

## ASPECTOS GEOQUÍMICOS DA GÊNESE DOS FOSFATOS SECUNDÁRIOS ASSOCIADOS AO MACIÇO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE JUQUÍÁ (SP)

TOLEDO, M.C.M. DE <sup>(1)</sup>; FERRARI, V.C. <sup>(2)</sup>; SANTOS, C.N. <sup>(3)</sup>; ALCOVER NETO, A. <sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geologia Geral do Instituto de Geociências e NUPEGEL - USP - C.P.11348 - Cep 05422-970 - São Paulo - SP

<sup>(2)</sup> Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica - Instituto de Geociências - USP

<sup>(3)</sup> Curso de Graduação - Instituto de Geociências - USP

<sup>(4)</sup> CETEM - CNPq

### RESUMO

O manto de alteração laterítica desenvolvido sobre as rochas do Maciço alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP) apresenta grande quantidade de fosfatos secundários, distribuídos no perfil em função das disponibilidades geoquímicas de cada tipo litológico original e da mobilidade dos íons envolvidos. Sobre os carbonatitos, fonte primária de apatita, formam-se fosfatos secundários apatíticos. Neste setor do perfil não se encontram fosfatos aluminosos, a não ser em micromeios específicos com disponibilidade de alumínio: cristais pouco comuns de flogopita e xenólitos de rochas silicáticas alcalinas dentro do corpo carbonatítico individualizado.

Na zona do perfil de alteração correspondente ao contato do carbonatito com as rochas silicáticas alcalinas anteriores, ocorrem fosfatos aluminosos (gorceixita), formados pela associação dos íons lá disponíveis ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e algum  $\text{Ca}^{2+}$ ). Igualmente, no manto de alteração sobre as rochas silicáticas alcalinas, o fosfato secundário formado é a gorceixita.

Esta zonalidade permite desenhar o quadro das transferências geoquímicas ocorridas durante o desenvolvimento do perfil e a formação dos fosfatos supérgenos, considerando a distribuição original dos elementos químicos nas rochas sãs. Assim, o íon fosfato mostrou um comportamento predominantemente residual no perfil, mas com uma série de desestabilizações e recristalizações de fases; sua migração em etapas termina por atingir os setores da alterita sobre as silicáticas alcalinas, onde a presença de  $\text{Al}^{3+}$  torna possível a cristalização de fosfato secundário não apatítico. Acompanhando este íon, o cálcio foi, no início de sua história supérgena, significativamente fixado nas fases apatíticas secundárias (alterita sobre o carbonatito) e, em menor escala, nas fases subsequentes de fosfatos aluminosos (zona de transição e alterita sobre as silicáticas alcalinas); nesta etapa boa parte do estoque inicial já foi eliminada pela drenagem. O bário parece ter sofrido migração mais importante dentro do perfil antes de participar de sua única fase secundária, a gorceixita, na alterita sobre as silicáticas e a zona de transição, sendo lá fixado. O alumínio, com sua baixa mobilidade característica, determina, assim, os locais de formação dos fosfatos aluminosos.

Palavras-Chave: Fosfatos secundários, apatita, gorceixita, crandalita, wavelita, carbonatito, Juquiá, intemperismo.

### INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O maciço alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP) apresenta algumas peculiaridades, entre as quais duas são aqui ressaltadas. Uma delas é a ocorrência de um corpo carbonatítico contínuo (mais de 1km de diâmetro no nível atualmente exposto) quando a feição comum em complexos deste tipo é a existência de veios e diques carbonatíticos cortando as rochas silicáticas alcalinas anteriores; a outra é a associação dolomita-apatita como mineralogia dominante, cuja alteração intempérica propicia a geração de teores anormalmente altos em  $\text{P}_2\text{O}_5$  para o manto de alteração que, aqui, forma um minério laterítico (até 36%, média 16%), representando um enriquecimento residual pela dissolução rápida da dolomita e manutenção da apatita primária até os níveis intermediários do perfil.

Este maciço, localizado no sudeste do estado de São Paulo, constitui uma intrusão circular zonada, de cerca de 14km<sup>2</sup> de área atualmente exposta, encaixada em gnaisses parcialmente fenitizados. A idade aceita para o maciço é de 133Ma (Amaral *et al.* 1967, Sonoki & Garda 1988). Aspectos geológicos, petrográficos e econômicos foram estudados anteriormente por vários autores (Born 1971, Ulbrich & Gomes 1981, Rodrigues & Lima 1984, Maciotta *et al.* 1988, Lenharo 1994). Os estudos posteriores sobre a alteração intempérica, limitados ao material carbonatítico (parte central do maciço) são encontrados

principalmente em Flicoteaux *et al.* (1990), Alcover Neto (1991), Walter (1991) e Alcover Neto & Toledo (1989 e 1993). No contexto do presente estudo, a alterita sobre as rochas do complexo pode ser dividida em três setores: central, correspondente à alteração do corpo carbonatítico, transição, proveniente da alteração da zona de contato entre o corpo carbonatítico e as rochas silicáticas alcalinas (ijolitos, sienitos, piroxenitos), onde houve contaminação destas pelos materiais da fase carbonatítica da intrusão, e setor periférico, originado da alteração das rochas silicáticas alcalinas periféricas e posteriores ao carbonatito central.

Nos estudos anteriores sobre o setor central acima descrito, foi evidenciada a existência de diferentes gerações de apatita secundária, amplamente distribuídas; fosfatos aluminosos da família da crandalita e rara wavelita foram identificados restritos a pontos particulares (antigos xenólitos de rochas alcalinas silicáticas dentro do carbonatito original ou antigos cristais de flogopita do carbonatito). Ampliando a zona de estudo, atingindo agora o manto de alteração desenvolvido sobre os setores de transição e periférico, pôde ser caracterizada uma zonalidade na formação dos fosfatos secundários, dependente, por um lado, das disponibilidades geoquímicas em cada meio e em cada setor do perfil, e, por outro lado, da mobilidade dos íons envolvidos na neoformação dos fosfatos supérgenos. Este resumo apresenta, de forma qualitativa e preliminar, a repartição espacial da fosfatogênese no manto de alteração em Juquiá, relacionando-a com a mobilidade e repartição original dos elementos químicos envolvidos.

#### A DISTRIBUIÇÃO DOS FOSFATOS SECUNDÁRIOS NO MANTO DE ALTERAÇÃO

Na alterita proveniente do carbonatito, o fosfato supérgeno formado é apatítico, não havendo disponibilidade geoquímica para outras espécies. Neste caso, na alteração da apatita primária, presente apenas no carbonatito, os íons  $\text{Ca}^{2+}$  não são eliminados pela drenagem, sendo utilizados pelos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  para a formação da apatita supérgena, diversa da apatita primária. Em micromeios específicos contendo alumínio (pseudomorfoses de flogopitas ou xenólitos de rocha alcalina silicática) ocorre a formação de fosfato aluminoso da família da crandalita, rico em bário (gorceixita).

Novamente, na zona de transição, preservada na isalterita, entre o corpo carbonatítico principal e as rochas alcalinas silicáticas do Maciço, verifica-se a formação de grande quantidade de gorceixita, demonstrando que os íons bário e fosfato, além do cálcio, combinam-se com o alumínio. A paragênese deste setor é complementada por caulinita e goethita, produtos típicos da alteração laterítica das rochas alcalinas silicáticas lá existentes.

Na alterita sobre as rochas alcalinas silicáticas, já fora da zona de contato com o carbonatito, encontram-se, associados ao material caulínítico-ferruginoso, os mesmos fosfatos aluminosos tipo gorceixita, porém em menor quantidade. Complementando a evolução da fosfatogênese no perfil, deve ser citada a presença de rara wavelita, nos níveis mais evoluídos da alterita sobre as rochas silicáticas alcalinas, como revestimentos fissurais, representando uma etapa em que  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  foram já eliminados, e em que  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{Al}^{3+}$  resistem à lixiviação, formando esta nova fase, provavelmente a última na sequência de fosfatos neoformados. Outra fase fosfática também de ocorrência restrita foi encontrada; trata-se de um fosfato de alumínio e cobre, identificado nestes níveis mais evoluídos. Cabe salientar que, não obstante a riqueza em ferro no manto de alteração como um todo, não foi identificado nenhum fosfato de ferro.

## DISCUSSÃO

Esta distribuição de fosfatos secundários ao longo do perfil está claramente ligada ao controle geoquímico representado pelas disponibilidades e pela mobilidade dos íons presentes. Os íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , provenientes da alteração da apatita, mineral exclusivo dos carbonatitos, têm um comportamento residual no ambiente laterítico, como atestado por vários estudos em ocorrências em ambiente tropical. A existência de abundante apatita secundária na alterita sobre o carbonatito confirma que a lixiviação do  $\text{PO}_4^{3-}$  não é imediata após a alteração da apatita. Sua participação numa seqüência de fases sucessivamente desestabilizadas após certo tempo (várias gerações de apatita secundária na alterita sobre o carbonatito, gorceixita e wavelita na alterita associada às rochas silicáticas alcalinas), atesta uma migração vertical e lateral em etapas, o que explicaria a ocorrência de fosfatos neoformados mesmo nos setores da alterita mais distantes do corpo carbonatítico central e de seus contatos com as rochas alcalinas silicáticas anteriores, onde está a apatita primária, fonte inicial do fósforo.

O íon  $\text{Ca}^{2+}$ , proveniente da dissolução da dolomita, facilmente alterável a partir da base do perfil de alteração do carbonatito, e também da apatita, mais resistente e alterada somente a partir dos níveis intermediários, participa das várias gerações de apatita secundária, passando, portanto, por sucessivas etapas de reciclagem, sofrendo remobilizações como os íons  $\text{PO}_4^{3-}$ . O  $\text{Ca}^{2+}$ , portanto, normalmente solúvel nos perfis lateríticos, tem sua eliminação retardada pela fixação nas apatitas secundárias, o que é comum nos perfis com presença de fósforo. No entanto, ao chegar à etapa de gorceixita, este íon já não é tão intensamente retido; a gorceixita de Juquiá é pobre neste elemento, indicando que ele pôde ser em boa parte lixiviado a partir daí, não havendo outra fase supérgena que o fixasse significativamente no manto.

Embora ainda não haja quantificação, pode-se dizer que a primeira etapa da história do cálcio no perfil é representada pela fixação em grande parte nas apatitas secundárias e a segunda etapa representada pela fixação em menor escala na gorceixita, já acompanhada de lixiviação importante.

O íon  $\text{Ba}^{2+}$ , originado pela alteração bastante tardia da barita dos veios que cruzam todo o complexo, deve migrar por grande extensão da alterita do setor central, aparecendo retido nos locais sujeitos à formação dos fosfatos aluminosos (gorceixita); seu comportamento indica que, sendo o íon sulfato eliminado do perfil, não há disponibilidades geoquímicas adequadas à sua fixação no ambiente da alterita sobre o carbonatito. O bário parece sofrer, portanto, migração mais importante que o cálcio. A ocorrência de wavelita em setores de alteração avançada sobre as rochas silicáticas alcalinas indica locais sujeitos a intensa circulação (sistema fissural), em que já não havia, nas soluções, concentração suficiente de bário e cálcio para a cristalização de fosfatos mais complexos; a raridade desta fase indica que estas condições não foram facilmente atingidas pelo conjunto do perfil.

O alumínio, por sua vez, muito pouco móvel, determina, através de sua localização original (rochas silicáticas alcalinas anteriores aos carbonatitos), a repartição da gênese dos fosfatos aluminosos. Estes, contêm bário e cálcio (gorceixita) ou não (wavelita), em função da capacidade do meio, mosaico de micromeios particulares, em reter os íons envolvidos.

A presença localizada de fosfato de alumínio e cobre na alterita sobre as rochas silicáticas alcalinas do maciço mostra a possibilidade de retenção no perfil de elementos-traço da rocha sã, aproveitando disponibilidades geoquímicas específicas e, provavelmente, condições de restrição de drenagem em micromeios restritos. A ausência de fosfatos de ferro indica que os oxihidróxidos de ferro permaneceram estáveis, não tendo havido condições para a reação entre os íons fosfato e ferro.

A situação de Juquiá é privilegiada para o destaque desta diferenciação e serve de modelo para estudo semelhante em outros maciços similares, onde a rocha portadora de

apatita não é tão individualizada, mas cujos mantos de alteração apresentam também uma zonalidade na distribuição dos fosfatos apatíticos e não apatíticos, desta vez ligada a diferenças em escala espacial muito mais restrita (disponibilidades geoquímicas ligadas à distribuição espacial, geralmente muito complexa, dos tipos litológicos de cada maciço, que podem suceder-se em questão de centímetros ou mesmo milímetros).

Este resumo apresenta dados apenas qualitativos; as fases fosfáticas estão sendo objeto de investigação mineralógica, geoquímica e cristalquímica mais aprofundada para caracterização mais precisa, no contexto de um projeto de colaboração CAPES-COFECUB, envolvendo a Un. Paul Sabatier, com apoio também da FAPESP e CNPq.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALCOVER NETO, A. (1991): Evolução supérgena das rochas carbonatíticas ricas em apatita do complexo alcalino de Juquiá (SP). Diss. Mestrado IG-USP, São Paulo, 131p.
- ALCOVER NETO, A. & TOLEDO-GROKE, M.C. (1989): Caracterização preliminar da evolução supérgena das rochas carbonatíticas do complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP), com enriquecimento em fosfatos. Cong. Bras. Geol., 2, Rio de Janeiro, 1989. Anais ... Rio de Janeiro, SBG, CPRM, DNPM, p. 479-486.
- ALCOVER NETO, A. & TOLEDO, M.C.M. (1993): Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). Rev. IG, São Paulo, 14(1):31-43.
- AMARAL, G.; BUSHEE, J.; CORDANI, U.G.; KAWASHITA, K; REYNOLDS, J.H. (1967) Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil. Geoch. Cosmoch. Acta, 31: 117-142.
- BORN, H. (1971) O complexo alcalino de Juquiá, São Paulo. Tese. Dout. IG, USP, 180 p., São Paulo.
- FLICOTEAUX, R.; WALTER, A.V.; BONNOT, COURTOIS, C.; TOLEDO-GROKE, M.C. (1990) Transformation and precipitation of phosphates during weathering: characterization by REE distributions. Chem. Geol., 84: 365-367.
- LENHARO, S.L.R. (1994) Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. São Paulo. Dissert. Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 131 p., São Paulo.
- MACIOTTA, G.; BARBIERI, M.; BECALUVA, L.; BORN, H.; BROTZU, P.; CONTE, A.; GARBARINO, C.; GOMES, C.B.; MORBIDELI, L.; RUBERTI, E.; SCIENA, F.; TRAVERSA, G. (1988) Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. The Juquiá intrusive alkaline-carbonatite complex state of São Paulo. In: International Conference "Geochemical evolution of the continental crust". Poços de Caldas, 1988. Abstracts. Poços de Caldas, p. 92-97.
- RODRIGUES, C.S. & LIMA, P.R.A.S.L. (1984) Complexos carbonatíticos do Brasil. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia. São Paulo, CBMM. Departamento de Geologia, p. 3-17.
- SONOKI, I.K. & GARDA, G.M. (1988) Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil Meridional e Paraguai Oriental. Compilação e adaptação às novas constantes de decaimento. Bol. IG - USP série cient., 19:63-85.
- ULBRICH, H. H. G.J. & GOMES, C.B. (1981) Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Science Reviews*, 17:135-54.
- WALTER, A.V. (1991) Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du Complexe Alcalin de Juquiá (Brésil) - Comportement des Terres Rares dans les minéraux phosphatés. Thèse, Univ. d'Aix Marseille, 247 p.