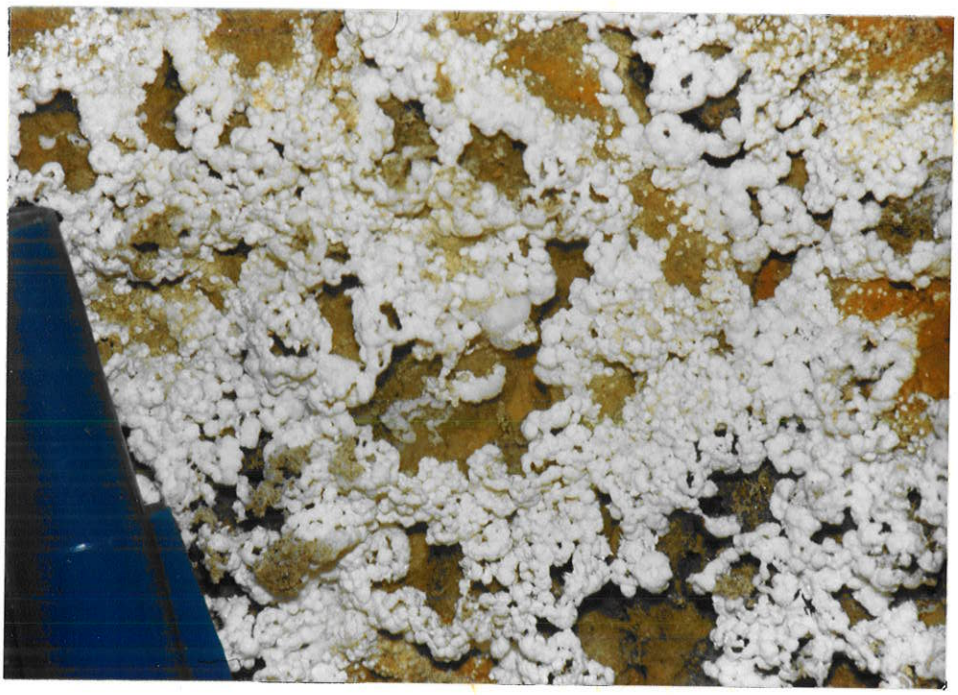


FOTO 11 - Amostra DA221B (Porto 1, Itaquaquecetuba), constituída por mineral do grupo da halotriquita (pickeringita), epsomita e alunogênio.

Crostas botrioidais branco-esverdeadas de cristais fibrorradiados, com fibras de até 2 mm foram observadas na brecha sulfetada do Porto 5. Coquimbita e alunogênio associam-se ao mineral do grupo da halotriquita nestas crostas (DA410). Sobre blocos de rocha argilosa da mesma brecha, foram localizadas crostas branco-acastanhadas, de hábito vermiforme, constituídas por um mineral do grupo da halotriquita, melanterita e alunogênio (DA163, fotos 12 e 13).

FOTO 12

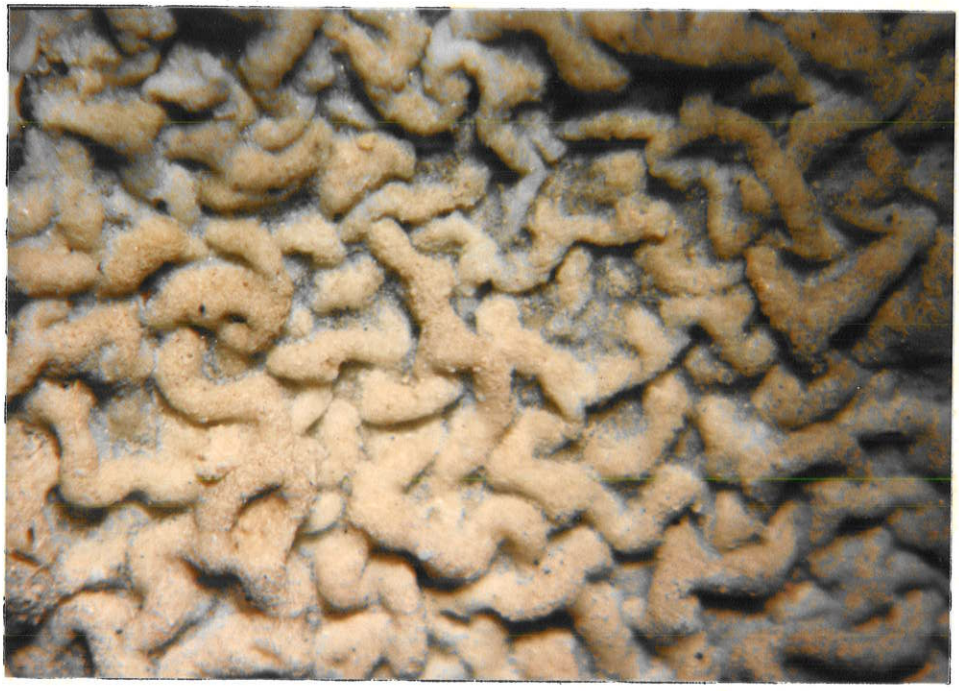


FOTO 13

FOTOS 12 e 13 - Amostra DA163 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Crostas vermiformes de mineral do grupo da halotriquita, melanterita e alunogênio. A Foto 13 representa um detalhe da Foto 12.

Em parede de arenito, no mesmo local de coleta das amostras de magnesiocopiapita (Foto 21), foram obtidos agregados pulverulentos brancos de um mineral do grupo da halotriquita, com melanterita, gipsita e um mineral do grupo da copiapita associados (DA277).

Sobre amostra de sulfetos armazenada em frasco de vidro, desenvolveram-se feixes de cristais fibrosos com brilho sedoso, de até 6 mm de comprimento (DA147). Após coleta, em transformações de sulfetos provenientes de Itaquaquecetuba, foram também observados minerais do grupo da halotriquita em associação a rozenita (DA29) e a roemerita e gipsita (DA1 e DA40).

Algumas das amostras de minerais do grupo da halotriquita foram analisadas quimicamente e os resultados obtidos permitem as considerações que se seguem.

Halotriquita - $FeAl_2(SO_4)_4.22H_2O$
e/ou bilinita - $FeFe_2(SO_4)_4.22H_2O$

Com relação às amostras DA2, DA152, DA160, DA163, DA254, DA261, DA262 e DA277 (Tabela 15), a mistura de vários minerais não permite definir os minerais do grupo da halotriquita que estão presentes, ficando, porém, restritas as possibilidades às espécies halotriquita e bilinita, devido aos cátions ferro e alumínio serem os únicos que se apresentam em teores elevados.

T A B E L A 15

Análises químicas parciais de amostras de halotriquita e/ou bilinita (Itaquaquecetuba).

	DA2	DA152	DA160	DA163	DA254	DA261	DA262	DA277
Al_2O_3	4,04%	7,52%	6,08%	3,17%	3,19%	7,07%	6,86%	2,40%
Fe_2O_3(*)	18,34%	10,38%	16,54%	15,67%	16,10%	13,28%	12,14%	17,41%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZnO	0,03%	0,08%	57ppm	60ppm	0,04%	0,11%	0,11%	0,04%
CuO	n.d.	0,03%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	0,01%	0,02%	n.d.	0,02%	0,02%	0,04%	0,01%
CoO	n.d.	n.d	0,01%	42ppm	n.d.	83ppm	66ppm	n.d.
MnO	0,01%	0,11%	54ppm	n.d.	0,02%	0,03%	0,04%	0,02%
MgO	0,40%	1,06%	n.d.	n.d.	0,75%	0,88%	0,95%	0,80%
CaO	0,11%	0,10%	0,11%	0,08%	0,22%	0,08%	0,10%	0,34%
SrO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	74ppm	n.d.	n.d.	83ppm
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li_2O	0,04%	0,04%	0,03%	0,03%	0,03%	0,02%	0,02%	0,03%
Na_2O	0,03%	0,09%	0,03%	0,04%	0,06%	0,02%	0,04%	0,05%
K_2O	0,02%	0,01%	0,03%	0,02%	0,03%	n.d.	0,01%	0,08%
SO_3	33,33%	32,27%	30,71%	26,70%	24,27%	34,32%	34,10%	24,90%

(*) Ferro total

Pickeringita - $MgAl_2(SO_4)_4.22H_2O$

Os exemplares catalogados como DA221A e DA221B, coletados em um mesmo ponto, apresentam elevados teores de magnésio e alumínio e baixos teores de ferro e outros cátions, o que classifica o mineral do grupo da halotriquita como pickeringita (Tabela 16). Observa-se que existe magnésio em quantidade suficiente para a formação de pickeringita e de outro sulfato de magnésio, no caso epsomita. A presença dos minerais alunogênio em DA221B e gipsita e um mineral do grupo da copiapita em DA221A é confirmada pelos resultados das análises químicas. Os teores de sódio sugerem, ainda, a presença de um mineral com este cátion, mas as pequenas dimensões dos cristais das amostras não permitem exames ópticos para sua identificação.

T A B E L A 16

Análises químicas parciais de amostras de pickeringita (Porto 1, Itaquaquecetuba).

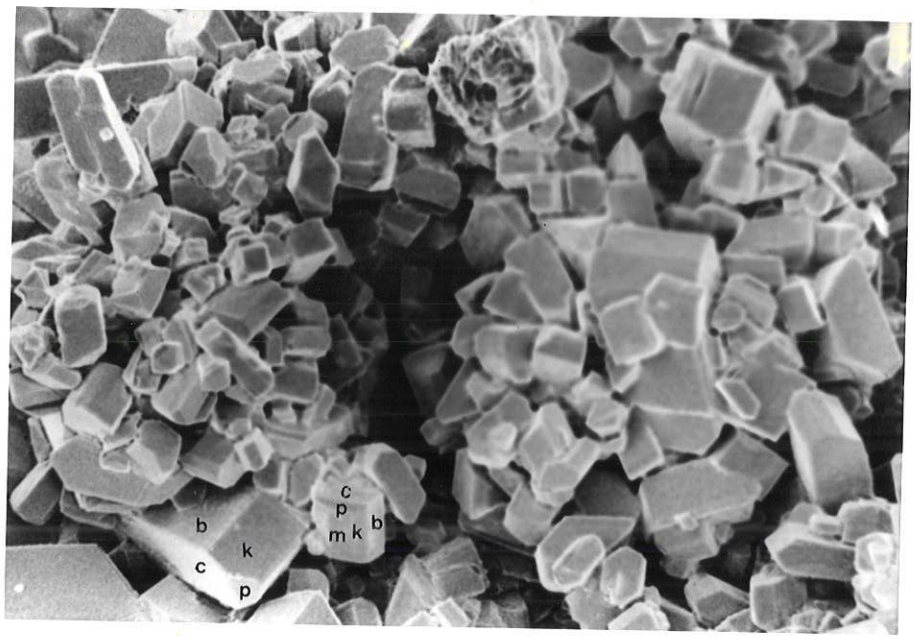
	DA221A	DA221B
Al_2O_3	6,99%	8,42%
Fe_2O_3 (*)	1,86%	0,31%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	0,14%	0,20%
CuO	59ppm	0,02%
NiO	0,01%	0,02%
CoO	0,01%	0,02%
MnO	0,14%	0,13%
MgO	6,86%	6,58%
CaO	0,57%	0,10%
SrO	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.
Li_2O	0,03%	0,03%
Na_2O	0,55%	0,41%
K_2O	0,02%	0,04%
SO_3	31,94%	34,75%

(*) Ferro total

Roemerita - $FeFe_2(SO_4)_4.14H_2O$

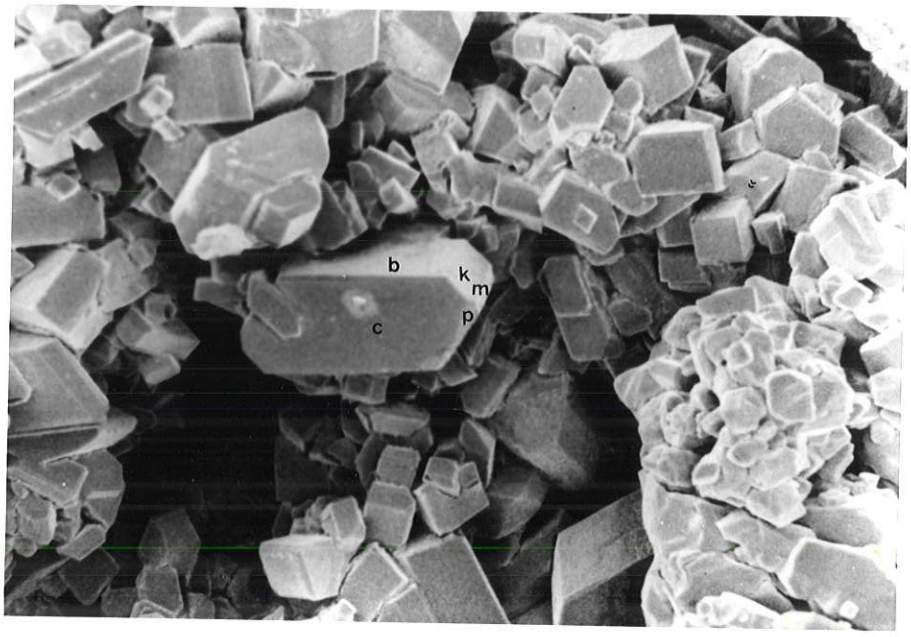
Nas amostras de Itaquaquecetuba, roemerita só se forma por alteração de sulfetos armazenados em laboratório. Apresenta-se como agregados terrosos esféricos de coloração rosa-acastanhada (DA1,

DA40), associada a outros sulfatos, entre os quais gipsita e minerais do grupo da halotriquita. Sob lupa, observa-se que os cristais são transparentes, de brilho vítreo e cor rosa-clara, e suas formas cristalinas podem ser reconhecidas com o emprego de microscópio eletrônico de varredura (Amostra DA1, fotos 14 e 15).



2 µm

FOTO 14



2 µm

FOTO 15

FOTOS 14 e 15 - Amostra DA1 (Itaquaquecetuba). Cristais de roemerita observados em microscópio eletrônico de varredura (SEM), destacando-se as formas b{010}, c {001}, k {120}, m{110}, e p{111}. Observar cristal de hábito pseudo-cúbico (cuboidal), típico da roemerita, no canto superior direito da Foto 15.

A Tabela 17 apresenta análises químicas de roemerita separada da amostra DA40. Verifica-se abundância de ferro e presença em quantidades ínfimas dos demais cátions no mineral.

T A B E L A 17

Análises químicas parciais de amostra de roemerita (DA40) de Itaquaquecetuba.

Al_2O_3	0,17%	Cr_2O_3	n.d.
Fe_2O_3 (*)	25,62%	PbO	n.d.
NiO	0,01%	ZnO	10ppm
		CuO	n.d.
CaO	0,01%	CoO	n.d.
Li_2O	0,08%	MnO	n.d.
Na_2O	0,04%	MgO	n.d.
K_2O	0,02%	SrO	n.d.
		BaO	n.d.
SO_3	36,08%		

(*) Ferro total

Sobre sulfetos da amostra DA30, observou-se a formação de agregados terrosos irregulares isolados de roemerita rosa-acastanhada. A cristalização deste mineral deu-se posteriormente à de melanterita e de um mineral do grupo da copiapita.

Os minerais roemerita e quenstedtita são, provavelmente, isoestruturais, não podendo ser distinguidos entre si através de difratometria de raios X. A exemplo do que se verifica com os minerais copiapita e ferricopiapita, ocorreria substituição de Fe^{2+} por Fe^{3+}, com a formação de cavidades vazias para compensação eletrostática, mas sem modificações na estrutura cristalina. A seguir, está representada a transição roemerita-quenstedtita:

roemerita - $Fe^{(II)}Fe_2^{(III)}(SO_4)_4.14H_2O$

$Fe_{2/3}^{(III)}Fe_2^{(III)}(SO_4)_4.14H_2O$

$Fe_2^{(III)}Fe_6^{(III)}(SO_4)_{12}.42H_2O$

$Fe_8^{(III)}(SO_4)_{12}.42H_2O$

quenstedtita - $Fe_2^{(III)}(SO_4)_3.10,5H_2O$.

Os dados cristalográficos desses minerais estão sendo investigados e uma demonstração formal a respeito do isomorfismo entre roemerita e quenstedtita será motivo de publicação futura.

Em vista do exposto, foram efetuadas análises químicas de Fe^{2+}, com a finalidade de classificar os materiais de Itaquaquecetuba como roemerita, quenstedtita ou, eventualmente, membros de uma possível solução sólida. Os resultados destas análises mostraram que todos os espécimes estudados referem-se a roemerita.
Obtiveram-se teores de FeO no valor de 8,35% em DA1, 8,15% em DA40, e 6,48% em DA30, enquanto o teor ideal de FeO no mineral roemerita é de 8,94%.

Coquimbita e paracoquimbita - $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$

Coquimbita forma normalmente crostas de alteração de cor branca, ligeiramente acastanhada ou rosada, sobre minerais do grupo da copiapita (DA165, DA166, DA180, DA185, DA188, DA190, DA200, DA204, DA205, DA230, DA255, DA258). Várias amostras de minerais do grupo da copiapita apresentavam apenas pequenos focos de alteração para coquimbita. Após armazenagem em laboratório, entretanto, verificou- se tranformação quase total para este mineral. A Foto 16 refere-se à amostra DA166.

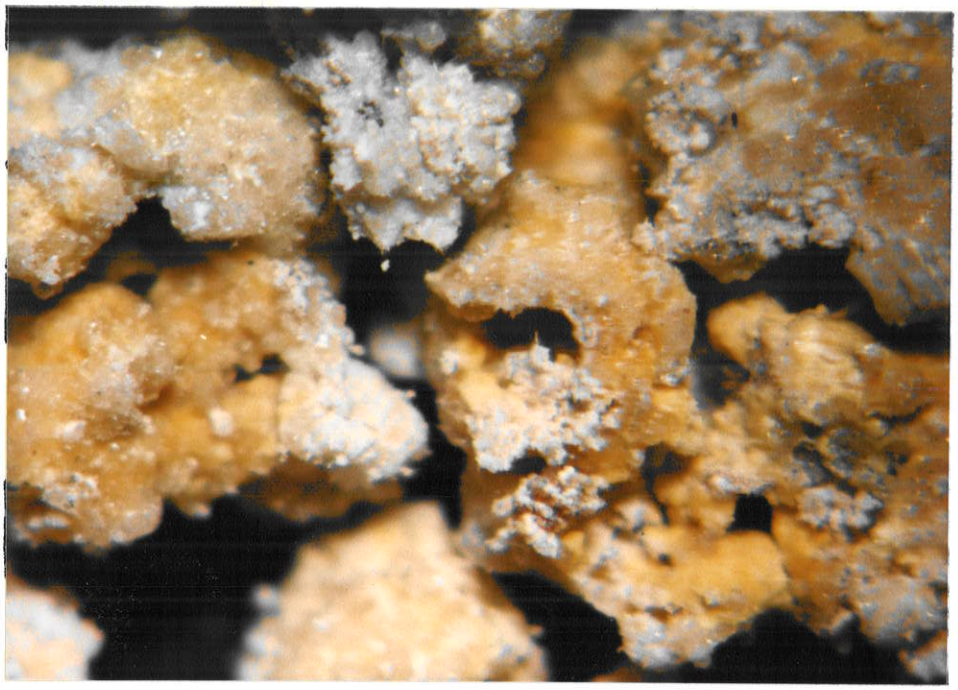


FOTO 16 - Amostra DA166 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Aluminocopiapita (amarela) alterada parcialmente para coquimbita (branca).

O mineral coquimbita associa-se, também, a minerais do grupo da halotriquita. Estas amostras são tratadas no item referente a tal grupo.

Resultados de análises químicas de amostras contendo coquimbita (DA2, DA165, DA166, DA255, DA258) acham-se reunidos na Tabela 15 (item referente a halotriquita e/ou bilinita) e na Tabela 18 (item relativo a aluminocopiapita).

O único registro de paracoquimbita foi efetuado na amostra DA165. Macroscopicamente, não é possível distingui-la da coquimbita, com a qual se associa como produto de alteração originado após armazenagem de aluminocopiapita. Não foram observadas diferenças químicas significativas entre esta e as demais amostras, onde apenas coquimbita se formou.

Grupo da copiapita

Os minerais do grupo da copiapita formam, comumente, crostas botrioidais amarelas (DA50, DA55, DA70, DA142, DA230, DA256) ou de cor laranja (DA233, DA236), tendo alunogênio e minerais do grupo da alunita como principais produtos associados e arenito como substrato. Podem também precipitar na forma de crostas botrioidais de cor amarela (DA165, DA166, DA180, DA185, DA188, DA190, DA200, DA204, DA205, DA255, DA258) em porções da brecha com cimento de sulfetos, apresentando sempre focos de alteração para coquimbita. Mais raramente, as crostas desenvolvidas sobre porções da brecha são de cor laranja e apresentam alunogênio como material associado (DA228, DA269).

Minerais deste grupo formam-se eventualmente como esferas isoladas sobre sulfetos e melanterita (DA30, Foto 17) ou sobre madeira carbonificada (DA133).

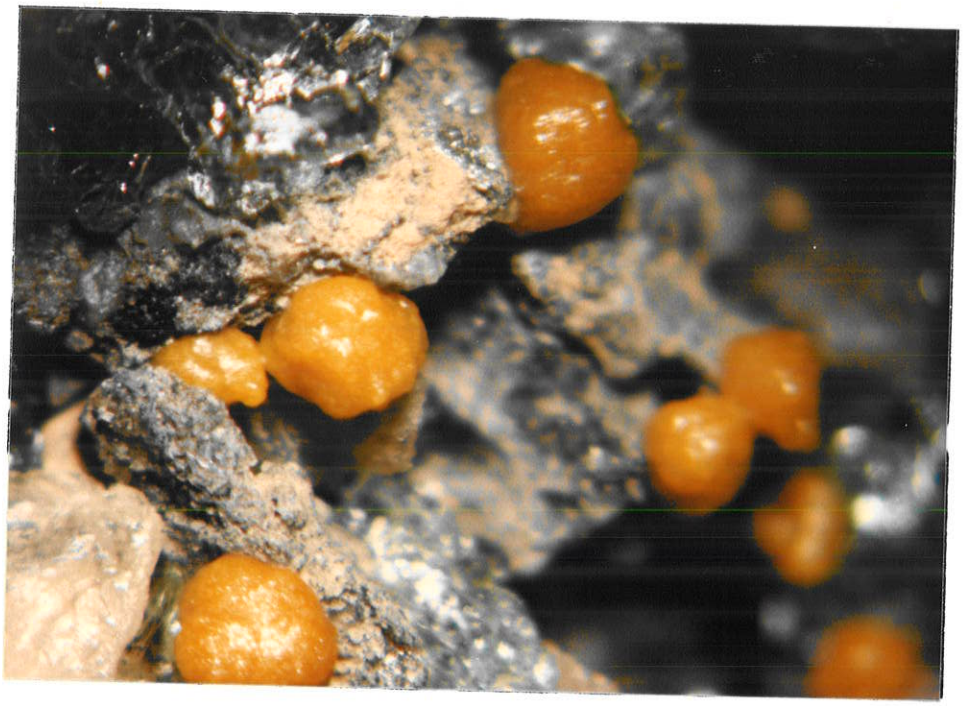


FOTO 17 - Amostra DA30 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Esferas de mineral do grupo da copiapita (amarelo-laranja), melanterita (verde ligeiramente azulado), sulfetos (cinza) e quartzo (branco).

Cristalização de mineral do grupo da copiapita a partir de gel foi observada nas amostras DA191 e DA192, apresentando-se sob a forma de agregados com aspecto terroso e coloração laranja, que transformou-se, posteriormente, em amarela. Mais detalhes a respeito desta amostra acham-se no item relativo à melanterita.

Em DA170B, minerais do grupo da copiapita formaram-se após coleta como fina película amarelada de alteração sobre melanterita e minerais do grupo da halotriquita.

Na amostra DA213, minerais do grupo da copiapita cristalizaram como crosta laranja sobre seixo de argila incluso em arenito.

Diversas outras amostras contêm minerais do grupo da copiapita, muitas vezes em pequena quantidade, mas produzindo coloração amarelada (DA100, DA207, DA216, DA221A, DA253, DA254, DA261, DA262, DA277).

Na maioria das amostras de minerais deste grupo, não são observadas formas cristalinas ao microscópio petrográfico, visualizando-se apenas placas sem contornos definidos ao microscópio eletrônico. A amostra DA167, composta basicamente por melanterita e mineral do grupo da halotriquita, constitui exceção, apresentando cristais placóides euedrais pleocróicos, incolores a levemente amarelados, límpidos, com aproximadamente 20 µm (Foto 18). Nesta amostra, observam-se cristais também euedrais de metavoltina.

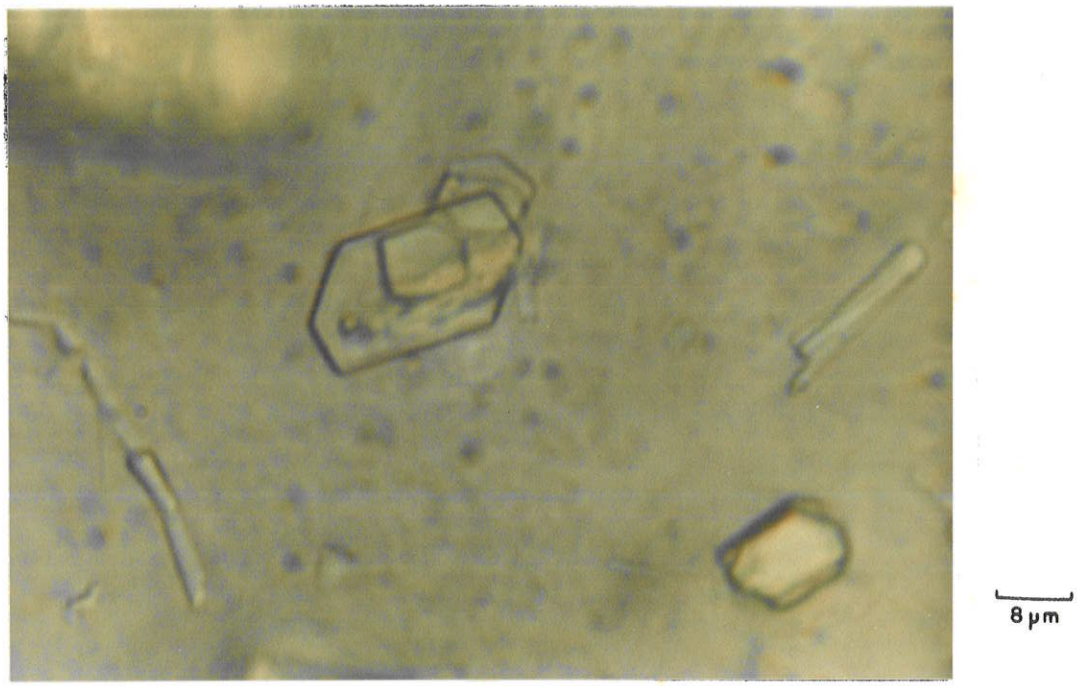


FOTO 18 - Amostra DA167 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Cristais placóides euedrais de mineral do grupo da copiapita, vistos em microscópio petrográfico com luz transmitida. Nicóis paralelos.

Após coleta, praticamente todas as amostras que apresentavam coloração laranja tornaram-se amarelas. A amostra DA233 permaneceu alaranjada, mas com menor intensidade.

Aluminocopiapita - $Al_{2/3}Fe_4^{(III)}(OH)_2(SO_4)_6.20H_2O$

Ferricopiapita - $Fe_{2/3}^{(III)}Fe_4^{(III)}(OH)_2(SO_4)_6.20H_2O$

Resultados de análises químicas (Tabela 18) demonstraram que DA165, DA166, DA255 e DA258 referem-se a aluminocopiapita. A presença de alunogênio em DA70 e DA230, por outro lado, impede que se estabeleçam as proporções de alumínio que fazem parte do alunogênio e do mineral do grupo da copiapita. Conseqüentemente, não é possível definir a qual espécie pertence o mineral do grupo

da copiapita destas amostras. A predominância de ferro e alumínio, no entanto, reduz as probabilidades a copiapita, ferricopiapita e aluminocopiapita. A distinção entre Fe^{2+} e Fe^{3+}, através de análises químicas, mostrou que DA70 contém apenas 0,57% FeO, enquanto não se detectou Fe^{2+} na amostra DA230. Assim, elimina-se a hipótese de tratar-se do mineral copiapita. Nas esferas de mineral do grupo da copiapita da amostra DA30, o teor de FeO atinge 2,00%, enquanto a composição ideal do mineral copiapita implica em 5,75% FeO.

T A B E L A 18

Análises químicas parciais de amostras de aluminocopiapita e/ou ferricopiapita (Itaquaquecetuba).

	DA70	DA165	DA166	DA230	DA255	DA258
Al_2O_3	4,01%	1,81%	2,85%	3,06%	1,59%	2,78%
Fe_2O_3 (*)	16,98%	20,29%	22,39%	21,10%	23,93%	20,70%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ZnO	0,01%	n.d.	n.d.	22ppm	0,02%	0,03%
CuO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NiO	0,01%	78ppm	0,01%	n.d.	0,01%	66ppm
CoO	n.d.	n.d.	57ppm	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	0,01%	n.d.	54ppm	n.d.	0,01%	0,02%
MgO	n.d.	0,09%	0,16%	n.d.	0,70%	0,66%
CaO	0,10%	0,01%	0,02%	0,03%	0,06%	0,11%
SrO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	65ppm	79ppm
BaO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li_2O	0,04%	0,04%	0,06%	0,05%	0,06%	0,05%
Na_2O	0,03%	0,04%	0,04%	0,03%	0,06%	0,04%
K_2O	0,01%	0,02%	0,02%	0,01%	0,05%	0,09%
SO_3	33,05%	32,67%	36,92%	35,24%	28,45%	37,01%

(*) Ferro total

A estabilidade das amostras é diferenciada, sendo que DA165 e DA166 alteraram-se quase totalmente em poucos dias para material branco constituído de coquimbita e paracoquimbita. Nas demais

amostras, esta alteração não ocorreu (DA70) ou processou-se em pequena escala (DA230, DA255, DA258).

A intensidade da cor amarela é variável, aparentemente de acordo com o teor de água. Tal variação pode ser observada, por exemplo, em diferentes porções da amostra DA70 (Foto 19). A Foto 16 representa a amostra DA166, parcialmente alterada para coquimbita, e a Foto 20 refere-se a DA230.

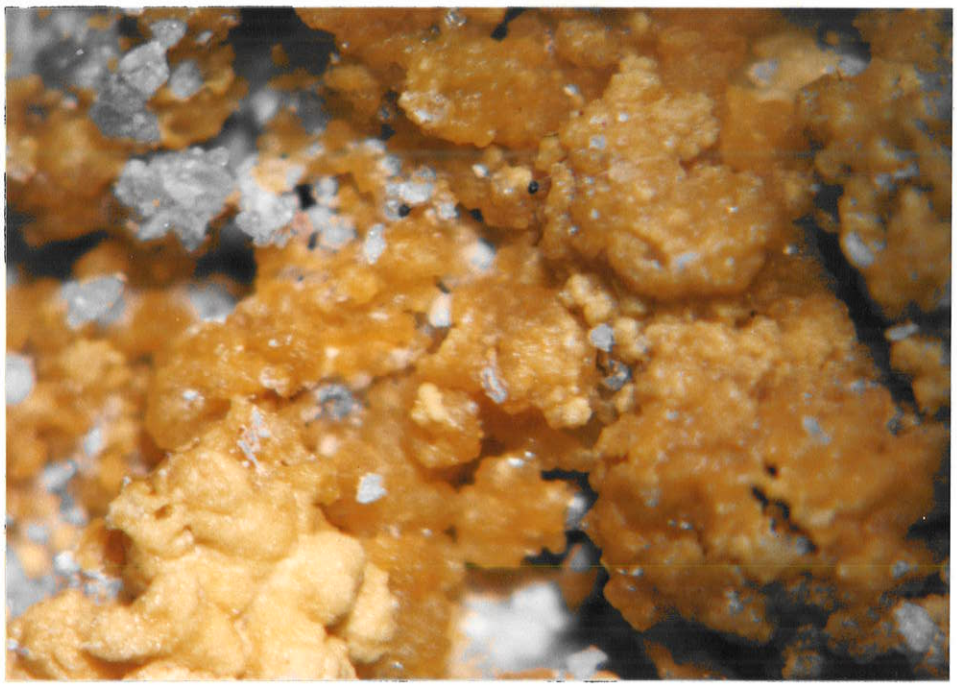


FOTO 19 - Amostra DA70 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Mineral do grupo da copiapita, em diversas tonalidades de amarelo.

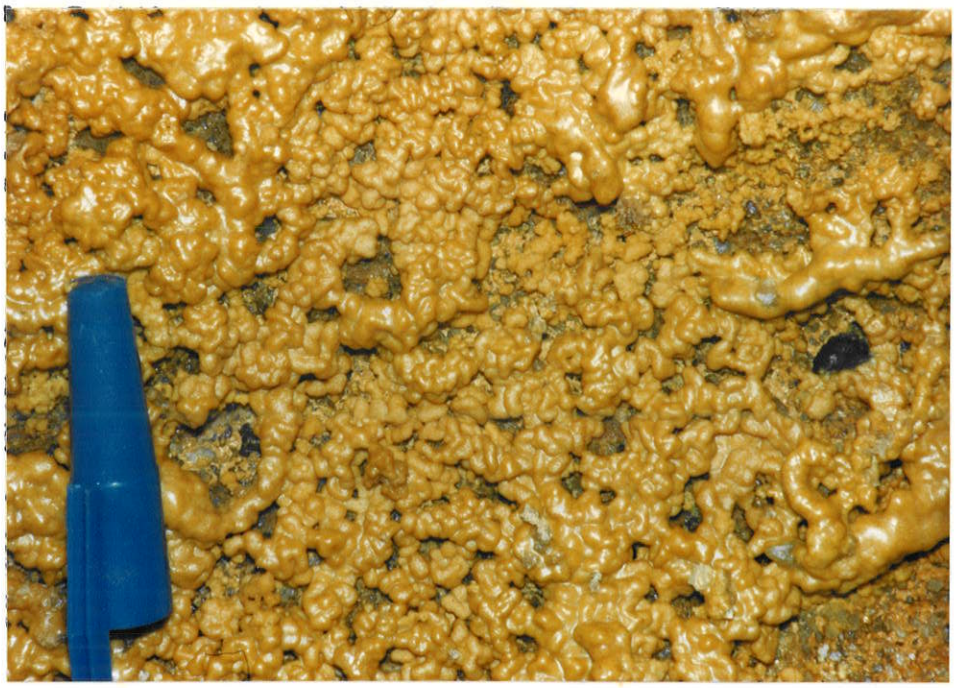


FOTO 20 - Amostra DA230 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Mineral do grupo da copiapita em agregados botrioidais.

Magnesiocopiapita - $Mg\ Fe_4(OH)_2(SO_4)_6.20H_2O$

De acordo com análises químicas (Tabela 19), as amostras DA233 e DA236 podem ser classificadas como magnesiocopiapita. A quantidade de Mg^{2+} detectada, entretanto, indica que este cátion seria parcialmente substituído por Fe^{2+}, Fe^{3+} e/ou Al^{3+}. Análises químicas mostraram presença de 0,77%FeO em DA233 e 0,41% em DA236.

T A B E L A 19

Análises químicas parciais de amostras de magnesiocopiapita de Itaquaquecetuba.

	DA233	DA236
Al_2O_3	1,11%	1,57%
Fe_2O_3 (*)	19,36%	21,72%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	0,03%	0,05%
CuO	n.d.	n.d.
NiO	0,01%	0,01%
CoO	12ppm	0,01%
MnO	0,07%	0,10%
MgO	1,85%	1,91%
CaO	0,32%	0,11%
SrO	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.
Li_2O	0,05%	0,06%
Na_2O	0,04%	0,05%
K_2O	0,01%	0,02%
SO_3	29,58%	34,19%

(*) Ferro total

A princípio, parecia possível diferenciar as amostras de magnesiocopiapita das demais pela cor alaranjada escura. A descoloração para amarelo ou alaranjado-claro após armazenagem em

laboratório, entretanto, sugeriu que a cor laranja deve-se a diferentes proporções de água ou a associação com produtos amorfos, neste caso analogamente ao que ocorre com amostras de melanterita. O local de coleta de DA233 e DA236 está representado na foto 21.

FOTO 21 - Local de coleta das amostras de magnesiocopiapita de cor laranja (DA233 e DA236) e de minerais do grupo da halotriquita (DA277).Itaquaquecetuba.

Grupo da alunita

Os minerais do grupo da alunita apresentam-se, em geral, na forma de crostas delgadas de cor laranja em paredes de arenito, como as representadas pelas amostras DA43, DA207, DA215, DA253 e DA267, onde o principal composto associado é alunogênio. Estão presentes também gipsita e minerais do grupo da copiapita. Na Foto 22 (amostra DA253), pode-se observar uma destas crostas.

FOTO 22 - Amostra DA253 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Crosta delgada de mineral do grupo da alunita (hidrônio-jarosita) em parede de arenito.

Algumas vezes, minerais do grupo da alunita associam-se a goethita em estalactites de cor alaranjada tendendo a castanho (DA87, DA219), ou ocorrem com gipsita (DA88, DA116, DA132).

Pequena quantidade de minerais do grupo da alunita foi observada em DA70, acompanhando um mineral do grupo da copiapita e alunogênio. A dissolução de crostas amarelas de minerais do grupo da copiapita para separação de argilominerais, levou à concentração de minerais do grupo da alunita (DA50, DA55).

Minerais do grupo da alunita ocorrem em material argiloso amarelo muito úmido e inconsistente (DA100, DA407) que se forma, em certos locais, no piso dos afloramentos. Minerais do grupo da copiapita acham-se eventualmente associados.

Nas amostras DA170V e DA269, também foram identificados, em pequena proporção, minerais do grupo da alunita, em associação a diversos outros sulfatos.

Hidrônio-jarosita - $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$

Baixas porcentagens de potássio, sódio e alumínio, ao lado de alto conteúdo em ferro nas amostras DA87 e DA219 (Tabela 20), fazem com que os minerais do grupo da alunita presentes nestes espécimes sejam classificados como hidrônio-jarosita. Ambas as amostras referem-se a estalactites.

T A B E L A 20

Análises químicas parciais de amostras de hidrônio-jarosita e goethita de Itaquaquecetuba.

	DA87	DA219
Al_2O_3	0,45%	1,21%
Fe_2O_3 (*)	38,04%	32,17%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	36,7ppm
ZnO	19ppm	24ppm
CuO	n.d.	n.d.
NiO	n.d.	n.d.
CoO	n.d.	n.d.
MnO	n.d.	38ppm
MgO	0,15%	0,24%
CaO	0,02%	0,14%
SrO	n.d.	n.d.
BaO	n.d.	n.d.
Li_2O	0,08%	0,06%
Na_2O	0,08%	0,14%
K_2O	0,06%	0,89%
SO_3	8,97%	9,31%

(*) Ferro total

A amostra DA87 (fotos 23, 24 e 25) formou-se a partir de fluxos aquosos, eventualmente em torno de vegetais vivos (capim). Um corte transversal desta amostra (Foto 26) permite visualizar anéis de cor alaranjada, menos consistentes, alternados com outros de coloração castanha, de maior resistência. Goethita concentra-se preferencialmente neste segundo tipo de anéis.

FOTO 23

FOTO 24

(legendas na página seguinte)

FOTO 25

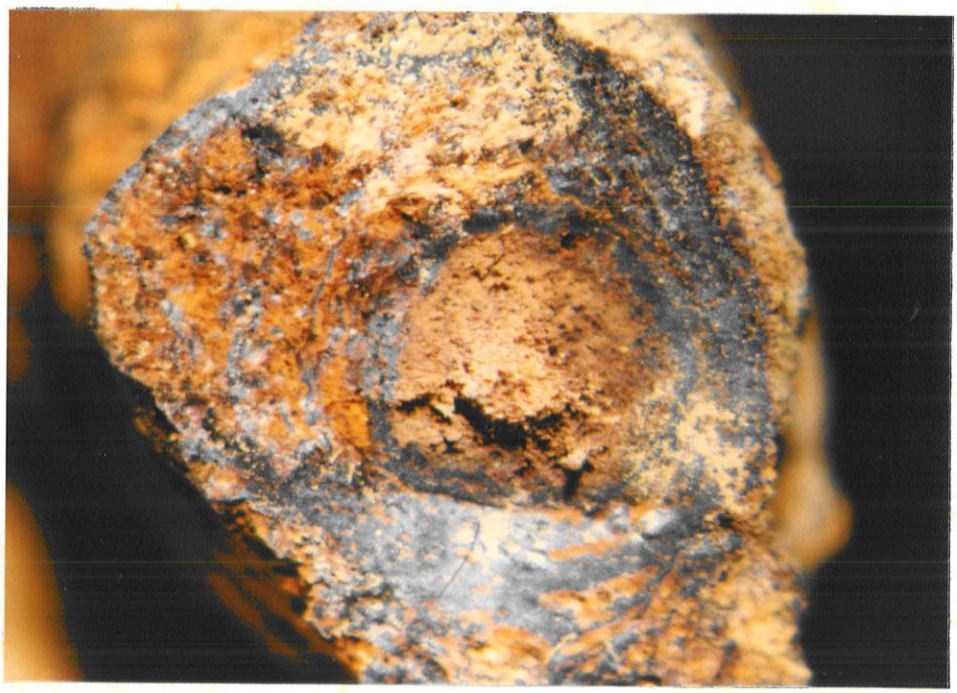


FOTO 26

FOTOS 23, 24, 25 e 26 - Amostra DA87 (Itaquaquecetuba), referente a estalactites de hidrônio-jarosita e goethita. Pequena caverna, onde foi coletada a amostra (Foto 23), estalactites formando-se a partir de fluxos aquosos (Foto 24) e em torno de capim (Foto 25). Corte transversal, mostrando núcleo de capim, anéis escuros de goethita e anéis de cor laranja de hidrônio-jarosita (Foto 26).

A amostra DA219 (Foto 27) apresenta estrutura porosa, sendo, conseqüentemente, pouco densa. Sobre algumas porções das estalactites, verifica-se o crescimento de musgo, o qual, por sua vez, é coberto por gipsita. No plano horizontal, por onde percorreu a solução que deu origem aos espeleotemas, resultou hidrônio-jarosita com textura de fluxo.

FOTO 27 - Amostra DA219 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Estalactites de hidrônio-jarosita e goethita, cobertas por musgo e gipsita.

As análises químicas das amostras DA207 e DA253 (Tabela 21), referentes a crostas delgadas de cor laranja, levam a concluir que estas são igualmente constituídas de hidrônio-jarosita. Quanto ao alumínio presente nestas amostras, não é possível estabelecer se pertence totalmente ao alunogênio, ou se parte substitui o ferro na estrutura da hidrônio-jarosita.

T A B E L A 21

Análises químicas parciais de amostras de hidrônio-jarosita de Itaquaquecetuba.

	DA207	DA253
Al_2O_3	3,48%	1,91%
Fe_2O_3 (*)	5,33%	25,56%
Cr_2O_3	n.d.	n.d.
PbO	n.d.	n.d.
ZnO	0,03%	0,01%
CuO	n.d.	n.d.
NiO	0,01%	67ppm
CoO	28ppm	n.d.
MnO	0,01%	23ppm
MgO	0,14%	0,20%
CaO	0,04%	55ppm
SrO	n.d.	0,07%
BaO	n.d.	n.d.
Li_2O	0,01%	0,03%
Na_2O	0,01%	0,77%
K_2O	0,05%	0,23%
SO_3	17,25%	23,34%

(*) Ferro total

Natrojarosita - $Na\ Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$

Jarosita - $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$

Os teores de sódio e potássio da amostra DA267 (Tabela 22), quando comparados aos de ferro, sugerem que esta seja constituída por um mineral de composição intermediária entre natrojarosita e jarosita ou por mistura entre os dois minerais. Conforme observaram JAMBOR e DUTRIZAC (1983), é necessário ter cuidado ao interpretar resultados de análises químicas de amostras de granulação fina de minerais do grupo da alunita, devido a comum ocorrência de zoneamento composicional. Através de análises por microssonda, os autores citados identificaram cristais que consistiam em crosta de jarosita, zona intermediária de plumbojarosita e núcleo de natrojarosita. A amostra DA267 não difere macroscopicamente das crostas de hidrônio-jarosita.

T A B E L A 22

Análises químicas parciais da amostra DA267, referente a natrojarosita e jarosita ou um membro da série (Itaquaquecetuba).

Al_2O_3	1,08%	Cr_2O_3	n.d.
Fe_2O_3 (*)	5,92%	PbO	n.d.
ZnO	0,01%	CuO	n.d.
NiO	0,02%	CoO	n.d.
MnO	0,01%		
MgO	0,43%	BaO	n.d.
CaO	0,55%		
SrO	0,05%		
Li_2O	0,01%		
Na_2O	0,42%		
K_2O	0,35%		
SO_3	8,50%		

(*) Ferro total

Metavoltina-- $K_2Na_6Fe\ Fe_6O_2(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$

Metavoltina foi registrada apenas na amostra DA167, associada a um mineral do grupo da halotriquita, melanterita, rozenita, gipsita e um mineral do grupo da copiapita, formando-se sobre sulfeto que preenche plano de falha do embasamento gnáissico. Apresenta-se como cristais placóides euedrais de contorno hexagonal perfeito, de cor amarelo-limão, límpidos e com dimensões variando de 10 a 20 µm. Às vezes, as placas empilham-se paralelamente, formando agregados espessos (Foto 28). Cristais também euedrais de mineral do grupo da copiapita, de dimensões semelhantes, são observados em associação à metavoltina.

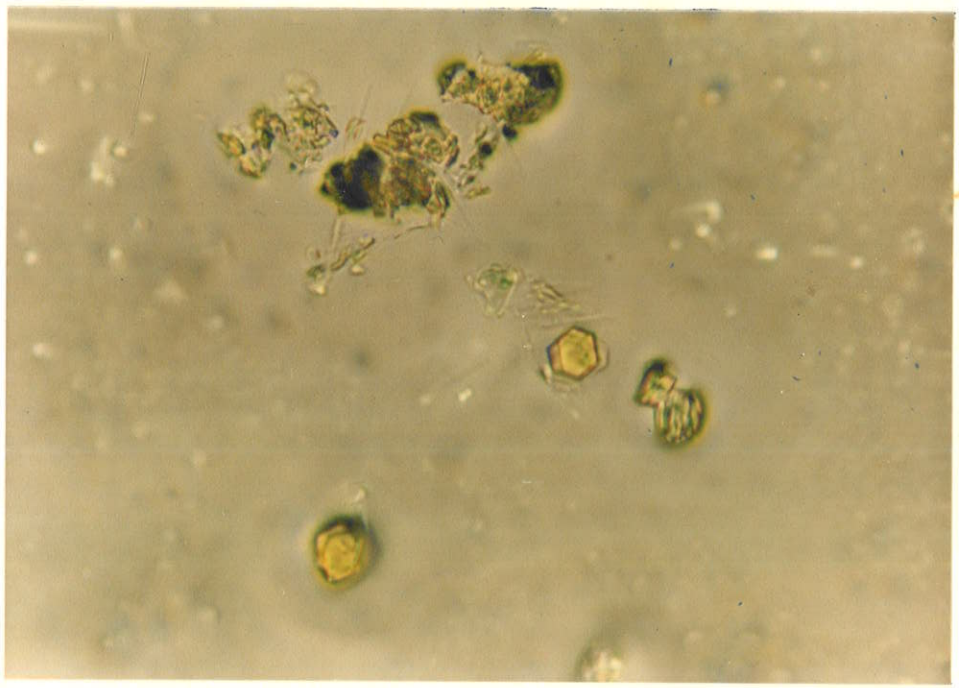


FOTO 28 - Amostra DA167 (Porto 5, Itaquaquecetuba). Cristal de contorno hexagonal de metavoltina. À direita, agregados de cristais deste tipo com eixo c visto horizontalmente. Foto obtida em microscópio petrográfico com luz transmitida. Nicóis paralelos.

Analogamente ao que ocorre com os minerais do grupo da copiapita, a metavoltina confere coloração amarelada às amostras

(Foto 2). As distâncias interplanares mais evidentes em difratogramas de raios X correspondem à família de planos (0001), devido a orientação preferencial. Estas distâncias coincidem com as da família de planos (0k0) dos minerais do grupo da copiapita, o que impede sua identificação em amostras que contêm os dois tipos de minerais associados. Teores relativamente elevados de sódio e potássio em amostras que não contêm minerais do grupo da alunita podem, entretanto, sugerir a presença de metavoltina, como é o caso de DA167 (Tabela 13).

Alunogênio— $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$

Alunogênio só pôde ser identificado através de difratometria de raios X, na maioria das vezes apenas se obtendo alguns de seus picos, devido a acentuada orientação preferencial. Este mineral associa-se a praticamente todos os demais, conforme se verifica nos itens anteriores.

Epsomita— $Mg\ SO_4 \cdot 7H_2O$

Epsomita associa-se a pickeringita nas amostras DA221A e DA221B, tendo sido identificada por difratometria de raios X. As análises químicas destas amostras (Tabela 16) apresentam teores de magnésio suficientes para a formação de pickeringita e epsomita.

Gipsita— $Ca\ SO_4 \cdot 2H_2O$

Analogamente ao observado para o alunogênio, a gipsita acha-se presente, em pequena proporção, em praticamente todas as amostras. Cabe ressaltar, entretanto, alguns exemplares onde este mineral ocorre isoladamente (DA82, DA130, DA217) ou associado a pequena quantidade de minerais do grupo da alunita (DA88, DA116, DA132). DA82 representa crostas brancas precipitadas no chão, algumas vezes

sobre fragmentos recentes de madeira e também sobre musgo, formando, então, cristais macroscópicos encurvados. A amostra DA130, precipitada sobre seixos de quartzo, é constituída por gipsita branca em agregados de cristais com hábito arborescente. A amostra DA217 (Foto 29), por sua vez, refere-se a gipsita cristalizada sobre musgo e formando pequenas estalactites.

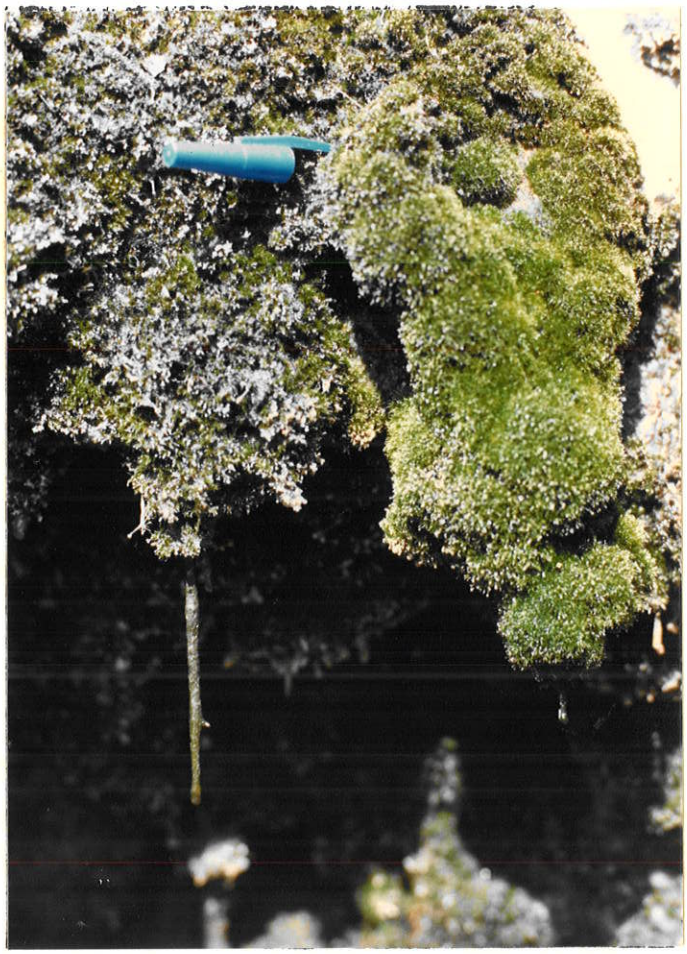
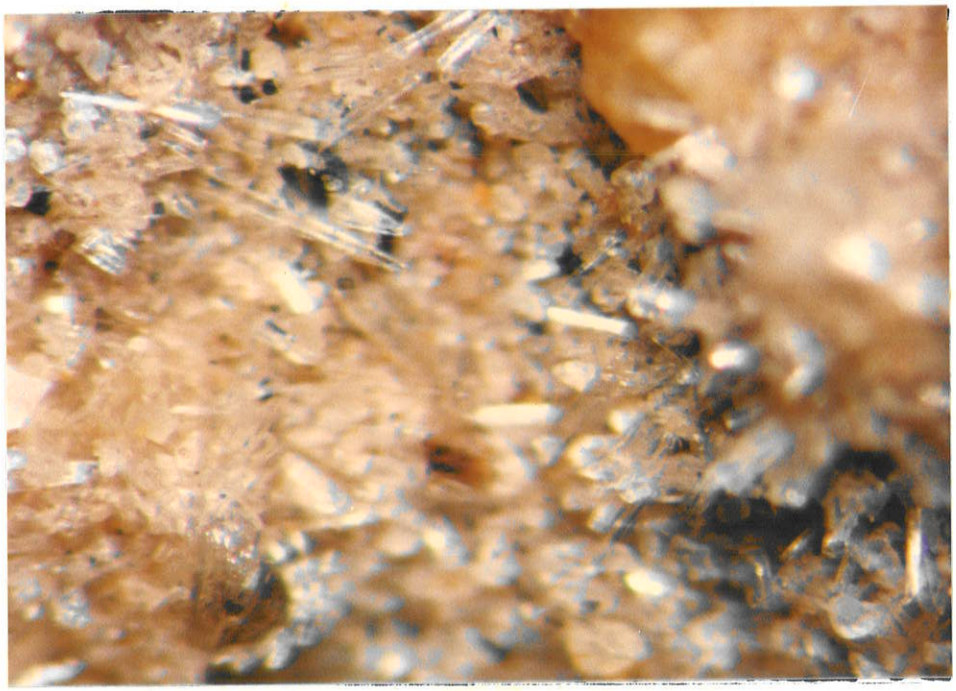


FOTO 29 - Amostra DA217 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Gipsita: cristais sobre musgo e pequenas estalactites.

A gipsita da amostra DA88 originou-se no interior de uma pequena caverna. Com auxílio de lupa, podem ser observados cristais incolores transparentes alongados (Foto 30).



0,5 mm

FOTO 30 - Amostra DA88 (Itaquaquecetuba). Cristais incolores transparentes alongados de gipsita.

Cristais ripiformes euedrais de gipsita foram observados como inclusões em melanterita (amostras DA191 e DA192).

No espécime DA116 (Foto 31), gipsita forma crostas delgadas brancas, maciças, semelhantes às de minerais do grupo da alunita, diferindo apenas na coloração.

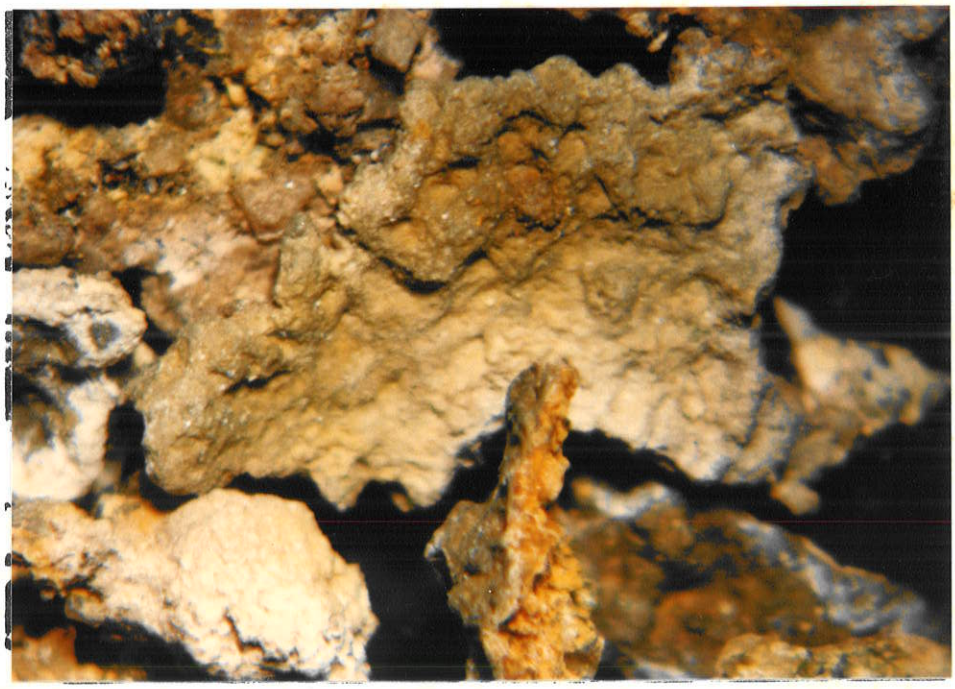


FOTO 31 - Amostra DA116 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Crosta delgada de gipsita. Na parte inferior da foto, há um fragmento da crosta visto de perfil, onde o material de cor laranja sob a gipsita refere-se a mineral do grupo da alunita.

Formas arborescentes são observadas em DA132 (fotos 32 e 33), que representa crostas formadas na superfície de paredes verticais de arenito.

FOTO 32

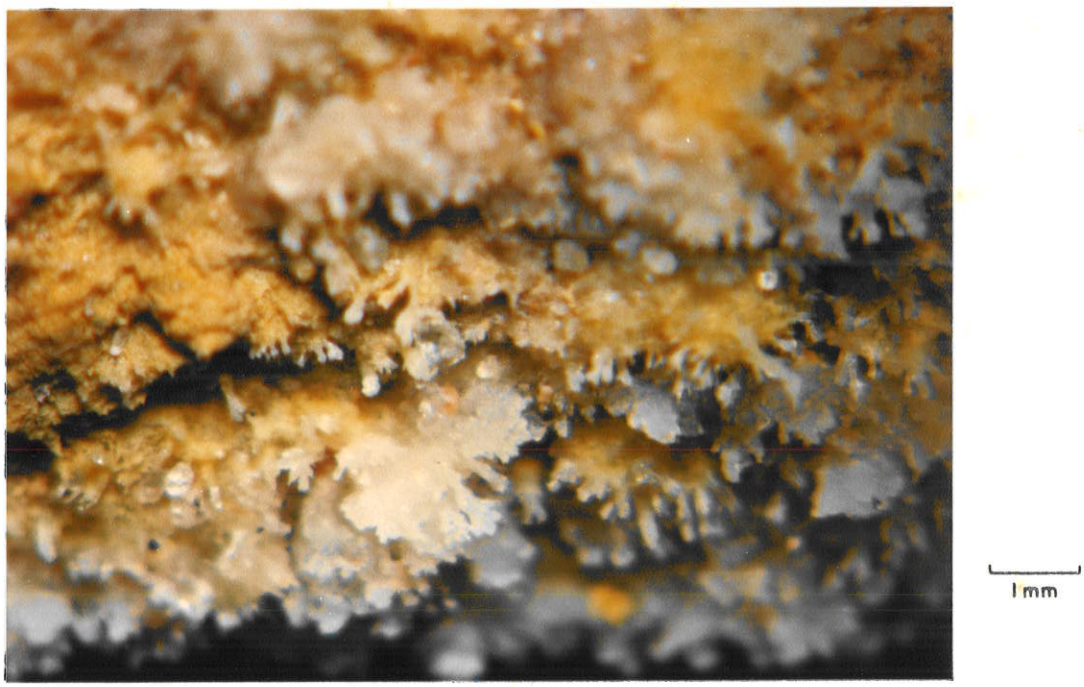


FOTO 33

FOTOS 32 e 33 - Amostra DA132 (Porto 1, Itaquaquecetuba). Crosta de gipsita formada na superfície de parede vertical de arenito. A Foto 33 representa um detalhe da Foto 32, observando-se hábito arborescente e associação com mineral do grupo da alunita.

Destaca-se ainda a presença de cristais brancos de gipsita em agregados arborescentes formados sobre concreções de arenito cimentado por sulfeto (DA390), ao lado de cristais sacaróides verdes de melanterita (DA389).

Foram obtidas análises químicas para a amostra DA130, que se acham representadas na Tabela 23.

T A B E L A 23

Análises químicas parciais da amostra de gipsita DA130 (Itaquaquecetuba).

Fe_2O_3 (*)	1,03%	Al_2O_3	n.d.
		Cr_2O_3	n.d.
MgO	0,15%		
CaO	21,03%		
SrO	0,10%	PbO	n.d.
Li_2O	0,05%	ZnO	n.d.
Na_2O	0,10%	CuO	n.d.
K_2O	0,07%	NiO	n.d.
		CoO	n.d.
SO_3	32,15%	MnO	n.d.
		BaO	n.d.

(*) Ferro total

ÁGUAS NATURAIS

Com o objetivo de efetuar estudos químicos, foram coletadas algumas amostras de água associadas aos sulfatos e em equilíbrio com os mesmos. Quanto à origem, estas amostras podem ser classificadas em quatro tipos: águas de fontes, águas de tanques, águas de lavagem de areia e águas de córregos e do rio Tietê.

Águas de fontes

As águas de fontes do interior dos portos de areia (A2, A4, A9 e A10) apresentam-se incolores e transparentes no momento da coleta. Após armazenamento, em algumas amostras (A2, A4 e A10) ocorreu precipitação de material avermelhado. Os resultados de análises químicas acham-se representados na Tabela 24, com as amostras ordenadas em valores crescentes de pH.

T A B E L A 24

Análises químicas parciais de amostras de águas de fontes de Itaquaquecetuba (ppm).

	A10	A4	A2	A9
Al	52,5	38,0	9,60	n.d.
Fe	76,1	88	40,5	1,29
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	0,31	0,31	0,62	0,14
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	0,03	0,03	n.d.	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	1,37	1,16	1,20	0,96
Mg	10,8	13,4	17,5	7,19
Ca	44,5	69,2	40,6	25,7
Sr	0,56	1,02	1,10	0,36
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li	n.d.	0,1	0,2	0,1
Na	12,0	22,0	15,2	18,2
K	4,3	6,0	4,0	4,6
SO_4	1608	1306	1060	253
pH	2,50	2,60	2,70	2,80

Os teores dos elementos analisados foram convertidos em molalidade e, com o objetivo de eliminar o efeito da concentração, estabeleceu-se uma relação considerando a mistura dos seis cátions mais abundantes das amostras, na qual cada elemento representa

uma fração deste conjunto, semelhantemente aos cálculos de fração molar. As retas representadas no gráfico da Figura 5 foram obtidas a partir dos valores calculados para as amostras A10, A4, A2 e A9.

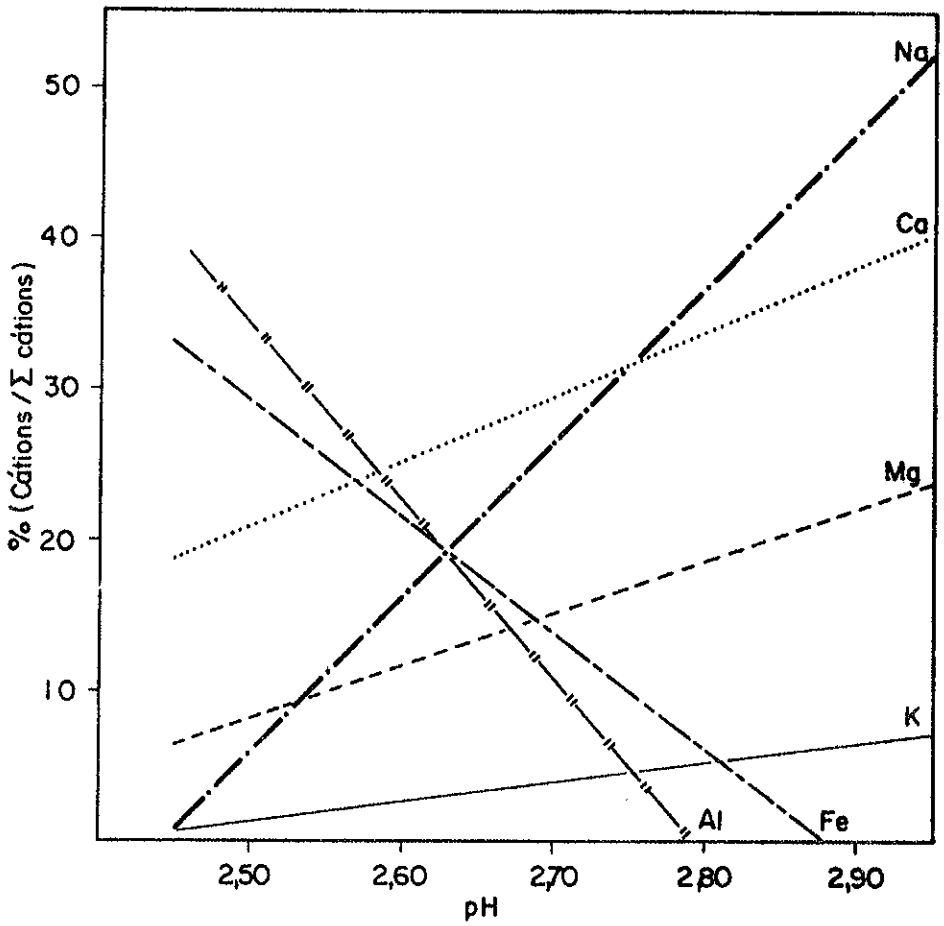


FIGURA 5 - Porcentagem relativa de cada cátion em solução nas águas de fontes de Itaquaquecetuba, de acordo com variação de pH (retas construídas a partir de dados químicos das amostras A10, A4, A2 e A9).

O gráfico da Figura 5 torna evidente o acentuado decréscimo na porcentagem relativa de alumínio e de ferro, simultâneo a uma

tendência de aumento em metais alcalinos e alcalinos terrosos com a elevação dos valores de pH. A abundância de sulfato também é marcadamente reduzida com o acréscimo do pH.

Com relação aos materiais sólidos em equilíbrio com as águas de fonte, são verificados, geralmente, hidrônio-jarosita, gipsita e goethita nas proximidades das fontes e em seus caminhos de fluxo. Alunogênio e, mais raramente, minerais do grupo da copiapita associam-se à hidrônio-jarosita.

Águas estagnadas de tanques

As águas que circulam no interior dos portos de areia, precipitando e dissolvendo minerais, acabam por depositar-se em tanques do tipo daquele representado na Foto 1. A água destes tanques, quando em lâminas espessas, têm sua cor geralmente avermelhada ou alaranjada, podendo adquirir coloração azulada ou esverdeada, aparentemente de acordo com variações de composição da água ou profundidade das poças, às vezes no interior de um mesmo corpo de água. Quando em volumes menores, como, por exemplo, as garrafas de coleta, as soluções apresentam-se incolores. Entre as amostras de águas paradas (A3, A12 e A13), A3 e A12 eram límpidas, precipitando-se posteriormente material laranja, enquanto A13 já continha este tipo de substância no momento da coleta. A formação de material alaranjado, amorfo aos raios X, é verificada na superfície dos tanques de água. Na Tabela 25, são apresentadas as análises químicas de águas estagnadas.

T A B E L A 25

Análises químicas parciais de amostras de águas estagnadas de tanques de Itaquaquecetuba (ppm)

	A3	A12	A13
Al	110	45,9	45,0
Fe	270	1080	191
Cr	n.d.	n.d.	0,01
Pb	n.d.	n.d.	0,52
Zn	1,10	0,48	1,06
Cu	n.d.	n.d.	0,48
Ni	0,07	n.d.	0,52
Co	n.d.	n.d.	0,29
Mn	0,50	1,52	1,55
Mg	11,0	29,7	21,4
Ca	14,8	39,6	44
Sr	0,72	n.d.	2,25
Ba	n.d.	n.d.	0,31
Li	0,2	0,4	0,3
Na	3,7	26,7	45,3
K	2,0	8,7	17,3
SO_4	3230	1175	932
pH	2,50	2,50	2,52

Conforme se pode verificar, os valores obtidos na Tabela 25 são bastante diversificados, pois a composição destas águas depende dos materiais lixiviados. Este fato é bem evidente na amostra A13, pois tal água foi coletada no porto da brecha

sulfetada, onde materiais de naturezas diversas (gnaisse, pegmatito, sulfeto, etc.) são atingidos pelo intemperismo, enquanto as demais amostras parecem representar a solução de materiais mais homogêneos.

Quando, eventualmente, os tanques secam, raramente se verifica a cristalização de sulfatos. O material dissolvido infiltra-se no fundo argiloso das lagoas, provavelmente ingressando na estrutura de argilominerais ou permanecendo adsorvido nestes. Podem, ainda, originarem-se óxidos e/ou sulfatos pouco cristalinos, não detectados por difratometria de raios X, impregnando o fundo argiloso. PETRI e COIMBRA (1982) registraram a presença, em Itaquaquecetuba, de gretas de contração com polígonos arqueados para cima, associados à cristalização de sulfatos. Estas gretas, no entanto, parecem ser raras, não tendo sido observadas durante a presente pesquisa.

Águas de lavagem de areia

As águas de lavagem de areia representam águas utilizadas na eliminação das frações finas associadas à areia. Estas amostras (A5, A11) referem-se a pequenos tanques de decantação, onde a água é introduzida por jatos, e a córregos, que encaminham a água para o rio Tietê. A coloração das amostras é cinza e uma espuma, também cinza, ocorre na superfície da água. Após a coleta, uma fase sólida argilosa separa-se rapidamente, depositando-se no fundo do recipiente e constituindo cerca de um quinto do volume. A solução torna-se, então, totalmente incolor e transparente. A espuma se desfaz mais lentamente, com o material depositando-se, também, no fundo do recipiente. Posteriormente, ocorre precipitação de material alaranjado. Análises mineralógicas por difratometria de raios X mostraram que tanto a fase sólida separada inicialmente quanto o material da espuma são constituídos por quartzo, feldspato, caulinita e mica (illita?). Os dados químicos obtidos para as amostras A5 e A11 acham-se na Tabela 26.

T A B E L A 26

Análises químicas parciais das amostras de águas de lavagem de areia de Itaquaquecetuba (ppm).

	A5	A11
Al	226	163
Fe	1123	410
Cr	0,17	0,15
Pb	0,44	0,52
Zn	1,19	1,50
Cu	n.d.	0,01
Ni	0,33	0,32
Co	n.d.	0,12
Mn	0,90	1,06
Mg	45,8	45,4
Ca	137	85,1
Sr	1,53	0,86
Ba	0,01	0,14
Li	0,8	0,6
Na	16,0	21,1
K	50,0	71,4
SO_4	1346	2491
pH	2,80	2,67

As amostras de águas de lavagem de areia são caracterizadas por valores de pH geralmente mais elevados que os das águas de tanques mencionadas no item anterior. Cabe citar, entretanto, que uma amostra constituída apenas por espuma (A6), que posteriormente se dividiu em uma fase sólida e outra líquida, forneceu valores de pH de 2,30 na porção líquida.

O aspecto mais característico nessas amostras é a grande predominância de potássio sobre sódio, o que não se verifica nos demais tipos de água. Outro aspecto refere-se à variação no quimismo das soluções com a data de coleta, visto que as duas amostras foram obtidas em um mesmo ponto, mas em datas diferentes.

Quando os pequenos tanques de decantação são abandonados, não se observa formação de crostas de sulfato em seu fundo, os íons dissolvidos migrando, possivelmente, para níveis estratigráficos inferiores.

Águas de córregos e do rio Tietê

Algumas das amostras de água coletadas referem-se a pequenos canais que carregam águas do interior dos portos de areia e deságuam no rio Tietê (A7) ou ao próprio rio Tietê, podendo, neste caso, representarem amostras de água drenada para os portos (A1) ou amostras coletadas após o deságüe de córregos de águas provenientes dos portos de areia (A8). Estas águas são incolores e transparentes, raramente se observando precipitação de material alaranjado (A7). Os dados químicos obtidos para estas amostras constam da Tabela 27.

T A B E L A 27

Análises químicas parciais de amostras de águas de córregos e do rio Tietê, de Itaquaquecetuba (ppm).

	A1	A7	A8
Al	n.d.	8,65	n.d.
Fe	2,40	21,6	2,33
Cr	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	0,50	0,41	0,13
Cu	n.d.	0,09	n.d.
Ni	n.d.	0,05	n.d.
Co	n.d.	n.d.	n.d.
Mn	n.d.	0,44	0,04
Mg	2,60	9,73	3,44
Ca	7,90	45,4	7,16
Sr	n.d.	0,77	n.d.
Ba	n.d.	n.d.	n.d.
Li	n.d.	0,1	0,1
Na	13,7	62,1	16,5
K	2,0	29,6	6,0
SO_4	n.d.	517	13,2
pH	6,50	2,90	6,50

As amostras de água do rio Tietê (A1, A8) têm valores de pH levemente ácidos, enquanto a amostra do córrego que lança água de um porto no rio Tietê (A7) apresentou pH de 2,90. Estas soluções são pouco concentradas, destacando-se apenas o teor de sódio em A7, que supera o de todas as demais águas.

O ânion sulfato está ausente em A1, apresenta-se em teores relativamente altos em A7 e baixos em A8. Sua ausência em A1, no

entanto, não significa que a amostra seja pura, registrando-se teores de outros elementos que indicam contaminação de águas lançadas por outros portos a montante. As águas lançadas no rio Tietê (A7) apresentam teores consideráveis de cátions e de sulfato, mas, devido ao volume destas águas ser reduzido com relação ao rio Tietê, águas coletadas neste rio poucos metros após o ponto de deságüe (A8) já são diluídas com respeito à contaminação.

OUTROS MUNICÍPIOS

Amostras de sulfatos e materiais associados provenientes de Carapicuíba, Mogi das Cruzes, Guararema e Taubaté foram estudadas com menor detalhamento que as de Itaquaquecetuba.

MUNICÍPIO DE CARAPICUÍBA

Os portos de areia de Carapicuíba, escavados em rochas da Formação Itaquaquecetuba, localizam-se ao lado da estação ferroviária, estando hoje totalmente alagados. A extração de areia é feita por dragagem e alguns materiais podem ser coletados atualmente em pilhas de rejeito. Entre esses materiais, incluem-se concreções de arenito cimentado por sulfeto e fragmentos de madeira carbonificada envolvida por sulfetos. Cristais de sulfeto adquirem hábito fibroso paralelamente aos troncos, enquanto determinadas amostras de concreções de sulfeto apresentam hábito aproximadamente botrioidal.

Estes portos eram caracterizados pela abundância de troncos carbonificados, sulfetos e sulfatos, talvez em proporções superiores às de Itaquaquecetuba, e pela melhor cristalização dos sulfetos. Algumas amostras de sulfeto ao redor de madeira carbonificada, coletadas pouco antes do alagamento das cavas, contêm cristais facetados milimétricos de cor dourada.

A Tabela 28 resume os resultados de análises químicas da amostra DA416, referente a concreção de sulfeto coletada em pilha de rejeito.

T A B E L A 28

Análises químicas parciais de amostra de concreção de sulfeto (DA416), proveniente de Carapicuíba.

Al_2O_3	1,80%	Cr_2O_3	47,5ppm
NiO	0,01%	PbO	n.d.
MgO	0,02%	ZnO	31,6ppm
CaO	0,01%	CuO	8,65ppm
SrO	0,02%	CoO	47,3ppm
Li_2O	0,02%	MnO	36,8ppm
Na_2O	0,01%		
K_2O	0,12%		
Fe (*)	29,86%		
S	33,24%		

(*) Ferro total

Os dados apresentados na Tabela 28, quando comparados com análises de concreções de sulfetos de Itaquaquecetuba (Tabela 6), mostram identidade entre a composição de amostras das duas ocorrências. Sobressai apenas a proporção ligeiramente superior de sulfetos na amostra de Carapicuíba. Análises mineralógicas e texturais também forneceram resultados idênticos aos obtidos para

amostras de Itaquaquecetuba. Quartzo, microclínio alterado e muscovita contorcida foram identificados entre os minerais claros, enquanto marcassita e pirita constituem a fase sulfetada.

MUNICÍPIO DE MOGI DAS CRUZES

O Membro Inferior da Formação Caçapava (Bacia de Taubaté) aflora, segundo COIMBRA et al. (1985), no Município de Mogi das Cruzes, em porto de areia do rio Santo Alberto, a cerca de 2 km do seu desaguamento no rio Parateí. Este membro é correlacionável à Formação Itaquaquecetuba e o afloramento estudado é aquele mencionado por ALMEIDA et al. (1984a e b).

Registra-se a presença de troncos carbonificados de até 1 m de diâmetro envolvidos por crosta de sulfeto, identificado por difratometria de raios X como pirita (DA396P). Este sulfeto apresenta-se na forma de cristais como aqueles de Carapicuíba e Guararema, eventualmente estando encobertos por camada de material terroso alaranjado, identificado como goethita (DA396L). Na superfície de alguns troncos, registrou-se, também, a presença de película amarela, provavelmente de mineral do grupo da copiapita.

Troncos silicificados, sulfetados e limonitizados puderam igualmente ser coletados, assim como um fragmento de madeira de aproximadamente 50x40x20 cm que contém porções de diferentes tipos de fossilização. Cerca de metade do tronco é carbonificado, de cor preta, com a outra metade silicificada de cor branco-amarelada. No interior da porção silicificada, há um núcleo aproximadamente circular, de cor cinza, constituído de sulfeto. Ao redor do sulfeto, verifica-se uma auréola pouco expressiva de óxido de cor castanha. A passagem de um tipo de fossilização para outro é brusca, principalmente entre as partes silicificada e carbonificada. Um fragmento de madeira supostamente limonitizada foi submetido a difração de raios X, tendo-se identificado hematita (DA397).

A Tabela 29 apresenta os dados de análises químicas de um fragmento de sulfeto (DA396) proveniente de Mogi das Cruzes.

T A B E L A 29

Análises químicas parciais de amostra de sulfeto de Mogi das Cruzes (DA396).

Al_2O_3	2,06%	Cr_2O_3	22,9ppm
NiO	0,01%	PbO	n.d.
CoO	0,01%	ZnO	65,7ppm
MgO	0,04%	CuO	59,8ppm
CaO	0,04%	MnO	15,1ppm
Li_2O	0,02%	SrO	48,5ppm
Na_2O	0,03%		
K_2O	0,22%		
Fe(*)	29,53%		
S	33,70%		

(*) Ferro total

Os resultados apresentados na Tabela 29 mostram valores muito semelhantes aos observados para os exemplares de sulfetos de Itaquaquecetuba (Tabela 6) e de Carapicuíba (Tabela 28). Exames de lâminas delgadas e seções polidas também revelaram identidade textural e mineralógica.

MUNICÍPIO DE GUARAREMA

O afloramento estudado em Guararema localiza-se no km 1 da estrada de Maracatu, na altura do km 64 da rodovia dos Trabalhadores (SP-70), aproximadamente 2 km antes da confluência com a rodovia Presidente Dutra (BR-116). Tal afloramento foi objeto

de pesquisas paleoambientais de SUGUIO et al. (1985) e palinológicas de LIMA et al. (1985), que atribuíram idade oligocênica ao pacote sedimentar.

Os sedimentos de Guararema correspondem, de acordo com COIMBRA et al. (1985), ao Membro Médio da Formação Caçapava (Bacia de Taubaté). Sulfetos e sulfatos ocorrem em camada de linhito no interior de rochas argilosas, as quais, por sua vez, acham-se intercaladas em rochas areníticas.

A camada de linhito apresenta coloração preta e contém pirita e barita como minerais diagenéticos. Estes minerais, citados por SUGUIO et al. (1985), são encontrados também na camada de argilito subjacente ao linhito. Os filossilicatos, identificados através de difratometria de raios X e microscopia eletrônica, incluem caulinita, caulinita sanfonada tipicamente autígena, esmectita e um filossilicato a 10 Å (A.M. COIMBRA, comunicação pessoal).

A pirita constitui veios no interior do linhito, desenvolvendo-se na forma de agregados de cor dourada do tipo "crista de galo", que, em corte perpendicular, apresentam estrutura fibrorradiada (DA333, DA385), ou massas acinzentadas (DA290) envolvendo quartzo e feldspato. Após coleta, observa-se rápida alteração das massas acinzentadas em sulfatos, enquanto os cristais dourados mantêm-se praticamente inalterados.

A barita é encontrada, no linhito, como cristais tabulares, de dimensões milimétricas a centimétricas, acompanhando alguns planos de acamamento. Devido aos cristais estarem normalmente impregnados por matéria carbonosa, torna-se difícil sua visualização. Estes, no entanto, são facilmente liberados após secagem do linhito. Barita ocorre também como veios microcristalinos de cor branca sobre pirita (DA306).

Inversamente ao que se observou para o linhito, a pirita é mais rara nas rochas argilosas, enquanto a barita torna-se abundante. Neste tipo de rocha, a pirita acha-se restrita a algumas concreções de cor cinza (DA357), e, eventualmente, forma cristais

dourados associados a drusas de barita (DA359). A barita, por sua vez, ocorre como cristais tabulares euedrais de coloração cinza ou branca (DA354), translúcidos e com brilho vítreo, de dimensões milimétricas a centimétricas. Forma, ainda, drusas irregulares de cor acastanhada (DA359), com alguns centímetros de dimensão.
Cristais centimétricos de cor castanha, às vezes corroídos (DA383, DA384), e agregados fibrorradiados de cristais milimétricos (DA293), também de cor castanha, foram observados em materiais desmontados.

Os resultados de análises químicas de uma amostra constituída principalmente por pirita (DA287) acham-se sumarizados na Tabela 30.

T A B E L A 30

Análises químicas parciais de amostra de pirita de Guararema (DA287).

Al_2O_3	1,40%	PbO	62,3ppm
Cr_2O_3	0,01%	ZnO	38,3ppm
		NiO	70,9ppm
CuO	0,01%	CoO	37,2ppm
		MnO	38,6ppm
MgO	0,02%		
CaO	0,01%	SrO	n.d.
		BaO	n.d.
Li_2O	0,02%		
Na_2O	0,01%		
K_2O	0,02%		
Fe(*)	33,32%		
S	40,04%		

(*) Ferro total

Através de seções polidas da amostra DA333, verificou-se a presença unicamente de pirita, envolvendo restos vegetais.

A exposição do linhito, devido à atividade exploratória da areia associada para construção, permite a alteração da pirita em diversos sulfatos, que se desenvolvem como crostas na superfície exposta do linhito.

Melanterita ocorre como agregados sacaroidais de cristais milimétricos, transparentes, de brilho vítreo e coloração verde-clara (DA372, DA376, DA378, DA379).

Minerais do grupo da halotriquita formam agregados botrioidais de coloração gradando de amarelo-creme a branco (DA367, DA369, DA377), semelhantemente ao que ocorre com a amostra DA216 (Foto 9) de Itaquaquecetuba. Às vezes, as crostas de minerais do grupo da halotriquita apresentam-se brancas e bastante secas (DA370, DA371, DA373, DA374, DA375). Ao contrário do que acontece em Itaquaquecetuba, nenhum outro sulfato associa-se aos minerais do grupo da halotriquita em Guararema.

Alunogênio apresenta-se como o único mineral de crostas vermiformes de cor branca na amostra DA380 e associa-se a melanterita em DA378.

Sobre agregados de cristais de pirita deslocados da camada de linhito (DA330), formam-se películas de cor laranja-acastanhada de mineral do grupo da alunita, associado a goethita.

No chão, sobre materiais desmontados, foram observadas crostas delgadas de cor branca constituídas por opala (DA387).

Alguns pontos amarelos, provavelmente de minerais do grupo da copiapita, originaram-se, após coleta, sobre as amostras de minerais do grupo da halotriquita com cor branca e aspecto seco. Tufos milimétricos de fibras com brilho sedoso, de cor branca, provavelmente de minerais do grupo da halotriquita, cristalizaram-se nas amostras DA369, DA372, DA376, DA377, DA378 e DA379.

Em outro afloramento no mesmo nível estratigráfico (COIMBRA e RICCOMINI, 1985), ocorrem concreções esferoidais concêntricas,

esbranquiçadas a amareladas, de barita, com diâmetro maior de até 10 cm. Estas concreções acompanham fraturas em argilito verde esmectítico e constituem uma forma especial de caliche. O afloramento situa-se na altura do km 185 da rodovia Presidente Dutra, no cruzamento entre as ruas Austrália e América, próximo ao rio Lambari.

MUNICÍPIO DE TAUBATÉ

Crostas delgadas de gipsita de origem atual (DA300), de cor branca, ocorrem em argilito cinza-esverdeado da Formação Tremembé (Bacia de Taubaté), no Bairro Estiva, Município de Taubaté, 4 km após o trevo da estrada Quiririm-Taubaté, em cava para exploração de argila bentonítica. Os filossilicatos identificados no argilito cinza-esverdeado são, no entanto, caulinita e illita. Este afloramento foi objeto de estudos estratigráficos de VESPUCCI (1984).

CAPÍTULO 5

ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA EXPERIMENTAL

Com o objetivo de reproduzir e interpretar processos naturais, foi realizado um ensaio de alteração intempérica em amostra de arenito cimentado por sulfetos, proveniente de Itaquaquecetuba. O equipamento "intemperizador" (Figura 6), simplificado de HYPÓLITO (1974), foi escolhido por permitir o estudo de fases iniciais de alteração, com controle de parâmetros experimentais, como taxa de lixiviação, pH, Eh e controle químico das soluções lixiviadas. Com relação a soluções referentes a estágios mais avançados do processo intempérico, algumas considerações estão incluídas no Capítulo 4.

Entre as amostras estudadas de arenito cimentado por sulfetos, o espécime DA250 foi selecionado por apresentar, em sua composição química, teores da mesma ordem de grandeza que as demais amostras no que se refere aos íons principais, além de conter os cátions zinco, níquel, cobalto e estrôncio em proporções relativamente elevadas (Tabela 6, Capítulo 4), o que facilitaria o estudo de seu comportamento durante o intemperismo.

Análises mineralógicas através de lâminas delgadas revelaram que a amostra DA250 é composta predominantemente por quartzo, seguido, entre os minerais transparentes, por feldspatos parcialmente alterados para material amorfo e/ou caulinita. A estimativa da abundância relativa de quartzo e feldspato é dificultada pela presença de cristais não geminados de feldspato, distinguidos do quartzo pela sua biaxialidade. Quartzo constitui cerca de 60% em volume da amostra, enquanto os feldspatos atingem aproximadamente 10%, incluindo-se microclínio, que é o feldspato predominante, alguns raros cristais de plagioclásio, grãos de feldspato não geminado, além de materiais de alteração, como caulinita e, possivelmente, substâncias amorfas. O cimento de sulfetos perfaz cerca de 30% da amostra. Turmalina e mica ocorrem como traços. O estudo de seções polidas permitiu verificar a predominância de marcassita sobre pirita, na proporção aproximada de 2 para 1.

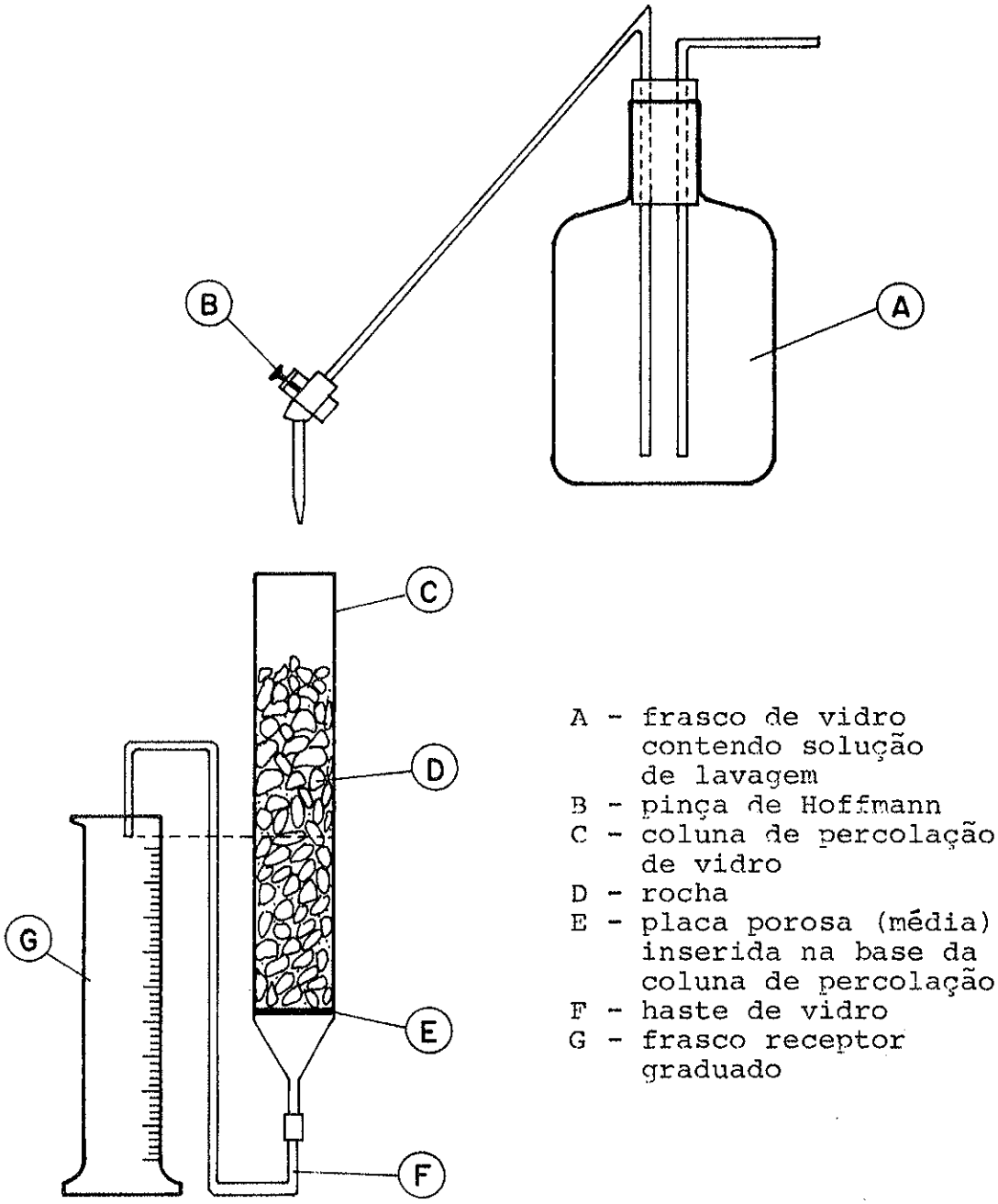


FIGURA 6 - Esquema do aparelho "intemperizador" (modificado de HYPÓLITO ,1974).

O confronto entre os dados mineralógicos e químicos da amostra DA250 permite estabelecer a distribuição dos elementos nos diversos minerais. A relação Fe/S, igual a 0,91, aproxima-se daquela verificada para a fórmula ideal dos sulfetos pirita e marcassita, o que indica que estes íons estão contidos unicamente nos sulfetos. Zinco, cobre, níquel, cobalto e mangânes também devem estar alojados principalmente nas fases sulfetadas, enquanto potássio está relacionado ao microclínio,e sódio e cálcio ao plagioclásio. O cátion estrôncio, presente em quantidade elevada, deve substituir predominantemente potássio e cálcio dos feldspatos. Ressalta-se o registro na literatura de feldspatos anomalamente ricos em estrôncio, tendo sido descrita, inclusive, a espécie slawsonita, onde este é o cátion predominante. O alumínio está contido principalmente nos feldspatos e em seus materiais de alteração. Mica e turmalina podem abrigar potássio, sódio, lítio, magnésio e alumínio, além de outros cátions. Apesar da tendência apresentada pelo lítio e pelo manganês a acumulação preferencial na mica e na turmalina, seus teores são elevados com referência à proporção destes minerais na amostra, o que sugere a localização do lítio nos feldspatos e do magnésio nos sulfetos.

PARTE EXPERIMENTAL

Uma porção da amostra foi reduzida a fragmentos de dimensões máximas de aproximadamente 3 cm. Introduziram-se na coluna de percolação cerca de 440 g do material, ajustando-se o nível hidrostático para 15 cm de altura. A taxa de precipitação média foi de 1 litro/dia a temperatura ambiental. A experiência foi dividida em duas etapas, separadas entre si por um longo período sem gotejamento. Na primeira etapa, o espaço de tempo entre o final da percolação de cada litro de solução e o início do seguinte foi variável, tendo-se mantido constante na segunda etapa, exceto entre a coleta de E14 e E15. Foram coletadas sistematicamente alíquotas de soluções de entrada (água destilada) e de saída (produto de alteração) para medidas de pH e Eh (Tabela 31).

T A B E L A 31

Valores de pH e Eh verificados na água destilada (entrada) e nas soluções produtos de alteração (saída) da amostra DA250.

	pH		Eh(V)	
	mínimo	máximo	mínimo	máximo
entrada	5,50	6,90	0,170	0,300
saída	0,40	4,20	0,205	0,485

No intervalo entre a primeira e a segunda etapas da experiência, observou-se, na região subsaturada e seca do intemperizador, a formação de cristais sacaróides transparentes, de cor verde-clara, e cristais aciculares brancos em agregados fibrorradiados, identificados respectivamente como melanterita e um mineral do grupo da halotriquita.

Na Tabela 32, encontram-se os resultados de análises químicas dos principais constituintes das soluções produtos de lixiviação, bem como o intervalo de tempo entre sucessivas coletas de solução.

INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Durante o período mais longo sem gotejamento (entre E10 e E11), verificou-se a neoformação localizada de massas macroscópicas de melanterita e de um mineral do grupo da halotriquita. O alumínio só é liberado em quantidades detectáveis após extensos períodos de interrupção do gotejamento, sendo então introduzido no mineral do grupo da halotriquita, no caso a espécie que dá nome ao grupo. Assim, a halotriquita seria formada após a melanterita.

Os dados da Tabela 32 permitem constatar que, conforme esperado, a quantidade de íons lixiviados é função do tempo em que não ocorreu lixiviação. Neste período, verifica-se alteração dos minerais do arenito, gerando-se sulfatos facilmente solúveis e que são dissolvidos pelo gotejamento subseqüente. Cálcio e

T A B E L A 32

Análises químicas parciais de soluções produtos de lixiviação da amostra DA250 (ppm).

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
Al	67,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	149	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe	224	88	28,7	59,5	20,9	14,7	111	17,8	58,4	25,6	4.824	202	190	268	463	211	266	286	304	289
Cr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	4,66	0,60	0,05	0,28	0,07	0,05	0,51	0,06	0,23	0,06	1,80	0,51	0,44	0,49	1,02	0,40	0,52	0,64	0,62	0,60
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni	2,69	0,97	0,40	0,65	0,48	n.d.	1,05	n.d.	0,56	n.d.	26,2	1,16	0,94	1,28	2,19	1,08	1,28	1,34	1,24	1,18
Co	2,54	0,70	0,05	0,55	n.d.	n.d.	0,94	n.d.	0,05	n.d.	14,7	0,33	0,04	0,44	1,27	0,17	0,42	0,42	0,39	0,35
Mn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d	0,11	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mg	n.d.	0,45	n.d.	n.d.	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,24	0,56	0,84	0,70	0,56	1,18	1,10	0,56	1,66	0,70
Ca	0,80	0,35	n.d.	0,17	0,50	0,35	0,35	n.d.	0,35	0,35	1,32	0,26	0,40	0,22	n.d.	0,28	0,06	n.d.	0,02	0,10
Sr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Li	0,3	0,1	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,1	n.d.	12,5	0,2	0,2	0,3	0,8	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4
Na	1,0	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	6,4	0,4	0,4	0,4	0,7	0,3	0,5	0,4	0,5	0,6
K	1,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	5,1	0,2	0,3	0,2	0,7	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
SO_4	1.075	238	49	163	72	51	328	57	163	32	11.391	567	508	662	1.268	514	710	701	726	734
Δt(h)	68	5,5	115	8	15,5	126	0,5	64	3,5	4.656	144	144	144	312	144	144	144	144	144	

Δt = intervalo de tempo sem lixiviação

magnésio apresentam, às vezes, comportamento semelhante entre si e diferenciado dos demais elementos, devido possivelmente a sua inclusão em materiais secundários menos solúveis. O gráfico da Figura 7 mostra a curva acumulativa dos cátions analisados nas soluções de lixiviação, destacando-se a inclinação acentuada da reta entre E10 e E11, correspondente ao longo período de interrupção do experimento. A inclinação de uma reta média entre E11 e E20 também é superior à da reta entre E1 e E10, devido a intervalos maiores entre coletas de E11 a E20. Um aumento no coeficiente angular é igualmente perceptível entre E14 e E15, onde dobrou-se o espaço de tempo sem gotejamento.

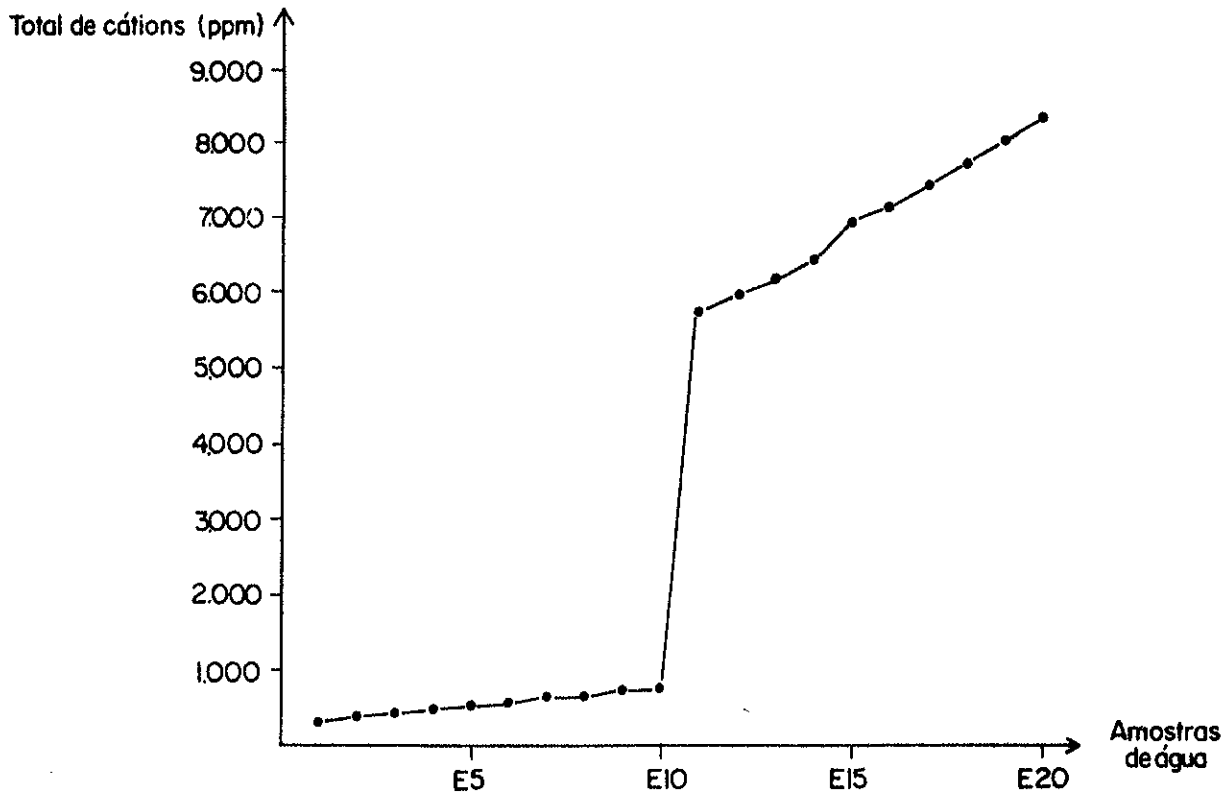


FIGURA 7 - Comportamento geral dos elementos removidos (curva acumulativa) durante o intemperismo simulado da amostra DA250.

A combinação de valores de pH e Eh observados nas soluções de saída (Tabela 31) parece indicar que o ferro se encontra no estado bivalente. Com exceção das soluções El e Ell, este elemento é praticamente o único abundante entre os cátions. Conseqüentemente, podem-se efetuar considerações, a partir do cálculo da relação $Fe_2O_3:SO_3$ (Figura 8) e de sua comparação com o diagrama de fase para temperaturas entre 30 e 40°C (Figura 9), a respeito dos minerais que precipitariam a partir de cada solução, se todo o ferro fosse oxidado a ferro (III).

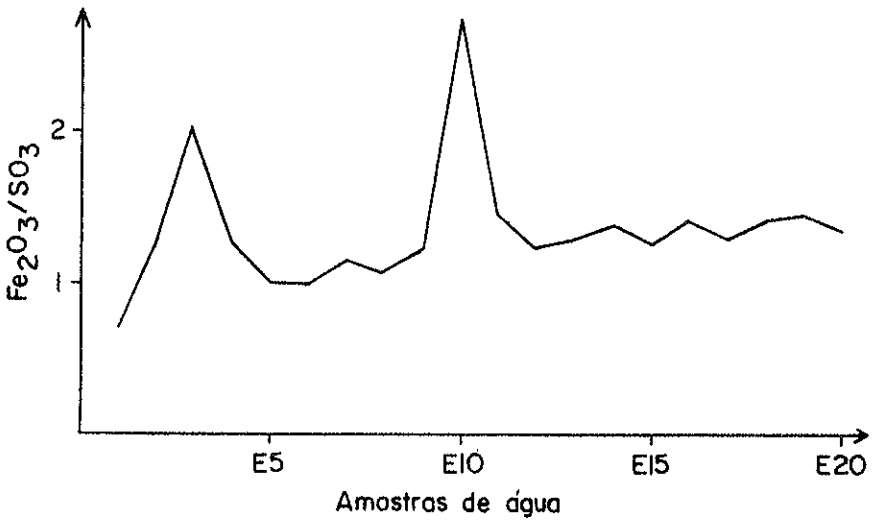


FIGURA 8 - Relação $Fe_2O_3:SO_3$ nas soluções de lixiviação da amostra DA250.

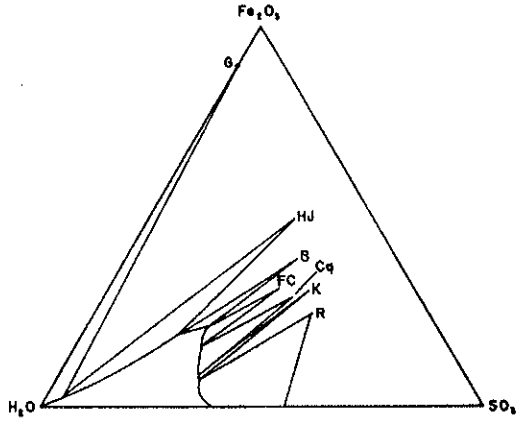


FIGURA 9 - Diagrama de fase para o sistema Fe_2O_3-SO_3-H_2O a temperaturas entre 30 e 40° C (MERWIN e POSNJAK, 1937, a partir de dados de WIRTH e BAKKE, 1914, a 25°C, e de POSNJAK e MERWIN, 1922, a 50°C). G= goethita; HJ = hidrônio-jarosita; B= butlerita; FC= ferricopiapita; Cq = coquimbita; K = kornelita; R = romboclásio. A composição das soluções em equilíbrio correspondentes são fornecidas pelo arco conectado ao ponto por linhas retas.

A comparação entre os gráficos das figuras 8 e 9 sugere que, a partir das soluções de lixiviação de DA250, precipitariam apenas goethita e hidrônio-jarosita. Eventualmente,poderiam ser originados compostos pouco cristalinos, como a glockerita (Capítulo 6).

Outras considerações podem ser elaboradas através do cálculo da mobilidade relativa dos elementos, ou seja, a relação entre os teores dosados nas soluções de lixiviação e aqueles observados para a rocha inicial (Tabela 33).

T A B E L A 33

Mobilidade relativa dos elementos ($x\ 10^{-2}$) .

Ordem decrescente

E1	Ca	Na	Al	Zn	Li	S	Co	Fe	K	Ni			
	1,36	1,22	0,677	0,648	0,489	0,149	0,121	0,102	0,095	0,093			
E2	Ca	Na	Mg	Li	Zn	Fe	Ni	Co	S	K			
	0,597	0,487	0,417	0,163	0,083	0,040	0,033	0,033	0,033	0,017			
E3	Na	K	Ni	Fe	Zn	S	Co						
	0,244	0,017	0,014	0,013	0,007	0,007	0,002						
E4	Ca	Na	Li	Zn	Fe	Co	S	Ni	K				
	0,290	0,244	0,163	0,039	0,027	0,026	0,023	0,022	0,009				
E5	Ca	Mg	Na	K	Ni	S	Zn	Fe					
	0,853	0,417	0,244	0,017	0,016	0,010	0,010	0,010					
E6	Ca	Na	K	S	Zn	Fe							
	0,597	0,244	0,017	0,007	0,007	0,007							
E7	Ca	Na	Li	Zn	Fe	S	Co	Ni	K				
	0,597	0,365	0,163	0,071	0,051	0,046	0,045	0,036	0,017				
E8	Na	K	Zn	Fe	S								
	0,244	0,009	0,008	0,008	0,008								
E9	Ca	Na	Li	Zn	Fe	S	Ni	K	Co				
	0,597	0,244	0,163	0,032	0,027	0,023	0,019	0,009	0,002				
E10	Ca	Na	Fe	K	Zn	S							
	0,597	0,244	0,012	0,009	0,008	0,004							
E11	Li	Na	Ca	Fe	S	Al	Mg	Ni	Co	K	Zn	Mn	Sr
	20,4	7,79	2,25	2,21	1,58	1,50	1,15	0,903	0,700	0,442	0,250	0,191	0,063
E12	Mg	Na	Ca	Li	Fe	S	Zn	Ni	K	Co			
	0,518	0,487	0,444	0,326	0,092	0,079	0,071	0,040	0,017	0,016			
E13	Mg	Ca	Na	Li	Fe	S	Zn	Ni	K	Co			
	0,778	0,683	0,487	0,326	0,087	0,071	0,061	0,032	0,026	0,002			
E14	Mg	Li	Na	Ca	Fe	S	Zn	Ni	Mn	Co	K		
	0,648	0,489	0,487	0,375	0,123	0,092	0,068	0,044	0,035	0,021	0,017		
E15	Na	Mg	Fe	S	Zn	Li	Ni	K	Co				
	0,853	0,518	0,212	0,176	0,142	0,130	0,075	0,061	0,060				
E16	Mg	Ca	Na	Li	Fe	S	Zn	Ni	K	Co			
	1,09	0,478	0,365	0,326	0,097	0,071	0,056	0,037	0,026	0,008			
E17	Mg	Na	Li	Fe	Ca	S	Zn	Ni	K	Co			
	1,02	0,609	0,489	0,122	0,102	0,099	0,072	0,044	0,026	0,020			
E18	Li	Mg	Na	Fe	S	Zn	Ni	Co	K				
	0,652	0,518	0,487	0,131	0,097	0,089	0,046	0,020	0,017				
E19	Mg	Li	Na	Fe	S	Zn	Ni	Ca	Co	K			
	1,54	0,652	0,609	0,139	0,101	0,086	0,043	0,034	0,019	0,017			
E20	Na	Li	Mg	Ca	Fe	S	Zn	Ni	K	Co			
	0,731	0,652	0,648	0,171	0,132	0,102	0,083	0,041	0,017	0,017			
MÉDIA	Li	Na	Ca	Mg	Fe	S	Al	Zn	Ni	Co	K	Mn	Sr
	1,28	0,804	0,501	0,463	0,182	0,139	0,109	0,095	0,077	0,056	0,044	0,011	0,003

Os valores médios de mobilidade relativa dos elementos, apresentados na Tabela 33, refletem, de maneira aproximada, a velocidade de decomposição dos minerais da rocha. Os elementos sódio e cálcio, relacionados aos plagioclásios, ocupam os primeiros lugares, enquanto o potássio, referente ao microclínio, comparece em uma das últimas posições, o que confirma a alterabilidade maior dos plagioclásios e a estabilidade do microclínio nas condições do experimento. Os constituintes dos sulfetos ocupam posição intermediária na seqüência, o que indica sua menor alteração com referência aos plagioclásios e maior com relação ao microclínio. O alumínio permanece em produtos secundários amorfos, ou, possivelmente, caulinita, sendo liberado somente após longos períodos de interrupção do experimento. A variação nos valores de mobilidade relativa de elementos de um mesmo mineral, como cálcio e sódio nos plagioclásios, e ferro e enxofre nos sulfetos, pode também estar ligada a sua manutenção nestes produtos secundários. Antes de sua liberação, o alumínio parece migrar dos produtos de alteração pouco solúveis dos feldspatos para sulfatos solúveis, como halotriquita. A mobilidade relativa do lítio, um dos elementos menores, é extremamente elevada, sobretudo na amostra E11. Este elemento deve acompanhar o alumínio, substituindo-o em produtos secundários do tipo da caulinita, devido a sua preferência pela coordenação 6, idêntica à do alumínio.

CAPÍTULO 6

SÍNTESE DE SULFATOS

TRABALHOS ANTERIORES

A maioria dos sulfatos são facilmente sintetizados em condições ambientais, a partir de suas soluções. Através de síntese, é possível estabelecerem-se condições de gênese, uma vez que podem ser determinados parâmetros experimentais, tais como composição química, pH, Eh e temperatura das soluções em equilíbrio com os produtos precipitados. Adicionalmente, sulfatos sintéticos permitem resolução de problemas encontrados na identificação de amostras naturais, freqüentemente constituídas por misturas. É possível também, por meio de experiências de síntese, prever a ocorrência de novos minerais e avaliar propriedades de materiais já descritos. Tendo em vista a importância desses estudos, inúmeros trabalhos foram elaborados, entre os quais os da extensa série de artigos de SCHARIZER (1899, 1900, 1902, 1903, 1906, 1907, 1909, 1913, 1915, 1921, 1923, 1927a, 1927b, 1930).

Serão tratados a seguir aspectos referentes à síntese de sulfatos de ferro e de alumínio,por serem os minerais predominantes em Itaquaquecetuba. Apesar do grande número de trabalhos relativos a este assunto, o tema carece de revisão bibliográfica, visto que os artigos existentes são, em geral, de caráter restrito, ora químico, ora mineralógico, não havendo ligação entre ambos.

SULFATOS DE FERRO (II)

O sistema $FeO - SO_3 - H_2O$ não foi ainda inteiramente estudado, existindo apenas informações a respeito de sais com fórmula $FeSO_4.nH_2O$. Entre estes, são conhecidos os seguintes minerais:

melanterita - $FeSO_4.7H_2O$;

ferrohexaidrita - $FeSO_4.6H_2O$;

siderotil - $FeSO_4.5H_2O$;

rozenita - $FeSO_4.4H_2O$; e

szomolnokita - $FeSO_4.H_2O$.

O hexahidrato, descrito em ocorrência natural por VLASOV e KUZNETSOV (1962), foi inadequadamente caracterizado, devido à pequena quantidade registrada, e seu análogo sintético ainda não foi obtido.

JAMBOR e TRAILL (1963), baseados em dados experimentais, esclareceram vários problemas referentes a melanterita, siderotil e rozenita. Através de cristalização a partir de soluções e também de desidratação a temperatura e umidade relativa controladas, esses pesquisadores estabeleceram que, de soluções com relação Cu:Fe superior a 1,4, forma-se calcantita - (Cu, Fe) $SO_4.5H_2O$ - enquanto composições com Cu:Fe de 0 a 1 favorecem a cristalização de melanterita - (Fe, Cu) $SO_4.7H_2O$. Ainda segundo os experimentos de JAMBOR e TRAILL (1963), a calcantita, quando removida da solução, permance estável a temperatura ambiental e umidade relativa de 45%. Sob as mesmas condições, a melanterita desidrata em 24 horas, formando dois tipos de compostos, de acordo com a relação Cu:Fe. Quando superior a 0,05, forma-se siderotil - (Fe,Cu) $SO_4.5H_2O$ - e valores inferiores, por outro lado, levam à formação do tetrahidrato rozenita. ECKEL (1933) já havia estudado a estabilidade de melanterita com cobre (pisanita), tendo concluído que esta se desidrata para o pentahidrato e, posteriormente, para o monohidrato, sem passagem por tetrahidrato.

EHLERS e STILLES (1965) submeteram produto p.a. equivalente à melanterita a diferentes condições de umidade e temperatura, com o objetivo de estudar o equílibrio melanterita-rozenita. Como resultado, construiram um gráfico de estabilidade temperatura em função de umidade relativa, mostrado na Figura 10.

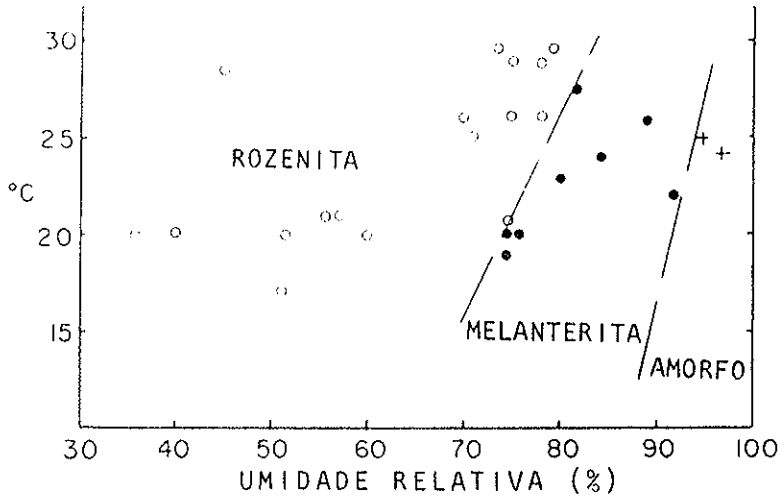


FIGURA 10 - Campos de estabilidade de melanterita e rozenita a temperatura ambiente em função de umidade relativa (EHLERS e STILLES, 1965). As fases indicadas formaram-se, em todos os casos, por conversão de outras fases de diferentes estados de hidratação. Os círculos vazios indicam rozenita, os cheios melanterita, e as cruzes material amorfo.

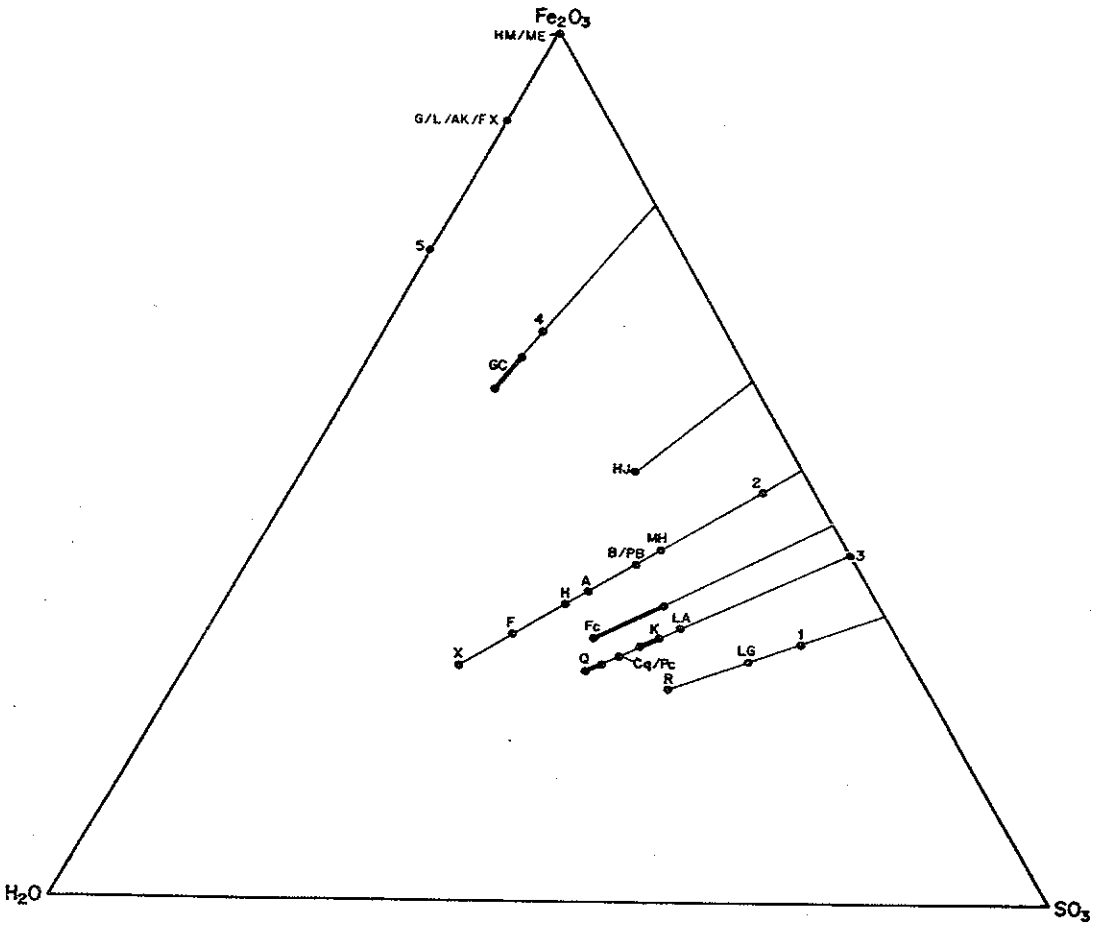
A interconversão de melanterita e rozenita, de acordo com esses autores, ocorre em cerca de uma hora, demorando, entretanto, em alguns casos, de três a quatro horas.

SULFATOS DE FERRO (III)

Conforme ressaltaram POSNJAK e MERWIN (1922), todos os sulfatos de ferro (III) se transformam às vezes mais lentamente, às vezes menos, quando em contato com água e com a atmosfera, sendo estáveis somente quando imersos em soluções de concentração, temperatura e pressão fixadas dentro de certos limites. A preparação de substâncias puras, então, pode ser obtida apenas sob condições experimentais restritas. A grande maioria dos produtos sintéticos registrados na literatura, porém, foram obtidos por precipitação, hidrólise ou evaporação parcial de soluções de sulfato de ferro (III), condições sob as quais nenhum equílibrio foi atingido, resultando comumente na formação de misturas. A lenta

reatividade com água levou à conclusão de que estes produtos eram compostos estáveis definidos, enquanto, na realidade, sua estabilidade era aparente. De acordo com BASKERVILLE e CAMERON (1935), equilíbrio meta-estável é bastante comum no sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$, devido à difusão iônica ser lenta, os líquidos viscosos, forças de cristalização fracas, supersaturação comum e dispersão coloidal freqüente.

Com a finalidade de representar a composição dos minerais e de compostos sintéticos obtidos no sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$, construiu-se o gráfico da Figura 11.



MINERAIS NOME	FÓRMULA	SÍMBOLO (PARA FIGURAS 11 e 12)
Romboclásio	$(H_5O_2)Fe(SO_4)_2.2H_2O$	R
Quenstedtita	$Fe_2(SO_4)_3.10\text{-}11H_2O$	Q
Coquimbita	$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$	Cq
Paracoquimbita	$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$	Pc
Kornelita	$Fe_2(SO_4)_3.7\text{-}8H_2O$	K
Lausenita	$Fe_2(SO_4)_3.6H_2O$	LA
Ferricopiapita	$Fe^{(III)}_{2/3}Fe^{(III)}_4(OH)_2(SO_4)_6.12\text{-}20H_2O$	FC
Xitieshanita	$Fe(OH)(SO_4).7H_2O$	X
Fibroferrita	$Fe(OH)(SO_4).5H_2O$	F
Hohmannita	$Fe(OH)(SO_4).3,5H_2O$	H
Amarantita	$Fe(OH)(SO_4).3H_2O$	A
Butlerita	$Fe(OH)(SO_4).2H_2O$	B
Parabutlerita	$Fe(OH)(SO_4).2H_2O$	PB
Metahohmannita	$Fe(OH)(SO_4).1,5H_2O$	MH
Hidrônio-jarosita	$(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$	HJ
Hematita	Fe_2O_3	HM
Maghemita	Fe_2O_3	ME
Goethita	$FeO(OH)$	G
Akaganeíta	$FeO(OH)$	AK
Lepidocrocita	$FeO(OH)$	L
Feroxyhyta	$FeO(OH)$	FX
MINERAIS INADEQUADAMENTE DESCRITOS		
Leucoglaucita	$(H_5O_2)Fe(SO_4)_2$	LG
Glockerita	$Fe_4(OH)_{10}(SO_4).1\text{-}3H_2O$	GC
COMPOSTOS SINTÉTICOS		
	$(H_3O)Fe(SO_4)_2$	1
	$Fe(OH)(SO_4)$	2
	$Fe_2(SO_4)_3$	3
	$Fe_4(OH)_{10}(SO_4)$	4
	$Fe(OH)_3$	5

FIGURA 11 - Minerais e compostos sintéticos relacionados ao sistema Fe_2O_3-SO_3-H_2O. Cada ponto ou linha grossa representa a composição de uma fase sólida (porcentagem em peso). As linhas finas representam séries de compostos com mesma relação Fe:S.

APPLEBEY e WILKES (1922) estudaram o sistema Fe_2O_3-SO_3-H_2O a 18 e 25°C. CAMERON e ROBINSON (1907), WIRTH e BAKKE (1914) e BASKERVILLE e CAMERON (1935) foram responsáveis por pesquisas a temperatura de 25° C. MERWIN e PONSJAK (1937), baseados em dados experimentais, construíram um gráfico de estabilidade válido para temperaturas entre 30 e 40°C. POSNJAK e MERWIN (1922) investigaram, por sua vez, as fases estáveis a 50, 75, 110, 140 e 200°C. As experiências realizadas consistiram, em geral, na dissolução, em água, de proporções variáveis de sulfatos p.a. e adição de ácido sulfúrico. As soluções resultantes foram mantidas a pressão atmosférica em diferentes temperaturas, durante períodos de tempo que assegurassem o estabelecimento de equilíbrio. Os sólidos obtidos, com e sem solução-mãe aderida nas superfícies, foram estudados cristalográfica e quimicamente. As soluções sobrenadantes foram também analisadas quimicamente. Os resultados, projetados em diagramas triangulares, podem fornecer importantes subsídios para a gênese e paragênese de sulfatos. Por exemplo, se em duas experiências produziu-se a mesma substância, mas em equilíbrio com soluções de diferentes composições, pode-se determinar a composição efetiva do produto sólido, projetando-se os pares de pontos que representam as composições do líquido e do sólido com líquido aderido. A intersecção das retas produzidas por esses pares de pontos fornecerá a composição do sólido. Alguns dos diagramas ternários e um modelo tridimensional construídos para este sistema acham-se reproduzidos na Figura 12.

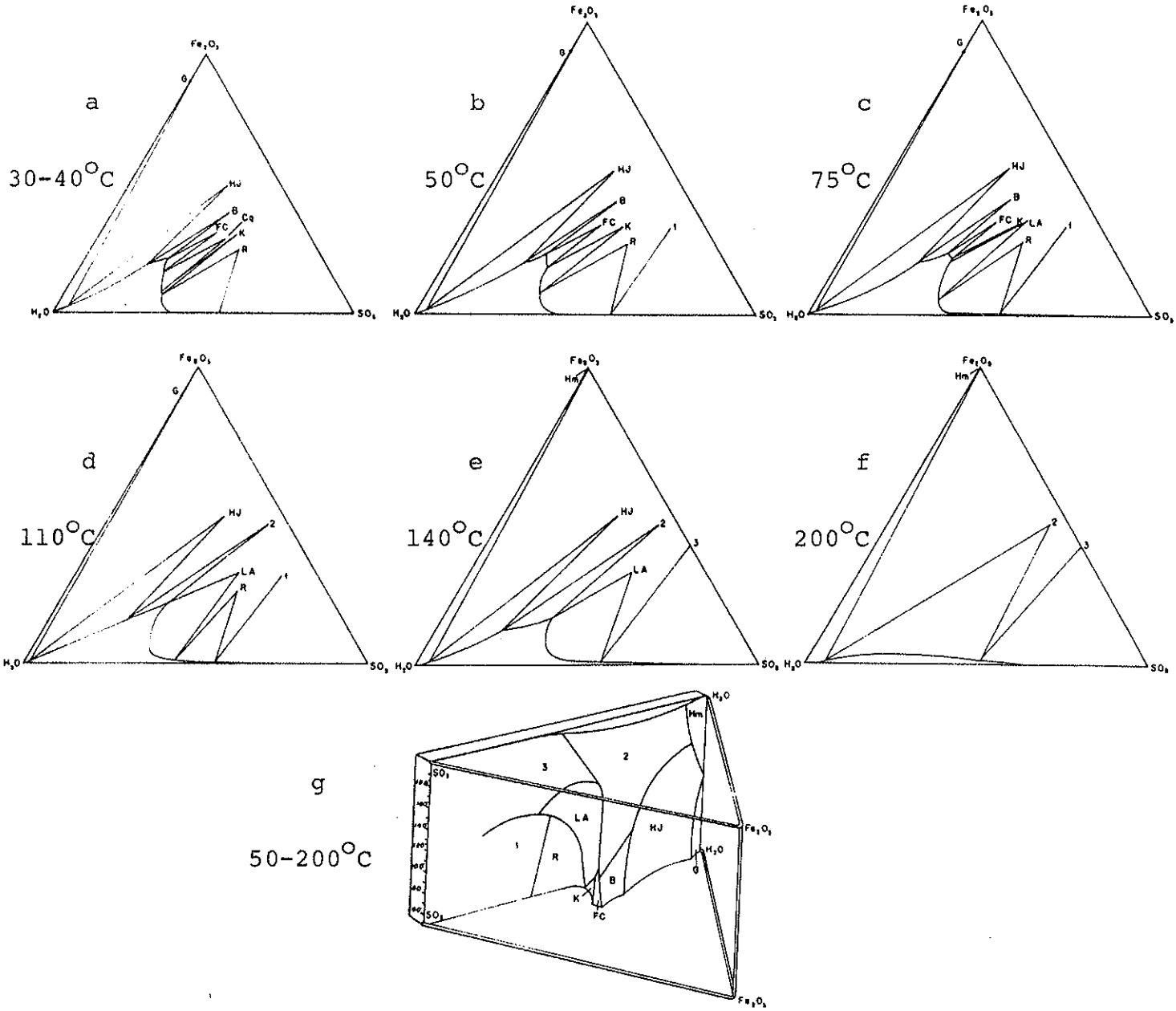


FIGURA 12 - Diagramas de fase para o sistema Fe_2O_3-SO_4-H_2O. As letras e números representam fases sólidas designadas na Figura 11. A composição das soluções em equilíbrio correspondentes são fornecidas pelo arco conectado ao ponto por linhas retas. a: diagrama de MERWIN e POSNJAK (1937) a partir de dados de WIRTH e BAKKE (1914) a 25 °C e de POSNJAK e MERWIN (1922) a 50°C; b a g: POSNJAK e MERWIN (1922). Nos textos originais têm-se composições químicas, agora representadas pelos minerais correlacionados.

O exame dos gráficos da Figura 12, construídos pelo método descrito, permite definir o intervalo da composição de líquidos a partir dos quais precipita determinada substância. Assim, por exemplo, a 50° C, os minerais obtidos e as fases líquidas correspondentes são aqueles apresentados na Tabela 34.

T A B E L A 34

Minerais e fases líquidas em equilíbrio a 50°C, segundo o gráfico de POSNJAK e MERWIN (1922), representado na Figura 12b.

FASE SÓLIDA		FASE LÍQUIDA			
MINERAL	$Fe_2O_3:SO_3$	Fe_2O_3 (%)	SO_3 (%)	H_2O (%)	$Fe_2O_3:SO_3$
Romboclásio	0,50	0,7 - 7,5	57,0 - 33,0	42,5 - 59,5	0,01 - 0,23
Kornelita	0,67	7,5 - 16,8	33,0 - 30,7	59,5 - 52,5	0,23 - 0,55
Ferricopiapita	0,78	16,8 - 21,0	30,7 - 28,2	52,5 - 50,8	0,55 - 0,74
Butlerita	1,00	21,0 - 18,0	28,2 - 23,0	50,8 - 59,1	0,74 - 0,78
Hidrônio-jarosita	1,50	18,0 - 1,4	23,0 - 2,3	59,1 - 96,3	0,78 - 0,63

De acordo com os dados da Tabela 34, pode-se concluir que os sulfatos de ferro (III) cristalizam de soluções mais ácidas que o próprio conteúdo ácido dos cristais. Em uma seqüência de alteração em ambiente oxidante, formam-se primeiramente sulfatos de ferro (II), seguidos por hidrogenossulfatos, sulfatos ("normais") e hidroxi-sulfatos de ferro (III).

Hidrogenossulfatos ("sulfatos ácidos")

O único hidrogenossulfato de ferro (III) que tem ocorrência natural registrada é o romboclásio, cuja fórmula química é comumente expressa por $HFe(SO_4).4H_2O$, equivalendo a $Fe_2O_3.4SO_3.9H_2O$. De acordo com estudos de estrutura cristalina

(MEREITER, 1974), porém, a representação correta é $(H_5O_2)Fe(SO_4)_2.2H_2O$, sendo este o primeiro mineral no qual se identificou o íon $(H_5O_2)^+$. O romboclásio cristaliza-se com muita facilidade e apresenta-se estável, quando em contato com suas soluções saturadas, desde temperaturas ordinárias até temperaturas de aproximadamente 140°C (POSNJAK e MERWIN, 1922).

Outro hidrogenossulfato foi obtido por POSNJAK e MERWIN (1922) em temperaturas que variaram de 50 até 140°C. Este sal corresponde à fórmula $Fe_2O_3.4SO_3.3H_2O$ ou, segundo TAYLOR e BASSETT (1952), a $(H_3O)Fe(SO_4)_2$.

A relação Fe:S nessas duas substâncias é 1:2 e, em experiências ora efetuadas, romboclásio transformou-se em $(H_3O)Fe(SO_4)_2$ quando aquecido a 100-110 C por aproximadamente 4 horas. Este material não é registrado em ocorrências naturais, provavelmente devido à acidez muito elevada em que se forma.

Ainda na mesma série, a leucoglaucita, um mineral de existência duvidosa, teria fórmula $Fe_2O_3.4SO_3.5H_2O$, o que equivale a $(H_5O_2)Fe(SO_4)_2$.

Sulfatos ("normais")

Os sulfatos ("normais") de ferro (III) cuja ocorrência mineralógica foi observada são:

quenstedtita - $Fe_2(SO_4)_3.\ 10\text{-}11H_2O$;

coquimbita e paracoquimbita - $Fe_2(SO_4)_3.\ 9H_2O$;

kornelita - $Fe_2(SO_4)_3.\ 7\text{-}8H_2O$.

lausenita - $Fe_2(SO_4)_3.6H_2O$

Nesses minerais, a relação Fe:S é de 2:3 e seu grau de hidratação foi, durante muito tempo, objeto de discordância entre pesquisadores, tendo sido esclarecido pelos estudos de estrutura cristalina de FANG e ROBINSON (1970), ROBINSON e FANG (1971 E 1973) e THOMAS et al. (1974). A variação no teor de hidratação da kornelita e da quenstedtita deve-se a adição e perda de água zeolítica.

Entre esses sais, o equivalente sintético da quenstedtita não foi obtido, sendo desconhecidos registros de paracoquimbita sintética, a qual foi verificada presentemente, associada a coquimbita, em alteração de composto artificial do grupo da copiapita.

A lausenita, representada por $Fe_2O_3.3SO_3.6H_2O$, cristaliza-se facilmente e é estável em contato com suas soluções saturadas entre 50 e 150°C (POSNJAK e MERWIN, 1922).

A kornelita, $Fe_2O_3.3SO_3.7H_2O$, foi sintetizada desde 18°C (APPLEBEY e WILKES, 1922) até temperaturas próximas a 80°C (POSNJAK e MERWIN, 1922).

O mineral coquimbita, equivalente a $Fe_2O_3.3SO_3.9H_2O$, não figura nas diagramas obtidos para temperaturas iguais ou superiores a 50°C (POSNJAK e MERWIN, 1922), tendo sido, entretanto, preparado a temperatura de 25°C por WIRTH e BAKKE (1914) e BASKERVILLE e CAMERON (1935). Este composto é estável, ainda, a 18° C, se as considerações de MERWIN e POSNJAK (1937) a respeito do trabalho de APPLEBEY e WILKES (1922) estiverem corretas. A coquimbita tem seu campo de estabilidade representado, também, no diagrama triangular de MERWIN e POSNJAK (1937) para temperaturas entre 30 e 40°C.

O composto $Fe_2(SO_4)_3$ ou $Fe_2O_3.3SO_3$ foi obtido por POSNJAK e MERWIN (1922), a 140 e 200°C, sob duas formas cristalinas, uma trigonal e outra ortorrômbica. Estes polimorfos foram observados em associação, hidratando-se lentamente quando expostos a condições ambientais.

Hidroxi-sulfatos ("sulfatos básicos")

De acordo com a relação Fe:S, os hidroxi-sulfatos de ferro (III) podem ser classificados em quatro séries. A primeira, com valores de Fe:S igual a 7:9, é representada pelo mineral ferricopiapita. Xitieshanita, fibroferrita, hohmannita, amarantita, butlerita, parabutlerita e metahohmannita apresentam razão Fe:S igual a 1:1, caracterizando a segunda série. O mineral

hidrônio-jarosita, com relação Fe:S igual a 3:2, e glockerita, um mineral inadequadamente descrito, apresentando razão Fe:S igual a 4:1, constituem, respectivamente, a terceira e a quarta séries.

POSNJAK e MERWIN (1922) obtiveram um composto correspondente à ferricopiapita, ao qual atribuíram a fórmula $2Fe_2O_3.5SO_3.17H_2O$. RECOURA (1907) e WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1963), por sua vez, sintetizaram um produto de composição $6Fe_2(SO_4)_3.Fe_2O_3.63H_2O$, ou $7Fe_2O_3.18SO_3.63H_2O$ pelo padrão adotado por POSNJAK e MERWIN (1922). Esta segunda substância foi correlacionada ao mineral challantita (RAMUSINO e GIUSEPPETTI, 1973). ATENCIO e BAYLISS (1984) e BAYLISS e ATENCIO (1985) demonstraram a identidade entre ferricopiapita e challantita, sendo a fórmula atribuída à challantita aquela que representa corretamente o mineral.

A ferricopiapita é estável em contato com suas soluções até aproximadamente 90°C (POSNJAK e MERWIN, 1922), tendo sido preparada desde a temperatura de 25°C (APPLEBEY e WILKES,1922; BASKERVILLE e CAMERON, 1935). WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1963) concluíram que o teor de água não permanece constante durante o aquecimento deste composto, reduzindo-se, entre 75 e 85°C, a apenas 39 das 63 moléculas observadas a baixas temperaturas. A estrutura cristalina, segundo esses autores, porém permanece inalterada até aproximadamente 85 C, quando é destruída, o que concorda com os dados obtidos por POSNJAK e MERWIN (1922). A fórmula química da ferricopiapita poderia, então, ser representada por $Fe^{(III)}_{2/3}Fe^{(III)}_4(OH)_2.(SO_4)_6.12\text{-}20\ H_2O$.

WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1968) sintetizaram um composto de baixo grau de cristalinidade, ao qual atribuíram a fórmula $3Fe_2O_3.8SO_3.18H_2O$. Provavelmente, entretanto, este produto equivale a ferricopiapita com 12 moléculas de água ($7Fe_2O_3.18SO_3.39H_2O$), o que é sugerido devido à semelhança entre as composições químicas e pelo comportamento amorfo, verificado para a ferricopiapita com 12 moléculas de água por POSNJAK e MERWIN (1922) e WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1963).

A substituição de cátions na estrutura da ferricopiapita gera o grupo da copiapita, constituído pelos minerais:

ferricopiapita - $Fe^{(III)}_{2/3}\ Fe^{(III)}_{4}\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 20H_2O$;

aluminocopiapita - $Al_{2/3}\ Fe^{(III)}_{4}\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 20H_2O$;

copiapita - $Fe\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 20H_2O$;

magnesiocopiapita - $Mg\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 20H_2O$;

cuprocopiapita - $Cu\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 20H_2O$;

calciocopiapita - $Ca\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 19H_2O$; e

zincocopiapita - $Zn\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6 \cdot 18H_2O$.

Destes, apenas o análogo sintético da ferricopiapita era conhecido. Alguns dos demais compostos foram obtidos durante a presente pesquisa e serão descritos em outro item do texto.

A série de hidroxi-sulfatos em que a relação Fe:S = 1:1 é constituída por:

xitieshanita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 7H_2O$;

fibroferrita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 5H_2O$;

hohmannita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 3,5H_2O$;

amarantita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 3H_2O$;

butlerita e parabutlerita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 2H_2O$; e

metahohmannita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) \cdot 1,5H_2O$.

Entre os compostos sintéticos, o único análogo aos minerais citados é aquele relacionado à butlerita, obtido por POSNJAK e MERWIN (1922) e representado por $Fe_2O_3.2SO_3.5H_2O$. Segundo esses autores, tal substância é estável em contato com suas soluções saturadas a temperaturas inferiores a 100°C. WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1968), por outro lado, concluíram que a butlerita persiste até 140°C. O limite inferior de estabilidade não foi determinado, situando-se, no entanto, abaixo de 50°C.

O produto $Fe(OH)(SO_4)$ ou $Fe_2O_3.2SO_3.H_2O$ também foi sintetizado e seu campo de estabilidade estende-se, segundo POSNJAK e MERWIN (1922), de 75°C até temperaturas superiores a 300°C. De acordo com WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1968), esta substância mantém-se estável até 450°C. O mesmo sal foi estudado através de difração de raios X por JOHANSSON (1962) e WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1966).

A hidrônio-jarosita, $3Fe_2O_3.4SO_3.9H_2O$, é o único mineral representante dos hidroxi-sulfatos em que a relação Fe:S é igual a 3:2, não sendo conhecidas, também, outras substâncias sintéticas deste tipo. De acordo com POSNJAK e MERWIN (1922), a hidrônio-jarosita cristaliza-se facilmente e é estável desde temperaturas ambientais até aproximadamente 170°C.

A substituição dos íons H_3O^+ e Fe^{3+} dá origem ao grupo da alunita, do qual se conhecem as espécies:

hidrônio-jarosita - $(H_3O)\ Fe_3(OH)_6\ (SO_4)_2$;

jarosita - $K\ Fe_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

natrojarosita - $Na\ Fe_3(OH)_6\ (SO_4)_2$;

amônio-jarosita - $(NH_4)\ Fe_3(OH)_6\ (SO_4)_2$;

argentojarosita - $Ag\ Fe_3(OH)_6\ (SO_4)_2$;

plumbojarosita - $Pb\ Fe_6(OH)_{12}\ (SO_4)_4$;

beaverita - $Pb\ (Cu,\ Fe^{(III)},\ Al)_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

alunita - $K\ Al_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

natroalunita - $Na\ Al_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

minamiíta - $(Na,\ Ca,\ K)\ Al_3(OH)_6\ (SO_4)_2$; e

osarizawaíta - $Pb\ Cu\ Al_2\ (OH)_6\ (SO_4)_2$.

A maioria destas substâncias já foram obtidas artificialmente.

A existência de outros hidroxi-sulfatos, formando séries contínuas de soluções sólidas, a temperatura de 25°C foi considerada por CAMERON e ROBINSON (1907), WIRTH e BAKKE (1914), APPLEBEY e WILKES (1922) e BASKERVILLE e CAMERON (1935). Esta idéia, se contropõe à de POSNJAK e MERWIN (1922) e MERWIN e POSNJAK (1937), segundo os quais ocorreria, na área considerada, óxido de ferro com sulfato adsorvido.

Cabe ainda mencionar uma substância com fórmula química aproximada $Fe_4(OH)_{10}(SO_4).\ 1\text{-}3H_2O$, que equivale a $2Fe_2O_3.SO_3.6\text{-}8H_2O$, descrita como um mineral de nome glockerita. Estudando este composto, FOJT (1975) observou que o padrão obtido por difratometria de raios X correspondia a material amorfo e que, quando aquecido a 250°C, produziam-se as raias correspondentes à lepidocrocita. Esse autor concluiu, então, que a glockerita tratava-se, em realidade, de uma variedade criptocristalina de lepidocrocita, $\gamma FeO(OH)$, contendo SO_3 e H_2O. WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1966) demonstraram definitivamente a existência de um hidroxi-sulfato cristalino com a mesma razão Fe:S apontada para a glockerita, 4:1, de fórmula $Fe_4(OH)_{10}SO_4$ ou $2Fe_2O_3.SO_3.5H_2O$. Tal substância foi obtida a 75, 100 e 125°C, contendo sempre traços dos análogos sintéticos de hidrônio-jarosita e goethita. Este composto pôde ser preparado novamente e seu padrão de difratometria foi

indexado, demonstrando tratar-se de um material com composição definida (fichas JCPDS 19-630 e 21-429). Os dados apresentados levam a crer que o produto sintetizado representa uma substância situada química e cristalograficamente entre glockerita e lepidocrocita.

SULFATOS DE FERRO (II) E (III)

Três minerais fazem parte do sistema $FeO - Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$:

roemerita - $Fe\ Fe_2\ (SO_4)_4\ .\ 14H_2O$;

bilinita - $Fe\ Fe_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$; e

copiapita - $Fe\ Fe_4\ (OH)_2\ (SO_4)_6\ .\ 20H_2O$.

Roemerita foi sintetizada por SCHARIZER (1903, 1913 e 1930) e sua formação, segundo MERWIN e POSNJAK (1937), ocorre sob as mesmas condições observadas para a coquimbita.

O mineral bilinita faz parte do grupo da halotriquita:

apjohnita - $Mn\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$;

bilinita - $Fe\ Fe_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$;

dietrichita - $(Zn, Fe, Mn)\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$;

halotriquita - $Fe\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$;

pickeringita - $Mg\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$; e

redingtonita - $(Fe, Mg, Ni)\ (Cr, Al)_2\ (SO_4)_4\ .\ 22H_2O$.

Dados a respeito de síntese desses minerais foram obtidos, entre outros, por OCCLESHAW (1925) e CAVEN e MITCHELL (1925).

A copiapita, por sua vez, pertence ao grupo homônimo, já discutido neste texto.

SULFATOS DE FERRO COM OUTROS CÁTIONS

A introdução de íons monovalentes (K^+, Na^+, Ag^+, NH_4^+), bivalentes (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}) e trivalentes (Al^{3+}, Cr^{3+}) no sistema $FeO - Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$ permite a formação de vários minerais, alguns dos quais já citados neste capítulo e outros listados a seguir:

yavapaíita - $KFe(SO_4)_2$;

krausita - $KFe(SO_4)_2 . H_2O$;

ferrinatrita - $Na_3Fe(SO_4)_3 . 3H_2O$;

goldichita - $KFe(SO_4)_2 . 4H_2O$;

voltaíta - $K_2Fe_5Fe_4(SO_4)_{12} . 18 H_2O$;

metavoltina - $K_2Na_6FeFe_6O_2(SO_4)_{12} . 18 H_2O$;

mohrita - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6 H_2O$;

amarillita - $NaFe(SO_4)_2 . 6 H_2O$;

ransomita - $CuFe_2(SO_4)_4 . 6 H_2O$;

millosevichita - $(Al, Fe)_2(SO_4)_3$;

ungemachita e clinoungemachita - $K_3Na_8Fe(OH)_2(SO_4)_6 . 10 H_2O$;

slakivita - $NaMg_2Fe_5(OH)_6(SO_4)_7 . 33 H_2O$;

sideronatrita - $Na_2Fe(OH)(SO_4)_2 . 3 H_2O$;

metassideronatrita - $Na_4 Fe_2 (OH)_2 (SO_4)_4 . 3 H_2O$;

botriogênio - $Mg Fe (OH) (SO_4)_2 . 7 H_2O$;

zinco-botriogênio - $(Zn, Mg, Mn) Fe (OH) (SO_4)_2 . 7 H_2O$;

guildita - $Cu Fe (OH) (SO_4)_2 . 4 H_2O$;

honessita - $Ni_6 Fe_2 (OH)_{16} (SO_4) . 4 H_2O$;

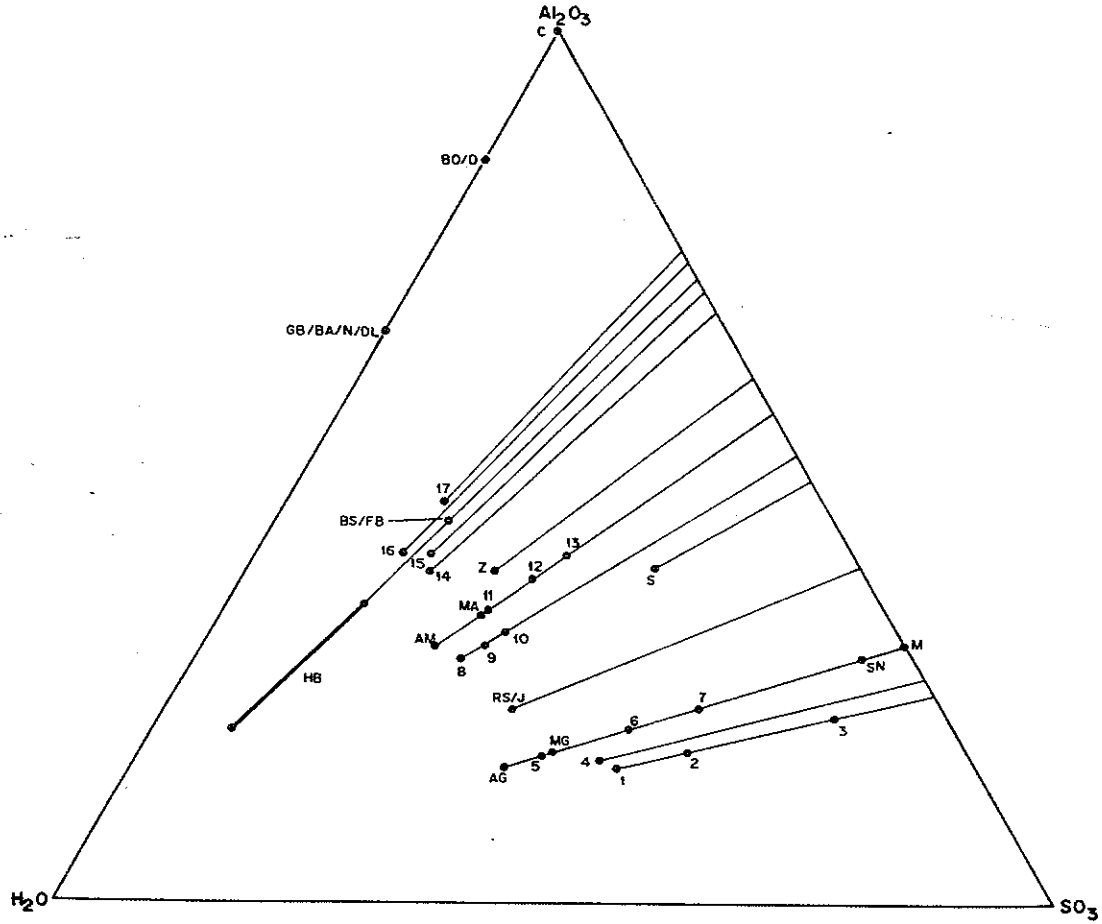
hidrohonessita - $Ni_6 Fe_2 (OH)_{16} (SO_4) . 7 H_2O$; e

wermlandita - $(Ca, Mg) Mg_7 (Al, Fe^{(III)})(OH)_{18}(SO_4)_2 . 12 H_2O$.

Inexistem estudos sistemáticos sobre a síntese dessas substâncias, sendo disponíveis apenas dados esparsos.

SULFATOS DE ALUMÍNIO

Entre os trabalhos mais detalhados a respeito do sistema $Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$, destacam-se os de BASSETT e GOODWIN (1949) e TAYLOR e BASSETT (1952). O primeiro deles enfatiza a síntese de hidroxi-sulfatos a 25 °C e o segundo refere-se, principalmente, a sulfatos ("normais") e hidrogenossulfatos preparados a 25, 30, 50 e 60°C. Na Figura 13, estão representados os minerais e compostos sintéticos do sistema $Al_2O_3 - SO_3 - H_2O$. Os diagramas de fase existentes para este sistema, entretanto, são parciais e imprecisos.



MINERAIS

NOME	FÓRMULA	SÍMBOLO
Alunogênio	$Al_2(SO_4)_3.17H_2O$	AG
Millosevichita	$Al_2(SO_4)_3$	M
Rostita	$Al(OH)(SO_4).5H_2O$	RS
Jurbanita	$Al(OH)(SO_4).5H_2O$	J
Schlossmacherita	$(H_3O)Al_3(OH)_6(SO_4)_2$	S
Aluminita	$Al_2(OH)_4(SO_4).7H_2O$	AM
Meta-aluminita	$Al_2(OH)_4(SO_4).5H_2O$	MA
Zaherita	$Al_{12}(OH)_{26}(SO_4)_5.20H_2O$	Z
Basaluminita	$Al_4(OH)_{10}(SO_4).5H_2O$	BS
Coríndon	Al_2O_3	C
Boehmita	$AlO(OH)$	BO
Diásporo	$AlO(OH)$	D
Gibbsita	$Al(OH)_3$	GB
Bayerita	$Al(OH)_3$	BA
Nordstrandita	$Al(OH)_3$	N
Doyleíta	$Al(OH)_3$	DL

MINERAIS INADEQUADAMENTE DESCRITOS

Meta-alunogênio	$Al_2(SO_4)_3.13,5H_2O$	MG
(Sem nome)	$Al_2(SO_4)_3.H_2O$	SN
Hidrobasaluminita	$Al_4(OH)_{10}(SO_4).12\text{-}36H_2O$	HB
Felsobanyaíta	$Al_4(OH)_{10}(SO_4).5H_2O$	FB

COMPOSTOS SINTÉTICOS

$(H_5O_2)Al(SO_4)_2.4H_2O$	1
$(H_5O_2)Al(SO_4)_2.2H_2O$	2
$(H_3O)Al(SO_4)_2$	3
$(H_5O_2)Al_4(SO_4)_7.20H_2O$	4
$Al_2(SO_4)_3.14H_2O$	5
$Al_2(SO_4)_3.9H_2O$	6
$Al_2(SO_4)_3.6H_2O$	7
$Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.37H_2O$	8
$Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.31H_2O$	9
$Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.27H_2O$	10
$Al_2(OH)_4(SO_4).4,78H_2O$	11
$Al_2(OH)_4(SO_4).3H_2O$	12
$Al_2(OH)_4(SO_4).2H_2O$	13
$Al_{10}(OH)_{24}(SO_4)_3.20H_2O$	14
$Al_{22}(OH)_{54}(SO_4)_6.39H_2O$	15
$Al_{13}(OH)_{33}(SO_4)_3.25H_2O$	16
$Al_{14}(OH)_{36}(SO_4)_3.15H_2O$	17

FIGURA 13 - Minerais e compostos sintéticos relacionados ao sistema Al_2O_3-SO_3-H_2O. Cada ponto ou linha grossa representa a composição de uma fase sólida (porcentagem em peso). As linhas finas representam séries de compostos com mesma relação Al:S.

Hidrogenossulfatos ("sulfatos ácidos")

Duas séries de hidrogenossulfatos de alumínio foram obtidas por TAYLOR e BASSETT (1952), uma delas representada por compostos de relação Al:S = 1:2 e outra onde Al:S = 4:7. Os primeiros incluem $Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4.12H_2O$, que equivale a $Al_2O_3.4SO_3.13H_2O$ ou $(H_5O_2)Al(SO_4)_2.4H_2O$, sintetizado com facilidade entre 25 e 60°C. O composto $Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4.8H_2O$, que também pode ser expresso por $Al_2O_3.4SO_3.9H_2O$ ou $(H_5O_2)Al(SO_4)_2.2H_2O$, foi preparado entre 25 e 50°C. O produto $Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4.2H_2O$, equivalente a $Al_2O_3.4SO_3.3H_2O$ ou $(H_3O)Al(SO_4)_2$, é estável nas temperaturas entre 25 e 50°C. O composto $2Al_2(SO_4)_3.H_2SO_4.24H_2O$ ou $(H_5O_2)_2Al_4(SO_4)_7.20H_2O$, constitui-se no único hidrogenossulfato onde Al:S = 4:7, tendo sido obtido por transformação lenta a 50 e 60°C de $Al_2(SO_4)_3.17H_2O$ e $(H_5O_2)Al(SO_4)_2.4H_2O$ previamente precipitados nessas temperaturas.

Nenhum hidrogenossulfato de alumínio ocorre como mineral, talvez devido aos valores muito baixos de pH das soluções a partir das quais precipitam.

Sulfatos ("normais")

Os minerais que se enquadram entre os sulfatos ("normais") de alumínio apresentam relação Al:S = 2:3:

alunogênio - $Al_2(SO_4)_3.17H_2O$;

meta-alunogênio - $Al_2(SO_4)_3.13,5H_2O$; e

millosevichita - $(Al, Fe)_2(SO_4)_3$.

O teor ideal de água do mineral alunogênio, de difícil determinação, foi esclarecido através de estudos de sua estrutura, realizados por FANG e ROBINSON (1976). O análogo sintético foi preparado entre 25 e 60°C por TAYLOR e BASSETT (1952). Afirma-se a

manutenção da estrutura do alunogênio até a presença de 12,5 moléculas de água (LARSEN e STEIGER, 1928). Registra-se, entretanto, a existência do mineral meta-alunogênio, inadequadamente caracterizado, com 13,5, e o produto sintético de TAYLOR e BASSETT (1952), estável entre 50 e 60°C, com 14 moléculas de água e de estrutura diferente daquela apresentada pelo alunogênio. Inexiste, no entanto, padrão de difração de raios X para meta-alunogênio, não sendo possível compará-lo ao composto sintético com 14 H_2O.

Por aquecimento entre 100 e 500°C, TAYLOR e BASSETT (1952) registraram sulfatos ("normais") de alumínio com 9, 6 e 0 moléculas de água, este último equivalente, talvez, ao mineral millosevichita. Um sulfato contendo uma molécula de água foi registrado em ocorrência natural por SREBRODOL'SKIY (1976), permanecendo atualmente sem nome e com descrição incompleta.

Hidroxi-sulfatos ("sulfatos básicos")

Nove hidroxi-sulfatos de alumínio ocorrem naturalmente, podendo ser classificados, quanto à relação Al:S, em cinco séries: 4:1, 2:1, 1:1, 12:5 e 3:2.

Os minerais em que Al:S = 4:1 são:

hidrobasaluminita - $Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 12\text{-}36\ H_2O$;

felsobanyaíta e basaluminita - $Al_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 5\ H_2O$.

Destes, apenas basaluminita foi adequadamente caracterizada, sendo que nenhum dos três compostos foi obtido nos estudos realizados por BASSETT e GOODWIN (1949) a 25°C.

A série de minerais cuja razão Al:S é 2:1 inclui as espécies:

aluminita - $Al_2(OH)_4(SO_4) \cdot 7\ H_2O$; e

meta-aluminita - $Al_2(OH)_4(SO_4).5H_2O$.

A aluminita não é estável a 25°C, conforme observaram BASSETT e GOODWIN (1949), os quais prepararam, entretanto, a 70°C, um produto de fórmula $Al_2O_3.SO_3.6,78H_2O$ (= $Al_2(OH)_4(SO_4).4,78H_2O$). O padrão de difratometria de raios X deste material, quando comparado com o da meta-aluminita, mostrou tratar-se de substâncias diferentes. Através de aquecimento entre 100 e 115 °C, BASSETT e GOODWIN (1949) prepararam os compostos $Al_2O_3.SO_3.5H_2O$ ou $Al_2(OH)_4(SO_4).3H_2O$, e $Al_2O_3.SO_3.4H_2O$ ou $Al_2(OH)_4(SO_4).2H_2O$.

Os minerais de relação 1:1 são:
rostita e jurbanita - $Al(OH)(SO_4).5H_2O$.

De acordo com BASSETT e GOODWIN (1949), a jurbanita, que também pode ser representada por $Al_2O_3.2SO_3.11H_2O$, é estável a 25°C. A estabilidade da rostita, seu polimorfo, é desconhecida.

O análogo sintético do único mineral de relação 12:5, zaherita - $Al_{12}(OH)_{26}(SO_4)_5.20H_2O$, ainda não foi obtido.

O hidroxi-sulfato de alumínio com relação 3:2 é a schlossmacherita - $(H_3O, Ca)Al_3(OH)_6(SO_4, AsO_4)_2$, equivalente ao composto $3Al_2O_3.4SO_3.9H_2O$, sintetizado por vários pesquisadores, mas não obtido nos experimentos a 25°C de BASSETT e GOODWIN (1949).

Dois outros sulfatos básicos são estáveis a 25°C (BASSETT e GOODWIN, 1949). O primeiro é $5Al_2O_3.6SO_3.46H_2O$ ou $Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.37H_2O$, com relação Al:S=5:3, que desidrata a $5Al_2O_3.6SO_3.40H_2O$ ou $Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.31H_2O$ por exposição ao ar, e a $5Al_2O_3.6SO_3.36H_2O$ ou $Al_{10}(OH)_{18}(SO_4)_6.27H_2O$ por aquecimento a 88°C. O segundo sulfato básico estável a 25°C, de acordo com esses autores, refere-se a $5Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$ ou $Al_{10}(OH)_{24}(SO_4)_3.20H_2O$, onde a relação Al:S é 10:3.

Alguns hidroxi-sulfatos instáveis a 25°C, sem equivalentes naturais, foram também preparados por BASSETT e GOODWIN (1949). As fórmulas atribuídas a tais compostos são:

$7\ Al_2O_3\ .\ 3\ SO_3\ .\ 33\ H_2O$ ou $Al_{14}\ (OH)_{36}(SO_4)_3\ .\ 15\ H_2O$ (Al:S=14:3);

$11\ Al_2O_3\ .6\ SO_3.\ 66\ H_2O$ ou $Al_{22}\ (OH)_{54}(SO_4)_6\ .\ 39\ H_2O$ (Al:S=11:3);e

$13\ Al_2O_3\ .\ 6\ SO_3.\ 83\ H_2O$ ou $Al_{13}\ (OH)_{33}(SO_4)_3\ .\ 25\ H_2O$ (Al:S=13:3);

SULFATO DE ALUMÍNIO COM OUTROS CÁTIONS

Um grande número de minerais é originado pela adição de íons monovalentes (K^+, Na^+, NH_4^+), bivalentes (Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}, Cr^{3+}) ao sistema Al_2O_3-SO_3-H_2O. Dados a respeito de sua síntese e estabilidade, porém, são escassos. É apresentada a seguir a relação destes minerais:

tamarugita	- $Na\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 6\ H_2O$;
mendozita	- $Na\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 11\ H_2O$;
kalinita	- $K\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 11\ H_2O$;
alúmen de sódio	- $Na\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 12\ H_2O$;
alúmen de potássio	- $K\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 12\ H_2O$;
tschermigita	- $(NH_4)\ Al\ (SO_4)_2\ .\ 12\ H_2O$;
halotriquita	- $Fe\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22\ H_2O$;
pickeringita	- $Mg\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22\ H_2O$;
apjohnita	- $Mn\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22\ H_2O$;
dietrichita	- $(Zn, Fe, Mn)\ Al_2\ (SO_4)_4\ .\ 22\ H_2O$;
redingtonita	- $(Fe, Mg, Ni)\ (Cr, Al)_2\ (SO_4)_4\ .\ 22\ H_2O$;
millosevichita	- $(Al, Fe)_2\ (SO_4)_3$;

alunita - $K\ Al_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

natroalunita - $Na\ Al_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

beaverita - $Pb\ (Cu,\ Fe^{(III)},\ Al)_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

osarizawaíta - $Pb\ Cu\ Al_2\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

minamiíta - $(Na,\ Ca,\ K)\ Al_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$;

cianotriquita - $Cu_4\ Al_2\ (OH)_{12}\ (SO_4)\ .\ 2\ H_2O$;

woodwardita - $Cu_4\ Al_2\ (OH)_{12}\ (SO_4)\ .\ 2\text{-}4\ H_2O$?;

calcoalunita - $Cu\ Al_4\ (OH)_{12}\ (SO_4)\ .\ 3\ H_2O$;

glaucokerinita - $(Zn,\ Cu)_{10}\ Al_4\ (OH)_{30}\ (SO_4)\ .2\ H_2O$?;

zincaluminita - $Zn_6\ Al_6\ (OH)_{26}\ (SO_4)_2\ .\ 5\ H_2O$;

aluminocopiapita - $Al_{2/3}\ Fe_4^{(III)}\ (OH)_2\ (SO_4)_6\ .\ 20\ H_2O$;

bentorita - $Ca_6\ (Cr,\ Al)_2\ (OH)_{12}\ (SO_4)_3\ .\ 26\ H_2O$;

ettringita - $Ca_6\ Al_2\ (OH)_{12}\ (SO_4)_3\ .\ 26\ H_2O$;

wermlandita - $(Ca,\ Mg)\ Mg_7\ (Al,\ Fe^{III})\ (OH)_{18}\ (SO_4)_2.\ 12\ H_2O$;e

shigaíta - $Mn_7\ Al_4\ (OH)_{22}\ (SO_4)_2\ .\ 8\ H_2O$.

CORRELAÇÃO ENTRE SULFATOS DE FERRO (III) E DE ALUMÍNIO

Algumas semelhanças e muitas diferenças podem ser notadas ao se compararem sulfatos de ferro (III) e de alumínio. Isto talvez se deva ao fato, observado por FANG e ROBINSON (1976), de o íon alumínio ter maior tendência que o ferro a ser envolvido por moléculas de água, gerando, então, minerais mais hidratados.

Com relação aos hidrogenossulfatos, várias considerações foram efetuadas por TAYLOR e BASSETT (1952). O mineral romboclásio é isoestrutural ao composto $(H_5O_2)\ Al\ (SO_4)_2 . 2\ H_2O$, assim como a substância $(H_3O)\ Fe\ (SO_4)_2$ apresenta padrão de difratometria de raios X praticamente idêntico aos de $(H_3O)\ Al\ (SO_4)_2$, $(NH_4)\ Fe\ (SO_4)_2$, $(NH_4)\ Al(SO_4)_2$ e $K\ Al\ (SO_4)_2$, diferindo ligeiramente do mineral yavapaiíta, $K\ Fe\ (SO_4)_2$. Os compostos $(H_5O_2)\ Al\ (SO_4)_2 . 4\ H_2O$ e $(H_5O_2)_2\ Al_4\ (SO_4)_7 . 20\ H_2O$ não encontram equivalentes entre os hidrogenossulfatos de ferro (III).

Entre os sulfatos ("normais"), o material sintético $Al_2(SO_4)_3 . 9\ H_2O$ de TAYLOR e BASSETT (1952) e algum dos polimorfos $Fe_2\ (SO_4)_3 . 9\ H_2O$ poderiam apresentar isomorfismo. Conforme verificado por esses autores, no entanto, o padrão de difratometria obtido para o sulfato de alumínio com 9 moléculas de água difere sensivelmente daqueles da coquimbita e da paracoquimbita, devendo, segundo eles, referir-se a um terceiro polimorfo. MARGULIS et al. (1973), com efeito, mencionaram um composto de fórmula $Fe_2(SO_4)_3 . 9\ H_2O$, cujo padrão de difratometria de raios X é bastante similar ao registrado para $Al_2(SO_4)_3 . 9\ H_2O$.

Poucas relações podem ser estabelecidas entre hidroxi-sulfatos de ferro (III) e de alumínio, o que parece ser, pelo menos em parte, conseqüência da dificuldade de estudo destes sais, devido a sua menor solubilidade, principalmente no que se refere aos hidroxi-sulfatos de alumínio. Destaca-se, também, a ausência de pesquisas sistemáticas de hidroxi-sulfatos de alumínio a temperaturas diferentes de 25° C. Os únicos hidroxi-sulfatos comprovadamente isoestruturais são hidrônio-jarosita - $(H_3O)\ Fe_3\ (OH)_6\ (SO_4)_2$ - e schlossmacherita - $(H_3O)\ Al_3\ (OH)_6(SO_4)_2$. Fibroferrita - $Fe\ (OH)\ (SO_4) . 5\ H_2O$ -e jurbanita- $Al\ (OH)(SO_4) . 5\ H_2O$ - são ambos monoclínicos, mas os padrões de raios X destes materiais não apresentam semelhanças.

PARTE EXPERIMENTAL

Com o objetivo de se estabelecerem correlações genéticas e paragenéticas entre os sulfatos mais comuns de Itaquaquecetuba, efetuaram-se experiências de síntese a partir de reagentes p.a.. Para determinar equivalências mineralógicas e, conseqüentemente, teores de água para cálculos estequiométricos, estes reagentes foram previamente estudados por difração de raios X. Os métodos utilizados para síntese compreenderam evaporação de soluções e resfriamento de misturas fundidas. Em algumas experiências, os sais foram apenas embebidos em água. Quantidades de material p.a. foram calculadas para produzir aproximadmente 4,0 g de produto final em cada experimento, o que seria suficiente para estudos mineralógicos e químicos.

Anteriormente ao presente trabalho, a única espécie do grupo da copiapita obtida sinteticamente havia sido a ferricopiapita. Os minerais conhecidos, por outro lado, representam membros intermediários de soluções sólidas. Conforme ressaltou KUBISZ (1964), a síntese dos compostos análogos aos termos puros seria importante para estabelecer variações de propriedades de minerais do grupo da copiapita, como parâmetros da cela unitária e constantes ópticas. Neste sentido, tentou-se obter análogos sintéticos dos termos aluminocopiapita, calciocopiapita, cuprocopiapita, copiapita, magnesiocopiapita, zincocopiapita e ferricopiapita, além de compostos não conhecidos natural ou artificialmente, correspondentes a "niquelcopiapita", "manganocopiapita" e "cobaltocopiapita".

Durante estas experiências, foi possível também constatar a formação de vários produtos correlacionáveis a minerais da ocorrência de Itaquaquecetuba. As técnicas utilizadas e os resultados obtidos são descritos a seguir.

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SOLUÇÕES

Por meio de cristalização a partir de soluções, tentou-se sintetizar aluminocopiapita utilizando Fe^{3+} e Al^{3+} na forma de sulfato. Buscando reproduzir o que ocorre em Itaquaquecetuba, em alguns ensaios substituiu-se o Fe^{3+} por Fe^{2+}. Material p.a. equivalente aos minerais kornelita, alunogênio e melanterita foi utilizado para a preparação de soluções sulfúricas (1,13M) de $Fe_2(SO_4)_3$ 0,13M e $Al_2(SO_4)_3$ 0,02M, e de Fe_2SO_4 0,26M e $Al_2(SO_4)_3$ 0,02M. Na solução contendo Fe^{2+}, foram adicionados 0,2 ml de H_2O_2 3% para provocar sua oxidação a Fe^{3+}.

Efetuou-se a divisão dos líquidos em porções, posteriormente submetidas a temperatura ambiental (frascos dessecadores contendo H_2SO_4), a 50°C (banho termostatizado) e também a 80°C (banho-maria).

A cristalização a partir dos líquidos preparados com Fe^{2+} deu-se em 2 dias na fração mantida em banho-maria, em 3 dias naquela do banho termostatizado, e em 21 dias nas amostras do frasco dessecador. As soluções contendo Fe^{3+} deram origem a precipitados após intervalo de 2 meses. Em todas as porções, obteve-se um material de cor branca imerso em solução sulfúrica. Estudos por difração de raios X (amostras DAS2 e DAS11) mostraram tratar-se de produto equivalente a romboclásio. As misturas foram mantidas nas condições experimentais durante 2 anos, não ocorrendo transformações mineralógicas ou evaporação da fase líquida. Numa tentativa de estudar o comportamento do sólido a temperaturas mais elevadas, aqueceu-se uma porção do mesmo a 100-110°C durante 4 horas, observando-se transformação para um composto isoestrutural a $(H_3O)Fe(SO_4)_2$ e $(H_3O)Al(SO_4)_2$, provavelmente um material com composição intermediária. A separação da fase líquida, por outro lado, e a manutenção do sólido a temperatura ambiente acarretaram a transformação parcial do composto análogo ao romboclásio em um mineral do grupo da copiapita.

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DE SAIS EMBEBIDOS EM ÁGUA

Com base em informações da literatura, outros métodos foram tentados para síntese de minerais do grupo da copiapita. SCHARIZER (1913), por exemplo, obteve ferricopiapita tratando romboclásio sintético, por longo período, com solução alcoólica em quantidade insuficiente para dissolução total da amostra. Nas experiências ora realizadas, substituiu-se o álcool etílico por água, visando reproduzir com maior fidelidade os processos naturais. Nesta oportunidade, foi tentada a síntese de todos os minerais do grupo da copiapita, além de três produtos supostamente isoestruturais, não conhecidos previamente em ocorrências naturais ou artificialmente (Tabela 35).

T A B E L A 35

DADOS PARA EXPERIÊNCIAS DE SÍNTESE DE MINERAIS DO GRUPO DA COPIAPITA

	PRODUTOS INICIAIS		PRODUTOS FINAIS ESPERADOS	
AMOSTRA	FÓRMULA QUÍMICA	EQUIVALÊNCIA MINERALÓGICA	FÓRMULA QUÍMICA	EQUIVALÊNCIA MINERALÓGICA
DAS21	$CaSO_4 . 2H_2O$	gipsita	$CaFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	calciocopiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS22	$CuSO_4 . 5H_2O$	calcantita	$CuFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	cuprocopiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS23	$FeSO_4 . 7H_2O$	melanterita	$FeFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	copiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS24	$MgSO_4 . 7H_2O$	epsomita	$MgFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	magnesiocopiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS25	$ZnSO_4 . 7H_2O$	goslarita	$ZnFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	zincocopiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS26	$Al_2(SO_4)_3 . 17H_2O$	alunogênio	$Al_{2/3}Fe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	aluminocopiapita
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS27	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita	$Fe^{(III)}_{2/3}Fe^{(III)}_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	ferricopiapita
DAS28	$NiSO_4 . 6H_2O$	retgersita	$NiFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	"niquelcopiapita"*
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS29	$MnSO_4 . H_2O$	szmikita	$MnFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	"manganocopiapita"*
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		
DAS30	$CoSO_4 . 7H_2O$	bieberita	$CoFe_4(OH)_2(SO_4)_6 . 20H_2O$	"cobaltocopiapita"*
	$Fe_2(SO_4)_3 . 7\text{-}8H_2O$	kornelita		

(*) NÃO CONHECIDOS NATURAL OU ARTIFICIALMENTE

Os sais p.a. foram misturados, embebidos em água e mantidos em repouso a temperatura ambiente. No momento da preparação, os materiais se comportavam como massas pastosas. Decorridos alguns minutos, já se observou, em todas as amostras, a separação de uma fase líquida e, após algumas horas, não havia mais fases sólidas, com exceção do preparado DAS21 (calciocopiapita), onde restava parte da gipsita inicial sem dissolver.

Os produtos formaram-se entre o 15º e o 30º dias após a preparação dos materiais de partida. O tempo decorrido entre o início e o término da cristalização de cada amostra variou de 1 a 3 dias, desenvolvendo-se hábito ora maciço, ora botrioidal fino. A amostra DAS28 ("niquelcopiapita") apresentou cor verde-clara, enquanto DAS30 ("cobaltocopiapita") adquiriu coloração rosa-amarelada, ao contrário das demais, todas amarelas.

Através de difratogramas de raios X, comprovou-se que todos os materiais formados pertenciam ao grupo da copiapita. Foi detectada, entretanto, mistura de análogos sintéticos de gipsita, calcantita e kornelita nas amostras DAS21, DAS22 e DAS23, respectivamente. Cristais azuis de calcantita eram macroscopicamente visíveis em DAS22. Com relação às amostras DAS23 (copiapita) e DAS27 (ferricopiapita), análises químicas permitiram verificar que não houve mudança na relação inicial entre ferro (II) e ferro (III).

Para o cálculo de parâmetros da cela unitária, são necessários dados mais precisos. Tais dados estão sendo obtidos e serão assunto para publicação futura. As propriedades ópticas, por outro lado, não puderam ser estudadas devido à dimensões dos cristais, inferiores ao poder de resolução do microscópio petrográfico.

Quanto à estabilidade, todas as amostras apresentaram-se sensíveis à umidade atmosférica, deliqüescendo parcialmente alguns dias após o término da cristalização. Ressalta-se a formação de agregados de cor rosa-acastanhada de roemerita em DAS23 (copiapita). Visando a recuperação dos materiais, estes foram colocados em banho de areia a temperatura aproximadamente constante

de 60°C. Em poucas horas, todos os materiais foram recuperados, verificando-se ligeira modificação na tonalidade das cores, com destaque para a coloração alaranjada adquirida por DAS29 ("manganocopiapita"). Cabe citar, ainda, a alteração total de DAS23, após alguns dias em banho de areia, para mistura de cor branca constituída por romboclásio e $(H_3O)Fe(SO_4)_2$.

CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO RESFRIAMENTO DE MASSAS FUNDIDAS

Outro método de síntese de sulfatos consistiu na fusão de misturas de sais, estudando-se os produtos obtidos após resfriamento. Estas condições aproximam-se daquelas observadas na formação de sulfatos em fumarolas, mas as paragêneses originadas assemelham-se às de ocorrências intempéricas.

Novamente foram calculadas quantidades de sais para cristalização de aluminocopiapita. As misturas foram mantidas durante 20 minutos a temperaturas de 400 (DAS14), 450 (DAS15), 500 (DAS16), 550 (DAS1), 600 (DAS17), 700 (DAS3) e 800°C (DAS12).

Os materiais resultantes apresentaram-se sob a forma de esferas porosas, de cor branca, com exceção de DAS3 e DAS12, ambas vermelhas. Após resfriamento durante 1 hora, cada amostra foi submetida a estudos de difração de raios X. Os padrões registrados para as amostras DAS15, DAS16, DAS1 e DAS17 são todos idênticos entre si e coincidem com várias fichas JCPDS. Entre estas, encontram-se as do composto $Fe_4O(SO_4)_5$, representado por $5\ Fe_2(SO_4)_3 . Fe_2O_3$ (WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR, 1963), $2\ Fe_2O_3 . 5SO_3$ (WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR, 1968), $Fe_{12}O_3(SO_4)_{15}$ (ficha JCPDS 16-896) e $Fe_4S_5O_{21}$ (polimorfos α- ficha JCPDS 21-924 - e β - ficha JCPDS 21-922). A substância η Fe_2O_3 (ficha JCPDS 21-209) pode igualmente estar presente, pois, segundo WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1968), seu padrão de difratometria corresponde às raias mais intensas de α - $Fe_4S_5O_{21}$. Um dos polimorfos de $Fe_2(SO_4)_3$, estável apenas a temperaturas superiores a 130°C (KOKKOROS, 1965; ficha JCPDS 18-652), também se identifica com as amostras citadas.

Pode-se concluir, então, que se trata de uma das substâncias mencionadas ou de mistura entre elas. Parece mais provável, porém, que todos os padrões refiram-se a uma mesma substância, talvez aquela estudada por KOKKOROS (1965), cujas raias foram indexadas, revelando-se expressiva similaridade com o produto $Al_2(SO_4)_3$ (fichas JCPDS 22-21 e 30-43), e sugerindo, portanto, igual estequiometria. As análises químicas obtidas por WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1963 e 1968), e que os levaram a aceitar existência de oxi-sulfatos, são, possivelmente, de misturas entre $Fe_2(SO_4)_3$ e produtos amorfos. Analogamente, os materiais $3Fe_2O_3.8SO_3$ ($Fe_6S_8O_{33}$, ficha JCPDS 21-921) e $6Fe_2O_3.11SO_3$ ($Fe_{12}S_{11}O_{51}$, ficha JCPDS 21-923), obtidos por WALTER-LÉVY e QUÉMÉNEUR (1968) apresentam padrões de difração de raios X similares ao do sulfato de KOKKOROS (1965) o bastante para sugerir eventual identidade com este.

O difratograma de raios X de DAS14 apresenta apenas três picos, coincidentes com as raias principais dos produtos anteriores, além de uma elevação do "background" típica de material pouco cristalino.

O padrão para a amostra DAS3 revela picos pouco desenvolvidos de hematita, enquanto o de DAS12 corresponde a hematita bem cristalizada.

Com exceção de DAS12, todas as amostras sofreram deliquescência em cerca de uma hora de exposição ao ar, contada após a obtenção dos difratogramas de raios X, vindo a recristalizar depois de dois dias. Os produtos originados correspondem a minerais do grupo da copiapita e alunogênio, independentemente da temperatura a qual foram submetidos os materiais de partida e sempre em misturas. Posteriormente, alteração sob condições ambientais originou coquimbita e paracoquimbita (Foto 34). Ressalte-se que esta é a primeira vez que se registra a formação de paracoquimbita em material sintético.

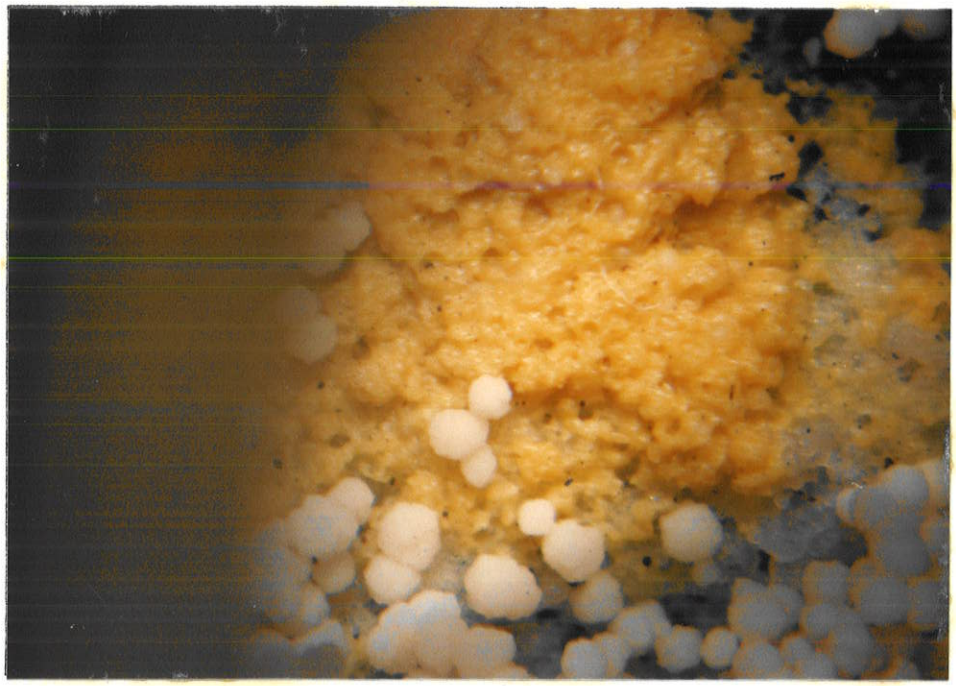


FOTO 34 - Amostra DAS16. Materiais sintéticos análogos a minerais do grupo da copiapita (amarelo) com esferas de alteração de cor branca, compostas por coquimbita e paracoquimbita.

Alguns fatos que também merecem considerações consistem na formação de crostas vermelho-alaranjadas, de duração efêmera (DAS1), e presença de dois minerais do grupo da copiapita em uma mesma amostra, verificada pela presença de pares de picos nos difratogramas (DAS13 e DAS16).

Observou-se que as amostras sintéticas de minerais do grupo da copiapita são mais instáveis que os espécimes naturais de Itaquaquecetuba, deliqüescendo ou se transformando em coquimbita e paracoquimbita com maior facilidade. Uma curiosidade a registrar é a formação de agregados fibrorradiados de um mineral do grupo da halotriquita (Foto 35) pela alteração de minerais do grupo da copiapita, o que implica na redução de Fe^{3+} para Fe^{2+}. Isto se deve, possivelmente, ao fato de a amostra ter sido armazenada em lâmina de alumínio.

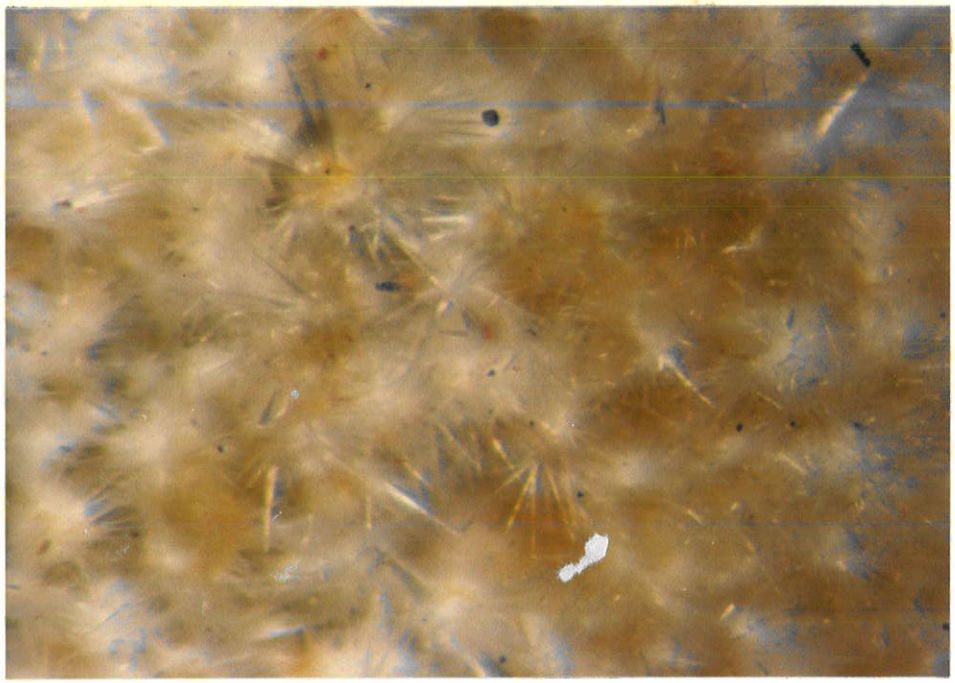


FOTO 35 - Amostra DAS16C. Agregados fibrorradiados de mineral do grupo da halotriquita formado por alteração de amostra sintética de minerais do grupo da copiapita.

A análise por difração de raios X do material formado a partir do resfriamento de DAS3 mostrou a presença de um mineral do grupo da copiapita, alunogênio e hematita, o que implica em que o produto original da fusão era composto de hematita e sulfatos amorfos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, serão recuperadas e relacionadas entre si as conclusões mais significativas de cada parte do trabalho.

O processo que culmina com a formação de diversos sulfatos em Itaquaquecetuba é desencadeado pela alteração de sulfetos, através da qual geram-se soluções ácidas que provocam desintegração aproximadamente simultânea dos materiais associados, incluindo-se feldspatos, micas e outros minerais. Os sulfetos consistem em pirita e marcassita, precipitados em planos de falha, em brechas estratigraficamente próximas ao embasamento, e ao redor de troncos carbonificados. Neste último tipo de ocorrência, a matéria carbonosa forneceu condições redutoras propícias à cristalização dos sulfetos. Os trabalhos de campo mostraram, ainda, que os sulfetos ocorrem, em menor proporção, como concreções no interior de arenitos, siltitos e argilitos, às vezes ligadas a matéria orgânica.

A textura observada para os sulfetos não mostra evidências de transformações entre pirita e marcassita. A conversão de marcassita em pirita é difícil, necessitando de altas temperaturas, enquanto a transformação inversa não se verifica. Assim, aparentemente, ambos os sulfetos teriam se precipitado simultaneamente, o que implica em valores de pH ao redor de 7.

A distribuição dos sulfetos na Formação Itaquaquecetuba é similar à verificada em depósitos de urânio do tipo "roll". A origem das soluções para precipitação de sulfetos nestes depósitos é ora hipógena, ora supérgena. Para a constatação definitiva deste aspecto em Itaquaquecetuba, fazem-se necessárias análises de isótopos de enxofre.

Devido às similaridades entre a Formação Itaquaquecetuba e os depósitos "roll", obtiveram-se algumas análises químicas para

urânio e tório, que, no entanto, resultaram em valores inexpressivos destes elementos.

Os dois tipos de sulfetos, pirita e marcassita, distribuem-se igualmente nos diversos tipos de ocorrências verificadas em Itaquaquecetuba. A alteração de ambos também é aparentemente simultânea, dependendo mais da textura que da mineralogia. Este aspecto é ressaltado em amostras de Guararema, onde há dois hábitos de pirita, um em material fino e outro em cristais macroscópicos. O primeiro tipo altera-se rapidamente e o segundo permanece intacto por períodos mais longos.

A passagem local de condições diagenéticas redutoras, nas quais teriam precipitado os sulfetos, para condições diagenéticas oxidantes é indicada pela presença de troncos em estágio de fossilização intermediário entre carbonificado e silicificado, além de troncos totalmente silicificados.

A paragênese de alteração é semelhante à do tipo de alteração argilosa avançada, verificado em fontes termais, por fluidos de alta razão $SO_4^{2-}:Cl^-$, que são caracterizados por valores elevados de ferro, magnésio, cálcio e alumínio, e teores relativamente baixos de sódio e potássio. A temperatura das águas destas fontes termais varia no intervalo entre 56 e 93°C. Estes valores são superiores aos das soluções de Itaquaquecetuba, mas não o suficiente para mudanças paragenéticas significativas nos materiais neoformados. Os valores de pH medidos nessas fontes, entre 2,45 e 2,90, coincidem com os verificados em Itaquaquecetuba. Através de alteração argilosa avançada, formam-se caulinita, minerais do grupo da alunita e outros sulfatos, além de minerais de sílica, como opala. Este último mineral não foi constatado em Itaquaquecetuba, mas em ocorrência semelhante no Município de Guararema.

Foram identificados os seguintes sulfatos resultantes do processo atual de intemperismo em ambiente oxidante: melanterita, rozenita, pickeringita, coquimbita, aluminocopiapita, magnesiocopiapita, hidrônio-jarosita, natrojarosita e jarosita ou um mineral intermediário da série natrojarosita-jarosita,

metavoltina, alunogênio, epsomita e gipsita. Alguns espécimes foram classificados como halotriquita e/ou bilinita, e outros como aluminocopiapita e/ou ferricopiapita. A ocorrência de um sulfato de sódio também é provável. Após coleta, várias transformações mineralógicas foram observadas, gerando-se, inclusive, materiais não registrados em afloramentos de Itaquaquecetuba, como roemerita, paracoquimbita e um sulfato amorfo de ferro. Também foram verificados sulfatos de origem singenética ou diagenética, como barita e gipsita.

Algumas interpretações genéticas e geoquímicas podem ser elaboradas com base no estudo mineralógico e químico das amostras de Itaquaquecetuba e de produtos de transformações pós-coleta. O hábito, assim como a coloração, raramente apresenta-se útil para identificação dos sulfatos, quando observados individualmente. A associação de hábito e cor, entretanto, torna-se, em alguns casos, um critério diagnóstico. Os agregados sacaroidais de cor verde-clara, por exemplo, são sempre de melanterita, as crostas botrioidais amarelas referem-se a minerais do grupo da copiapita e as crostas delgadas de cor laranja a minerais do grupo da alunita. A cor rosa-acastanhada refere-se a roemerita, consistindo num dos poucos exemplos onde a cor, isoladamente, permite a identificação de um mineral. A cor branca, que pode estar tingida por diversos matizes, relaciona-se, entretanto, a diversos materiais, entre os quais melanterita, halotriquita e/ou bilinita, pickeringita, gipsita, rozenita e coquimbita, muitas vezes de hábito idêntico. A cor amarelada pode estar ligada a impregnação por minerais do grupo da copiapita e metavoltina, ou a graus de hidratação, neste caso como em amostras de mineral do grupo da halotriquita (DA216, por exemplo).

O hábito apresentado pelos minerais e agregados de Itaquaquecetuba reflete, de modo geral, cristalização rápida, sem oportunidade para a origem de cristais bem formados. Os registros mais comuns referem-se a crostas botrioidais, maciças, vermiformes,

pulverulentas ou arborescentes, massas sacaróides, agregados aciculares e fibrosos, estalactites e cristais encurvados. Raramente encontram-se dimensões favoráveis para observações em microscópio petrográfico, como, por exemplo, nas amostras DA191 e DA192, referentes a melanterita sacaroidal. Também são raros os agregados onde o hábito acicular é visualizado a olho nu, como no mineral do grupo da halotriquita de DA410. Apenas algumas das amostras estudadas possuiam cristais euedrais, como no caso da amostra DA167, onde ocorrem cristais de dimensões microscópicas de metavoltina e de um mineral do grupo da copiapita.

A coloração dos sulfatos estudados inclui tonalidades de verde, amarelo, branco, laranja, rosa e castanho. A cor desses minerais não é função exclusiva do estado de oxidação do ferro. Diversos fatores parecem influir na variação de cores, entre os quais as condições de cristalização, associação de fases amorfas e, principalmente, variações inter-relacionadas de temperatura e umidade relativa do ar.

A cor de minerais puros está relacionada, geralmente, a sua composição química e a sua estrutura cristalina. A presença de impurezas químicas é igualmente apontada como fator de influência na coloração de minerais, outras vezes, no entanto, não parecendo existir correlação evidente. Cabe citar o trabalho de ZODROW et al. (1979), os quais estudaram quatro amostras de melanterita e não verificaram diferenças significativvas nos elementos maiores e menores com a variação da cor. O número de amostras analisadas, entretanto, é insuficiente para generalizações. Com relação às amostras de Itaquaquecetuba, a quantidade de análises químicas efetuadas também não permite considerações desta natureza.

Os processos de cristalização influem no desenvolvimento dos cristais e, conseqüentemente, em suas dimensões, transparência e coloração. Este efeito é notado, sobretudo, em amostras de melanterita, as quais podem consistir em massas cristalinas transparentes de cor verde-clara ou agregados pulverulentos de cor branca. A presença de um sulfato amorfo de ferro, por outro lado, pode transferir coloração laranja aos exemplares de melanterita.

A interdependência de cor e umidade relativa do ar nas amostras de Itaquaquecetuba é especialmente nítida em crostas de minerais do grupo da copiapita, nas quais ocorre extensa gradação de tons de amarelo.O teor de água dos minerais deste grupo varia em função de temperatura e umidade atmosférica, sem que se verifiquem modificações estruturais. A cor, no entanto, é bastante sensível a estas variações.

Algumas vezes, torna-se difícil estabelecer se a variação de cor é devida a teores de água ou a associação de fases amorfas, como no caso de amostras de coloração laranja compostas por minerais do grupo da halotriquita (DA259, por exemplo). A formação de mineral do grupo da copiapita nesta amostra, após desaparecimento da cor laranja, sugere o mesmo processo ocorrido em amostras de melanterita, ou seja, a formação de mineral do grupo da copiapita a partir de material amorfo. A coloração laranja em amostras de magnesiocopiapita pode ter igual significação. O acréscimo do teor de água na estrutura do mineral e a formação de produtos amorfos consistem, provavelmente, em fenômenos relacionados. O teor de água seria admitido, na estrutura do mineral, como no caso de minerais do grupo da copiapita, até o valor máximo, quando então o excesso de água passaria a agir como solvente ou gerar fases amorfas. Enquanto não é atingido o valor máximo, observam-se mudanças de coloração. Com posterior decréscimo de umidade relativa do ar, as fases amorfas, tendem a recristalizar. No que se refere aos minerais do grupo da halotriquita e à melanterita, os teores de água na molécula variam dentro de intervalo menores.

O substrato exerce influência sobre os sulfatos precipitados, gerando condições locais de pH e Eh favoráveis ora à precipitação de um, ora de outro mineral. Melanterita encontra condições de cristalização sobre sulfetos, só raramente se formando a distância destes. Os minerais classificados como halotriquita e/ou bilinita formam-se sobre sulfetos ou na proximidade destes, sobre madeira

carbonificada, ou sobre melanterita. A única amostra de pickeringita e epsomita registrada precipitou sobre embasamento gnáissico. Roemerita forma-se sobre sulfetos, conservando fragmentos destes em sua massa. Cabe ressaltar que, durante as experiências de síntese, roemerita formou-se por alteração de copiapita artificial. Dois tipos de coquimbita foram identificados: um deles, eventualmente associado a paracoquimbita, sobre minerais do grupo da copiapita, e outro, intimamente associado a mineral do grupo da halotriquita, sobre sulfeto. Minerais do grupo da alunita formam-se geralmente em superfícies expostas de arenito, sendo extremamente rara sua ocorrência com melanterita, sobre sulfeto. Cabe observar, entretanto, crostas de mineral do grupo da alunita diretamente sobre sulfeto em Guararema. Minerais do grupo da copiapita formam-se sobre arenito e outras rochas silicáticas, mas eventualmente também sobre sulfetos, madeira carbonificada e outros sulfatos. Gipsita, por outro lado, forma-se sobre todos os materiais, encontrando, no entanto, condições favoráveis excepcionais de cristalização sobre musgo.

A pequena dimensão dos cristais não permite que sejam verificadas, ao microscópio petrográfico, relações de contato que indiquem transformações mineralógicas, implicando em certa dificuldade para o estabelecimento de seqüências genéticas. Em alguns casos, um dos minerais presentes na amostra pode resultar de transporte mecânico, tendo sido englobado por outro material em formação. Um possível exemplo seria o de minerais do grupo da alunita em crostas de minerais do grupo da copiapita. Os minerais do grupo da alunita são pouco solúveis e podem ser carregados por águas superficiais juntamente com íons em solução. Quando da precipitação destes íons, os fragmentos de minerais do grupo da alunita seriam englobados pelo mineral neoformado.

Alguns minerais são bastante estáveis, como, por exemplo, roemerita, gipsita, coquimbita e minerais do grupo da alunita. Algumas amostras de minerais do grupo da copiapita também mantêm-se

inalteradas. Vários sulfatos, no entanto, alteram-se rapidamente. O acompanhamento macroscópico destes processos de alteração, aliado à verificação do tipo de substrato de cada amostra, permite considerações sobre a seqüência de formação dos minerais.

Entre as transformações mineralógicas mais notáveis, ressalta-se a alteração de minerais do grupo da copiapita para os polimorfos coquimbita e paracoquimbita. O motivo de algumas amostras alterarem-se com maior facilidade que outras não pôde ser elucidado. Aparentemente, a associação a alunogênio ou altos teores de alumínio trariam maior estabilidade aos minerais do grupo da copiapita, mas os dados obtidos são insuficientes para conclusões definitivas.

Na amostra DA30, foi possível observar, a partir de sulfetos, a formação de melanterita, seguida por mineral do grupo da copiapita e, posteriormente, roemerita. Estes parecem, entretanto, não representar transformações sucessivas de um sulfato em outro, formando-se todos por alteração direta dos sulfetos, ainda que em períodos de tempo diferentes.

A formação de produto amorfo, que deu origem a mineral do grupo da copiapita, foi verificada a partir de melanterita nas amostras DA191 e DA192. Outro tipo de transformação verificado para a melanterita ocorreu na amostra DA97, onde, devido a acréscimo de temperatura, melanterita desidratou à rozenita. É provável que, posteriormente, esta reação tenha se dado em sentido inverso, devido às condições ambientais favorecerem a estabilidade da melanterita.

Conforme ZODROW et al. (1979), a melanterita pode sofrer dois tipos de alteração: o primeiro envolve perda de moléculas de água, consistindo em um fenômeno de baixa energia, enquanto o segundo inclui fenômenos de maior energia, como oxidação do ferro, formação de hidroxila e/ou oxônio e substituições por alumínio. Em Itaquaquecetuba, o primeiro fenômeno pode ser relacionado à formação de rozenita e o segundo a halotriquita e/ou bilinita, e a

minerais do grupo da copiapita. Na amostra DA170, há uma crosta de mineral do grupo da halotriquita associado a melanterita (residual?) sobre melanterita, sugerindo formação de mineral do grupo da halotriquita a partir de melanterita. Esta possível transformação, entretanto, não evoluiu durante o período de armazenagem da amostra.

De acordo com o exposto, pode-se sugerir uma seqüência aproximada de formação para os sulfatos de Itaquaquecetuba. A partir dos sulfetos, os primeiros sulfatos a se formar seriam melanterita e rozenita. As condições locais de temperatura e umidade relativa do ar favorecem preferencialmente a cristalização de melanterita, o que pode ser verificado pela comparação entre os dados climáticos de Itaquaquecetuba e o gráfico de estabilidade de melanterita e rozenita (EHLERS e STILLES, 1965), reproduzido na Figura 10 (Capítulo 6). A etapa seguinte corresponderia à formação de halotriquita e/ou bilinita. Experiências de intemperismo simulado reforçaram a idéia de formação da halotriquita após melanterita. A roemerita deveria fazer parte deste estágio de formação, mas, aparentemente, não encontra condições de cristalização no meio natural. Um dos tipos de coquimbita, que consiste em mistura íntima com halotriquita e/ou bilinita também deve fazer parte do mesmo estágio. Em amostras das duas primeiras etapas podem ser verificados resíduos de sulfeto em meio aos sulfatos. Os minerais do grupo da copiapita, que formam crostas fora do contato com sulfetos, fariam parte de uma terceira etapa. Por outro lado, a formação de um mineral do grupo da copiapita em intervalo de tempo posterior à formação de melanterita e anterior à de roemerita na amostra DA30 é coerente com os teores mais elevados de Fe^{2+}. Assim sendo, existem diferentes gerações de minerais do grupo da copiapita, condicionadas por sua composição química, sugerindo-se que aqueles em contato com sulfetos conteriam maior proporção de Fe^{2+} que os mais distanciados. Semelhanças como dimensões, idiomorfismo e limpidez dos cristais levam a supor que o mineral metavoltina e o mineral do grupo da copiapita da amostra

DA167 sejam, aparentemente, cogenéticos. Infere-se, portanto, que mineral do grupo da copiapita desta amostra contenha, analogamente ao que se observa para a metavoltina, o íon ferro nos dois estados de oxidação.

Após a terceira etapa de cristalização, referente à formação de minerais do grupo da copiapita com baixos teores de Fe^{2+}, verifica-se uma separação em duas linhagens divergentes, uma delas com a formação de coquimbita e paracoquimbita, e outra com a formação de minerais do grupo da alunita. Goethita pode ser cogenética aos minerais do grupo da alunita ou formar-se em etapa posterior. Gipsita e alunogênio são encontrados em todas as associações estudadas, o que leva a crer que se formam desde os primeiros estágios. Quanto aos minerais pickeringita e epsomita, eventualmente cogenéticos, não foi possível estabelecer sua posição na presente seqüência. A Figura 14 resume a seqüência sugerida.

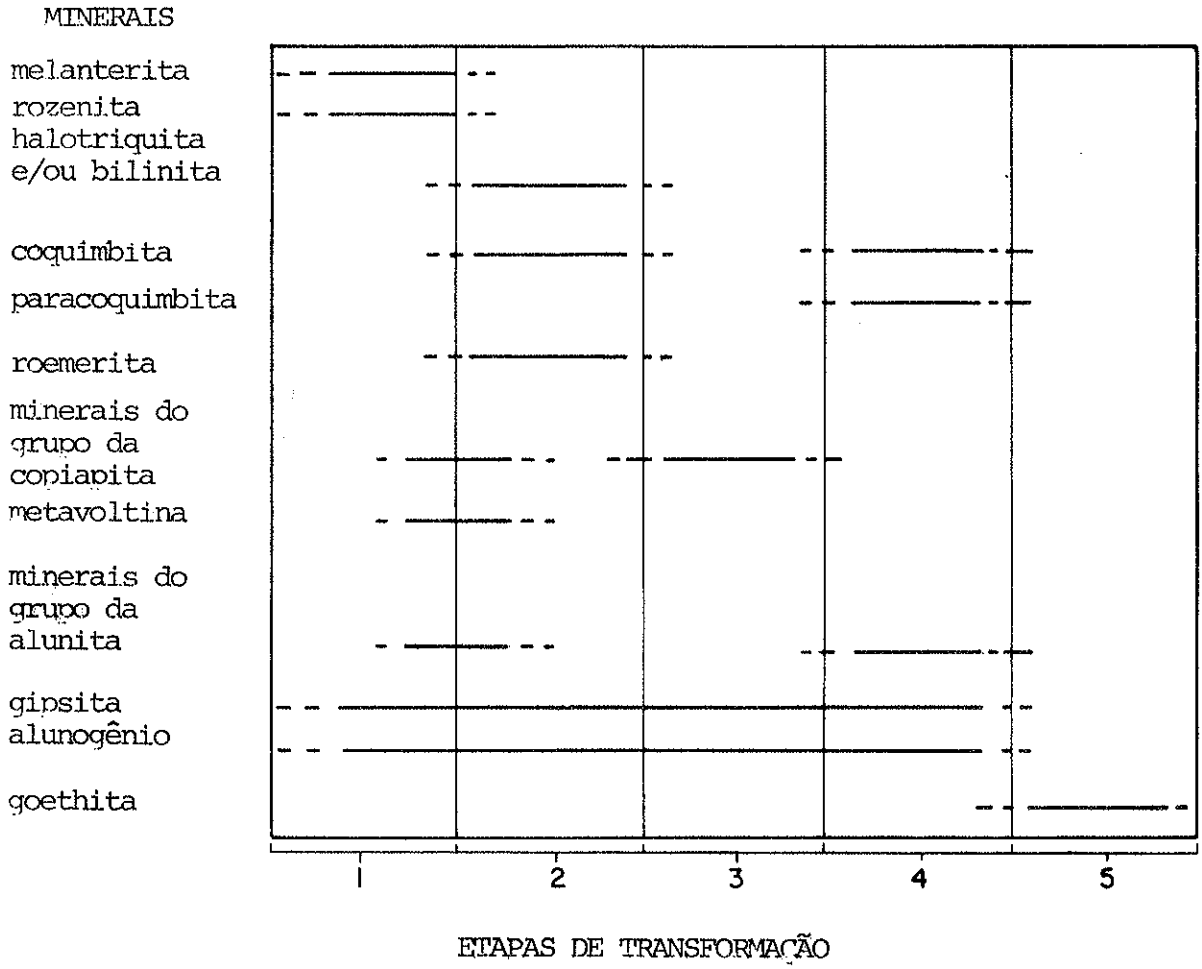


FIGURA 14 - Seqüência aproximada de formação de sulfatos e goethita de Itaquaquecetuba. A etapa 4 constitui-se de materiais de origem simultânea, mas não coexistentes. Coquimbita e paracoquimbita formam-se sob condições fisico-químicas diferentes daquelas dos minerais do grupo da alunita.

Analisando-se a seqüência genética, verifica-se que, conforme esperado, os primeiros sulfatos a se formar contêm apenas Fe^{2+}, os seguintes são compostos de Fe^{2+} e Fe^{3+}, e os últimos são constituídos unicamente por Fe^{3+}. Com relação à seqüência de formação iniciada por hidrogenossulfatos, os quais são seguidos de sulfatos ("normais") e, posteriormente, hidroxi-sulfatos de ferro, estabelecida por BANDY (1938) e por outros autores, duas observações podem ser efetuadas. Nenhum hidrogenossulfato foi registrado na ocorrência, enquanto a formação de coquimbita e paracoquimbita (sulfatos "normais") a partir de minerais do grupo da copiapita (hidroxi-sulfatos) contraria a seqüência proposta por aqueles autores. A introdução de outros óxidos no sistema $FeO-Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ pode causar desvios na seqüência, conforme sugerido por BANDY (1938). Estes desvios seriam motivados, provavelmente, por variações de pH e Eh. MERWIN e POSNJAK (1937) estudaram uma seqüência de alteração, na qual a presença de vários íons influía de maneira a não se formarem hidrogenossulfatos, mas originarem-se diferentes gerações de coquimbita, semelhantemente ao que se verifica para os sulfatos de Itaquaquecetuba.

Com base nos dados mineralógicos e químicos dos sulfatos e materiais associados, pode-se sugerir a fonte dos íons contidos nos sulfatos. O enxofre é proveniente dos sulfetos pirita e marcassita. Calcopirita, identificada apenas no gnaisse, contribui com quantidades ínfimas de enxofre. O ferro deriva dos sulfetos, mas também, em menor proporção, de biotita. O alumínio é procedente de feldspatos e seus materiais de alteração, além de micas. O cálcio aloja-se primariamente no plagioclásio. Parte do cálcio para a gipsita de origem atual pode provir da gipsita singenética ou diagenética do siltito. O magnésio, assim como o manganês, deriva da biotita, além de estar presente nos sulfetos. O íon potássio é proveniente do microclínio, da biotita e da muscovita, enquanto o sódio é extraído do plagioclásio.Os sulfatos são geralmente pobres em potássio e sódio, devido a teores relativamente baixos destes íons nas rochas originais e à

dificuldade em serem aceitos na estrutura da maioria dos minerais identificados em Itaquaquecetuba, nos quais não há posições catiônicas adequadas para íons monovalentes. O argumento utilizado por BROPHY e SHERIDAN (1965), segundo os quais o baixo contéudo em álcalis seria conseqüência de alteração mais rápida de sulfetos que dos minerais associados, não se aplica ao presente caso, como comprovam os dados de soluções intempéricas naturais e de alteração simulada.

Entre os cátions menores, o cobre, o níquel e o cobalto são oriundos principalmente de sulfetos, enquanto o zinco é originado de sulfetos e biotita. O lítio provavelmente é derivado de micas onde substitui o alumínio e talvez o ferro e o magnésio em coordenação 6. É possível que o lítio substitua estes elementos também nos sulfatos, onde sua proporção é, por vezes, superior à de potássio e sódio. O estrôncio substitui o cálcio e o potássio na biotita e nos feldspatos, enquanto o bário, não detectado em nenhum dos sulfatos, substitui o potássio na biotita e nos feldspatos. O chumbo, presente em quantidades reduzidas em algumas amostras de sulfatos e de rochas, provavelmente substitui o potássio em micas e feldspatos, além de ser possível sua presença nos sulfetos.

Entre as rochas presentes em Itaquaquecetuba, o gnaisse contribui principalmente com biotita e plagioclásio, enquanto o pegmatito e o arenito fornecem microclínio e muscovita.

Os argilominerais e produtos aluminossilicosos amorfos de alteração dos feldspatos armazenam diversos tipos de íons, os quais eventualmente são expulsos e incorporam-se na estrutura de sulfatos. Os óxidos também abrigam grande variedade de íons procedentes da alteração dos minerais primários, diferindo, entretanto, pelo fato de serem estáveis, não contribuindo com elementos para os sulfatos.

Vários tipos de água foram identificados nos portos de areia de Itaquaquecetuba: águas de fontes, águas paradas em tanques, águas de lavagem de areia e águas de córregos e do rio Tietê. As amostras estudadas (com exceção das amostras do rio) apresentaram

valores de pH entre 2,30 e 2,90. Estas amostras, entretanto, não representam todos os tipos de soluções existentes nos portos. Águas com valores de pH bem inferiores devem ocorrer no contato com porções de arenito cimentado por sulfetos, onde precipitam melanterita e minerais do grupo da halotriquita, conforme sugerem os dados obtidos nas experiências de intemperismo simulado. Estas experiências revelaram a existência de soluções com valores de pH de 0,40, a partir das quais cristalizam sulfatos "normais" contendo ferro (II). As amostras naturais, por outro lado, parecem representar apenas as fases finais do processo de alteração, ou seja, soluções onde precipitam os sulfatos mais básicos, como hidrônio-jarosita, e óxidos de ferro.

Entre os diversos tipos de águas estudadas, merecem destaque as amostras de águas de fontes, por corresponderem às únicas onde se constatou a presença de minerais em equilíbrio com as soluções. A concentração dos íons em solução condiciona, obviamente, as assembléias mineralógicas originadas. Assim, não se verificou a precipitação de minerais de ferro na amostra A9, devido à baixa concentração deste elemento em solução. As águas A4 e A10 foram coletadas no mesmo ponto, mas em datas diferentes, o que indica a mudança na composição das soluções com a época de coleta. Mudanças deste tipo explicam a formação de crostas de gipsita sobre mineral do grupo da alunita na amostra DA116 (Foto 31), e o zoneamento em estalactites como a da amostra DA87 (Foto 26),na qual faixas de hidrônio-jarosita alternam-se concentricamente com faixas de goethita. Ainda com relação à amostra DA87, proveniente do ponto de coleta da solução A9, cabe ressaltar que, apesar dos altos teores em sódio na solução, não se constatou a presença de tal elemento nos minerais, nem a formação de minerais de sódio nas proximidades, onde apenas gipsita (DA88) foi registrada. Este fato deve-se, possivelmente, à dificuldade de entrada do sódio na estrutura de minerais do grupo da alunita, conforme verificado por BROPHY e SHERIDAN (1965) e HLADKY e SLANSKY (1981), e à instabilidade de outros minerais de sódio no ambiente

físico-químico daquele local. Em outros pontos, entretanto, registraram-se condições propícias para a formação de mineral do grupo da alunita rico em sódio, conforme atesta a amostra DA267.

As águas naturais coletadas mostraram concentração elevada de íons como ferro, alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio, enquanto as soluções resultantes de intemperismo simulado são, em geral, ricas apenas em ferro. Este fato deve-se à contribuição predominante de sulfetos na alteração simulada, enquanto as águas naturais representam a alteração de grandes massas de gnaisse e arenito, além de veios pegmatíticos.

Alguns raciocínios ficam prejudicados nas amostras de águas naturais, como o de abundância relativa dos cátions menores, pois estes só são detectados nas soluções mais concentradas. A razão $Fe_2O_3:SO_3$ perde seu sentido na comparação com valores nos quais precipitam os diferentes sulfatos de ferro, devido à associação com outros cátions em proporções relativamente altas.

Com respeito à poluição das águas, apesar de as amostras coletadas no interior dos portos serem bastante contaminadas segundo os padrões nacionais e internacionais de potabilidade (PERA, 1973; O'BARA e ESTES, 1985), o pequeno volume destas águas com relação ao rio Tietê acarreta uma poluição em proporções muito reduzidas.

A variabilidade na abundância dos cátions nos diferentes tipos de águas estudados deve-se aos diversos sulfatos dissolvidos e aos materiais associados e sua estabilidade. Assim, a predominância de sódio sobre potássio na maioria das amostras de águas refere-se ao sódio estar, principalmente no embasamento gnáissico, presente em plagioclásios, que são facilmente alteráveis. Este cátion raramente faz parte da estrutura dos sulfatos observados, sendo carreado em solução pelas águas. A predominância de potássio sobre sódio nas amostras de água de lavagem de areia relaciona-se ao ataque mais efetivo do arenito, onde os feldspatos predominantes são potássicos.

A experiência de intemperismo simulado permitiu o cálculo dos valores de mobilidade relativa dos elementos, os quais refletiram, de maneira aproximada, a ordem de decomposição dos minerais da rocha. Os elementos sódio e cálcio, relacionados aos plagioclásios, ocuparam os primeiros lugares na escala de mobilidade, enquanto o potássio, referente ao microclínio, compareceu em uma das últimas posições, o que confirmou a alterabilidade maior dos plagioclásios e a estabilidade do microclínio nas condições do experimento. Os elementos dos sulfetos ocuparam posição intermediária na seqüência, o que indica sua menor alterabilidade com referência aos plagioclásios e maior com relação ao microclínio. O alumínio permanece protegido em produtos secundários amorfos, ou, possivelmente, caulinita, sendo liberado após longos períodos de ausência de lixiviação.

A comparação entre a relação $Fe_2O_3:SO_3$ nas soluções de lixiviação obtidas no experimento de intemperismo simulado e o diagrama de fase para o sistema Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O a temperaturas entre 30 e 40°C (MERWIN e POSNJAK, 1937) indica que, a partir destas soluções, precipitariam apenas goethita e hidrônio-jarosita se todo o ferro fosse oxidado a ferro (III). Compostos pouco cristalinos, como glockerita, eventualmente poderiam ser originados. Conclui-se, portanto, que a formação de outros minerais de ferro (III), como, por exemplo, coquimbita, depende de modificações na relação $Fe_2O_3:SO_3$. A introdução de novos íons na solução também deve provocar mudanças nas condições de formação dos sulfatos.

Outras ocorrências de sulfetos e sulfatos nas bacias de São Paulo e Caçapava foram estudadas, mas com menor detalhamento que a de Itaquaquecetuba. Os sulfetos pirita e marcassita foram identificados em Carapicuíba, enquanto apenas pirita foi verificada em Guararema. Em Mogi das Cruzes, também identificou-se somente pirita, mas o número de amostras estudadas é insuficiente para concluir-se pela presença exclusiva deste sulfeto. Os dados obtidos levam a crer que os sulfetos referentes à Formação Itaquaquecetuba

geraram-se sob pH aproximadamente neutro, o qual propicia cristalização simultânea dos dois polimorfos, ao passo que o sulfeto de rochas consideradas estratigraficamente superiores, como as de Guararema, referentes ao Membro Médio da Formação Caçapava, teria se originado sob condições de pH superior a 7, as quais conduzem à formação de pirita. Os sedimentos de Mogi das Cruzes, correlatos aos de Itaquaquecetuba, deveriam conter, segundo este raciocínio, pirita e marcassita.

Os sulfatos de origem atual presentes em Itaquaquecetuba e Guararema são praticamente os mesmos. Algumas diferenças, no entanto, puderam ser constatadas. A presença de crosta de mineral do grupo da alunita e goethita diretamente sobre sulfeto, e a formação de crostas de opala em Guararema e não em Itaquaquecetuba sugerem a ocorrência de ambientes físico-químicos diferentes.

Experiências de síntese também permitiram algumas considerações relativas a sulfatos. Em soluções nas quais, além dos materiais p.a., adicionou-se ácido sulfúrico, o grande excesso de ânion sulfato em relação ao necessário para a formação de aluminocopiapita provocou a formação de análogo sintético de romboclásio aluminoso. Em equilíbrio com este, persistiu solução sulfúrica, cuja separação acarretou alteração parcial do sólido em minerais do grupo da copiapita. A precipitação do romboclásio aluminoso foi bem mais rápida nas soluções contendo Fe^{2+}, o que indica que a reação de oxidação do ferro favorece a cristalização desta substância.

A partir de soluções nas quais não foi adicionado ácido sulfúrico, o excesso de ânion sulfato era menor, gerando-se diretamente minerais do grupo da copiapita. Obtiveram-se, segundo este procedimento, análogos sintéticos de aluminocopiapita, magnesiocopiapita, zincocopiapita, ferricopiapita, "niquelcopiapipita", "manganocopiapita" e "cobaltocopiapita", tendo-se cristalizado misturas no caso de tentativa de síntese de copiapita, calciocopiapita e cuprocopiapita. Estes resultados mostram a facilidade de cristalização de alguns dos minerais do

grupo da copiapita a partir de soluções que tenham os cátions na proporção estequiométrica ideal e um ligeiro excesso de sulfato. Entre estes, incluem-se os termos de níquel, manganês e cobalto, os quais não foram registrados em ocorrência natural, nem sintetizados anteriormente, o que sugere seu possível registro futuro, a partir de soluções com composição compatível. Os minerais copiapita, calciocopiapita e cuprocopiapita, por outro lado, parecem apresentar dificuldade de cristalização sob condições semelhantes às observadas nos experimentos, formando-se compostos cuja composição não corresponde à dos termos puros, misturados a outras espécies. O ligeiro excesso de sulfato é, aparentemente, o responsável pela deliqüescência de todos os termos do grupo da copiapita.

Dados cristalográficos que permitam o cálculo de parâmetros da cela unitária estão sendo obtidos atualmente para os análogos sintéticos do grupo da copiapita, o que permitirá sua comparação com aquelas existentes para os termos naturais.

Fusão de sulfatos a temperaturas entre 400 e 700°C produziu $(Fe, Al)_2(SO_4)_3$, que, por resfriamento, transformou-se em mistura de análogos sintéticos do grupo da copiapita e de alunogênio. Alterações posteriores, a temperatura ambiente, originaram coquimbita e paracoquimbita. Este tipo de alteração corresponde ao verificado para amostras provenientes de Itaquaquecetuba. Fusão e temperaturas superiores a 700°C propiciou a síntese de hematita.

Pesquisas bibliográficas levadas a efeito no decorrer deste trabalho permitiram a comparação entre dados dispersos na literatura química e mineralógica, o que acarretou a revisão de alguns aspectos referentes a sulfatos. As propriedades dos minerais challantita e ferricopiapita foram comparadas entre si, demonstrando-se completa identidade entre ambos. Conseqüentemente, o mineral challantita foi desacreditado (ATENCIO e BAYLISS, 1984; BAYLISS e ATENCIO, 1985). Os dados de raios X de minerais do grupo da copiapita foram revisados e seus padrões foram reindexados (BAYLISS e ATENCIO, 1985). Os padrões de difratometria de raios X

obtidos para sulfatos sintéticos por WALTER-LEVY e QUEMENEUR (1963 , 1966 e 1968) foram comparados entre si e com fichas JCPDS, concluindo-se pela inexistência dos vários oxi-sulfatos de ferro sugeridos por aqueles autores. Novas considerações foram efetuadas a respeito do termo "glockerita", segundo as quais este termo estaria relacionado a um produto pouco cristalino com a fórmula originalmente proposta, $Fe_4(OH)_{10}(SO_4).\ 1\text{-}3H_2O$, não correspondendo, então, a uma variedade criptocristalina de lepidocrocita, conforme aceito atualmente. A existência de um terceiro polimorfo de coquimbita e paracoquimbita, isomorfo a $Al_2(SO_4)_3.\ 9H_2O$ e sem correspondentes minerais conhecidos atualmente, foi aventada, com base em dados da literatura. Finalmente, a comparação entre os dados dos minerais roemerita e quenstedtita sugeriu o isomorfismo entre ambos, com substituição entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} do mesmo modo que entre copiapita e ferricopiapita.

Acham-se em andamento alguns trabalhos que representam a continuidade desta pesquisa. O confronto entre propriedades de xitieshanita e melanterita levou à redação de um artigo, atualmente em análise pela I.M.A (International Mineralogical Association). Os difratogramas obtidos para coquimbita de Itaquaquecetuba e para seu análogo sintético mostraram padrões mais ricos que os disponíveis, sendo que estes dados estão sendo organizados e serão submetidos a JCPDS.

AGRADECIMENTOS

O número de pessoas e instituições científicas às quais se deseja agradecer pela valiosa colaboração prestada à realização deste trabalho é muito grande. Seria praticamente impossível nomear a todas. O autor gostaria, entretanto, de destacar as pessoas cujos nomes seguem citados.

Em primeiro lugar, cabe agradecer a Raphael Hypólito, pela excelente orientação e acompanhamento durante todo o desenvolvimento do trabalho, colaborando com discussões, sugestões e críticas. Este agradecimento deve ser estendido também a Armando Márcio Coimbra, José Vicente Valarelli, Cláudio Riccomini, José Moacyr Vianna Coutinho e Jáiro S. Taddeo, pelo imprescindível apoio oferecido em etapas de realização desta pesquisa.

Agradecimentos especiais a Paulo Ernesto Mori pelo empenho extraordinário na obtenção de inúmeros difratogramas de raios X. Pelo mesmo motivo, merecem citação André Luiz M. da Silva, Mirtes Regina Martins Fabiano e João Batista de Souza.

As análises químicas puderam ser realizadas devido à decisiva colaboração de Sandra Andrade, Ricardo Silva Cardenete, Manoel Balbino, Silvania Maria Netto e Jocelei Mara Andretta. Dosagens de urânio e tório foram gentilmente obtidas por Elisabete Maria Pascholati (Instituto Astronômico e Geofísico) e Gilberto Amaral.

O autor deseja expressar agradecimentos a Melanie T. Isauk, Cláudio Hopp, Paulo Diakov, Anália Felipe e Valdir José Isaias pela dedicação com que confeccionaram seções delgadas para este trabalho. As seções polidas foram obtidas por Almerinda Palmeira.

As análises granulométricas foram realizadas com o valioso auxílio de Elaine A. S. Sinfrônio.

Agradecimentos aos estagiários Sergio Luis de Almeida Netto, Werner Goebel, Dirce Leite Carregã, Reiner Neumann, Alberto C. Kaminski e Alberto Gomes Vieira, pelo auxílio na execução de diversos trabalhos desta pesquisa.

Itacy Kroehne, Paulo Cesar O. Santos, Sergio S. Tokudo e Henrique Izamu merecem o apreço do autor pelos cuidadosos desenhos.

As fotos contidas neste trabalho devem-se à inestimável colaboração de Jonas Moribe, Giovanni Guglielmo Jr. e Jorge Tachibana. Agradecimentos especiais a Max Brandt Neto (Instituto de Química - UNESP - Araraquara) pela obtenção de fotografias em microscópio eletrônico.

Agradecimentos às bibliotecárias Dulce E.N. Tonello, Ruth M. Santos, Maristela P. Severino, Maria Elisabete de Carvalho, Terezinha J. Carvalho, Maria Rosa Alberto e ao SIBI (Serviço Integrado de Bibliotecas da USP) pelo auxílio com a bibliografia.

Ao professor Edison J. Paula (Biologia-USP), agradecimentos pela identificação das algas azuis.

O autor gostaria de manifestar seu apreço aos amigos do Agrupamento de Petrografia da Divisão de Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, nas pessoas de Nilson de Paula, Jilson Cardoso, Fábio C. Queiroz, Amilton G. Andrade, Elaine V. Santos, Expedito D. Amorim, Sonia A. R. Lopes, Álvaro C. Kopezynsky, Mirian C. B. Oliveira, Maria Cristina de Moraes, Maria Heloisa B. O. Frascá, Marcia A. P. Maróstica, Maria de Lourdes P. Fonseca, Eleno P. Rodrigues e Saul B. Suslick pela pronta e dedicada ajuda diante de diversos problemas surgidos.

Aos professores, colegas e amigos, Paulo Cesar Fonseca Giannini, Rosemarie Rohn, Hendrik Herman Ens, Hilton Garcia Fernandes, Marcio Masatoshi Kondo, Silvia R.S.S. Vieira, Maria de Lourdes Lazzari, Gergely A. J. Szabó, Silvio R.F. Vlach, Woldemar Iwanuch, Gumercinda I. M. Ramoa, Valdecir A. Janasi, Maria Teresa Rodrigues, Lauro K. Dehira, Horstpeter H.G.J. Ulbrich, Mabel N.C. Ulbrich, Thomas R. Fairchild, Adilson Carvalho, William G.R.

Camargo, Kenitiro Suguio, Murilo R. Lima, Oscar Rösler, Juracy B. O. Vespucci, José Roberto Canuto, Mitsuru Arai, Mario Sergio de Melo, Luiz Antonio Chieregatti, Sergio B. Citroni, Herman V. Silva, Jorge Kazuo Yamamoto, Fabio G. Rahal, Arlei B. Macedo, Edson E. Sano, André Zular, Eduardo W. Yoshino, Jorge Hashiro, Pedro Spaolonzo Filho, Peter Bayliss, Benjamin Bley Brito Neves, Luciana Maria Lopes, Paulo Cesar Boggiani, Johann H.D. Schorsher, Ernest H. Nickel, J.E. Shigley, Li Xilin e Gao Zhenmin, pelo auxílio com traduções, obtenção de artigos no prelo ou pouco acessíveis, informações, permanente estímulo às atividades e envaidecedora demonstração de amizade e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Geografia da USP, Lilian Coltrinari, Carlos A. F. Monteiro e José Roberto Tarifa, os agradecimentos do autor pelo auxílio com referências bibliográficas.

O autor deseja igualmente externar sua gratidão a Marta Sofia Nunes, Claudete Salinas, Marta José da Silva, Roseli M. Torres e Angélica D. M. Morente pelos trabalhos de datilografia e processamento do texto e aos gráficos Jayme Alves da Silva, Laércio Peres Joya, Edmir de Oliveira e Dalto Machado pela impressão e encadernação deste trabalho.

O autor é grato a seu pai, Antonio Atencio, sua mãe, Luisa Giardullo Atencio, e a sua irmã, Dalva Atencio, pelo salutar convívio.

A Mirian Alves de Oliveira, pelo apoio e permanente estímulo, o autor registra seus melhores agradecimentos.

O presente trabalho tornou-se possível graças à permissão da empresa Itaquareia para execução dos trabalhos de campo em portos de areia de sua propriedade.

Assistência financeira por parte da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), através dos processos 82/2040-0 e 83/2016-4, possibilitou a concretização deste trabalho. O Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e a Divisão de Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) permitiram a utilização de suas instalações e laboratórios para a realização da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AB'SÁBER , A.N. - 1978 - A planície do Tietê no Planalto Paulistano. São Paulo, Instituto de Geografia, USP. 24 p. (Geomorfologia nº 57).

AB'SÁBER , A.N. - 1980 - Súmula geomorfológica da região de São Paulo. In: MESA REDONDA SOBRE ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOTÉCNICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE SÃO PAULO, São Paulo, 1980. Publicação Especial. São Paulo, Assoc. Bras. Geol. Eng./ Soc. Bras. Geol., v. 3, p. 33-36.

ALMEIDA, F.F.M.; RICCOMINI, C.; DEHIRA, L.K.; CAMPANHA, G.A.C. - 1984a - Mapeamento geológico de detalhe de estruturas falhadas em camadas da Formação Itaquaquecetuba e possíveis implicações na estabilidade regional. São Paulo, IPT, 76p. (Relatório nº 19.562).

ALMEIDA, F.F.M.; RICCOMINI, C.; DEHIRA, L.K.; CAMPANHA, G.A.C. - 1984b - Tectônica da Formação Itaquaquecetuba na Grande São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol., v.4, p. 1794-1804.

AMARAL, G. - 1968 - Geologia e depósitos de minério da região de Vazante, Estado de Minas Gerais. Tese de Doutoramento, Esc. Politécnica Univ. S. Paulo, Depto. Eng. Minas, 103 p.

APPLEBEY, M.P.; WILKES, S.H. - 1922 - The system ferric oxide sulphuric acid - water. Jour.Chem.Soc., 121: 337-348.

ARAI, M. - 1985 - Estudo petrográfico preliminar dos troncos "linhificados" da Formação Itaquaquecetuba. Paleobotânica Latinoamericana, 7(1):12.

ARRUDA, M.R. - 1971 - Mineralogia da Mina de Cobre Santa Blandina em Itapeva, Estado de São Paulo. Tese de Doutoramento, Inst. Geof. Astr. Univ.S. Paulo, 180 p.

ATENCIO, D.; BAYLISS, P. - 1984 - Challantite is ferricopiapite. International Mineralogical Association, Nomenclature Proposal, 84D.

ATENCIO, D.; COIMBRA, A.M.; BRANDT NETO, M. - 1982 - Mineralogia de ocorrências brasileiras de sulfatos secundários: considerações genéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador, 1982. Anais. Salvador, Soc. Bras. Geol., v.2, p.660-668.

ATENCIO, D.; HYPÓLITO ,R. - 1984 - Sulfatos secundários em Itaquaquecetuba (SP): coquimbita, jarosita, rozenita e gipsita (coquimbita e rozenita: primeira ocorrência no Brasil). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, 1984. Boletim de Resumos. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol., p.251.

BANDY, M.C. - 1938 - Mineralogy of three sulfate deposits of Northern Chile. Am. Mineral., 23 (11): 669-760.

BASKERVILLE, W.H., CAMERON, F.K. - 1935 - Ferric oxide and aqueous sulfuric acid at 25°C. Jour. Phys. Chem., 39: 769-779.

BASSETT, H.; GOODWIN, T.H. - 1949 - The basic aluminium sulphates. Jour. Chem. Soc., p. 2239-2279.

BAYLISS, P.; ATENCIO, D. - 1985 - X-ray powder diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. Can. Mineral., 23(1):53-56.

BIGARELLA, J.J. - 1971 - Variações climáticas no Quaternário Superior do Brasil e sua datação pelo método do carbono 14. São Paulo, Instituto de Geografia, USP. 22p. (Paleoclimas nº 1).

BIGARELLA, J.J. - 1975 - Topics for discussions. International symposium on the Quaternary. Bol. Paran. Geoc., 33: 171-276.

BISTRICHI, C.A.; CARNEIRO, C.D.R.; DANTAS, A.S.L.; PONÇANO , W.L.; CAMPANHA, G.A.C.; NAGATA, N.; ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; CREMONINI, O.A. - 1981 - Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo, IPT., 2 folhas. (Monografia nº 6).

BOL'SHAKOV, A.P.; PTUSHKO, L.I. - 1971 - Alteration products of melanterite from Nikitov mercury ore deposits. Intern. Geol. Rev., 13(6): 849-854.

BROPHY, G.P.; SHERIDAN, M.F. - 1965 - Sulfate studies IV: The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. Am.Mineral., 50(10): 1595-1607.

BRUNI, E.C. - 1973 - Perfil analítico da barita. Rio de Janeiro, Depto. Nac. Prod. Min., 44p. (Boletim nº 3).

BUURMAN, P. - 1975 - In vitro weathering products of pyrite. Geol. Mijnbouw, 54 (1-2): 101-105.

CAMERON, F.K.; ROBINSON, W.O. - 1907 - Ferric sulphates. Jour. Phys. Chem., 11: 641-650.

CAMPANHA, G.A.C.; RICCOMINI, C.; MELO, M.S.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F.F.M.; DEHIRA, L.K. - 1985 - Análise do padrão de fraturamento mesozóico-cenozóico de bacias tafrogênias continentais do Sudeste do Brasil. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., São Paulo, 1985. Atas. São Paulo, Soc. Bras. Geol./NSP, (no prelo).

CAVEN, R.M.; MITCHELL, T.C. - 1925 - Studies of equilibrium in systems of the type $Al_2(SO_4)_3$ - $M''SO_4$-H_2O. Part I. Aluminium sulphate - copper sulphate water and aluminium sulphate - manganous sulphate - water at 30°. Jour.Chem.Soc., 127: 527-531.

CHIEREGATTI, L.A. - 1980 - Planejamento dos recursos minerais da Região Metropolitana de São Paulo. In: MESA REDONDA SOBRE ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOTÉCNICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE SÃO PAULO, São Paulo, 1980. Publicação Especial. São Paulo, Assoc. Bras. Geol. Eng./Soc.Bras.Geol., v.3, p.149-153.

CITRONI, S.B.; COIMBRA, A.M. - 1985 - Argilominerais da Bacia de São Paulo. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., São Paulo, 1985. Boletim de Resumos. São Paulo, Soc. Bras.Geol./ NSP, p.6.

COIMBRA, A.M. - 1976 - Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas-fonte. Dissertação de Mestrado, Inst. Geoc. Univ. S. Paulo, v.1, 60 p.

COIMBRA, A.M.; ANTONINI, S.A.; NATIVIDADE, H. - 1985 - Geologia da região do Parateí. Projeto Diretrizes para Mineração de Areia na Região Metropolitana de São Paulo. Relatório Final, Fase Preliminar. Minist. Minas e Energia/Depto. Nac. Prod. Min./Cia. Pesq. Rec. Min. Anexo III, 18p.

COIMBRA, A.M.; ATENCIO, D.; BRANDT NETO, M. - 1980 - Sulfatos secundários associados às aluviões antigas do rio Tietê (Itaquaquecetuba-SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31., Balneário de Camboriú, 1980. Anais. Balneário de Camboriú, Soc. Bras. Geol., v.4, p.1970-1981.

COIMBRA, A.M.; RICCOMINI, C. - 1985 - Considerações paleoambientais sobre as ocorrências de caliche nas bacias de Curitiba (PR), Taubaté (SP) e Resende (RJ). An. Acad. brasil. Ciênc., 57 (4): 517-518.

COIMBRA, A.M.; RICCOMINI, C.; MELO, M.S. - 1983 - A Formação Itaquaquecetuba: evidências de tectonismo no Quaternário paulista. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 4., São Paulo, 1983. Atas. São Paulo, Soc. Bras. Geol./NSP, p. 253-266.

COLTRINARI, L.; NAKASHIMA, P.; QUEIROZ NETO, J.P. - 1984 - Evolução quaternária do vale médio do rio Parateí, Estado de São Paulo - Brasil. Rev. Depto. Geogr. Univ. S. Paulo, 2 (no prelo).

COSTA NETO, C.; CONCHA, F.J.M., AQUINO NETO, F.R.; D' ÁVILA ,L.A.; ARAÚJO , M.S.S.; PINHO, L.R.N.; CARVALHAES, S.F. - 1978 - Aproveitamento do enxofre do xisto da Formação Irati. An. Acad. brasil. Ciênc., 50(2) 173-186.

COUTINHO, J.M.V. - 1980 - Mapa geológico da Grande São Paulo, 1:100.000. EMPLASA, 2 f.

CPRM/EMPLASA - 1979 - Plano diretor de mineração para a Região Metropolitana de São Paulo. Diagnóstico e diretrizes, v. 1, 267 p.

DARDENNE, M.A.; CAMPOS, E.G. - 1984 - Geologia e geoquímica do depósito de barita de Camamu - Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol., v.3, p. 1144-1161.

ECKEL, E.B. - 1933 - Stability relations of a Colorado pisanite (cuprian melanterite). Am. Mineral., 18 (10): 449-454.

EHLERS, E.G.; STILLES, D.U. - 1965 - Melanterite-rozenite equilibrium. Am. Mineral., 50 (9): p. 1457-1461.

ELLIS, A.J. - 1967 - The chemistry of some explored geothermal systems. In: BARNES, H.L.,ed., Geochemistry of Hydrotermal Ore Deposits. New York, Holt, Rinehart e Winston, p. 465-514.

FANG, J.H.; ROBINSON, P.D. - 1970 - Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: I. The crystal structure of coquimbite. Am. Mineral., 55 (9-10): 1534-1540.

FANG, J.H.; ROBINSON, P.D.- 1976 - Alunogen, $Al_2(H_2O)_{12}(SO_4)_3.5H_2O$: its atomic arrangement and water content. Am. Mineral., 61 (3-4): 311-317.

FELICÍSSIMO Jr., J. - 1968a - Aproveitamento do resíduo piritoso da lavagem do carvão para sulfurização de cerrados e pastagens. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 22., Belo Horizonte, 1968. Anais. Belo Horizonte, Soc. Bras. Geol., p. 271-275.

FELICÍSSIMO Jr., J. - 1968b - Fertilizantes minerais calagem e sulfatização dos solos de cerrado e ácidos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 22., Belo Horizonte, 1968. Anais. Belo Horizonte, Soc. Bras. Geol., p. 277-289.

FOJT, B. - 1975 - On the problem of glockerite as a secondary mineral of ore deposits, Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brunesis, Geol., 5: 5-20.

FOLK, R.L.; WARD, W.C.- 1957 - Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. Jour. Sed. Petrol. 27(1): 3-26.

FRÓES ABREU, S. - 1934 - Notas sobre as terras do Maranhão com sulfato de alumínio e espículas de esponjas. Rev. Chimica Industrial, 3(31): 423-426.

FULFARO , V.J. - 1971 - Relações de depósitos com eventos e processos quaternários: oscilações climáticas e tectônica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. Boletim Especial (Resumo das Comunicações). São Paulo, Soc. Bras. Geol., v. 1., p. 200-201.

GORSKY, E.; GORSKY, V.A. - 1974a - Quartzitos com cheralita da serra de Itiúba, Bahia, Brasil. Rio de Janeiro, Minist. Minas e Energia/Com. Nac. Energ. Nucl., 21 p. (Boletim nº 5).

GORSKY, V.A., GORSKY, E. - 1974b - Contribuição à mineralogia e petrologia do planalto de Poços de Caldas. Rio de Janeiro, Minist. Minas e Energia/ Com. Nac. Energ. Nucl., 93p.(Boletim nº 13).

HLADKY, G.; SLANSKY, E. - 1981 - Stability of alunite minerals in aqueous solutions at normal temperature and pressure. Bull. Minéral., 104 (4): 468-477.

HYPÓLITO , R. - 1974 - Ensaios de alteração intempérica utilizando um novo aparelho: o intemperizador. Bol. Inst. Geoc. Univ. S. Paulo, 5:65-84.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - 1962 - Guia do Estado de São Paulo - A região da capital paulista. São Paulo, IBGE. 311 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - 1972 - Reconhecimento geológico ao longo dos rios Parateí e Jaguari. São Paulo, IPT., 31p. (Relatório nº 6.544).

JAMBOR, J.L.; DUTRIZAC, J.E. - 1983 - Beaverite-plumbojarosite solid solutions. Can. Mineral., 21(1), 101-113.

JAMBOR, J.L.; TRAIL, R.J. - 1963 - On rozenite and siderotil. Can. Mineral., 7(5): 751-763.

JOHANSSON, G. - 1962 - On the crystal structures of Fe OH SO_4 and In OH SO_4. Acta Chem. Scand., 16: 1234-1244.

JUNQUEIRA, C.B. - 1969 - Camadas cruzadas de areias, gravas e cascalhos fluviais do vale do rio Pinheiros ("Campus" da Cidade Universitária, SP). São Paulo, Instituto de Geografia, USP. Geomorfologia, 10: 7-9.

KEITH, T.E.C., CASADEVALL, T.J., JOHNSTON, D.A. - 1981 - Fumarole encrustations:occurrence, mineralogy, and chemistry. In: LIPMAN, P.W. & MULLINEAUX, D.R., eds., The 1980 Eruptions of Mount St. Helens. Geol. Surv., Prof. Pap., 1250: 239-250.

KEYS, J.R.; WILLIAMS, K. - 1981 - Origin of crystalline, cold desert salts in the McMurdo region, Antarctica. Geoch. Cosmoch. Acta, 45(12): 2299-2309.

KOKKOROS, P.A. - 1965 - Röntgenuntersuchung der wasserfreien Sulfate der dreiwertigen Metalle Eisen, Chrom und Gallium. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 10 (1-4):45-51.

KUBISZ, J. - 1964 - Studium siarczanowych mineralów hipergenicznych Polski. Polska Akademia Nauk, Komisja Nauk Geologicznych, 76 p. (Prace Geologiczne, 26).

LARSEN, E.S.; STEIGER, G. - 1928 - Dehydration and optical studies of alunogen, nontronite and griffithite.Am.Jour. Sci., 215 (85): 1-19.

LAUSEN, C. - 1928 - Hydrous sulphates formed under fumerolic conditions at the United Verde mine. Am. Mineral., 13(6): 203-229.

LIMA, E.A.M.; LEITE, J.F. - 1978 - Projeto estudo global dos recursos minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba - integração geológico-metalogenética. Minist. Minas e Energia/ Depto. Nac. Prod. Min./Cia. Pesq. Rec. Min., v.1, 437p.

LIMA, M.R.; VESPUCCI, J.B.O.; SUGUIO, K. - 1985 - Estudo palinológico de uma camada de linhito da Formação Caçapava, Bacia de Taubaté, Terciário do Estado de São Paulo, Brasil. An. Acad. brasil. Ciênc., 57(2): 183-197.

MACEDO, A.B.; BORDIGNON, J.L.; VALVERDE, F.M.; OSTAFIUC, G.B.; NATIVIDADE, H.; ANTONINI, S.A.; SILVA, H.V.; COIMBRA, A.M. - 1985a - Metodologia para avaliação e caracterização de depósitos de areia na região metropolitana de São Paulo. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., São Paulo, 1985. Atas. São Paulo, Soc. Bras. Geol. (no prelo).

MACEDO, A.B.; BORDIGNON, J.L.; NATIVIDADE, H.; VALVERDE, F.M., OSTAFIUC, G.B.; ANTONINI, S.A.; SILVA, H.V.; COIMBRA, A.M. - 1985b - A mineração de areia na região metropolitana de São Paulo: aspectos econômicos, geológicos e ambientais. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., São Paulo, 1985. Atas. São Paulo, Soc. Bras. Geol. (no prelo).

MACHADO, J.L.F.; LIMA, J.E.S. - 1984 - Efeitos da mineração de carvão nos mananciais superficiais e subterrâneos na área de Siderópolis - SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33., Rio de Janeiro, 1984. Anais. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol., v.1, p. 284-294.

MARGULIS, E.V.; SAVCHENKO, L.A.; SHOKAREV, M.M.; BEISEKEEVA, L.I.; KAPATSINA, G.A. - 1973 - Basic iron sulphate in the $Fe_2(SO_4)_3$ - acetone - water system. Russ. Jour. Inorg. Chem., 18(8): 1128-1132.

MELLO, Z.V. - 1969 - Ocorrência de um sulfato hidratado de Al, Fe^{++}, e Mg - ferrohalotriquita em Piripiri. Recife, SUDENE, Depto. de Recursos Minerais, Div. Geologia, 50 p. (Série Especial, nº 10).

MELO, M.S. - 1984 - Géologie du Bassin de Resende et contribution à l' évolution du système de rift du SE du Brésil. Rapport de D.E.A., Université d'Aix - Marseille I et II, 60 p.

MELO, M.S.; PONÇANO , W.L. - 1983 - Gênese, distribuição e estratigrafia dos depósitos cenozóicos do Estado de São Paulo. São Paulo, IPT. 74p. (Monografia nº 9).

MELO, M.S.; RICCOMINI, C.; HASUY, Y.; ALMEIDA, F.F.M; COIMBRA, A.M. - 1985a - Geologia e evolução do sistema de bacias tafrogênicas continentais do Sudeste do Brasil. Rev. Bras. Geoc. 15(3), (no prelo).

MELO, M.S.; VINCENS, A.; TUCHOLKA, P. - 1985b - Contribuição à cronologia da Formação Itaquaquecetuba, SP. An. Acad. brasil. Ciênc., 57(2):175-181.

MEREITER, K. - 1974 - Die Kristallstruktur von Rhomboklas, $H_5O_2^+\{Fe[SO_4]_2.2H_2O\}^-$.Tscherm. Min. Petr. Mitt., 21(3-4): 216-232.

MERWIN, H.E.; POSNJAK, E. - 1937 - Sulphate incrustations in the Copper Queen Mine, Bisbee, Arizona. Am. Mineral., 22(5): 567-571.

MEYER, C.; HEMLEY, J.J. - 1967 - Wall rock alteration. In: BARNES, H.L., ed., Geochemistry of Hydrotermal Ore Deposits. New York, Holt, Rinehart e Winston, p. 166-235.

MUSSA, D.; COIMBRA, A.M. - 1984 - Método de estudo tafonômico aplicado a lignispécimes permianos da Bacia do Paraná. An. Acad. brasil. Ciênc., 56(1):85-101.

O'BARA, C.J.; ESTES, R.D. - 1985 - Acid mine drainage contaminates groundwater of a Tennessee watershed. Environ. Geol. Water Sci., 7(3): 159-161.

OCCLESHAW, V.J. - 1925 - The equilibrium in the systems aluminium sulphate - copper sulphate - water and aluminium sulphate - ferrous sulphate - water at 25°. Jour. Chem. Soc., 127: 2598-2602.

OLIVEIRA, G.M.A. - 1940 - Salitre no Piauí. Boletim Div. Fomento Prod. Min., Depto. Nac. Prod. Min., (47). 92 p.

OLIVEIRA, G.M.A.; PAIVA, G. - 1940 - Alúmen em Pedro II, Piauí. Miner. Metal., 5(26): 77-79.

OLIVEIRA, J.C.; BARROS, F.A.R. - 1971 - Relatório final do Projeto Balsas: reconhecimento geológico-radiométrico. Recife, Com. Nac. En. Nucl./Cia. Pesq. Rec. Min., 37p.

OMORI, K.; KERR, P.F. - 1964 - Infrared studies of sulfates from 11 to 25 microns. Sci. Rep. Tohoku Univ., sér. III, 9(1):1-63.

OZAWA, T.; KAMADA, M.; YOSHIDA, M.; SANEMASA, I. - 1973 - Genesis of acid hot springs. In: INGERSON, E., ed., Symp. Hidrogeochemistry and Biogeochemistry. Proceedings. Washington, D.C., v.1, p.105- 121.

PERA, A.F. - 1973 - Saneamento do meio - águas de abastecimento. Curso para médicos do trabalho, Fundacentro, v.2, p.490-532.

PEREIRA, E.B. - 1973 - Perfil analítico da gipsita. Rio de Janeiro, Depto. Nac. Prod. Min., 19p. (Boletim nº 15).

PETRI, S.; COIMBRA, A.M. - 1982 - Estruturas sedimentares das formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE GEOLOGIA, 5., Buenos Aires, 1982. Actas. Argentina, Servicio Geológico Nacional, v.2, p. 353-371.

POSNJAK, E.; MERWIN, H.E. - 1922 - The system, Fe_2O_3-SO_3-H_2O. Jour. Amer. Chem. Soc., 44: 1965-1944 e 2969.

RAMUSINO, C.C.; GIUSEPPETTI, G. - 1973 - Ritrovamento di un materiale naturale riferible al composto sintetico: $6Fe_2(SO_4)_3.Fe_2O_3.nH_2O$ nelle miniere d'oro di Challant - St. Anselme (Valle d'Ayas). Natura - Soc. Italian Sci. Nat. Museo Civico Milano, 64 (3-4): 451-460.

RAYMAHASHAY, B.C. - 1968 - A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park. Geoch. Cosmoch. Acta, 32(5): 499-522.

RECOURA, A. - 1907 - Recherches sur le sulfate ferrique. An. Chim. Phys., 8e. serie, 11: 263-288.

REYNOLDS, R.L.; GOLDHABER, M.B. - 1983 - Iron disulfide minerals and the genesis of roll-type uranium deposits. Econ. Geol., 78(1):105-120.

ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. - 1971 - Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: II. The crystal structure of paracoquimbite. Am. Mineral., 56(9-10): 1567-1572.

ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. - 1973 - Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: III. The crystal structure of kornelite. Am. Mineral., 58(5-6): 535-539.

ROSE, A.W., BURT, D.M. - 1979 - Hydrotermal alteration. In: BARNES, H.L., ed., Geochemistry of Hydrotermal Ore Deposits (2nd. edition). New York, John Wiley & Sons. p. 173-235.

SCHARIZER, R. - 1899 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. I. Zeits. Kryst. Min., 30: 209-231.

SCHARIZER, R. - 1900 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. II. Zeits. Kryst. Min., 32: 338-354.

SCHARIZER, R. - 1902 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. III. Zeits. Kryst. Min., 35: 345-356.

SCHARIZER, R. - 1903 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Paragenese der natürlichen Eisensulfate. IV. Zeits. Kryst. Min., 37: 529-549.

SCHARIZER, R. - 1906 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. V. Zeits. Kryst. Min., 41: 209-225.

SCHARIZER, R. - 1907 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. VI. Zeits. Kryst. Min., 43: 113-129.

SCHARIZER, R. - 1909 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. VII. Zeits. Kryst. Min., 46: 427-453.

SCHARIZER, R. - 1913 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. VIII. Zeits. Kryst. Min., 52: 372-398.

SCHARIZER, R. - 1915 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. IX. Zeits. Kryst. Min., 54: 127-147.

SCHARIZER, R. - 1921 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. X. Zeits. Kryst. Min., 56: 353-385.

SCHARIZER, R. - 1923 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XI. Zeits. Kryst. Min., 58: 420-444.

SCHARIZER, R. - 1927a - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XII. Zeits. Kryst. Min., 65: 1-22.

SCHARIZER, R. - 1927b - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XIII. Zeits. Kryst. Min., 65: 335-360.

SCHARIZER, R. - 1930 - Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XIV. Zeits. Kryst. Min., 75: 67-87.

SCHOEN, R.; WHITE, D.E.; HEMLEY, J.J. - 1974 - Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada, Clays and Clay Minerals, 22: 1-22.

SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (FUNDAÇÃO) - 1984 - Anuário estatístico do Estado de São Paulo - 1983. 785 p.

SHEPARD, F.P. - 1954 - Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. Jour. Sed. Petrol., 24(3): 151-158.

SIQUEIRA FILHO, J. - 1970 - Geologia da folha Castelo do Piauí. Recife, SUDENE, 64 p. (Geologia Regional nº 15).

SREBRODOL'SKIY, B.I. - 1976 - Transformation of aluminum and iron sulfates. Dokl. Earth Sci. Sect., 228: 106-107.

STEGER, H.F., DESJARDINS, L.E. - 1978 - Oxidation of sulfide minerals, 4, pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. Chem. Geol., 23(3): 225-237.

SUGUIO, K. - 1971 - Estudo dos troncos de árvores "linhitificados" dos aluviões antigos do rio Pinheiros (São Paulo), significado geocronológico e possivelmente paleoclimático. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. Anais. São Paulo, Soc. Bras. Geol., v.1, p. 63-65.

SUGUIO, K. - 1980 - Síntese dos conhecimentos sobre a sedimentação da Bacia de São Paulo. In: MESA REDONDA SOBRE ASPECTOS GEOLÓGICOS E GEOTÉCNICOS DA BACIA SEDIMENTAR DE SÃO PAULO, São Paulo, 1980. Publicação Especial. São Paulo, Assoc. Bras. Geol. Eng./Soc. Bras. Geol., v.3, p. 25-32.

SUGUIO, K.; COIMBRA, A.M.; MARTINS, C.; BARCELOS, J.H.; GUARDADO, L.R.; RAMPAZZO, L. - 1971 - Novos dados sedimentológicos dos aluviões antigos do rio Pinheiros (São Paulo) e seu significado na interpretação do ambiente deposicional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. Anais. São Paulo, Soc. Bras. Geol., v.2, p.219-226.

SUGUIO, K.; MUSSA, D. - 1978 - Madeiras fósseis dos aluviões antigos do rio Tietê, São Paulo. Bol. Inst. Geoc. Univ. S. Paulo, 9: 25-45.

SUGUIO, K.; TAKAHASHI, L.I. - 1970 - Estudo dos aluviões antigos do rio Pinheiros e Tietê, São Paulo, SP. An. Acad. brasil. Ciênc., 42(3): 555-570.

SUGUIO, K.; VESPUCCI, J.B.O.; LIMA, M.R. - 1985 - Paleoambientes deposicional e diagenético do linhito da Formação Caçapava, Terciário da Bacia de Taubaté, SP. Rev. Geoc. UNESP, (no prelo).

TAYLOR, D.; BASSETT, H. - 1952 - The system $Al_2(SO_4)_3$-H_2SO_4- H_2O. Jour. Chem. Soc., p. 4431-4442.

TEIXEIRA, A.S. - 1940 - O alúmen e sua ocorrência em Pernambuco. Bol. Secr. Agric. Ind. Com. Est. Pernambuco, 5(1): 12-14.

THOMAS, J.N.; ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. - 1974 - Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. IV. The crystal structure of quenstedtite. Am. Mineral.,59(5-6): 582-586.

TITARELLI, A.H.V. - 1975 - O vale do Parateí - Estudo geomorfológico. São Paulo, Instituto de Geografia, USP. 197 p. (Série Teses e Monografias nº 13).

TOLENTINO, M. - 1965 - Algumas considerações sobre um carvão na Bacia de São Paulo. Publ. Esc. Eng. S. Carlos, USP, 135: 29-33. (Geol. 13).

UNGEMACH, H. - 1935 - Sur certains minéraux sulfatés du Chili. Bull. Soc. franç. Minéral., 58: 97-221.

VALARELLI, J.V. - 1971 - O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO. Tese de Livre-Docência, Inst. Geoc. Astr. Univ. S.Paulo, 104 p.

VESPUCCI, J.B.O. - 1984 - Sistemas deposicionais e evolução tectono-sedimentar da Bacia de Taubaté,SP. Dissertação de Mestrado, Inst. Geoc. Univ. S.Paulo, 98 p.

VLASOV, V.V.; KUZNETSOV, A.V. - 1962 - Melanterite and the products of its alteration. Zapiski Vses. Mineralog. Obshch., 91: 490-492 (em russo).

WALTER-LÉVY ,L.; QUÉMÉNEUR , E. - 1963 - Sur la thermolyse du sulfate ferrique basique $6Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, nH_2O. C.R. Acad. Sci., 257: 3410-3413.

WALTER-LÉVY ,L.; QUÉMÉNEUR , E. - 1966 - Étude de l'hydrolyse du sulfate ferrique de 25 a 200 . Bull. Soc. Chim. France, p. 1947-1954.

WALTER-LÉVY ,L.; QUÉMÉNEUR , E. - 1968 - Sur la thermolyse des sulfates ferriques basiques. Bull. Soc. Chim. France, p. 495-503.

WENTWORTH, C.K. - 1922 - A scale of grade and class terms for clastic sediments. Jour. Geol., 30(5): 377-392.

WHITE, D.E. - 1957 - Thermal waters of volcanic origin. Bull. Geol. Soc. Am., 68(12-pt.1): 1637-1658.

WHITE, D.E.; MUFFLER, L.J.P.; TRUESDELL, A.H. - 1971 - Vapor - dominated hydrothermal systems compared with hot -water systems. Econ. Geol., 66(1): 75-97.

WHITE, D.E.; WARING, G.A. - 1963 - Volcanic emanations. In: FLEISCHER, M., ed., Data of Geochemistry (6th. edition). Geol. Surv., Prof. Pap., 440-K: K1-K27.

WIERSMA, C.I.; RIMSTIDT, J.D. - 1984 - Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. Geoch. Cosmoch. Acta, 48(1): 85-92.

WIRTH, F.; BAKKE, B. - 1914 - Untersuchung über Ferrisulfate. Zeits. anorg. Chem., 87: 13-46.

ZODROW, E.L. - 1980 - Hydrated sulfates from Sidney coalfield, Cape Breton Island, Nova Scotia, Canada: the copiapite group. Am. Mineral., 65 (9-10): 961-967.

ZODROW, E.L.; McCANDLISH, K. - 1978 - Hydrated sulfates in the Sidney coalfield, Cape Breton, Nova Scotia. Can. Mineral., 16(1): 17-22.

ZODROW, E.L.; WILTSHIRE, J.; McCANDLISH, K. - 1979 - Hydrated sulfates in the Sidney coalfield of Cape Breton, Nova Scotia. II. Pyrite and its alteration products. Can. Mineral., 17(1): 63-70.