FOSFATOS ALUMINOSOS COM FERRO DO GRUPO DA CRANDALLITA NAS COBERTURAS LATERÍTICAS DE CATALÃO I, JUQUIÁ E TAPIRA (BRASIL) E CHIRIGUELO (PARAGUAI)

MARIA CRISTINA MOTTA DE TOLEDO¹, VIVIANE CARILLO FERRARI¹,
ARNALDO ALCOVER NETO², FRANÇOIS FONTAN³, FRANÇOIS MARTIN³,
CLÁUDIA NOGUEIRA DOS SANTOS¹ & FLÁVIO MACHADO DE SOUZA CARVALHO¹

Abstract *IRON-BEARING ALUMINOUS PHOSPHATES OF THE CRANDALLITE GROUP IN LATERITIC COVERS OF CATALÃO I, JUQUIÁ AND TAPIRA (BRAZIL) AND CHIRIGUELO (PARAGUAY)* Crandallite group phosphates from weathering profiles over apatite-rich rocks in four carbonatitic massifs from Brazil and Paraguay were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared and Mössbauer spectroscopy, differential/gravimetric thermal analysis, and microprobe. Their characteristics and composition reflect the weathering conditions and the distinct geochemical behaviour of the elements involved. Ba-enriched gorceixite predominates whereas goyazite and crandallite occur only in some specific microenvironments. Fe was detected within the structure of these minerals, partially substituting Al. Considering the Ce and La distribution, a variable REE fractionation was observed.

Keywords: crandallite, gorceixite, goyazite, carbonatite, weathering, lateritization, iron.

Resumo Fosfatos do grupo da crandallita formados por intemperismo nas coberturas lateríticas sobre rochas ricas em apatita de quatro maciços carbonatíticos do Brasil e do Paraguai foram analisados por microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de Raios-X, espectroscopia em infravermelho e Mössbauer, análise termo diferencial/gravimétrica e microsonda eletrônica. As suas características e composição refletem as condições de alteração e o comportamento diferenciado dos elementos químicos envolvidos. Trata-se de fases predominantemente gorceixíticas, com predomínio de Ba, enquanto os tipos goyazíticos e crandallíticos, ricos em Sr e Ca respectivamente, ocorrem em micromeios menos comuns. Estes minerais contêm Fe na sua estrutura em substituição a Al e apresentam fracionamento variável dos ETR, considerando Ce e La.

Palavras-chave: crandallita, gorceixita, goyazita, carbonatito, intemperismo, laterização, ferro.

INTRODUÇÃO Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, de fórmula geral $A Al_3 (XO_4) (XO_3OH) (OH)_6$, são minerais comumente formados por alteração intempérica ou hidrotermal a partir de materiais fosfáticos preexistentes. Levando em consideração as possibilidades de ocupação dos sítios cristaloquímicos A e X por íons de valências distintas do caso geral (2+ para o sítio A e 5+ para o sítio X), Mordberg *et al.* (2000) apresentaram a seguinte fórmula geral para o grupo da crandallita, em acordo com as idéias de Somina & Bulah (1966, *apud* Mordberg *et al.* 2000) e Sejkora *et al.* (1998):

$A^{2+}_{1-x} A^{3+}_x B_3 [X^{5+}_4 O_4]_{1+x} [(X^{5+}_3 O_3 OH), (X^{6+}_4 O_4)]_{1-x} (OH)_6$
com x variando de 0 a 1, e $A^{2+} = Ca, Sr, Ba$ e Pb , $A^{3+} = Y$ e ETR, $B^{3+} = Al, Ga$ e Fe^{3+} , $X^{5+} = P$ e V e $X^{6+} = S$. (Si^{4+} , As^{5+} e B^{3+} podem também ocupar a posição X segundo Lottermoser (1990) e Schwab *et al.* (1990a). Uma recente revisão de aspectos mineralógicos, morfológicos e geoquímicos dos minerais do grupo da crandallita

pode ser encontrada em Toledo (1999b), e uma revisão mais ampla sobre a geologia dos minerais do grupo da alunite (fosfatos e sulfatos de alumínio) em Dill (2001).

As fases crandallíticas aqui estudadas foram formadas por intemperismo de rochas ricas em apatita de vários complexos carbonatíticos situados nas bordas da Bacia do Paraná (Catalão I, GO, Juquiá, SP, e Tapira, MG, Brasil, e Chiriguelo, Paraguai) (Fig. 1). O Ba é o componente essencial da posição A, com pequena participação de outros cátions nesta posição, característico do membro gorceixita do grupo. Membros de composição goyazita-gorceixita são muito menos abundantes. Sua ocorrência está associada à presença e características de mobilidade em superfície dos elementos constituintes (Al, Ba, Sr, Ca e ETR). A pobreza em Ca e ETR, elementos abundantes nos meios considerados, bem como a presença de Fe em teores relativamente altos em comparação com os dados da literatura, são características peculiares des-

1 - Instituto de Geociências, USP, Rua do Lago 562, Cid. Univ., CEP 05508-900, São Paulo, SP, Brasil; e-mails: mcristol@usp.br, vferrari@usp.br, cnogueir@usp.br e flavioms@usp.br

2 - CETEM/MCT, Rua 4, Quadra D, Cid. Univ., Ilha do Fundão, CEP 21949-590, Rio de Janeiro, RJ; e-mail: alcover@cetem.gov.br;

3 - Lab. Minéralogie et Cristallographie, Un. Paul Sabatier, 39, Allées Jules Guesdes, 31400, Toulouse, France; e-mails: fontan@cict.fr e fmartin@cict.fr.

tas fases minerais.

Este trabalho complementa pesquisas anteriores sobre Catalão I (Toledo 1999a, Toledo 2000), Juquiá (Alcover Neto & Toledo 1993, Toledo *et al.* 1997, Ferrari 2000), Tapira (Ferrari 2000) e Chiriguêlo (Alcover Neto 1997), apresentando dados indicativos da presença de Fe em substituição a Al no sítio B da estrutura, obtidos em estudo por espectrometria Mössbauer. Contém também uma comparação das composições dos produtos fosfáticos obtidas por microsonda eletrônica (ME), que evidencia uma variação entre os pólos gorceixita (sistema monoclínico) e goyazita (sistema romboédrico). Foram utilizadas ainda na caracterização dos materiais a microscopia óptica (MO), a microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS), a difração de Raios-X (DRX), a espectrometria de absorção no infravermelho (EIV) e a análise termodiferencial e termogravimétrica (ATD-TG). Parte das amostras selecionadas para análises por DRX, ATD e espectroscopia Mössbauer foi deferificada pelo método de TAMM para obtenção de dados livres da interferência dos oxihidróxidos de ferro.

OCORRÊNCIA E MORFOLOGIA As fases estudadas provêm de perfis de alteração sobre rochas dos maciços alcalino-carbonatíticos mencionados e são produtos de neoformação após liberação dos elementos constituintes por alteração intempérica da apatita (portadora de Sr) e de outros minerais, entre os quais destacam-se a mica, o K-feldspato e a barita, fontes de alumínio e o bário. Nos quatro maciços estudados, ocorrem em cristais micrométricos, de hábito romboédrico ou tetraédrico, como revestimentos cutânicos ou pseudomorfos de minerais micáceos, ou ainda na forma de agregados de difícil definição morfológica, constituindo massas irregulares e porosas, mais ou menos misturadas a produtos ferruginosos e argilosos supérgenos. Sua ocorrência em pseudomorfos micáceos denuncia a migração de P, Sr e Ba até

estes microssistemas e a conservação de Al da mica original.

Foram estudadas amostras particularmente enriquecidas em fosfatos aluminosos dos mantos de alteração em questão. Em Catalão I (Toledo 1999a e 2000), são fosfatos constituintes do fundo matricial do plasma secundário (produtos supérgenos sem preservação das estruturas primárias), do sistema fissural e do plasma primário (principalmente pseudomorfos micáceos); incluiu-se aqui também materiais estreitamente associados à alteração da monazita. Nesta área, foi encontrado um produto de alteração de composição química intermediária entre apatita e gorceixita, evidenciado por análises ao MEV-EDS, mostrando que a evolução fosfática pode dar-se indiretamente (Fig. 2).

Em Juquiá (Toledo *et al.* 1997), os fosfatos aluminosos ocorrem no sistema fissural transmineral, no fundo matricial e na forma de pseudomorfos de minerais micáceos (Fig. 3). Em Tapira (Soubiès *et al.* 1991, Ferrari 2000), esta fase fosfática aluminosa ocorre dentro de pseudomorfos de minerais micáceos e em fissuras intracristalinas na apatita e no anatásio, bem como em fissuras transminerais (Fig. 4). Em Chiriguêlo (Alcover Neto 1997), essas fases ocorrem principalmente no fundo matricial, mas também em quantidades discretas em fissuras de grãos de todos os minerais primários (Fig. 5). Quanto à posição no perfil de alteração, as amostras mais ricas nos fosfatos de alumínio estudados provêm, em todos os casos, principalmente dos materiais que apresentam grau de alteração intermediário ou avançado, geralmente associados a produtos ferruginosos e argilosos supérgenos.

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Difração de Raios-X

Os estudos por DRX das amostras nas quais foi possível separar os fosfatos de Al dos demais minerais revelaram a presença de materiais com características dos sistemas tanto monoclínico como romboédrico, refletindo a associação de diferentes fases minerais do grupo da crandallita, de composição variável entre os pólos gorceixita, goyazita e crandallita, como indicam as análises por microsonda eletrônica (Tabelas 4, 5 e 6) discutidas adiante.

Apesar das variações composicionais, foram obtidos valores de parâmetros de cela (Tabela 1) condizentes com as composições definidas em cada área, em acordo com a literatura (Gilkes & Palmer 1983 e Schwab *et al.* 1990a, entre outros). Os parâmetros de cela foram calculados com base em dados obtidos em equipamento SIEMENS D5000 do Instituto de Geociências (USP) (40kV e 40iA, de 5° a 90° de 2θ, com passo de ss=0,01 e tempo de 5seg/ponto). Em todas as amostras acrescentou-se 1% de fluorita para corrigir erros sistemáticos na posição dos picos. O cálculo foi feito usando o programa CELREF (Laugier & Bochu 1999), baseado no método dos mínimos quadrados. Considerou-se o grupo espacial *Cm* para os minerais pertencentes ao sistema monoclínico (gorceixita) e o grupo espacial *R-3m* para os do sistema romboédrico (goyazita e crandallita).

Análises térmicas As análises térmicas forneceram temperaturas de desidratação (reações endotérmicas) entre 530°C e 580°C, e de decomposição (reações exotérmicas) entre 800°C e 940°C. Após a desidratação, as amostras apresentaram perda de massa de 10 a 17% (Tabela 2). Estes dados são concordantes com os dados bibliográficos (Menchetti & Sabelli 1976, Gilkes & Palmer 1983, Schwab *et al.* 1990, entre outros).

Espectroscopia de absorção no infravermelho Os espectros em infravermelho (Fig. 6, Tabela 3) mostram as bandas de absorção características dos minerais do grupo, semelhantes às obtidas por

Figura 1- Localização dos Complexos Alcalino-carbonatíticos de Catalão I (GO), Juquiá (SP), Tapira (MG), Brasil, e Chiriguêlo, Paraguai (mapa simplificado a partir de Rodrigues & Lima 1984).

Figura 2 – Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em Catalão I (GO): a – gorceixita com hábito pseudo-octaédrico em pseudomorfo de flogopita (MEV), b – microbandamento alternado de gorceixita em grãos brilhantes (MO) e goethita, em pseudomorfo de flogopita e c – gorceixita (3) sobre grão de apatita primária (1); entre estes dois minerais ocorre material (2) de composição química mista (Ca, Ba, P e Al), interpretado como produto intermediário da alteração da apatita, antes da formação da gorceixita.

Figura 3 – Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em Juquiá (SP): a – agregados globulares de fosfato da série da crandallita associados à apatita, b – agregados de microcristais de fosfato da série da crandallita exibindo forma granular a trigonal em pseudomorfos micáceos e c – cristais de gorceixita preenchendo fissuras.

Figura 4 – Fosfatos aluminosos do grupo da crandallita em Tapira (MG): a – apatita primária com superfície revestida por glóbulos de fosfatos do grupo da crandallita enriquecidos em ETR, b – feição de tipo box-work de fosfatos da série da crandallita ricos em ETR, c – detalhe da parede do “box-work” (região do retângulo na foto b): cristais fusiformes e globulares revestindo a parede constituída de cristais em roseta, d – fosfato do grupo da crandallita em grãos entre as lamelas de pseudomorfo segundo mica, e – fosfato do grupo da crandallita revestindo as fissuras do anatásio e f – detalhe do material fissural no plasma de alteração constituído por cristais romboédricos a tetraédricos de fosfato da série da crandallita.

Figura 5 – Gorceixita do complexo de Chiriguêlo, Paraguai: a – sobre mica, exibindo hábito pseudo-octaédrico, b – pseudomorfo segundo mica, c – formada na alteração de barita, d – formada junto a quartzo intemperizado, e – sobre compostos ferruginosos, mostrando hábito em rosetas e f – sobre K-feldspato intemperizado.

Liferovich *et al.* (1999) para crandallita, goyazita e gorceixita de Kovdor, Rússia. As numerosas bandas abaixo de 700 cm^{-1} correspondem a uma mistura de vibrações relacionadas às deformações v2 e v4 dos grupos PO_4^{3-} e às vibrações Al – O dos octaedros. As bandas entre 1417 e 1473 cm^{-1} correspondem a grupos CO_3^{2-} e ocorrem somente nos espectros das amostras de Catalão I, Juquiá e Tapira. Considerando a ausência de carbonatos associados aos fosfatos nas amostras, estas bandas sugerem a presença de CO_3^{2-} na estrutura dos fosfatos, em substituição a PO_4^{3-} , o que não é incomum em outros fosfatos, como apatita. A banda correspondente à água molecular (1620 a 1660 cm^{-1}) apresenta feições distintas nas diferentes amostras. É larga nos espectros das amostras de Catalão I e de uma das amostras de Juquiá (JU25), apresenta leve desdobramento no da amostra de Tapira, e desdobramento acentuado na outra amostra de Juquiá (JU8.3) e na de Chiriguelo.

O grupo de bandas intensas a cerca de 1100 cm^{-1} corresponde às vibrações antissimétricas de valência v3 dos grupos PO_4^{3-} . Segundo Farmer (1974), o ombro a 1179 – 1172 cm^{-1} observado em quase todos os espectros corresponde às mesmas vibrações. Nota-se, sobretudo, uma banda a 1109 – 1104 cm^{-1} que varia pouco, enquanto outra a 10xx cm^{-1} permite distinguir um grupo que apresenta xx entre 42 e 35 (Catalão I e Tapira), e um outro entre 14 e 23 (Juquiá e Chiriguelo). Diferenças na composição química podem ser a causa de tal diferença.

O exame do outro grupo de bandas de absorção intensas, em cerca de 3500 cm^{-1} , mostra a mesma distinção. O grupo com xx mais alto (Catalão I e Tapira) apresenta bandas de absorção a 3508 – 3188 cm^{-1} (Catalão I) e 3502 – 3119 cm^{-1} (Tapira), enquanto o grupo com xx menor (Juquiá e Chiriguelo) caracteriza-se por uma espécie de tripleto a 3518 – 3421 – 3210 cm^{-1} (Chiriguelo), 3518 – 3434 –

3198 cm^{-1} (Juquiá JU25) e 3524 – 3423 – 3202 cm^{-1} (Juquiá JU8.3). Esta distinção poderia provir de variações na composição química dos minerais. A banda larga dos doubletos a 3105 – 3200 cm^{-1} seria devida, ao menos em parte, à vibração de valência de H_2O . As bandas a 3508 – 3518 cm^{-1} , assim como as a 3420 – 3430 cm^{-1} , corresponderiam às vibrações de valência do grupo OH $^-$. Segundo Farmer (1974), as outras bandas em cerca de 1317, 1212, 885 e 825 cm^{-1} são devidas a deformações dos grupos OH $^-$ (δOH). As únicas amostras que apresentam bandas a 1317 cm^{-1} (Juquiá JU8.3 e Chiriguelo) são também as únicas a apresentarem bandas a 780 cm^{-1} , o que pode indicar que elas estão associadas.

Composição química por microsonda eletrônica As Tabelas 4, 5 e 6 mostram resultados de análises químicas microlocalizadas, por ME, expressos em % em peso de óxidos, de minerais do grupo da crandallita das quatro áreas de estudo. A localização de cada material analisado, bem definida ao estudo micromorfológico, é indicada nas tabelas correspondentes. Esses resultados referem-se a associações intra-apatita, intra-mica, intra-anatásio, intra-monazita, bem como a materiais do fundo matricial e do sistema fissural.

O equipamento CAMECA SX50 foi operado sob tensão de 15kV e intensidade de 10nA, salvo para dosagem de F, para a qual a intensidade de corrente foi elevada a 40nA. Para evitar interferências entre Ba e Ce foi utilizada a raia L α de Ce, empregando-se como padrões a grafito para dosar P e Mn, wollastonita para Ca e Si, hematita para Fe, Al_2O_3 para Al, barita para Ba, LaPO_4 para La, CePO_4 para Ce e estroncianita para Sr.

As análises envolveram, além dos constituintes principais, vários outros elementos já encontrados em tais estruturas em outras ocorrências descritas na literatura. Assim, procurou-se dosar S, V,

Tabela 1 - Parâmetros de cela unitária dos minerais do grupo da crandallita em Catalão I, Juquiá, Tapira e Chiriguelo, calculados pelo método dos mínimos quadrados, nos sistemas monoclínico, grupo espacial Cm, e romboédrico, grupo espacial R-3m.

Sistema Trigonal					
Grupo espacial <i>R-3m</i>					
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)		
Tapira TA1cr – assoc. apatita	7,00089 (5)	16,6121 (8)	706,40		
Tapira TA8.1 – sist. fissural, assoc. ao anatásio	7,0118 (4)	16,6095 (9)	707,377		
Juquiá JU8.3 – intra-mica	7,00176 (5)	16,597 (1)	707,830		
Juquiá JUM – sist. fissural	7,030 (9)	16,595 (2)	710,398		
Juquiá JUT1.1 – assoc. apatita	7,054 (1)	17,205 (2)	741,445		
Sistema Monoclínico					
Grupo espacial <i>Cm</i>					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	V (Å ³)
Catalão I – pseudom. mica	12,1466 (7)	7,0501 (5)	7,0709 (5)	125,126 (4)	495,206
Juquiá JUC25 – cutãs em fundo matr. ferrug.	12,1511 (7)	7,0557 (5)	7,0595 (7)	125,109 (4)	495,123
CCh	12,131 (6)	7,0562 (4)	7,0656 (4)	125,084 (3)	494,964

Tabela 2 – Resultados das análises térmicas das amostras das fases do grupo da crandallita estudadas.

Local/amostra/composição	Eventos endotérmicos (desidratação)	Eventos exotérmicos	Perda de massa
Catalão I CAF42 gorc	550°C	870°C	13%
Catalão I FLV – gorc+goeth	330 °C (goeth.) 568 °C	810°C	16%
Catalão I CAF8 – gorc	545 °C	820 °C - 940 °C	10%
Juquiá JUT1.1 – gorc	535 °C	-	17%
Juquiá JU25 – gorc	526 °C	-	17%
Juquiá JU8.3 – gorc	552 °C	-	16%
TapiraTAF8.1 gorc/Sr=Ca=Ba	512 °C	-	10%
Chiriguêlo – CCh	470° C	-	10%

Figura 6 – Espectros de absorção no infravermelho de amostras selecionadas das quatro áreas estudadas (vide Tabela 3).

U, Th, Pb, Cd, Na, K, Cr e As, que, no entanto, não foram detectados. Nem todos os modos de ocorrência de fosfatos do grupo da crandallita identificados nas diferentes áreas puderam ser analisados à ME. Assim, alguns tipos de produtos fosfáticos só foram caracterizados ao MO e ao MEV-EDS.

Estes resultados mostram a predominância de BaO e baixos teores em CaO e TR_2O_3 em todas as análises das amostras de Catalão I, Juquiá e Chiriguêlo, e em SrO na maioria delas, notando-se igualmente a presença de teores elevados em Fe_2O_3 em relação aos dados apresentadas na literatura (Toledo 1999b). Nos fosfatos de Tapira, CaO e SrO são particularmente importantes. Ademais, TR_2O_3 apresenta valores mais elevados que nas outras três áreas. A per-

da de massa após desidratação nas análises térmicas, apresentadas anteriormente (Tabela 2) variou de 10 a 17%, enquanto os totais das análises químicas microlocalizadas expressas em % em peso dos óxidos variaram de 70 a 88%, o que reflete um grau de hidratação variável. Os baixos valores de fechamento das análises químicas devem ser também resultantes do caráter poroso e descontínuo das amostras, havendo, portanto, vazios nos volumes atingidos pelo feixe eletrônico; contudo, isto não compromete as análises, já que as proporções relativas dos elementos constituintes são preservadas.

Os resultados em óxidos foram utilizados para cálculo da fórmula estrutural dos produtos analisados com base em 10,5 oxigênios (Tabelas 4, 5 e 6), conforme a fórmula da crandallita anidra $\text{AB}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_{2,5}$, proposta por Taylor *et al.* (1984) e Lottermoser (1990). Após o cálculo com base anidra, foi considerada a fórmula $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$, anteriormente adotada por vários autores como Blount (1974), Goreaud & Raveau (1980), Fransolet & Deliens (1997), Jambor (1999) e Mordberg *et al.* (2000), para avaliação da hidratação. Convém ressaltar que não há consenso na literatura com relação ao conteúdo em OH e em H_2O nestes minerais, e, portanto, fórmulas diferentes são também apresentadas por outros autores.

Os resultados mostram que os minerais apresentam diferentes graus de imperfeição na ocupação dos sítios A, B e X, com deficiências alcançando quase 20% nos sítios B e X, e excessos de até 10% no sítio catiônico A. Com exceção de Taylor *et al.* (1984), a bibliografia consultada, na qual destacam-se McKie (1962), Van Wambeke (1971), Greiffo *et al.* (1984), Lottermoser (1990) e Liferoich *et al.* (1999), aponta problemas na estequiometria dos minerais do grupo da crandallita. Estes são explicados pelo grau variável de hidratação, pelo grau e natureza das substituições e pela presença de vacâncias estruturais. Van Wambeke (1971) considera que a deficiência catiônica no sítio A pode chegar a 70% ou mais, enquanto o grupo PO_4^{3-} pode ser substituído por H_4O_4 em grande quantidade (até 40 ou 50%), sem prejuízo da estrutura. Os minerais aqui estudados não fogem a esta regra, apresentando diferentes graus de imperfeição na ocupação dos três sítios cristalquímicos.

Espectroscopia Mössbauer Conforme mostraram as análises à ME, os teores em Fe nas fases fosfáticas aluminosas são altos, chegando a quase 20% em peso em Fe_2O_3 , o que corresponde a

Tabela 3 – Bandas de absorção no infravermelho para amostras dos fosfatos estudados.

Amostra	Bandas de Absorção (cm ⁻¹)									
	OH ⁻	vibração de valência de H ₂ O	H ₂ O molecular	grupo CO ₃ ²⁻	vibrações antissimétricas v3 dos grupos PO ₄ ³⁻	10xx	δOH	entre 700 e 800	deformações v2 e v4 do PO ₄ ³⁻ e vibrações Al – O dos octaedros	?
Catalão I CAF42	3508	3188	1630	1417	1104	1035	820 877	800	496 577	
Juquiá JU25	3518 3434	3198	1635	-	1108	1014	816 883	-	440 469 508	592 692
Juquiá JU8.3	3524 3423	3202	1620 1649	1463	1108	1023	881 1317	764 781 801	456 502 587 636	
TapiraTAF8.1 (Sr=Ca=Ba)	3502	3119	1660 1628	1473 1421	1108	1038	822 878 1212	-	501 615	
Chiriguelo (CCh)	3518 3421	3210	1658 1622	-	1107	1019	886 1317	780 797	458 502 596 636	693

Tabela 4 - Composição química de fosfatos do grupo da crandallita de Catalão I, expressa em % em peso de óxidos (A, microsonda eletrônica) e em número de átomos na fórmula estrutural, calculada na base de 10,5 oxigênios, correspondendo à crandallita anidra (B).

Catalão I		intramica				intra monazita				fundo matricial			
A		Média				Média				Média			
CaO		2,85	2,62	2,56	2,67	1,55	1,58	1,55	1,56	1,01	1,05	1,22	1,10
SrO		1,89	1,45	1,37	1,57	3,41	3,51	3,76	3,56	13,58	8,91	10,31	10,94
BaO		21,41	21,90	23,96	22,42	18,05	17,56	19,16	18,26	12,12	13,11	13,99	13,07
La ₂ O ₃		0,00	0,00	0,05	0,02	1,39	1,91	1,41	1,57	0,01	0,08	0,03	0,04
Ce ₂ O ₃		0,00	0,27	0,00	0,09	1,29	2,07	1,27	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃		25,99	28,43	27,34	27,25	26,44	26,14	27,13	26,57	28,88	27,18	26,33	27,46
MnO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	0,00	0,02
Fe ₂ O ₃		6,69	1,57	3,99	4,08	2,39	2,29	2,71	2,46	1,49	4,75	2,94	3,06
SiO ₂		0,30	0,24	0,35	0,30	0,07	0,10	0,15	0,11	0,32	0,22	0,45	0,33
P ₂ O ₅		27,06	27,88	27,60	27,52	23,17	24,01	23,51	23,56	28,03	26,83	26,66	27,17
Total		86,21	84,36	87,21	85,93	77,77	79,18	80,65	79,20	85,49	82,17	81,93	83,20
B													
Ca		0,259	0,238	0,230	0,242	0,158	0,158	0,153	0,156	0,090	0,097	0,114	0,100
Sr		0,093	0,071	0,067	0,077	0,187	0,190	0,201	0,192	0,653	0,444	0,523	0,540
Ba		0,711	0,727	0,789	0,742	0,670	0,641	0,692	0,668	0,394	0,442	0,479	0,438
La		0,000	0,000	0,001	0,001	0,049	0,066	0,048	0,054	0,000	0,003	0,001	0,001
Ce		0,000	0,008	0,000	0,003	0,045	0,071	0,043	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000
sítio A		1,062	1,045	1,088	1,065	1,108	1,125	1,137	1,124	1,147	0,986	1,125	1,086
Al		2,596	2,840	2,709	2,715	2,954	2,873	2,948	2,925	2,824	2,754	2,713	2,764
Fe3+		0,427	0,100	0,252	0,260	0,170	0,161	0,188	0,173	0,093	0,307	0,193	0,198
sítio B		3,023	2,940	2,961	2,975	3,124	3,034	3,136	3,098	2,917	3,061	2,906	2,962
Si		0,025	0,020	0,030	0,025	0,006	0,010	0,013	0,010	0,026	0,019	0,039	0,028
P		1,941	2,000	1,964	1,969	1,858	1,895	1,834	1,862	1,968	1,953	1,973	1,964
sítio X		1,967	2,020	1,994	1,994	1,865	1,904	1,848	1,872	1,994	1,972	2,012	1,993

Tabela 5 - Composição química de fosfatos do grupo da crandallita de Juquiá e Chiriguelo, expressa em % em peso de óxidos (A, microsonda eletrônica) e em número de átomos na fórmula estrutural, calculada na base de 10,5 oxigênios, correspondendo à crandallita anidra (B).

Juquiá	sistema fissural				Chiriguelo				sistema fissural (b)			
	Média				Média				Média			
A												
CaO	2,79	2,24	2,47	2,50	0,91	0,63	0,96	0,80	0,86	0,92	0,68	0,78
SrO	0,93	0,64	0,34	0,64	2,14	0,94	2,13	1,65	0,60	1,07	0,89	0,86
BaO	23,39	24,06	24,21	23,89	16,91	15,79	17,52	16,45	21,59	23,58	24,14	22,98
La ₂ O ₃	0,00	0,02	0,01	0,01	0,82	0,46	0,71	0,70	0,19	0,70	1,17	1,04
Ce ₂ O ₃	0,29	0,20	0,00	0,16	0,00	0,49	0,00	0,15	0,16	0,65	0,49	0,40
Al ₂ O ₃	28,20	27,94	27,91	28,02	22,03	19,74	22,64	21,36	23,81	24,00	21,82	22,71
MnO	0,00	0,00	0,08	0,03	0,02	0,15	0,12	0,09	0,08	0,00	0,00	0,02
Fe ₂ O ₃	0,75	1,13	1,30	1,06	6,51	9,80	7,80	7,84	6,18	5,08	8,48	7,04
SiO ₂	0,05	0,13	0,08	0,09	1,98	3,23	2,12	2,39	1,47	0,38	2,10	1,98
P ₂ O ₅	25,95	26,73	26,55	26,41	19,36	16,72	19,58	18,43	21,21	24,93	24,88	23,68
Total	82,35	83,09	82,95	82,80	70,68	67,95	73,57	69,85	76,14	81,31	84,66	81,49
B												
Ca	0,251	0,202	0,222	0,225	0,101	0,074	0,104	0,091	0,091	0,092	0,066	0,077
Sr	0,045	0,031	0,017	0,031	0,130	0,060	0,124	0,101	0,034	0,058	0,047	0,046
Ba	0,771	0,793	0,798	0,787	0,692	0,679	0,693	0,683	0,832	0,857	0,852	0,834
La	0,000	0,001	0,000	0,000	0,032	0,019	0,027	0,027	0,007	0,024	0,039	0,036
Ce	0,007	0,005	0,000	0,004	0,000	0,020	0,000	0,006	0,006	0,022	0,016	0,013
sítio A	1,074	1,031	1,037	1,047	0,955	0,851	0,948	0,907	0,969	1,052	1,019	1,007
Al	2,795	2,769	2,766	2,777	2,713	2,553	2,694	2,667	2,759	2,622	2,316	2,481
Fe3+	0,048	0,072	0,082	0,067	0,512	0,809	0,592	0,625	0,457	0,354	0,575	0,491
sítio B	2,842	2,840	2,848	2,843	3,224	3,361	3,286	3,292	3,217	2,976	2,890	2,971
Si	0,004	0,011	0,007	0,007	0,207	0,354	0,214	0,253	0,144	0,035	0,189	0,183
P	1,847	1,903	1,890	1,880	1,712	1,552	1,673	1,653	1,765	1,956	1,896	1,858
sítio X	1,852	1,914	1,896	1,887	1,918	1,906	1,887	1,906	1,909	1,991	2,085	2,041

Tabela 6 - Composição química de fosfatos do grupo da crandallita de Tapira, expressa em % em peso de óxidos (A, microsonda eletrônica) e em número de átomos na fórmula estrutural, calculada na base de 10,5 oxigênios, correspondendo à crandallita anidra (B).

Tapira	intra-anatásio				sistema fissural				intra-apatita				intra-mica			
	Média				Média				Média				Média			
A																
CaO	2,29	2,34	2,30	2,31	0,76	1,06	2,53	1,45	6,51	5,82	6,18	6,17	5,63	5,92	6,64	5,78
SrO	5,40	5,26	5,81	5,49	6,41	1,78	6,10	4,76	2,12	1,98	2,28	2,13	1,97	2,09	1,72	2,03
BaO	7,63	6,86	6,71	7,07	18,62	18,94	9,46	15,67	9,79	8,26	10,32	9,46	10,21	9,58	7,63	9,90
La ₂ O ₃	3,64	3,17	2,10	2,97	1,09	0,22	2,17	1,16	0,60	1,00	0,88	0,83	0,43	0,71	0,79	0,57
Ce ₂ O ₃	3,31	4,05	4,52	3,96	1,42	1,55	1,74	1,57	2,09	0,86	0,54	1,16	1,27	1,56	1,54	1,42
Al ₂ O ₃	24,47	25,20	24,77	24,81	27,37	27,72	26,16	27,08	27,98	30,24	30,13	29,45	29,12	31,18	28,34	30,15
MnO	0,08	0,04	0,00	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,02	0,04	0,00	0,17	0,02
Fe ₂ O ₃	3,66	2,48	2,90	3,01	1,44	3,69	2,01	2,38	1,20	1,01	0,39	0,87	0,84	0,60	0,48	0,72
SiO ₂	0,12	0,17	0,10	0,13	0,10	0,12	0,11	0,11	0,15	0,86	0,20	0,40	0,29	0,08	0,25	0,19
P ₂ O ₅	26,01	25,41	25,26	25,56	27,31	25,90	27,01	26,74	27,93	27,72	26,74	27,46	25,90	27,06	27,36	26,48
Total	76,61	74,98	74,47	75,35	84,53	80,99	77,30	80,94	78,38	77,75	77,71	77,95	75,70	78,78	74,92	77,24
B																
Ca	0,224	0,229	0,224	0,226	0,074	0,104	0,248	0,142	0,636	0,569	0,604	0,603	0,550	0,578	0,648	0,564
Sr	0,285	0,278	0,307	0,290	0,339	0,094	0,323	0,252	0,112	0,105	0,121	0,113	0,104	0,111	0,091	0,108
Ba	0,273	0,245	0,240	0,253	0,665	0,677	0,338	0,560	0,350	0,295	0,369	0,338	0,365	0,342	0,273	0,354
La	0,123	0,107	0,070	0,100	0,037	0,008	0,073	0,039	0,020	0,034	0,030	0,028	0,014	0,024	0,027	0,019
Ce	0,083	0,101	0,113	0,099	0,035	0,039	0,043	0,039	0,052	0,022	0,013	0,029	0,032	0,039	0,039	0,036
sítio A	0,987	0,960	0,956	0,968	1,151	0,921	1,025	1,032	1,170	1,024	1,137	1,110	1,065	1,095	1,077	1,080
Al	2,630	2,708	2,662	2,667	2,942	2,979	2,812	2,911	3,007	3,250	3,238	3,165	3,129	3,351	3,046	3,240
Fe3+	0,251	0,170	0,199	0,207	0,099	0,254	0,138	0,164	0,083	0,069	0,026	0,059	0,058	0,041	0,033	0,050
sítio B	2,881	2,878	2,861	2,873	3,041	3,232	2,950	3,074	3,090	3,319	3,265	3,225	3,187	3,392	3,079	3,290
Si	0,011	0,015	0,009	0,012	0,009	0,011	0,010	0,010	0,014	0,078	0,018	0,037	0,027	0,008	0,023	0,018
P	2,008	1,962	1,950	1,973	2,108	2,000	2,086	2,065	2,156	2,140	2,064	2,120	2,000	2,089	2,112	2,045
sítio X	2,019	1,977	1,960	1,985	2,118	2,011	2,096	2,075	2,170	2,218	2,082	2,157	2,026	2,097	2,136	2,062

até 30% da ocupação do sítio B em número de átomos. A análise por espectroscopia Mössbauer de amostras deferrificadas pelo método de TAMM comprovou a existência de Fe na estrutura dos fosfatos, provavelmente em substituição ao Al, descartando-se, portanto, a hipótese de contaminação por oxihidróxidos de ferro associados. Os espectros da figura 7, obtidos a partir das amostras deferrificadas, a 293K e a 80K, mostram a presença de ferro na

estrutura fosfática, além do ferro da goethita.

DISCUSSÃO A heterogeneidade e a quantidade de resultados analíticos com fechamento baixo e estequiometria imperfeita são coerentes com o que se conhece atualmente das fases mal cristalizadas e heterogêneas geradas em ambiente supérgeno, muitas vezes ainda em vias de evolução para fases mais maduras, ou seja,

para equilíbrio cristalquímico mais estável. Este pode eventualmente nem ser atingido, tão diversos são os íons mobilizados pelas soluções percolantes e eventualmente fixados temporariamente, por adsorção, nas fases com cargas negativas não saturadas e disponíveis em sua superfície.

A composição química destes fosfatos, não obstante as questões acima mencionadas, pode ser considerada como testemunho das características geoquímicas da rocha matriz em cada área. Esta relação é, no entanto, limitada pelo comportamento de cada elemento constituinte da estrutura fosfática, das características cristalquímicas das fases neoformadas e dos processos lateríticos que atuaram no desenvolvimento dos perfis. Para a diferenciação entre os diversos termos do grupo da crandallita encontrados nas áreas de estudo, segue uma discussão sobre cada sítio cristalquímico, conforme a composição obtida a partir da fórmula estrutural calculada com base em 10,5 oxigênios.

Conteúdo do sítio cristalquímico A A ocupação do sítio catiônico A da crandallita é, em geral, levemente excessiva, exceto em Chiriguelo. O excesso também foi observado em minerais desta série analisados por Lottermoser (1990) em perfil laterítico de Mt. Weld, por Liferovich *et al.* (1999) e outros autores.

As análises em rocha total de amostras destes maciços, efetuadas por Born (1971), Imbernon (1993) e Alcover Neto (1997), revelaram que Ba não é, nas rochas matrizes dos mantos de intemperismo estudados, o mais abundante dentre os elementos alcalino-terrosos e ETR que podem ocupar a posição A nos minerais do grupo da crandallita. No entanto, ele é predominante entre os cátions efetivamente presentes neste sítio dos fosfatos crandallíticos, em três das áreas estudadas (Juquiá, Catalão I e Chiriguelo). Isto sugere a preferência da estrutura da crandallita por este cátion (Schwab *et al.* 1990a). Nesta questão, é importante destacar que estudos anteriores têm verificado que o Ca, elemento mais disponível para a formação de fosfatos secundários em todos os perfis considerados, só é fixado preferencialmente no perfil no caso de ausência de Al, e o fosfato formado é apatita (Toledo *et al.* 1997). Na presença de Al, o fosfato formado será preferencialmente do grupo da crandallita, e com quantidades significativas de Ba. Nos materiais estudados foram também identificadas, de forma subordinada, fases com Sr e/ou com Ca em quantidade suficiente para caracterizar goyazita e crandallita respectivamente, porém a presença de Ba é sempre marcante. Mesmo nestes casos, esse cátion ocupa grande parte do sítio A (Fig. 8).

Apesar de não ter sido possível efetuar análises quantitativas dos fosfatos de alumínio onde estes estão fracamente individualizados, devido à representatividade limitada dos resultados obtidos pelo método usado, análises qualitativas por MEV-EDS destes materiais mostraram a presença de Ba acompanhando P e Al, sem sinal de Sr, porém ocorrendo eventualmente quantidades muito subordinadas de Ca e de ETR. Assim, verificou-se que fases próximas do pólo goeixita são predominantes entre os minerais da série da crandallita em Catalão I, Juquiá e Chiriguelo.

Mesmo ocorrendo em grãos muito pequenos (micrométricos a submicrométricos), os minerais crandallíticos apresentam uma heterogeneidade composicional, mostrada nos grupos de análises à ME de pontos próximos entre si. Esta heterogeneidade não chega a se expressar por meio de diferentes tons de cinza nas imagens de composição ao MEV.

Estas variações composicionais dentro dos grãos devem estar relacionadas ao processo de formação, refletindo a variação composicional das soluções de precipitação. A formação dos mi-

Figura 7 - Espectros Mössbauer de amostras selecionadas das quatro áreas estudadas, sendo destacados os picos atribuídos a Fe contido na fase fosfática que acompanha a goethita.

nerais do grupo pode ocorrer diretamente a partir da alteração de um fosfato primário, apatita em muitos casos, como sugerido em Vieillard *et al.* (1979) e nas áreas aqui estudadas (Toledo 2000, Ferrari 2000) ou monazita (Toledo 2000). Estes minerais podem igualmente ser gerados por precipitação após dissolução da fonte primária de P, como evidenciado pela neoformação de depósitos crandallíticos cutânicos em sistemas fissurais nas áreas estudadas e outras (Schwab *et al.* 1989). Além das variações na compo-

sição das soluções percolantes, o local de precipitação (meio fissural ou intra/inter-mineral primário) deve determinar a composição de cada fase precipitada nas etapas de formação dos grãos crandallíticos. Outro provável processo de formação é a evolução dos materiais ferruginosos mal cristalizados ricos em Al, Ba, Si e P para a associação gorceixita + goethita + caolinita, cuja composição final dependeria da composição das soluções percolantes que agem sobre esses plasmas durante sua evolução.

Chiriguêlo é a única área onde não foram encontrados sinais de composição fora do pólo gorceixítico dos minerais do grupo da crandallita. Neste local, o Ba pode provir: a) da barita, cuja alteração associada à neoformação de gorceixita foi documentada por Alcover Neto (1997), b) de óxidos/hidróxidos de Mn e Ba contendo ETR associados aos plasmas ferruginosos tardimagmáticos comuns no complexo e c) de silicatos tais como o K-feldspato. Esta última possibilidade foi verificada indiretamente por meio de análise química das rochas silicáticas sãs do maciço (Alcover Neto 1997), que mostrou razões Ba/S muito mais altas que na barita, sugerindo que Ba está presente em outro mineral além da barita. Considerando que foram encontrados teores significativos de Ba no K-feldspato deste maciço (cerca de 1% em BaO de acordo com Alcover Neto 1997), este último mineral poderia ser considerado como mais uma fonte de Ba. Ainda referente a esta questão, convém registrar que Comin-Chiaramonti & Gomes (1996, *apud* Alcover Neto 1997) apontaram concentrações acima de 0,5% em BaO tanto em K-feldspato como em biotita de rochas alcalinas de complexos localizados no Graben Assunção-Sapucaí (Paraguai), aproximadamente 450 km a sudoeste de Chiriguêlo, e geradas durante o mesmo evento tectônico. As duas primeiras hipóteses de proveniência de Ba poderiam ser aceitas para as outras três áreas, haja vista a existência de veios de barita nos maciços.

Exceto em Tapira, onde a composição dos fosfatos crandallíticos é mais variável, a formação de fases próximas dos pólos goyazita e crandallita pode ser compreendida como fruto de neoformação em micromeios algo diferenciados, onde a preferência pelo Ba não pôde concretizar-se, seja pela falta de homogeneidade de sua distribuição no perfil, seja pela riqueza muito maior em Sr e Ca, como nos casos de neoformação intra apatita.

Os diagramas triangulares da figura 8, onde foram utilizados maior número de dados relativos a cada área, além das análises selecionadas das Tabelas 4, 5 e 6, relacionam os elementos que ocupam o sítio cristaloquímico A (alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba e ETR); estes diagramas ilustram a distribuição das composições correspondentes à ocupação do sítio mencionado, sobressaindo-se as composições próximas ao pólo Ba (gorceixita). Fica claro também o baixo conteúdo em ETR, principalmente em Juquiá e Chiriguêlo.

O predomínio do Ba neste sítio cristaloquímico em fosfatos do grupo da crandallita gerados por intemperismo em carbonatitos encontra exemplos em outros locais, porém não é uma regra geral. Segundo Slukin *et al.* (1989) e Wall & Mariano (1996), crandallita e florencita são fases típicas de perfis de alteração sobre carbonatitos, o que não se verifica nos casos aqui estudados. Ademais, segundo Mordberg *et al.* (2000), uma forte concentração de ETR em gorceixita é improvável, já que o grande raio iônico de Ba restringiria a substituição isomórfica deste elemento por ETR.

Coetzee & Edwards (1959) encontraram também teores mais elevados em Ba que nos demais elementos em questão no carbonatito de Mrima Hill, no Quênia. Lottermoser (1990), analisando minerais da mesma série, provindo de perfil laterítico sobre um complexo carbonatítico similar (Mt. Weld, Austrália), evidenciou uma com-

posição mais diversificada, com Sr, Ca e Ce alternando-se na posição de cátion principal no sítio A e Ba nunca aparecendo como elemento principal. Lemos & Costa (1987) encontraram, no perfil de alteração sobre os carbonatitos do complexo de Maicuru, fosfatos crandallíticos cujo sítio A é ocupado predominantemente por Ca e ETR, sendo Sr subordinado, ou seja, fosfatos próximos dos pólos crandallita e florencita, semelhantes aos referidos por Soubiès *et al.* (1991) em Tapira.

A explicação para a forte predominância de Ba na ocupação do sítio A nestes minerais nas quatro áreas investigadas deve ser buscada nas propriedades geoquímicas dos elementos envolvidos e nas características da estrutura crandallítica em via de formação, bem como na disponibilidade de elementos químicos no meio de formação dos fosfatos.

Schwab *et al.* (1990a e b), em estudos de síntese de aluminofosfatos desta série, chamam a atenção para a importância do raio e do potencial iônicos para a estabilização da estrutura crandallítica. Estes autores concluíram não ser possível sintetizar crandallita pura devido ao pequeno raio iônico do Ca^{2+} (1,34Å), inadequado para a ocupação de grandes cavidades de coordenação 12, e ao seu baixo potencial iônico, fraco demais para contrair a estrutura. Assim, íons bivalentes maiores que Ca^{2+} seriam acolhidos preferencialmente nesta estrutura. Por outro lado, a ocupação do sítio A por íons trivalentes seria viável, mesmo as dimensões sendo semelhantes, como no caso de Ce^{3+} (1,34Å), pois o potencial iônico mais elevado seria suficiente para contrair e estabilizar a estrutura. Assim, os minerais de Catalão I, Juquiá e Chiriguêlo, nos quais os cátions maiores, no caso, o Ba^{2+} (1,61Å), predominam na posição A, parecem ilustrar bem estas tendências de composições. A ocupação deste sítio por outros íons dependeria da sua disponibilidade nos meios de neoformação e da viabilidade de participarem da estrutura. Cabe lembrar que o Ba é geralmente um elemento traço comumente enriquecido e, portanto, geralmente disponível, nos maciços carbonatíticos.

Dentre as quatro áreas estudadas, somente sobre Catalão I e Chiriguêlo há dados de análise química total representativa dos mantos de alteração, que podem dar uma idéia dos teores dos elementos concorrentes ao sítio A nos fosfatos secundários da série estudada e, portanto, da sua disponibilidade para as neoformações. Em Catalão I, as análises realizadas por Oliveira & Imbernon (1998) nos diversos níveis do perfil de alteração mostraram que CaO varia de 5 a 40% em peso, TR_2O_3 de 0,12 a 1,92%, SrO situa-se entre 0,012 e 0,65% e BaO entre 0,11 e 2,34%. Dentre os cátions que ocupam o sítio A dos minerais do grupo da crandallita, apenas Sr não constitui mineral próprio nos materiais parentais do manto de alteração; mesmo assim, participa significativamente da composição dos aluminofosfatos analisados. Dentre os elementos considerados, cálcio é o mais abundante no perfil, presente essencialmente na apatita, que se altera e reprecipitação (Toledo 1999a), e nos carbonatos, que são rapidamente dissolvidos durante a alteração. No entanto, nenhuma análise dos fosfatos aluminosos mostrou altos teores em Ca. Também não foram observados teores elevados em ETR nos minerais crandallíticos, apesar do significativo conteúdo destes elementos no maciço. Assim, mesmo os fosfatos aluminosos intimamente associados à monazita não contêm teores em ETR maiores do que os 14% correspondentes à ocupação do sítio A (tabelas 4, 5 e 6). Bário é o elemento que mais facilmente se aloja na estrutura dos fosfatos aluminosos da série da crandallita, sendo proveniente da alteração da barita, mineral relativamente abundante nas rochas do maciço, e do feldspato, também geralmente portador deste elemento.

A presença dos ETR, apesar de serem pouco abundantes, permite algumas considerações. Dentre os maciços estudados, Juquiá é o mais pobre nestes elementos. Como consequência, os fosfatos aluminosos da sua cobertura de alteração contêm ETR em quantidades pouco importantes, ficando os teores abaixo dos limites de detecção da ME. Segundo Walter *et al.* (1995), em estudo sobre uma parte restrita do perfil de alteração de Juquiá, há uma distribuição específica dos ETR na gorceixita, com enriquecimento em La, Ce e especialmente em Nd. Em Catalão I, embora a situação inicial seja oposta, havendo altos teores em ETR nos materiais parentais tanto em substituição do Ca na apatita como em mineral próprio (monazita), os fosfatos crandallíticos também não contêm teores importantes em ETR em suas estruturas, sendo Ce mais abundante que La. No complexo de Tapira, portador da apatita mais rica em ETR entre os carbonatitos mesozóicos no Brasil (Ferrari 2000), os fosfatos aluminosos apresentam teores em ETR maiores que nas outras áreas (até cerca de 20% do sítio A, Tabela 6), sendo o conteúdo em Ce também geralmente bem maior que em La, observando-se um padrão de distribuição dos ETR semelhante ao padrão encontrado em carbonatitos. Em Chiriguelo, onde há mineralização em ETR, os fosfatos crandallíticos contêm teores detectáveis em La e, na maior parte das análises, abaixo dos limites de detecção para Ce, analogamente ao que foi encontrado na Rússia por Mordberg *et al.* (2000). Este fato indicaria uma separação de Ce, provavelmente oxidado para Ce^{4+} durante a etapa de solubilização e imobilizado imediatamente. Assim, entre Tapira e Catalão I, de um lado, e Chiriguelo do outro, os ETR mostram diferenças de comportamento nas condições de intemperismo.

Conteúdo do sítio cristaloquímico B Os cálculos de fórmula estrutural mostraram imperfeições na ocupação deste sítio, com deficiências ou excessos, situação comumente encontrada em outros locais, conforme a bibliografia já citada. Além disso, o conteúdo do sítio B apresenta uma particularidade em relação aos dados bibliográficos sobre o grupo da crandallita: os teores em Fe são elevados, podendo ultrapassar 15% em peso em Fe_2O_3 nos minerais, o que representa até 30% da ocupação do sítio B. Ferro e alumínio estão em geral inversamente correlacionados (Fig. 9). A análise já mencionada por espectroscopia Mössbauer de amostras deferriçadas comprovou a existência de Fe na estrutura dos fosfatos (Fig. 7), provavelmente substituindo o Al, descartando-se a hipótese da contaminação por Fe oriundo dos oxihidróxidos de ferro associados.

Dentre os quatro maciços estudados, Tapira é o que possui os minerais crandallíticos mais pobres em Fe, fato não relacionado à disponibilidade deste elemento, abundante em todos os maciços. As variações nos teores em Fe podem estar em parte relacionadas ao local de ocorrência: assim, muitos fosfatos formados por pseudomorfose de minerais micáceos (antigas flogopitas com algum Fe) são ricos em ferro (Juquiá). Os fosfatos mais ricos em ferro são oriundos do plasma secundário ferruginoso do fundo matricial, como é o caso de Tapira e de Catalão I. Em Chiriguelo, os teores em ferro são mais homogêneos, apesar da gorceixita ocorrer em diferentes meios, associados a vários dos minerais primários em vias de alteração.

A associação entre fosfatos secundários aluminosos e oxihidróxidos de ferro é comum; muitos trabalhos da bibliografia consultada mostram a grande afinidade do íon fosfato com compostos ferruginosos, no que diz respeito a fenômenos de adsorção. No entanto, não foi encontrado nenhum estudo específico sobre a participação do elemento ferro na estrutura cristaloquímica dos

Figura 8 - Distribuição dos elementos que ocupam o sítio cristaloquímico A nas fases fosfáticas aluminosas de Catalão I (GO), Juquiá (SP), Tapira (MG) e Chiriguelo (Paraguai).

fosfatos do grupo da crandallita.

Segundo a literatura, entre os minerais com estrutura similar à da goeichita-goyazita, vários contêm ferro na posição B, em substituição total ou parcial ao alumínio, porém poucos deles são fosfatos. Dentro da família alunita-woodhouseita-crandallita (Jambor 1999), vários sulfatos, sulfo-fosfatos e arsenatos contêm Fe na posição B, bem como alguns fosfatos. Trata-se, em particular, da lusungita (contendo Sr e Pb na posição A) com somente Fe na posição B, a zairita (contendo Bi e apresentando vacâncias na posição A) com Fe e Al na posição B e a kintoreita (contendo Pb na posição A) com somente Fe na posição B. Na compilação deste autor (Jambor 1999), nenhum membro da série da crandallita foi caracterizado como portador de Fe na posição B.

Na classificação de Scott (1987) da família alunita-jarosita, que compreende os fosfatos de tipo crandallita, os minerais são separados em dois grandes grupos, um primeiro com $Al > Fe$ e um segundo com $Fe > Al$ no sítio B, estando aí considerada, portanto, a possibilidade da presença de Fe em qualquer dos membros da família. Aquele autor, contudo, não apresenta dados nem discute a questão da presença do ferro na crandallita.

Não foi encontrado nenhum estudo específico sobre a presença do ferro na estrutura cristalóquímica dos fosfatos da série da crandallita. No entanto, Flicoteaux (1982) registrou, em perfis lateríticos sobre fosforitos do Senegal, millisita rica em Fe.

Os perfis lateríticos ricos em fosfatos no Brasil não contêm fosfatos de ferro em distribuição ampla (Costa *et al.* 1980, Costa 1984, Oliveira & Costa 1984, Pereira 1995, Alcover Neto 1997, Toledo *et al.* 1997, Oliveira & Imbernon 1998, Toledo 1999a, Ferrari 2000). Fosfatos de ferro em perfis deste tipo foram registrados em condições particulares, com distribuição restrita, como é o caso da vivianita em Catalão I (Ribeiro 1998 e Toledo 1999a) e da strengita e vivianita no Senegal, África (Flicoteaux 1982 e Flicoteaux & Lucas 1984). Esta escassez seria devida ao fato da reação ser muito mais lenta entre os íons fosfato e ferro que entre os íons fosfato e alumínio (Kittrick & Jackson 1955a e b e Gastuche *et al.* 1963, ambos *apud* Flicoteaux 1982 e ainda Bromfield 1965, *apud* Segalen 1973). Este fato explica a maior abundância de fosfatos aluminosos do que de fosfatos de ferro em perfis lateríticos. Por sua vez, os fosfatos de ferro, segundo Schwab *et al.* (1989) teriam sua formação restrita aos níveis de crosta ferruginosa e provavelmente com alta atividade de H_3PO_4 .

Schwab *et al.* (1989) ressaltaram as diferentes condições necessárias para cristalização, dentre os fosfatos aluminosos, de minerais da série da crandallita ou outros. Estas diferenças dizem respeito à disponibilidade geoquímica e à atividade de H_3PO_4 , de modo que wavellita e crandallita podem se formar mesmo em meios apresentando atividade relativamente baixa do ácido fosfórico, enquanto augelita, senegalita e variscita ocorrem em presença de atividade ainda mais baixa de H_3PO_4 .

Fosfatos secundários aluminosos ocorrem em coexistência com hidróxidos ou outros minerais de alumínio quando são produtos de etapas distintas da evolução laterítica quando há excesso de Al em relação a P, ou, ainda, quando há condições favoráveis para a lixiviação do P e conseqüente recristalização de minerais próprios de Al. Exemplo deste comportamento foi recentemente estudado por Mordberg (1999) em perfil laterítico desenvolvido em depressão cárstica em dolomito. Nesta ocorrência foram verificados, da base para o topo, o aumento da proporção de diásporo (e dos teores em Al_2O_3) e a diminuição da proporção de fosfatos (e dos teores em P_2O_5).

Conteúdo do sítio cristalóquímico X O sítio X apresenta ocupação ligeiramente incompleta na maior parte dos pontos analisados, sendo que os baixos teores em Si encontrados não estão inversamente relacionados aos de P, como seria de se esperar, já que ambos os cátions ocupam a mesma posição. Isto pode resultar da existência de vacâncias neste sítio ou de possível substituição do PO_4^{3-} por $H_4O_4^{4-}$ (Van Wambeke 1971). Lottermoser (1990) também encontrou deficiências neste sítio nos mesmos minerais, na ocorrência de Mt. Weld. De acordo com este autor, desvios na fórmula ideal podem ser causados não só pela hidratação, mas também pela substituição de PO_4^{3-} por SO_4^{2-} , o que não é o caso nas áreas estudadas. Em nenhuma dessas áreas foi detectada a presença dos outros íons passíveis de ocupar esta posição, como AsO_4^{3-} e VO_4^{3-} .

CONCLUSÕES As fases minerais do grupo da crandallita encontradas nas coberturas de alteração intempérica de quatro maciços carbonatíticos sul-americanos (Brasil e Paraguai) ilustram algumas questões geoquímicas e mineralógicas originais.

A formação destas fases crandallíticas está ligada ao caráter residual do íon alumínio, presente nos aluminossilicatos tanto dos carbonatitos quanto das rochas alumino-silicatadas encaixantes dos carbonatitos e que, permanecendo nos perfis, fixa o íon fosfato liberado por dissolução dos fosfatos primários (essencialmente apatita). Sua composição entre os pólos crandallita, goyazita e goeichita (respectivamente ricos em Ca, Sr e Ba), está ligada não só à composição das soluções do meio, mas também às características geoquímicas dos elementos participantes mencionados.

Os estudos mineralógicos, geoquímicos e cristalóquímicos desenvolvidos em Catalão I, Juquiá e Tapira (Brasil) e em Chiriguêlo (Paraguai) mostraram que, havendo disponibilidade em Ba, este geralmente torna-se o cátion predominante da posição A da crandallita, mesmo em presença de altos teores de outros elementos que concorrem para esta posição. Ba provém da alteração de minerais primários como barita (presente em veios irregularmente distribuídos nos maciços carbonatíticos) e provavelmente também da alteração de K-feldspato das rochas alcalinas silicáticas associadas. Outros pólos do grupo (goyazita e crandallita) ocorrem em distribuição menos ampla. O pólo florencita não foi caracterizado em nenhuma situação, nem mesmo quando produto da

Figura 9 - Gráfico Al_{atom} versus Fe_{atom} para todos os resultados apresentados nas tabelas 4, 5 e 6. Observar a nítida correlação negativa entre os dois elementos (os números de átomos de Al e Fe foram obtidos pelo cálculo da fórmula estrutural).

alteração de monazita (observada em Catalão I). Com relação aos ETR, seus baixos teores nos fosfatos crandallíticos indicam que a estrutura não é favorável para acolher este grupo de elementos, nas condições dos locais estudados, notadamente Catalão I e Tapira, onde os ETR estão mais disponíveis. Por outro lado, nas duas áreas em que seus teores são significativos, ou seja, Chiriguelo e Tapira, há uma diferença marcante: La predomina sobre Ce nos fosfatos crandallíticos de Chiriguelo, enquanto o oposto ocorre em Tapira. Tal situação pode indicar diferenças nas condições de intemperismo, que teriam sido mais oxidantes em Chiriguelo.

As fases estudadas contêm Fe dentro da estrutura, provavelmente em substituição a Al, em todas as áreas; os teores são, contudo, variáveis. Considerando que ferro é um elemento abundante em todos os perfis estudados, as variações devem estar ligadas às diferentes condições físico-químicas entre os micro meios e os diferentes momentos de cristalização dos minerais.

Além disso, no presente trabalho se evidenciou uma vez mais o problema das imperfeições cristal químicas nas fases minerais supérgenas, refletidas tanto no fechamento das análises químicas

quantitativas, como no cálculo das fórmulas estruturais e de carga elétrica das estruturas, e na determinação da composição mineral. Estas fases, por serem produto de processos ainda em andamento e estarem sofrendo contínua percolação de soluções carregadas em íons, apresentam grau variável de hidratação, quantidade variável de vacâncias e de substituições, heterogeneidade interna, íntima mistura e tamanho reduzido dos cristais, tudo isso resultando nas dificuldades encontradas na precisa caracterização dos minerais do grupo da crandallita em questão.

Agradecimentos À FAPESP (Processos 87/1987-7, 92/3490-0, 95/6685-5 e 96/7868-9), CNPq (Processo 303796/86-3), CAPES-COFEUCUB, (Processos 169/95 e 309/00-II), pelos auxílios financeiros, ao geólogo Carlos Cordeiro Ribeiro (Ultrafértil, GO) pelo auxílio e informações que guiaram os trabalhos de campo, ao Dr. André Mathieu Fransolet (Lab. de Minéralogie, Un. de Liège, Bélgica) pelo auxílio na interpretação dos espectros de EIV, ao Prof. Ph. de Parseval (Un. Paul Sabatier) pelo auxílio nas análises por ME, e aos revisores da RBG pelas sugestões ao texto original.

Referências

- Alcover Neto A. 1997. *Contribuição ao conhecimento sobre o complexo alcalino-carbonatítico de Chiriguelo (Paraguai Oriental)*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 256p.
- Alcover Neto A. & Toledo M.C.M. 1993. Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). *Rev. Inst. Geológico*, **14**:31-43.
- Blount A.M. 1974. The crystal structure of crandallite. *Am. Mineral.*, **59**:41-47.
- Born H. 1971. *O Complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá*. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 180p.
- Coetze G.L. & Edwards C.B. 1959. The Mrima Hill carbonatite, Coast Province, Kenya. *Trans. Geol. Soc. South Africa*, **62**:373-395.
- Costa M.L. 1984. A dinâmica de formação de lateritas: o exemplo do NE do Pará e NW do Maranhão. In: SBG, Congr. Bras. Geol., 33, Rio de Janeiro, *Anais*, 4823-4837.
- Costa M.L., Costa, W.A.M., Schwab, R.G. 1980. Mineralogia das ocorrências de fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). In: SBG, Congr. Bras. Geol., 31, Baln. de Camboriú, *Anais*, 4:1982-1996.
- Dill H.G. 2001. The geology of aluminum phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Eur. Sci. Reviews*, **6**:9-24.
- Farmer V.C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society, 4, 539p. London.
- Ferrari V.C. 2000. *Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços alcalino-carbonatíticos de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG)*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 241p.
- Flicoteaux R. 1982. Genèse des phosphates alumineux du Sénégal Occidental. Étapes et guides d'altération. Thèse Doctorat d'Etat, Université d'Aix-Marseille III, *Sciences Géologiques*, **67**, 227p.
- Flicoteaux R. & Lucas J. 1984. Weathering of phosphate minerals. In: J.B. Nriagu & P.B. Moore (eds.), *Phosphate minerals*. Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, Springer-Verlag, 292-317.
- Fransolet A.M. & Deliens M. 1997. Crandallite et wardite dans les filons de quartz du Massif de Stavelot, Belgique. *Bull. l'Institut Royal des Sci. Natur. Belgique, Sciences de la Terre*, **67**:189-194.
- Gilkes R.J. & Palmer B. 1983. Synthesis, properties and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. *Mineral. Mag.*, **47**:221-227.
- Goreaud M. & Raveau B. 1980. Alunite and crandallite: a structure derived from that of pyrochlore. *American Mineralogist*, **65**:953-956.
- Grieffo W., Herrmann K., Müller G., Strauss K.W. 1984. Sr-Gorceixite, a weathering product in rich iron ores from the Córrego do Feijão Mine, Minas Gerais, Brazil. *Contr. Mineral. Petrol.*, **87**:418-419.
- Imbernon R.A.L. 1993. *Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO)*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 131p.
- Jambor J.L. 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. *Can. Mineral.*, **37**:1323-1341.
- Laugier J. & Bochu B. 1999. CELREF – Programme d'affinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de poudre développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) Domaine Universitaire BP 46, 38402, St. Marin d'Hères. <http://www.inpg.fr/LMGP>.
- Lemos V.P. & Costa M.L. da 1987. Partição dos terras raras nos lateritos fosfáticos de Maicuru. In: Congr. Bras. de Geoquímica, Porto Alegre, *Anais*, **1**:83-102.
- Liferovich R.P., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Bogdanova A.N., Stümpel G. 1999. Crandallite, goyazite and gorceixite from the Kovdor massif, Russia. *N. Jb. Miner. Mh. Jg.*, **4**:145-166.
- Lottermoser B.G. 1990. Rare-Earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western, Australia. *Lithos*, **24**:151-67.
- McKie D. 1962. Goyazite and florencite from two African carbonatites. *Mineralogical Magazine*, **33**:281-297.
- Menchetti S. & Sabelli C. 1976. Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. *Neues Jahrb. Mineral. Monatshefte*, **9**:406-417.
- Mordberg L.E. 1999. Geochemical evolution of a Devonian diaspore-crandallite-svanbergite-bearing weathering profile in the Middle Timan, Russia. *J. Geoch. Explor.*, **66**:353-361.
- Mordberg L.E., Stanley C.J., Germann K. 2000. Rare earth element

- anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk deposit, Timan, Russia. *Europ. Jour. Mineral.*, **12**:1229-1243.
- Morteani G. & Preinfalk C. 1996. REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). In: Jones, Wall & Williams (eds.) *Rare Earth Minerals – Chemistry, origin and ore deposits*. Mineralogical Society Series, 7. London, Chapman & Hall, 227-255.
- Oliveira N.P. & Costa M.L. 1984. Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimentos e estratégia para o aproveitamento econômico. *Ciências da Terra*, **10**:16-19.
- Oliveira S.M.B. de & Imbernon R.A.L. 1998. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *J. Sou. Am. Eart. Sci.*, **11**:379-388.
- Pereira V.P. 1995. *Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). Evolução mineralógica*. Inst. de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Tese de Doutorado, 279 p.
- Ribeiro C.C. 1998. Maciço de Catalão I, GO. Relatório interno, Ultrafertil, 35p.
- Schwab R.G., Herold H., Costa M.L., Oliveira N.P. 1989. The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: Balasubramanian K.S. & Evangelov V.P. (ed.) *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus, 2:369-386.
- Schwab R.G., Herold H., Götz C., Oliveira N.P. 1990a. Compounds of the crandallite type: Synthesis and properties of pure goyazite, gorceixite and plumbogummite. *Neu. Jahrb. Mineral. Monatshefte*, **3**:113-126.
- Schwab R.G., Herold H., Götz C., Oliveira N.P. 1990b. Compounds of the crandallite type: Synthesis and properties of pure Rare Earth Element-phosphates. *Neu. Jahrb. Mineral. Monatshefte*, **6**:241-254.
- Scott K.M. 1987. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Mineral.*, **72**:178-187.
- Segalen P. 1973. L'aluminium dans les sols. *Initiations Documentations Techniques ORSTOM*, **22**:281p.
- Sejkora J., Cejka J., Novotná M., Ederová J. 1998. Minerals of the plumbogummite-philipsbornite series from Moldova deposit. Krusné hory Mts., Czech Republic. *Neu. Jahrb. Mineral. Monatshefte*, **4**:145-163.
- Slukin A.D., Arapova G.A., Zvezdinskaya L.V., Tzvetkova M.V., Lapin A.V. 1989. Mineralogy and geochemistry of laterized carbonatites of the U.R.S.S. In: Balasubramanian, K.S. (ed.) *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus, **2**:179-189.
- Smolders A.J.P., Nijboer R.C., Roelofs J.G.M. 1995. Prevention of sulphide accumulation and phosphate mobilization by the addition of iron(II) chloride to a reduced sediment: an enclosure experiment. *Freshwater Biology*, **34**:559-567.
- Soubiès F., Melfi A.J., Autefage F. 1991. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil) - A importância dos fosfatos. *Rev. Bras. Geoc.*, **21**:3-16.
- Subasinghe N.D. 1998. *Formation of secondary phosphates by weathering of apatite rich carbonatite – an example from Sri Lanka*. University of Reading, United King, Doctor of Philosophy Thesis, 262p.
- Taylor M., Smith R.W., Ahler B.A. 1984. Gorceixite in Topaz Greisen Assemblage, Silvermine Area, Missouri. *Am. Mineral.*, **69**:984-986.
- Toledo M.C.M. de 1999a. *Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico*. Inst. de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Livre-Docência, 198p.
- Toledo M.C.M. de 1999b. Os fosfatos aluminosos da série da crandallita – uma revisão. *Rev. Inst. Geol.*, SMA, São Paulo, **20**(1/2):49-63.
- Toledo M.C.M. de 2000. A série da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). *Geoch. Brasiliensis*, **14**(no prelo).
- Toledo M.C.M. de, Ferrari V.C., Santos C.N. dos, Alcover Neto A. 1997. Aspectos geoquímicos da gênese dos fosfatos secundários associados ao Maciço Alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP). In: SBGq, Congr. Bras. Geoq., 6, Salvador, *Anais*, 392-395.
- Van Wambeke L. 1971. The problem of cation deficiencies in same phosphates due to alteration processes. *Am. Mineral.*, **56**:1366-1384.
- Vieillard P. 1978. Géochimie des Phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sci. Géolog.*, **51**:1-181.
- Vieillard P., Tardy Y., Nahon D. 1979. Stability fields and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *Am. Mineral.*, **64**:626-634.
- Wall F. & Mariano A.N. 1996. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi. In: Jones, Wall & Williams (eds.) *Rare Earth Minerals. Chemistry, origin and ore deposits*. London, Chapman and Hall, 193-226.
- Walter A.V., Nahon D., Flicoteaux R., Girard J.P., Melfi A.J. 1995. Behaviour of major and trace elements and fractionations of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Ear. Planet. Sci. Letters*, **136**:591-602.

Manuscrito A-1232

Recebido em 11 de junho de 2001

Revisão dos autores em 10 de novembro de 2002

Revisão aceita em 15 de novembro de 2002