ESTUDO TERMODINÂMICO TEÓRICO APLICADO À GÊNESE E ÀS ALTERAÇÕES DE HIDROXIFOSFATOS NATURAIS: FOSFATOS LATERÍTICOS DE JANDIÁ (PA) e PIROCAUA (MA)

WATERLOO N. DE LIMA* e MARIA DE FÁTIMA F. REYMÃO*

ABSTRACT This paper reports a theoretical thermodynamic study in order to relate the geochemical alterations involving lateritic profiles, enriched in aluminium- and aluminium-calcium hydroxy-phosphates — Pirocaua (MA) and Jandiá (PA) — as well as, iron phosphate and iron-calcium hydroxy-phosphate — Jandiá (PA). Theoretical calculations and the use of thermodynamic data (standard free energies and solubility products) reveal some important conclusions about chemical equilibria, mineral formation, solubility and stability relations.

INTRODUÇÃO Em trabalho anterior (Reymão e Lima, 1982), descreveu-se a caracterização de hidroxifosfatos naturais por espectroscopia no infravermelho e análise térmica diferencial envolvendo amostras de crandallita-goyazita, $\text{Ca}(\text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$, senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e mitridatita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$, coletadas nas ocorrências de Pirocaua (MA) (exceto mitridatita) e Jandiá (PA) (exceto augelita e senegalita). O referido estudo envolveu trabalhos de amostragem sistemática e pontual, que permitiram obtenção de espécies representativas do quadro mineralógico daqueles ambientes geológicos.

No presente estudo, aproveitaram-se os resultados oriundos do trabalho anterior na tentativa de composição do quadro mais provável de alterações geoquímicas, envolvendo tais espécies e outras a elas associadas. Para tanto, consideram-se estudos precedentes de Costa e Sá (1980), Costa *et al.* (1980) e Siqueira e Lima (1982), procedeu-se o levantamento de dados termodinâmicos, compilados da literatura científica e manipularam-se tais dados nos cálculos de avaliação preliminar de energias livres de formação e produtos de solubilidade, relacionando-os, após, com a espontaneidade das transformações químicas.

RESUMO DO QUADRO DE ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS OBSERVADAS E/OU INFERIDAS JANDIÁ E PIROCAUA

A — Em Jandiá (Costa e Sá, 1980)

Para os fosfatos

Para os silicatos

B — Em Pirocaua (Siqueira e Lima, 1982; Siqueira, 1982)

Para os fosfatos

Para os silicatos

Neoformação

Em todos os trabalhos desenvolvidos em Jandiá e Pirocaua, lamentavelmente não se detectou a presença da esperada apatita, razão pela qual ela não se apresenta aqui registrada. Quanto às espécies presentes, apenas crandallita-goyazita, $\text{Ca}(\text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dominante em Jandiá e Pirocaua), e augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ (também dominante em Pirocaua), apresentam-se em elevadas concentrações. A wardita, $\text{Ma}(\text{Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresenta-se algo concentrada em certas porções do horizonte fosfático em Jandiá e algo subordinada em Pirocaua. A mitridatita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$, apresenta-se concentrada nas partes mais superficiais do horizonte fosfático de Jandiá. A variscita, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, distribui-se algo dispersa no horizonte fosfático em ambas as ocorrências, sendo que a estrengita, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, só aparece em Jandiá. A senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aparece concentrada, em mínimas quantidades em drusas, no perfil de Pirocaua. Aparentemente apenas ocorrente em Pirocaua, de modo algo dispersa ou em pequenas drusas, a wavellita, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, é rara. Enquanto a dufrenita, $\text{CaFe}_2^{3+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aparece algo dispersa no horizonte fosfático de Jan-

*Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA

diá, a beraunita, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, necessita de maiores observações, pois Costa *et al.* (1980) apenas detectaram sua presença. Enquanto em Jandiá o quartzo se apresenta em grãos maiores, em Pirocaua é encontrado finamente dividido. A gibbsita, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, embora em concentrações algo dispersas, apresenta-se bem associada aos fosfatos e à caulinita, em Pirocaua, não sendo detectada sua presença em Jandiá. A caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, apresenta-se bem definida em ambas as ocorrências, em horizontes típicos. Tanto a goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, como a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estão presentes em ambas as ocorrências em concentrações algo apreciáveis.

Evidentemente, o quadro acima apresentado não é completo. Acrescente-se o fato de que outras paragêneses podem ser inferidas, mas dependeria de evidências mineralógicas; assim, por exemplo, considerando que a dufrenita apresenta Fe^{2+} em sua estrutura cristalina, seria de esperar alguma associação com a vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (fosfato natural de Fe^{2+} , estável em meio redutor), cuja ocorrência, aliás, não foi detectada. Além disso, não se pode garantir ocorrência de evoluções inversas, tais como

a exemplo do que ocorreu no Senegal (Flicoteaux *et al.*, 1977), notadamente pelo fato de a wavellita, se presente em Jandiá, ser de modo tão disperso que não se torna possível o estabelecimento de hipóteses (em Pirocaua, é dispersa, rara e se encontra segundo cristais milimétricos, em drusas).

Uma averiguação mais detalhada das alterações geoquímicas nos silicatos necessita de maiores evidências de campo, de mineralogia, o que torna difícil a obtenção de tais dados, face os perfis apresentarem-se profundamente alterados.

De qualquer modo, a evolução geoquímica dos perfis em Jandiá e Pirocaua foi regulada sobretudo pelas condições físico-químicas do meio (pH, Eh) e, evidentemente, por fatores geológico-ambientais (natureza e permeabilidade da rocha, ocorrência de lençóis freáticos, drenagem pronunciada etc.). No entanto, enquanto em Jandiá ocorre formação de minerais de fosfato de Fe, em Pirocaua o Fe não se apresenta associado ao fosfato (a não ser, talvez, ocasionais substituições isomorfas na variscita sem maior importância), revelando profundas diferenças na paragênese, envolvendo Al, Fe e P em ambiente laterítico. A mineralogia detectada em Pirocaua revela claramente que o Fe se apresenta apenas nos minerais de alteração extraordinariamente estáveis, como a goethita e a hematita. É de se supor que tais espécies não permitiram, mesmo em meio ácido, o estabelecimento de equilíbrios químicos ambientais propícios à posterior deposição de fosfatos de Fe; também é de se supor que não houve condições de manutenção de Fe^{2+} no perfil, o que, é óbvio, alteraria o quadro mineralógico.

No conjunto, observa-se um desenvolvimento de caráter ácido (diminuição de pH) associado a um aumento das condições oxidantes (aumento de Eh) na evolução geoquímica do perfil em Pirocaua. Tais razões foram discutidas por Siqueira e Lima (1982), e podem ser exemplificadas pelas séries:

a) Diminuição de pH

Wardita $\rightarrow$ Crandallita-goyazita $\rightarrow$ Augelita

Goethita $\rightarrow$ Hematita

Caulinita $\rightarrow$ Sílica

b) Aumento de Eh

Fe^{2+} (solução) $\rightarrow$ Fe^{3+} (fixado em goethita e hematita).

Em consequência, nas alterações envolvendo os minerais detectados em Pirocaua, é de esperar que o Eh não tenha in-

fluenciado diretamente na precipitação de hidroxifosfatos naturais aqui em estudo, pois tais paragêneses são, essencialmente, independentes de Eh, ao contrário do aumento de acidez do meio, que favoreceu a predominância de augelita no perfil.

Por sua vez, a mineralogia detectada em Jandiá demonstra que valores relativamente baixos de Eh favoreceram a manutenção de algum teor de Fe^{2+} no perfil de alteração, permitindo sua fixação em fosfato (na dufrenita, por exemplo); todavia, tais condições de baixo Eh não foram aparentemente satisfatórias à deposição de vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, em concentrações tais de modo a permitir sua detecção; facilmente encontrada em Jandiá, a mitridatita contém em sua composição apenas Fe^{3+} ao lado de Ca^{2+} como cátions de fosfato e hidroxila, revelando que para sua formação há necessidade de condições oxidantes, típicas de valores mais elevados de Eh. Tais considerações levam à suposição de que tanto a dufrenita como a mitridatita (aliás, intimamente associadas entre si) resultem de interações físico-químicas entre as soluções de Fe^{3+} , F^{2+} , Ca^{2+} e fosfato em matriz de fosfato — provavelmente a crandallita-goyazita, com a qual ambas as espécies se encontram associadas — com conseqüente crescimento de cristais facilmente identificáveis em Jandiá.

A participação de Fe na formação de minerais de fosfato em Jandiá produziu modificações na seqüência de desenvolvimento do caráter ácido no perfil. Assim, de modo sucinto e algo incompleto, infere-se séries desse desenvolvimento, segundo

Wardita $\rightarrow$ Crandallita-goyazita $\rightarrow$ Variscita, estrengita dufrenita, mitridatita

Goethita $\rightarrow$ Hematita

Caulinita $\rightarrow$ Sílica

Para um quadro algo mais completo da evolução geoquímica dos perfis de alteração em Jandiá e Pirocaua, parece ser necessário acrescentar estudo envolvendo o formalismo geoquímico, fundamentado em considerações termodinâmicas, no intuito de averiguar, quantitativamente, a espontaneidade das transformações observadas e/ou inferidas em tais ambientes geológicos.

ESTUDO TERMODINÂMICO: Considerações iniciais

O comportamento geoquímico de um meio geológico é mais bem definido pelo conjunto de transformações físico-químicas que ocorrem entre os minerais constituintes desse meio. A composição química do meio aqui em estudo já é conhecida, revelada por seu conteúdo mineralógico. Cabe, então, o desenvolvimento de utilização de modelos termodinâmicos na tentativa de justificar, teoricamente, inferências evidenciadas por observações diretas no campo e exames de laboratório.

A estabilidade das espécies químicas tem relação com a solubilidade e a reatividade química (Krauskopf, 1967). Tais fatos constituem a base fundamental da construção de diagramas de estabilidade. Classicamente, o conhecido estudo de Lindsay e Moreno (1960) evidenciou a construção de diagramas de solubilidade envolvendo a fluorapatita, a variscita e a estrengita, sob atividade de H_2PO_4^- no eixo vertical e pH no eixo horizontal, para sistemas contendo Ca sob concentração 5×10^{-3} M. A ocorrência de hidroxifosfatos duplos de Ca e Al (crandallita) e simples (augelita, variscita, wavellita) mereceu atenção de pesquisadores com vistas ao estudo do equilíbrio químico, com base em considerações termodinâmicas (por exemplo, Nriagu, 1976; Vieillard, 1978; Vieillard *et al.*, 1979); desse modo, procederam-se estudos

termodinâmicos aplicados à gênese e às alterações de apatitas, cuja discussão se fundamentou nos diagramas de estabilidade construídos com base na avaliação dos produtos de solubilidade de caulinita, da gibbsita e de minerais de fosfato já citados.

O presente trabalho reuniu considerações e dados utilizados por Nriagu (1976) e Vieillard (1978), entre outros, na discussão sobre o estudo termodinâmico teórico aplicado ao quadro de alterações envolvendo os hidroxifosfatos naturais precipitados nas ocorrências de Jandiá e Pirocaua.

AVALIAÇÃO PRELIMINAR DAS ENERGIAS LIVRES DE FORMAÇÃO E DOS PRODUTOS DE SOLUBILIDADE PARA A SENEGALITA E A MITRIDATITA

Embora reconhecidamente úteis, as constantes termodinâmicas são difíceis de ser determinadas experimentalmente com a precisão necessária. Existem muitos dados compilados na literatura científica envolvendo óxidos, hidróxidos, silicatos, fosfatos etc. Tentativas de avaliação da energia livre de formação de hidroxifosfatos associados a argilo-minerais foram desenvolvidas por Nriagu (1976) e Vieillard (1978) recorrendo a coeficientes de ajustamento, visando a refinar, quantitativamente, os resultados obtidos.

Recorrendo a uma metodologia simplificada, admitindo os naturais erros de aproximação, sugere-se, aqui, um procedimento teórico visando a avaliar, preliminarmente, a energia livre de Gibbs de formação da senegalita e da mitridatita, considerando não se terem encontrado tais dados na literatura consultada. Para tanto, utilizaram-se as constantes compiladas na bibliografia pertinente e apresentadas na Tab. 1.

De acordo com a estequiometria formal, tem-se:

(1) Para a senegalita:

e, portanto,

$$\Delta G_f^\circ(\text{senegalita}) = \Delta G_f^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3) + \Delta G_f^\circ(\text{AlPO}_4) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \pm \text{energia}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas:

$$\Delta G_f^\circ(\text{senegalita}) \cong 717,6 \text{ kcal/mol.}$$

(2) Para a mitridatita

e, portanto,

$$\Delta G_f^\circ(\text{mitridatita}) = 2 \Delta G_f^\circ(\text{Ca}(\text{OH})_2) + 3 \Delta G_f^\circ(\text{FePO}_4) + 1,55 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \pm \text{energia}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas,

$$\Delta G_f^\circ(\text{mitridatita}) \cong 1\,364,9 \text{ kcal/mol.}$$

O termo $\pm \text{energia}$ representa um parâmetro ajustável, que depende de resultados experimentais não avaliados neste trabalho. Sua ordem de grandeza, porém, é aparentemente desprezível, sugerindo provável erro relativo da ordem de 2%; tal afirmativa se deve ao fato de que, calculando-se pelo mesmo procedimento a energia livre de formação para espécies mais ou menos semelhantes às consideradas, como a

Tabela 1 — Energia livre de Gibbs de formação de espécies selecionadas (25 °C, 1 atm)

Espécie	$\Delta G(\text{kcal/mol})$	Referência
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$	- 116	a
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	- 132,18	a
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	- 2,52	b
$\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	- 37,6	a
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	- 56,69	a
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$	- 214,3	c
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita)	- 277,3	b
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorfo)	- 271,3	a
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorfo)	- 166,5	a
FeOOH (goethita)	- 117	d
Fe_2O_3 (hematita)	- 177,7	d
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}_{(\text{aq})}$	- 106,2	b
$\text{H}_4\text{SiO}_4_{(\text{aq})}$	- 300,3	b
$\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$	- 274,2	b
$\text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	- 260,34	a
$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}_{(\text{aq})}$	- 270,17	a
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (caulinita)	- 884,5	b
AlPO_4	- 389,6	e
FePO_4	- 282,8	a
$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (crandallita)	- 1 336,7	f
$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (wavellita)	- 1 330	f
$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ (augelita)	- 660,9	f
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (variscita)	- 498,8	f
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (estregita)	- 396,2	a
$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ (mitridatita)	- 1 364,9	g

Referências: a — Wagman *et al.*, 1968; b — Garrels e Christ, 1965; c — Mahan, 1967; d — Tardy e Garrels, 1974; e — Lindsay *et al.*, 1959; f — Vieillard *et al.*, 1979; g — Calculada neste trabalho.

augelita e a crandallita, obtiveram-se resultados de $-660,9$ e $1\,321,5$ kcal/mol, respectivamente, permitindo deduzir erros relativos de 0% e 1,14% em relação aos valores admitidos por Vieillard *et al.* (1979).

É, portanto, bastante razoável admitir que os valores numéricos obtidos para as energias livres de formação para a senegalita e a mitridatita estejam dentro de uma certa ordem, levando-se em conta o fato de haver notáveis semelhanças (composição química, estrutura, solubilidade) entre a augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$, e a senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bem como entre a crandallita, $\text{CaAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e a mitridatita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$, com as devidas ressalvas. Em consequência, dever-se-ia esperar que as estabilidades dessas espécies estivessem bem próximas entre si; isso está de acordo com os valores obtidos para as energias livres de formação de ambas as espécies, posto que para a senegalita o valor $-717,6$ kcal/mol muito se aproxima do valor da augelita, $-660,9$ kcal/mol, segundo Vieillard *et al.* (1979), assim como para a mitridatita o valor numérico $-1\,364,9$ kcal/mol é relativamente próximo ao da crandallita, $-1\,336,7$ kcal/mol, segundo Vieillard *et al.* (1979). Tais considerações, todavia, representam apenas uma aproximação do real, pois só podem ser considerados precisos os valores experimentais cuidadosamente obtidos.

Admitindo-se que os valores numéricos calculados para as energias livres de formação da senegalita e da mitridatita constituem uma aproximação razoável, é valioso estender os cálculos na avaliação de seus respectivos produtos de solubilidade em meio ácido. Para tanto, será necessário considerar que:

(1) Para a senegalita:

e, portanto,

$$\Delta G_f^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{Al}^{3+}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{senegalita})$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas:

$$\Delta G_f^\circ = 2(-116) + (-274,2) + 4(-56,69) - (-717,6) = -15,4 \text{ kcal/mol}$$

como

$$\Delta G_f^\circ = -1,364 \log K_{eq} \quad (\text{em kcal/mol})$$

resulta

$$\log K_{eq} = -15,4 / -1,364 = 11,29.$$

(2) Para a mitridatita

e, portanto,

$$\Delta G_f^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{3+}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4) + 5,55\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\circ(\text{mitridatita})$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas:

$$\Delta G_f^\circ = 2(-132,18) + 3(-2,52) + 3(-274,2) + 5,55(-56,69) - (-1\,364,9) = -44,3 \text{ kcal/mol}$$

como

$$\Delta G_f^\circ = -1,364 \log K_{eq} \quad (\text{em kcal/mol})$$

resulta

$$\log K_{eq} = -44,3 / -1,364 = 32,48.$$

Os produtos de solubilidade, em meio ácido, da senegalita e da mitridatita assim calculados são, pois, aproximadamente, $10^{11,29}$ e $10^{32,48}$, respectivamente. Tais valores se encontram nas proximidades relativas dos produtos de solubilidade, em meio ácido, da augelita ($10^{10,47}$) e da crandallita ($10^{21,95}$), guardadas as devidas proporções.

Com o intuito de utilizar mais adiante os valores numéricos dos produtos de solubilidade da mitridatita tanto em meio aquoso ácido quanto em meio aquoso neutro, empregaram-se os valores numéricos das energias livres de formação de espécies bem conhecidas no cálculo do produto de solubilidade desse mineral em meio neutro, segundo a formulação mais provável:

como

$$\Delta G_f^\circ = 2\Delta G_f^\circ(\text{Ca}^{2+}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) + 3\Delta G_f^\circ(\text{HPO}_4^{2-}) + \Delta G_f^\circ(\text{OH}^-) - \Delta G_f^\circ(\text{mitridatita}),$$

substituindo os valores numéricos das energias livres, vem:

$$\Delta G_f^\circ = 2(-132,18) + 3(-106,2) + 3(-260,34) + (-37,6) - (-1\,364,9) = -45,54 \text{ kcal/mol}$$

como

$$\Delta G_f^\circ = -1,364 \log K_{eq} \quad (\text{em kcal/mol})$$

resulta

$$\log K_{eq} = -45,54 / -1,364 = 33,4.$$

As considerações expostas constituem, todavia, mera especulação, pois apenas determinações experimentais acuradas podem fornecer avaliações mais precisas sobre os produtos de solubilidade de espécies químicas. Por outro lado, tais especulações são necessárias ao diagnóstico teórico dos fundamentos do equilíbrio químico em sistemas minerais; talvez a consequência mais imediata de tais avaliações seja a averiguação das estabilidades das espécies mediante observação direta no meio geológico; neste caso, pode-se afirmar que tais previsões estão de acordo com as observações de campo, pois as estabilidades da senegalita e da mitridatita são comparáveis com as da augelita e da crandallita, respectivamente, já que tais espécies foram identificadas em Pirocaua (augelita e senegalita) e Jandiá (crandallita e mitridatita) em condições de intemperismo pronunciado.

PRODUTO DE SOLUBILIDADE, ENERGIA LIVRE E ESPONTANEIDADE DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS Parâmetros físico-químicos, tais como produto de solubilidade e energia livre de Gibbs constituem dados relevantes no diagnóstico das alterações geoquímicas (Krauskopf, 1967; Wedepohl, 1969; Bolt e Bruggerwert, 1978; entre outros).

Talvez a maneira mais adequada de estudar um sistema geoquímico — em que as condições físico-químicas predominam, como são os casos de intemperismo em Pirocaua e Jandiá — seja a da interpretação dos diagramas de estabilidade, construídos com base nos produtos de solubilidade. Foi assim que Nriagu (1976) e Vieillard *et al.* (1979) procederam na caracterização da gênese de hidroxifosfatos, conforme já se salientou.

Todavia a simples avaliação da espontaneidade das transformações químicas constitui argumento indispensável que se deve associar às observações de campo e aos exames de laboratório, visando a um diagnóstico mais completo sobre as alterações geoquímicas processadas no meio geológico em estudo. Com o uso das considerações físico-químicas no formalismo geoquímico, pretende-se neste estudo avaliar alguns resultados (estabilidade de minerais, alterações geoquímicas no ambiente) inferidos por outros mecanismos.

Para a consecução desses objetivos utilizaram-se das equações de produtos de solubilidade e valores numéricos de energias livres de Gibbs; os valores numéricos utilizados para as energias livres encontram-se na Tab. 1 enquanto as equações relativas aos produtos de solubilidade são mostradas nas Tabs. 2 e 3.

O quadro geral dos cálculos sobre a espontaneidade das transformações químicas, envolvendo os principais sistemas presentes em Pirocaua e/ou Jandiá, pode ser assim resumido:

A — Pelas equações formais dos produtos de solubilidade em meio ácido (Tab. 2) 1) Sistema *caulinita-gibbsita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (1) e (2) da Tab. 2, resulta:

concluindo-se pela não espontaneidade da transformação da caulinita em gibbsita, contrariamente ao que se observa na natureza; justifica-se a formação da gibbsita a partir da hidrólise ácida da caulinita por um mecanismo de remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$ do ambiente (em consequência de lixiviação e drenagem), fazendo-se com que o equilíbrio desse sistema químico se desloque para a direita (Gardner, 1970).

2) Sistemas *caulinita-augelita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (1) e (7) da referida tabela, resulta:

Tabela 2 — Equações de produtos de solubilidade de espécies selecionadas em meio aquoso ácido (25 °C, 1 atm)

Espécie	Equilíbrio de solubilidade	$\log K_{eq}$
Caulinita	(1) $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4(s)} + 6 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	7,63 ^a
Gibbsita	(2) $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 3 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	7,96 ^b
Fe(OH) ₃	(3) $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 3 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	3,96 ^c
Goethita	(4) $\text{FeOOH}_{(s)} + 3 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-0,59 ^d
Hematita	(5) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 6 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-1,89 ^d
Crandallita	(6) $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 11 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 3 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 2 \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	21,95 ^a
Augelita	(7) $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3(s)} + 6 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	10,47 ^a
Variscita	(8) $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 3 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	2,67 ^a
Wavellita	(9) $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 9 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 3 \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 2 \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 8 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	12,95 ^a
Estrengita	(10) $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 3 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	25,02 ^e
	(11) $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	15,7 ^f
Mitridatita	(12) $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55 \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 13 \text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons 2 \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 3 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 3 \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 5,55 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	32,48 ^e

Referências: a — Vieillard *et al.*, 1979; b — Vieillard, 1978; c — Butler, 1964; d — Nahon, 1976; e — Calculado neste trabalho; f — Nriagu, 1972.

Tabela 3 — Equações de produtos de solubilidade de espécies selecionadas, em meio aquoso neutro (25 °C, 1 atm)

Espécie		Equilíbrio de solubilidade	logK _{eq}
Caulinita	(13)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$	-40,2 ^a
Gibbsita crist.	(14)	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$	-16,0 ^a
Hematita	(15)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{OH}^-(\text{aq})$	-85,4 ^b
Goethita	(16)	$\text{FeOOH}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$	-42,3 ^b
Crandallita	(17)	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 5 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 2 \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	-72,3 ^c
Augelita	(18)	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$	-49,9 ^c
Variscita	(19)	$\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{H}^+(\text{aq})$	-33,2 ^c
Wavellita	(20)	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 3 \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq}) + 2 \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + 7 \text{H}^+(\text{aq})$	-83,9 ^c
Estrengita	(21)	$\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$	-34,9 ^d
Mitridatita	(22)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55 \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 1,45 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{Fe}(\text{OH})_2^+(\text{aq}) + 3 \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	-33,4 ^e

Referências: a — Helgeson, 1969; b — Garrels e Christ, 1965; c — Nriagu, 1976; d — Bolt e Bruggenwert, 1978; e — Calculado neste trabalho.

concluindo-se pela não-espontaneidade da transformação da caulinita em augelita mediante a ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4); como o valor numérico de $\log K_{eq}$ é relativamente baixo, é possível que em sistemas naturais a referida conversão possa ocorrer (é curioso o fato de que em Pirocaua, logo abaixo do horizonte fosfático, onde predominam augelita e crandallita, encontra-se um horizonte caulínico, típico); por outro lado, também a remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ favorece a deposição da augelita.

3) *Sistemas caulinita-variscita e caulinita-wavellita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (1) e (8), e (1) e (9), resultam:

concluindo-se pela espontaneidade da conversão da caulinita em variscita mediante a ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4), ao contrário da transformação da caulinita em wavellita nas mesmas condições formais; embora os valores numéricos de $\log K_{eq}$ sejam relativamente baixos (e, portanto, sujeitos a restrições), a variscita é mineral comum na composição de muitos tipos de solos (Bolt e Bruggen Wert, 1978); também é curioso que, aparentemente,

se deveria esperar quantidades mais apreciáveis de variscita e wavellita nos perfis em Pirocaua e Jandiá, o que não se observou, pois a abundância de wavellita em tais ocorrências é reduzidíssima enquanto a variscita se apresenta em concentrações bem abaixo dos teores de augelita ou crandallita.

4) *Sistema caulinita-crandallita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (1) e (6), resulta:

concluindo-se pela não-espontaneidade da conversão da caulinita em crandallita mediante a ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4) e presença de íons Ca^{2+} ; considerando que o valor numérico da transformação é relativamente alto, é mais sugestivo considerar que a ação do ácido silícico sobre a crandallita, em pH relativamente baixo, possa produzir caulinita, situação essa algo difícil de conciliar para os modelos naturais de Pirocaua e Jandiá, onde há abundância de crandallita no horizonte fosfático; por outro lado, nada impede, aparentemente, a formação da caulinita a partir da crandallita nas condições indicadas, fato este aliás registrado na literatura científica (Vieillard *et al.*, 1979); já a formação da crandallita a partir da caulinita, em ambientes geológicos, dependeria da atividade e/ou suprimentos constantes, de H_3PO_4 e Ca^{2+} atuando sobre a caulinita, fazendo deslocar o equilíbrio químico da equação considerada para a direita, cumprindo o princípio de Le Chatelier.

5) *Sistemas gibbsita-augelita, gibbsita-variscita e gibbsita-wavellita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (2) e (7), (2) e (8), e (2) e (9), separadamente, resultam:

concluindo-se pela espontaneidade das conversões indicadas; saliente-se o fato de que, enquanto em Pirocaua coexistem augelita, gibbsita, variscita e wavellita, em Jandiá não se detectou a presença de gibbsita nem de wavellita; por outro lado, não é raro encontrar-se variscita em certos depósitos de bauxita, onde circulam soluções contendo algum fosfato (Bolt e Bruggenwert, 1978); Hunt (1972) também chama atenção para o fato de que a wavellita também pode ser encontrada em ocorrências de bauxita contendo fosfato.

6) *Sistema gibbsita-crandallita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (2) e (6), resulta:

concluindo-se pela espontaneidade da transformação acima no sentido de formação da crandallita; o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$ é algo discutível na tendência do deslocamento do equilíbrio visando à espontaneidade; mais uma vez aqui as condições ambientais determinarão a formação do mineral de modo que suprimentos sucessivos de soluções contendo H_3PO_4 e Ca^{2+} , atuando sobre a gibbsita, levam à gênese da crandallita.

7) *Sistemas crandallita-augelita, crandallita-variscita e crandallita-wavellita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (6) e (7), (6) e (8), e (6) e (9), resultam:

concluindo-se pela espontaneidade das conversões indicadas; a transformação da crandallita em augelita parece bastante previsível em Pirocaua a exemplo do que teria ocorrido também no Senegal (Flicoteaux *et al.*, 1977); também a alteração da crandallita em variscita é factível a partir das observações de campo e laboratório, tanto em Pirocaua como em Jandiá; já a conversão da crandallita em wavellita, observada em Bone Valley (Altschuler *et al.*, 1956) e no Senegal (Flicoteaux *et al.*, 1977), não se mostrou representativa nas ocorrências de Jandiá e Pirocaua, considerando os baixos teores de wavellita ali detectados.

8) *Sistemas augelita-variscita e augelita-wavellita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (7) e (8) para o primeiro caso (7) e (9) para o segundo, resultam:

concluindo-se pela espontaneidade das transformações no sentido de formação de variscita e wavellita, a partir da alteração da augelita, situação essa, aparentemente difícil de explicar em Pirocaua, face à considerável predominância da augelita sobre a variscita e a wavellita nessa ocorrência.

9) *Sistemas goethita-hematita e goethita-estregita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (4) e (5) para o primeiro caso e (4) e (10) ou (4) e (11) para o segundo, resultam:

que permitem concluir pela espontaneidade na conversão da goethita em hematita e sobre a não-espontaneidade da alteração da goethita em estregita (alteração esta sob ação de soluções de fosfato contendo atividades de H_3PO_4 ou HPO_4^{2-}); sobre o primeiro caso, Berner (1971), estudando essa transformação experimentalmente, concluiu que a alteração da limonita-goethita em hematita durante a diagênese é, termodinamicamente, exequível; a não-espontaneidade da alteração da goethita em estregita parece estar de acordo com as observações efetuadas em Jandiá, onde a coexistência das duas espécies, aparentemente não associadas, parece confirmar inexistência de inter-relações nas duas espécies; por outro lado, saliente-se o fato de que em Pirocaua não se detectou estregita mas apenas variscita com alguma eventual e desprezível substituição do Al pelo Fe.

10) *Sistemas goethita-mitridatita e estregita-mitridatita* Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (4) e (12), e (10) e (12), resultam:

concluindo-se pela não-espontaneidade da transformação da goethita em mitridatita, ao contrário da alteração da estrengita em mitridatita (mediante ação de soluções de íons Ca^{2+}) que é, termodinamicamente, exequível; saliente-se o fato de que o valor numérico de $\log K_{eq}$ sugere razoável especulação sobre a viabilidade da alteração geoquímica da estrengita em mitridatita, mormente quando se considera que a mitridatita observada em Jandiá se apresenta associada à crandallita e à estrengita.

11) Sistema crandallita-mitridatita Combinando-se e ajustando-se as Eqs. (6) e (12), resulta:

concluindo-se pela espontaneidade da alteração da crandallita em mitridatita, sob ação de soluções ácidas contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ou espécies correspondentes, tais como Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ etc.), situação essa bastante previsível de ter ocorrido em Jandiá, pelo fato de as observações de campo e de laboratório demonstrarem que a mitridatita está, invariavelmente, associada à crandallita.

B — Pelas equações formais dos produtos de solubilidade em meio aquoso neutro (Tab. 3) Evitando repetições algo exaustivas, apresentamos abaixo um quadro simplificado dos resultados obtidos sobre a utilização das equações constantes da Tab. 3, de acordo com o mesmo procedimento de combinação e ajustamento das equações:

Para a transformação estrengita-mitridatita, consideraram-se, ainda,

Como é de esperar, a acidez do meio ambiente pode provocar modificações no equilíbrio das transformações químicas. No presente estudo físico-químico teórico, é necessário destacar algumas inferências emanadas do exame do que se apresentam expostos em A e B:

1. O aumento de pH favorece a conversão da caulinita em augelita, variscita, wavellita e crandallita, conforme o caso, respeitadas as condições indispensáveis (ocorrência de soluções de fosfato, em todos os casos, e presença de íons Ca^{2+} , para o caso da crandallita).

2. Também o aumento de pH favorece as transformações que envolvem a gibbsita, produzindo augelita, variscita e wavellita, conforme o caso, desde que haja condições indispensáveis (isto é, presença de soluções de fosfato), ao contrário da formação da crandallita, a partir da gibbsita, que, aparentemente, não é favorável (mesmo em meio aquoso ácido o valor numérico de $\log K_{eq}$ é muito baixo, podendo ser desprezível na conclusão sobre a espontaneidade dessa transformação).

3. As alterações geoquímicas que conduzem à transformação da crandallita em augelita, variscita e wavellita têm situação algo diferentes entre si: um aumento de acidez parece favorecer a formação da augelita enquanto para a variscita é um aumento de pH que favorece sua deposição, parecendo algo indiferente a variação de pH (dentro de certos limites) para o caso da wavellita.

4. É interessante notar que as conversões de augelita (caráter ácido menos pronunciado) em variscita (caráter ácido mais pronunciado) ou wavellita (caráter ácido intermediário) são favorecidas pelo aumento de pH.

5. Ao que parece, a conversão da goethita com estrengita, difícil em meio ácido, é algo mais favorável com o aumento de pH (porém jamais espontânea).

Transformação	Equações combinadas	$\log K_{eq}$	Conclusão
Caulinita-gibbsita	(13) e (14)	-8,2	Não é espontânea
Caulinita-augelita	(13) e (18)	9,7	Espontânea
Caulinita-variscita	(13) e (19)	26,2	Espontânea
Caulinita-wavellita	(13) e (20)	47,2	Espontânea
Caulinita-crandallita	(13) e (17)	24	Espontânea
Gibbsita-augelita	(14) e (18)	17,9	Espontânea
Gibbsita-variscita	(14) e (19)	17,2	Espontânea
Gibbsita-wavellita	(14) e (20)	35,9	Espontânea
Gibbsita-crandallita	(14) e (17)	-24,3	Não é espontânea
Crandallita-augelita	(17) e (18)	5,1	Espontânea
Crandallita-variscita	(17) e (19)	27,3	Espontânea
Crandallita-wavellita	(17) e (20)	11,6	Espontânea
Augelita-variscita	(18) e (19)	11,1	Espontânea
Augelita-wavellita	(18) e (20)	18,1	Espontânea
Goethita-hematita	(16) e (15)	0,8	Espontânea
Goethita-estrengita	(16) e (21)	7,4	Não é espontânea
Goethita-mitridatita	(16) e (22)	-82,0	Não é espontânea
Estrengita-mitridatita	(21) e (22)	-111,8	Não é espontânea

6. A gênese da mitridatita, a partir da goethita, parece muito pouco provável em quaisquer condições normais de acidez do meio geológico ambiente.

7. Provavelmente a conversão da strengita em mitridatita (respeitadas as condições indispensáveis, tal como a presença de íons Ca^{2+} em atividades adequadas) só se efetive em acidez algo mais elevada.

C — Pela avaliação aproximada da energia livre de Gibbs para alguns sistemas selecionados O emprego dos dados de energia livre apresentados na Tab. 1 bem como o uso adequado de certas equações existentes na Tab. 2 permitem estabelecer um quadro simplificado do cálculo da energia livre de reação para sistemas relacionados com algumas das alterações geoquímicas aqui em estudo. Assim, por exemplo,

1) *Caulinita-gibbsita*

$$\Delta G_r^\circ = 2(-277,3) + 2(-300,3) - (-884,5) - 5(-56,69) = 13,05 \text{ kcal/mol}$$

(transformação não-espontânea)

2) *Caulinita-augelita*

$$\Delta G_r^\circ = (-660,9) + 2(-300,3) - (-884,5) - (-274,2) - 2(-56,69) = 10,58 \text{ kcal/mol}$$

(transformação não-espontânea)

3) *Caulinita-variscita*

$$\Delta G_r^\circ = 2(-498,8) + 2(-300,3) - (-884,5) - 2(-274,2) - 3(-56,69) = 4,77 \text{ kcal/mol}$$

(não-espontânea)

4) *Caulinita-wavellita*

$$\Delta G_r^\circ = 2(-1330) + 6(-300,3) - 3(-884,5) - 4(-274,2) - 13(-56,69) = 25,47 \text{ kcal/mol}$$

(não-espontânea)

5) *Caulinita-crandallita*

(não-espontânea)

6) *Gibbsita-augelita*

(espontânea)

7) *Gibbsita-variscita*

(espontânea)

8) *Gibbsita-wavellita*

(espontânea)

9) *Gibbsita-crandallita*

(não-espontânea)

10) *Crandallita-augelita*

(espontânea)

11) *Crandallita-variscita*

(espontânea)

12) *Crandallita-wavellita*

$$\Delta G_r^\circ = (-1\,330) + (-132,18) - (-1\,336,7) = -125,48 \text{ kcal/mol}$$

(espontânea)

13) *Augelita-variscita*

$$\Delta G_r^\circ = 2(-498,8) - (-660,9) - (-274,2) - (-56,69) = \\ = -5,81 \text{ kcal/mol}$$

(espontânea)

14) *Augelita-wavellita*

$$\Delta G_r^\circ = 2(-1\,330) - 3(-660,9) - (-274,2) - 7(-56,69) = \\ = -6,27 \text{ kcal/mol}$$

(espontânea)

15) *Goethita-hematita*

$$\Delta G_r^\circ = (-177,7) + (-56,69) - 2(-117,0) = -0,39 \text{ kcal/mol}$$

(espontânea)

16) *Goethita-estrelita*

$$\Delta G_r^\circ = (-396,2) + (-37,6) - (-117) - (-270,17) - \\ - (-56,69) = 10,06 \text{ kcal/mol}$$

(não-espontânea)

17) *Goethita-mitridatita*

$$\Delta G_r^\circ = (-1\,364,9) + 0,45(-56,69) - 3(-117) - (-132,18) - \\ - 3(-274,2) = 47,55 \text{ kcal/mol}$$

(não-espontânea)

18) *Estrelita-mitridatita*

$$\Delta G_r^\circ = (-1\,364,9) + 0,45(-56,69) - 3(-396,2) - 2(-132,18) = \\ = 62,55 \text{ kcal/mol}$$

(não-espontânea)

19) *Crandallita-mitridatita*

$$\Delta G_r^\circ = (-1\,364,9) + (-274,2) + 15,45(-56,69) + 6(-116) - \\ - 2(-1\,336,7) - 3(-170,0) = -27,96 \text{ kcal/mol}$$

(espontânea).

Considerando que, para o cálculo das energias livres de reação para os sistemas geoquímicos aqui considerados, utilizaram-se as equações de equilíbrios de solubilidade em meio ácido, é forçoso estabelecer comparações entre os resultados obtidos em A e C no que diz respeito às espontaneidades das transformações. Tais comparações mostram a exequibilidade das avaliações para os casos aqui examinados. Há, porém, restrições aos resultados relativos aos sistemas caulinita-variscita, gibbsita-crandallita e estrelita-mitridatita. Considerando que tanto o valor numérico de $\log K_{eq}$ (2,29), para o equilíbrio de transformação da caulinita em variscita (em meio ácido), como o da respectiva energia livre de reação (4,77) são muito baixos, torna-se inadequada qualquer conclusão mais efetiva sobre a espontaneidade dessa transformação em meio ácido, aliás, comum em certos tipos de solos (Marshall, 1975); por outro lado, destaque-se que em meio neutro a referida conversão é perfeitamente exequível, como o demonstram o valor da energia livre de reação para o referido meio (-22,95 kcal/mol) e o quadro apresentado no item B, no qual aparece $\log K_{eq}$ com um valor positivo mais significativo (26,2). Também para o sistema gibbsita-crandallita, em meio ácido, o valor numérico de $\log K_{eq}$ (1,93) apresenta-se muito baixo, sendo suspeito considerá-lo perfeitamente válido para uma afirmativa sobre a espontaneidade de transformação em meio ácido, ainda mais considerando que a respectiva energia livre de reação (5,73) revela um caráter de não-espontaneidade; como no caso precedente, tanto o valor de $\log K_{eq}$ (-24,3) como o da energia livre de reação (-22,01 kcal/mol), calculados para a referida conversão em meio neutro, revelam que há espontaneidade da transformação da gibbsita em crandallita sob pH neutro. Quanto ao sistema estrelita-mitridatita, representado pelo equilíbrio

(seja o meio ácido ou neutro), revelando um $\log K_{eq} = -42,58$, é inadequado compará-lo com o resultado da energia livre, pois o valor numérico desta (62,56 kcal/mol) é significativo só para o meio aquoso neutro, no qual essa transformação não é espontânea ($\log K_{eq} = -111,8$) como provavelmente o é em meio ácido; neste caso, a energia livre de reação não se mostra adequada à conclusão sobre a espontaneidade da conversão (em meio ácido) da estrengita em mitridatita, sob ação de íons Ca^{2+} , ao contrário do valor numérico de $\log K_{eq}$ (42,58), que é sensível à conclusão sobre a espontaneidade dessa transformação em meio ácido.

Cabe aqui, mais uma vez, justificar que provavelmente nenhum formalismo teórico parece completo para explicar transformações naturais, mesmo porque na natureza os fenômenos são muitos mais complexos. Por outro lado, a simples inferência do fenômeno geoquímico transplantada para a descrição em papel, sem nenhum critério de avaliação crítica dos dados termodinâmicos, aparece, sob o ponto de vista científico, algo empírica.

CONCLUSÕES O uso do formalismo geoquímico no trato dos aspectos termodinâmicos teóricos apresentou-se válido na tentativa de explicar, de modo não só racional mas algo realista, a natureza dos depósitos, a geoquímica das alterações, as vantagens do estudo desenvolvido. Desse modo, ficam evidenciados certos aspectos, tais como:

1. Os parâmetros termodinâmicos relativos aos produtos de solubilidade permitiram elucidação bastante proveitosa dos mais prováveis mecanismos de alterações geoquímicas ali processadas.

2. Evidenciou-se que a atividade formal de H_3PO_4 e o pH constituem fatores fundamentais no controle físico-químico da gênese e das alterações aqui estudadas.

3. A formação da crandallita (predominante em Jandiá e Pirocaua) seguramente depende das condições físico-químicas do ambiente, mas parece independer da natureza da rocha-mãe, ao contrário da augelita (predominante em Pirocaua e ausente em Jandiá), que se revela, aparentemente, associada à rocha de embasamento ou a seu intemperismo algo diferenciado em relação à Jandiá.

4. A formação de variscita e wavellita, tão intimamente relacionada com a atividade do ácido silícico presente, talvez tenha dependido fundamentalmente deste, no desenvolvimento do perfil de alteração das ocorrências aqui estudadas: um aumento na atividade do ácido teria provocado certa dispersão ou mesmo ausência desses fosfatos em certos horizontes.

5. A formação da mitridatita, termodinamicamente favorável, parece depender tão somente de ocorrência de matriz de fosfato contendo Ca^{2+} e F^{3+} , ainda que em minerais diferentes, sob lixiviação adequada, razões pelas quais talvez a mitridatita se apresente tão associada à crandallita e à estrengita.

6. A julgar pelo estudo termodinâmico teórico aqui desenvolvido, a formação da estrengita parece depender da disponibilidades de íons Fe^{3+} em solução, o que teria ocorrido no perfil em Jandiá, ao contrário de Pirocaua, onde não se detectou estrengita e cujas soluções de fosfato não receberam Fe^{3+} em quantidades suficientes que permitissem sua precipitação.

BIBLIOGRAFIA

- ALTSCHULER, Z.S., JAFFE, E.B. e CUTTITTA, F. — 1956 — The Aluminium Phosphate Zone of the Bone Valley Formation, Florida, and its Uranium Deposits. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 300:495-504.
- BERNER, R.A. — 1971 — Principles of Chemical Sedimentology. New York, McGraw-Hill Book, 240 pp.
- BOLT, G.H. e BRUGGENWERT, M.G.M. — 1978 — Soil Chemistry. A — Basic Elements. Amsterdã, Elsevier, 281 pp.
- BUTLER, J.N. — 1964 — Ionic Equilibria — A Mathematical Approach. Massachusetts, Addison-Wesley Publ. Comp. Inc., Reading, 547 pp.
- COSTA, M.L. da, COSTA, W.A.M. e SCHWAB, R.G. — 1980 — Mineralogia das Ocorrências de Fosfatos Lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). *Anais Congr. Bras. Geol.*, Florianópolis, 1980, SBG, 4:1982-1996.
- COSTA, M.L. da e SÁ, J.H.S. — 1980 — Os Fosfatos Lateríticos da Amazônia Oriental: Geologia, mineralogia, geoquímica e correlação com as bauxitas da Amazônia. *Anais Congr. Bras. Geol.*, Florianópolis, 1980, SBG, 3:1459-1472.
- FLICOTEAUX, R., NAHON, D. e PAQUET, H. — 1977 — Genèse des Phosphates Alumineux à partir des sédiments argilo-phosphatés du Tertiaire de Lam-Lam (Sénégal); Suite Minéralogique; Permanences et Changements de Structures. *Bull. Sci. Géol.*, Estrasburgo, 30:153-174.
- GARDNER, L.R. — 1970 — A chemical model for the origin of gibbsite and kaolinite. *Amer. Mineral.* 55:1380-1389.
- GARRELS, R.M. e CHRIST, C.L. — 1965 — Minerals, Solutions and Equilibria. New York, Harper and Row, 449 pp.
- HELGESON, H.C. — 1969 — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.* 267:729-804.
- HUNT, C.B. — 1972 — Geology of Soils. San Francisco, W. H. Freeman Co., 344 pp.
- KRAUSKOPF, K.B. — 1967 — Introduction to Geochemistry. New York, McGraw-Hill Book, 721 pp.
- LINDSAY, W.L., PEECH, M. e CLARK, J.S. — 1959 — Solubility criteria for the existence of variscite in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 23:357-360.
- LINDSAY, W.L. e MORENO, E.C. — 1960 — Phosphate phase equilibria in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24:177-182.
- MAHAN, B.H. — 1967 — University Chemistry. Massachusetts, Addison-Wesley Publ. Co., Reading, 660 pp.
- NAHON, D. — 1976 — Cuirasses Ferrugineuses et Encroûtements Calcaires du Sénégal Occidental et en Mauritanie; Systèmes évolutifs: géochimie, structures, relais e coexistence. *Sci. Géol. Mém.*, Estrasburgo, 44:1-232.

- NRIAGU, J.O. — 1972 — Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $Fe_3(PO_4)_2 - H_3PO_4 - H_2O$. *Geoch. Cosmoch. Acta* 36:459-470.
- NRIAGU, J.O. — 1976 — Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. *Canadian J. of Earth Sci.* 13:717-736.
- REYMÃO, M.F.F. e LIMA, W.N. de — 1982 — Caracterização de hidroxifosfatos por espectroscopia no infravermelho e análise térmica diferencial. Amostras de Pirocaua (MA) e Jandiá (PA). *Anais Congr. Bras. Geol.*, Salvador, 1982, SBG, 2:682-694.
- SIQUEIRA, N.V.M. de — 1982 — O padrão de distribuição de elementos principais e traços nas lateritas fosfatadas da chapada do Pirocaua (MA). Tese de Mestrado ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Univ. Fed. do Pará (Belém, PA), 212 pp.
- SIQUEIRA, N.V.M. de e LIMA, W.N. de — 1982 — Estudo geoquímico de alterações e distribuição de elementos em perfil laterítico desenvolvido sob influência do fósforo — Pirocaua (MA). *Anais Cong. Bras. Geol.*, Salvador, 1982, SBG, 5:1991-2002.
- TARDY, Y. e GARRELS, R.M. — 1974 — A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geoch. Cosmoch. Acta* 38:1101-1116.
- VIEILLARD, P. — 1978 — Géochimie des Phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sci. Géol. Mém.*, Estrasburgo, 51:1-181.
- VIEILLARD, P., TARDY, Y. e NAHON, D. — 1979 — Stability fields of clays and aluminium phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *Amer. Mineral.* 64:626-634.
- WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., HALLOW, I., BAILEY, S.M. e SCHUMM, R.H. — 1968 — Selected values of chemical thermodynamic properties. *Natl. Bur. Stand. Tech.*, N° 270-3, 264 pp.
- WEDEPOHL, K.H. — 1969 — Handbook of Geochemistry. Berlin, Springer-Verlag, vol. 1, 442 pp.

MANUSCRITO

Recebido em 07 de outubro de 1982
Revisão aceita em 06 de abril de 1983