

MINERALOGIA DE OCORRÊNCIAS BRASILEIRAS DE SULFATOS SECUNDÁRIOS: CONSIDERAÇÕES GENÉTICAS

Daniel Atencio

IGUSP/Aluno Estagiário

Armandó Márcio Coimbra

USP-IG

Max Brandt Neto

UNESP-IQ

ABSTRACT

Several secondary sulfate occurrences were studied in order to identify their mineralogy and probable genesis. These sulfates occur in rocks of the Maranhão basin (States of Maranhão, Piauí and Goiás), Paraná basin (States of Paraná and São Paulo) and the old alluvial deposits of the Tietê river (State of São Paulo).

X-ray diffractogram analyses and electronic photomicrographs permitted the identification of the following minerals: halotrichite, alunogen, melanterite, copiapite, gypsum and epsomite. Chemical analyses were made to check some dubious cases.

Most of the occurrences are thought to have a secondary genesis through processes such as oxidation and hydration of marcassite with the formation of iron and/or aluminium sulfates; epsomite is generated by liberation of Mg from dolomite or attapulgite; sulphur liberated from carbonaceous levels goes to form gypsum.

The sulfates identified in these studies exhibit low to high solubility which can result in the alteration of the original characteristics of underground waters and soils.

The ingestion of these minerals as such or in the drinking water can cause grave health problems to human populations (such as irritation of the gastrointestinal tract, dehydration or even death in small children) as well as adversely affect domestic animals.

INTRODUÇÃO

No Nordeste Brasileiro são conhecidas de longa data ocorrências de sulfatos associados a depósitos salinos. OLIVEIRA (1940), analisando concentrações de sais no Estado do Piauí, considerou-as como "eflorescências" e verificou a existência ou mesmo a predominância de sulfatos sobre outros minerais. MELLO (1969) descreveu os minerais "ferrohalotriquita" e epsomita em Piripiri (Estado do Piauí), atribuindo-os a "eflorescência em folhelho piritoso".

COIMBRA et al. (1980) analisaram sulfatos provenientes da oxidação e hidratação de marcassita em aluviões antigas do Rio Tietê (Itaquaquecetuba, São Paulo).

Além das ocorrências citadas, destaca-se a presença de sulfatos secundários em diversas formações da Bacia do Paraná (Formações Ponta Grossa, Rio Bonito e Irati).

Este trabalho contribui com determinações mineralógicas e genéticas, além de tecer considerações a respeito da toxicidade potencial de tais sulfatos.

MINERAIS PRESENTES NAS OCORRÊNCIAS ESTUDADAS (Tabela I)

Para identificação dos minerais presentes utilizou-se de difratogramas de raio X (radiação $\text{CuK}\alpha$, método do pó), de fotografias de microscópio eletrônico de varredura (SEM) e de análises químicas, além de algumas verificações preliminares quanto a solubilidade em água e quanto a aspectos visíveis em microscópio petrográfico comum.

A mineralogia observada inclui halotriquita (sulfato de Fe e Al), alunogênio (sulfato de Al), melanterita (sulfato de Fe^{+2}), copiapita (sulfato de Fe e Al), gipsita (sulfato de Ca) e epsomita (sulfato de Mg). Segundo Palache et al (1957), várias destas espécies ocorrem como cristais fibrosos ou aciculares, não facilmente distinguíveis entre si, e que foram agrupadas, especialmente na literatura antiga, sob os nomes de "hair salts", "Haarsalz" e "halotrichum".

a) ALUVIÕES ANTIGAS DO RIO TIETÊ

COIMBRA et al (op. cit.) registraram a presença de melanterita $\text{Fe}^{+2}(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ monoclinico, alunocopiapita - $\text{AlFe}^{+3}(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{O}(\text{OH}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ triclinico, um mineral do grupo da halotriquita e alunogênio - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ triclinico - nas aluviões antigas do rio Tietê em Itaquaquecetuba (Estado de São Paulo). Tal mineralogia pôde ser observada também em ocorrências idênticas em Carapicuíba e na cidade Universitária (São Paulo).

Algumas amostras de marcassita - FeS_2 ortorrômbico - coletadas em Itaquaquecetuba e acondicionadas em recipientes de plástico, além de se alterarem para os minerais citados, formaram concreções milimétricas de material microcristalino pulverulento com cor rosa-marron identificadas por difratograma de raio X como sendo roemerita - $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ triclinico. Viagens posteriores ao campo resultaram infrutíferas na detecção deste mineral.

Ainda em Itaquaquecetuba, observações em argilito cinza claro com restos vegetais revelaram a presença de gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoclinico - em cristais incolores alongados dispostos em agregados radiais de dimensões milimétricas. A foto 1 revela o aspecto apresentado em microscópio eletrônico, mostrando fragmentos de cristais euhedrais.

b) BACIA DO PARANÁ

Em afloramento da Formação Ponta Grossa, na Estrada de Ferro Jaguariaíva - Arapoti (Estado do Paraná), ocorrem alunogênio e um mineral do grupo da halotriquita, ambos em cristais brancos fibrosos, de brilho sedoso, formando agregados que atingem cerca de cinco milímetros de comprimento, associados a folhelho amarelo contendo concreções sideríticas e fósseis (*Lingula* e *Orbiculoidea*, entre outros). As fotos 2 e 3 apresentam prismas alongados que podem ser de alunogênio ou de halotriquita.

Na Rodovia Castelo Branco (km 152), próximo à entrada para Cesário Lange (Estado de São Paulo) agregados branco-acinzentados e amarelados de gipsita em hábito acicular impregnam folhelhos betuminosos e calcários dolomíticos da Formação Irati em paredes verticais. Na foto 4, vê-se a gipsita em cristais encurvados e estriados.

Cerca de dez quilômetros distante do afloramento anterior, na localidade de Cesário Lange, em pedreira de calcários dolomítico, de propriedade da Mineração Rosa, nota-se a presença de sulfatos, provavelmente pertencentes aos grupos da copiapita e da melanterita, formando crostas branco-amareladas associadas aos níveis de folhelhos betuminosos.

Ainda na Formação Irati (km 137, Estrada Curitiba-São Mateus - Paraná) em associação a calcários dolomíticos encontram-se impregnações de epsomita (amostra IR-SM) apresentando cor branca e aspecto pulverulento.

c) BACIA DO MARANHÃO

Na Formação Pimenteiras (localidade de Castelo do Piauí), observa-se a ocorrência de concreções centimétricas de sulfeto (provavelmente marcassita) em arenito fino. Estas concreções alteram-se para limonita e para sulfatos, identificados como minerais dos grupos da halotriquitita e da melanterita. Na foto 5, cristais anhedrais de melanterita podem ser vistos.

Também na Formação Pimenteiras (localidade de Paraíso do Norte, Estado de Goiás), paredões verticais de siltitos e folhelhos, contendo níveis de concreções limoníticas, acham-se impregnados de um mineral branco (amostra MA-1), de aspecto pulverulento, do grupo da epsomita. A foto 6 revela cristais equidimensionais ou pouco alongados de epsomita.

Em Piripiri (Estado do Piauí), fibras de um mineral do grupo da halotriquitita ocorrem formando agregados brancos, diferindo daqueles descritos para o afloramento da Formação Ponta Grossa apenas nas dimensões, chegando a atingir dois centímetros de comprimento. As fotos 7 e 8 de microscópio eletrônico mostram agregados de cristais aciculares extremamente regulares e ligeiramente encurvados.

Entre Colinas de Goiás e Araguaína (Estado do Goiás), ao longo da Rodovia Belém-Brasília, no mesmo local onde SUNDARAM et al (1981) realizaram estudos de palinomorfos, ocorre siltito carbonoso da Formação Poti impregnado por gipsita branca (amostra MA-12) de aspecto pulverulento. A foto 9 apresenta um agregado de cristais ripiformes terminados e na foto 10 pode-se notar encurvamento em alguns cristais.

Epsomita - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ortorrômbico - ocorre em barreiros nas imediações de afloramentos de siltitos vermelhos /verdes e calcários da Formação Motuca (Rodovia Carolina-Riachão, no Maranhão). Esta epsomita (amostra MA-39) forma agregados botrioidais de cor branca muito semelhantes àqueles descritos por COIMBRA et al (op. cit.) para a halotriquitita de Itaquaquecetuba. Tais agregados englobam argilo-minerais e matéria vegetal. Também em foto de microscópio eletrônico de varredura, os cristais se assemelham muito aos de halotriquitita, o que era esperado (foto 11). Em associação à epsomita, registra-se a presença de gipsita (amostra MA-39A) em cristais translúcidos sub-euhedrais azul-amarelados medindo até cerca de um centímetro. A gipsita tende a se localizar ligeiramente mais distante do barreiro que a epsomita. Na foto 12, vêem-se cristais sub-euhedrais de gipsita com certo encurvamento em alguns pontos.

ASPECTOS GENÉTICOS DOS SULFATOS

A presença de sulfatos pode estar ligada a deposição química em evaporitos, a processos de percolação de solos (eflorescência) ou ainda a alteração (oxidação e hidratação) superficial de sulfetos.

As ocorrências de sulfato no Nordeste Brasileiro, em barreiros ou impregnando afloramentos, têm sido consideradas como "eflorescências" (OLIVEIRA, op. cit.). Sem descartar a possibilidade da existência de eflorescências, principalmente nas regiões de maior aridez climática, levantamos aqui ocorrências de sulfatos secundários nitidamente ligados a processos de alteração superficial.

a) ALUVIÕES ANTIGAS DO RIO TIETÊ

Os sulfatos de Itaquaquecetuba tratados em COIMBRA et al (op. cit.) formam-se por alteração "in situ" da marcassita e também por solubilização e reprecipitação.

A roemerita, ausente nos afloramentos estudados, é resultante da alteração em recipiente fechado, devido a extrema acidez provocada pela impossibilidade de fuga do ácido sulfúrico, condições já anteriormente admitidas por PALACHE et al (op. cit.)

De acordo com COIMBRA et al (op. cit.), o clima reinante na época da sedimentação tem sido objeto de polêmica entre os autores. Gipsita com textura poi quilotópica (rosa-do-deserto) é característica de ambientes semi-áridos a desérticos, mas na gipsita encontrada em níveis

argilosos (aluviões antigas) inexistente tal textura e acreditamos ser este sulfato provavelmente secundário, não contribuindo, pois, para a elucidação do paleoclima.

b) BACIA DO PARANÁ

O alunogênio e a halotriquita encontrados na Formação Ponta Grossa têm origem da alteração de sulfetos presentes no folhelho, de argilo-minerais fornecendo Al e de siderita cedendo Fe.

A gipsita da Formação Irati é proveniente de alteração de carbonatos (Ca) e de sulfetos presentes no folhelho betuminoso (fornecedor do ânion sulfato).

A copiapita e a melanterita de Cesário Lange originam-se da alteração de sulfetos presentes do folhelho.

A epsomita de São Mateus do Sul está relacionada a processos de dedolomitização.

c) BACIA DO MARANHÃO

A halotriquita e a melanterita de Castelo do Piauí resultam de alteração "in situ" de concreções de sulfetos, constituindo a fase intermediária entre os sulfetos e a limonita.

Com respeito à epsomita de Paraíso do Norte, a presença de concreções limoníticas pode ser indicação da existência de sulfetos na rocha, sendo o sulfato um estado transitório em direção à limonita.

A halotriquita de Piripiri aqui tratada faz parte, provavelmente, da mesma ocorrência estudada por MELLO (op. cit.) "em folhelhos piritosos intercalados com arenitos e siltitos, pertencentes à Formação Cabeças". Porém, os folhelhos piritosos são pertencentes à Formação Pimenteiras. A análise química apresentada por MELLO (op. cit.) mostra um ligeiro excesso de Fe sobre Al, levando-o a atribuir ao mineral o nome de "ferrohalotriquita".

O enxofre para a formação da gipsita da Formação Poti é originado da alteração de sulfetos dos níveis siltico-carbonosos.

Para a fonte do Mg da epsomita da Formação Motuca, duas hipóteses são levantadas: recalcitização de dolomitos ou alteração de atapulgita - $(Mg,Al)_2Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$ monoclinico. A atapulgita se transforma facilmente em montmorilonita - $(Na,Ca)_0,33(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ monoclinico -, segundo LEPSCH et al (1977). O cálcio para a gipsita associada deve provir dos calcários presentes na área. Estes sulfatos provavelmente se originaram por lixiviação e precipitação.

CONSIDERAÇÕES SOBRE TOXICIDADE DOS SULFATOS

Os sulfatos identificados neste trabalho são solúveis, com maior ou menor intensidade, em água, podendo ser incorporados em lençóis subterrâneos ou em solos modificando suas características originais.

A ingestão destes minerais, por parte de populações humanas ou por animais domésticos, ou o consumo de águas enriquecidas em tais sulfatos podem acarretar problemas de saúde, às vezes graves. A relação de minerais que são suspeitos ou que provaram serem tóxicos (PUFFER, 1980) inclui todos os sulfatos aqui citados.

Alguns medicamentos para tratamento de anemias são preparados à base de sulfato de ferro. Porém, envenenamento agudo por ingestão accidental de sulfato ferroso (equivalente à melanterita) é muito comum, particularmente entre crianças (SPENCER, 1951, in PUFFER, op. cit.). Envenenamento agudo e mortes têm-se verificado em crianças pequenas que ingeriram quantidades variando entre 0,4 e 1,5 g, segundo PUFFER (op. cit.). GREENGARD e MCENERY (1968, in PUFFER, op. cit.) registram que cerca de dois mil destes casos ocorrem anualmente, ficando o sulfato de ferro em quarto lugar entre as causas de intoxicação aguda. Ainda segundo PUFFER (op. cit.), a toxicidade do sulfato ferroso é devida à irritação do trato gastrointestinal provocada.

O sal de epsom comercial (equivalente à epsomita) tem proprie-

dades laxativas. O seu uso prolongado causa desidratação e perda de peso (BELILES, 1975, in PUFFER, op. cit.). Os barreiros, onde se encontram diversos sais, e onde o gado passa algum tempo lambendo-os, podem originar problemas quando entre estes sais encontrar-se, por exemplo, a epsomita, como é o caso do barreiro na Formação Motuca aqui discutido.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao geólogos Seisho Honda e Jorge Hachiro e aos alunos do Curso de Geologia (IGUSP) Celia Regina de Gouveia e Paul Richard Smith pela cessão de diversas amostras.

Agradecemos ao Prof. Dr. Raphael Hipólito pelos dados químicos obtidos e aos técnicos do Laboratório de Raio X do IGUSP pela dedicação com que realizaram os difratogramas necessários.

BIBLIOGRAFIA

- COIMBRA, A.M.; ATENCIO, D.; BRANDT NETO, M. - 1980 - Sulfatos Secundários Associados às Aluviões Antigas do Rio Tietê (Itaquaquecetuba - SP). Anais do XXXI Congr. Bras. Geol. S.B.G., vol. 4, pp. :1970-1981.
- LEPSCH, I.F.; MONIZ, A.C.; ROTTA, C. - 1977 - Evolução Mineralógica de Solos Derivados da Formação Bauru em Echaporã, São Paulo. Rev. Bras. Ciências do Solo, vol.1, pp.:38-43.
- MELLO, E.Z.V. - 1969 - Ocorrência de um Sulfato Hidratado de Al, Fe⁺⁺ e Mg - Ferrohalotriquita em Piripiri, Piauí. SUDENE - Depto de Recursos Minerais - Div. Geologia - Série Especial nº 10, Recife, 50 pp.
- OLIVEIRA, G.M.A. - 1940 - Salitre no Piauí. DNPM - DFPM, Bol. nº 47, 92 pp.
- PALACHE, C.; BERMAN, H.; FRONDEL, C. - 1957 - The System of Mineralogy of James D. Dana and E.S. Dana. 7ª ed. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1124 pp.
- PUFFER, J.H. - 1980 - Toxic Minerals. Mineralogical Record, vol. 11, pp. :5-11.
- SUNDARAM, D.; CARVALHO, R.G.; COIMBRA, A.M. - 1981 - Lower Carboniferous Palynomorphs from Poti Formation, Parnaíba Basin, Brazil. Bol. I.G., Instituto de Geociências, USP, vol. 12, pp.: 23-32.

Tabela I - Minerais presentes nas ocorrências estudadas

AMOSTRAS	LOCAL	FORMAÇÃO	MINERAIS IDENTIFICADOS
-	Itaquaquecetuba - SP	Aluviões antigas do Rio Tietê	aluminocopiapita; melanterita; mineral do grupo da halotriquita*; Alunogênio; gipsita
-	Estrada de Ferro Jaguariãva-Arapoti - PR	Formação Ponta Grossa	alunogênio; mineral do grupo da halotriquita*
-	Rodovia Castelo Branco km 152 - SP	Formação Irati	gipsita
-	Cesário Lange - SP	Formação Irati	mineral do grupo da copiapita*; mineral do grupo da melanterita*
IR - SM	São Mateus do Sul - PR	Formação Irati	epsomita
-	Castelo do Piauí - PI	Formação Pimenteiras	mineral do grupo da halotriquita*; mineral do grupo da melanterita*
MA 1	Paraíso do Norte - GO	Formação Pimenteiras	epsomita
-	Piripiri - PI	Formação Pimenteiras	mineral do grupo da halotriquita*
MA - 12	Rodovia Belém-Brasília BR-151 - GO	Formação Poti	gipsita
MA - 39	Rodovia Carolina-Riachão-MA	Formação Motuca	epsomita
MA - 39A	Rodovia Carolina-Riachão-MA	Formação Motuca	gipsita

* Grupo da halotriquita: sulfatos monoclínicos de fórmula geral $AB_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$, A=Fe²⁺, Mg, Mn²⁺, Ni, Zn; B= Al, Cr³⁺, Fe³⁺.
 Grupo da copiapita: Sulfatos triclinicos de fórmula $A^{+2}Fe_3^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ ou $B^{+3}Fe_3^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$, A²⁺=Ca, Cu, Fe, Mg, Zn; B³⁺= Al, Fe.
 Grupo da melanterita: sulfatos monoclínicos de fórmula geral $A^{+2}SO_4 \cdot 7H_2O$, A = Co, Cu, Fe²⁺, Mn²⁺, Mg, Zn.

FOTO 1

Gipsita. Aluviões Antigos
do Rio Tietê.
Itaquaquecetuba (SP)

2 μ

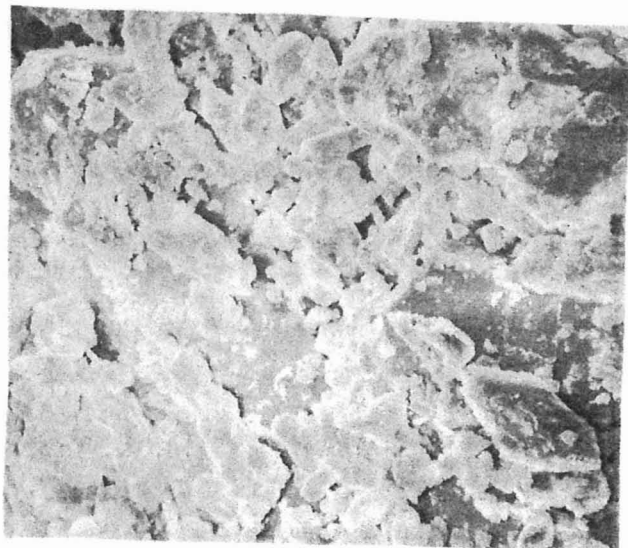


FOTO 2

Alunogênio ou halotriquita.
Formação Ponta Grossa.
Estrada de Ferro Jaguariã-
va-Arapoti (PR)

20 μ



FOTO 3

Alunogênio ou halotriquita.
Formação Ponta Grossa.
Estrada de Ferro Jaguariã-
Arapoti (PR)

20 μ

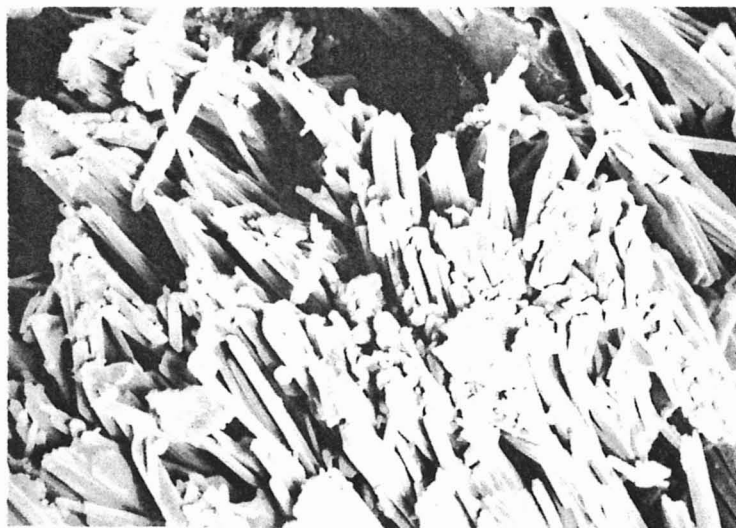


FOTO 4

Gipsita. Formação Irati.
Rodovia Castelo Branco,
km 152 (SP)

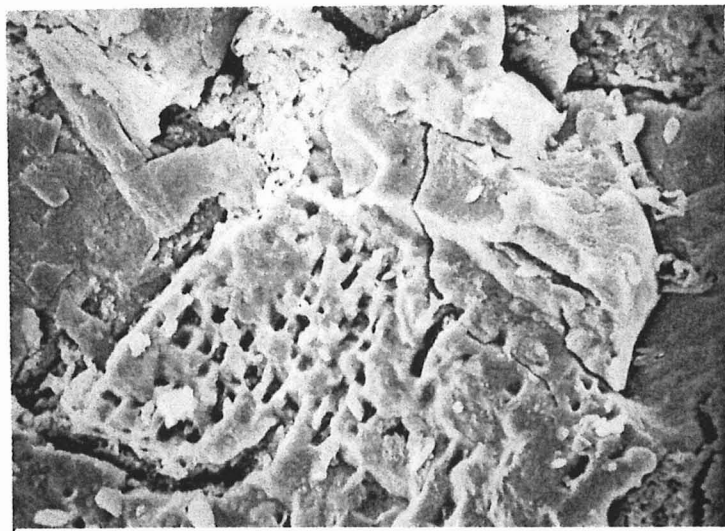
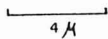


FOTO 5

Melanterita. Formação Pi-
menteiras. Castelo do Piauí
(PI)



FOTO 6

Epsomita (amostra MA 1)
Formação Pimenteiras.
Paraíso do Norte (GO)

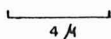


FOTO 7

Halotriquita.
Formação Pimenteiras.
Piripiri (PI)

40 μ

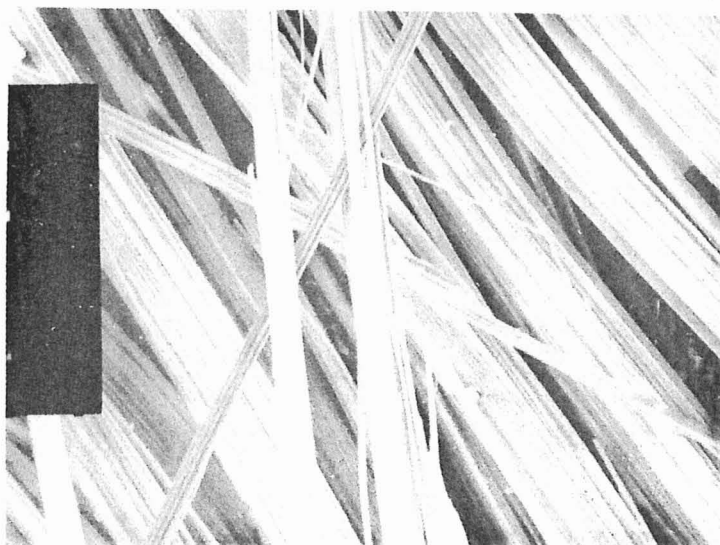


FOTO 8

Halotriquita.
Formação Pimenteiras.
Piripiri (PI)

20 μ

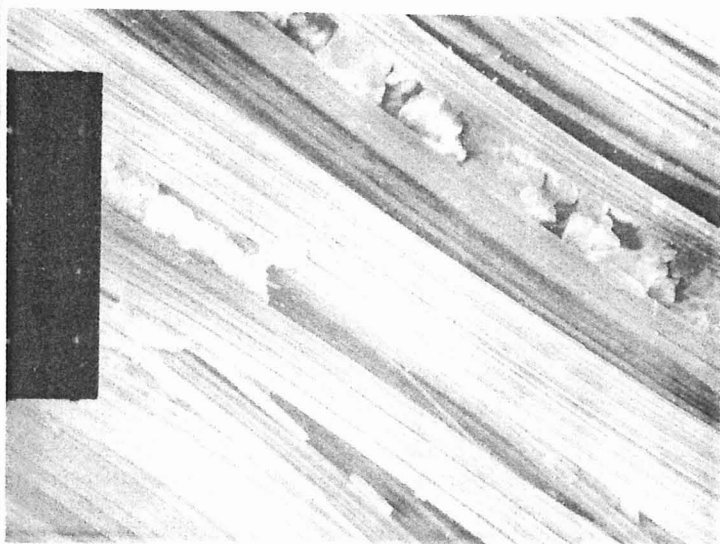


FOTO 9

Gipsita (amostra MA 12)
Formação Poti.
Rodovia Belém-Brasília (GO)

10 μ

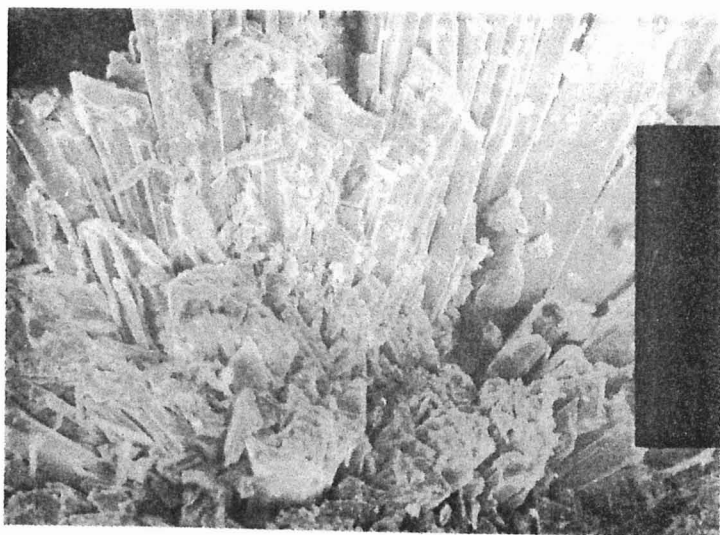


FOTO 10

Gipsita (amostra MA 12)
Formação Poti
Rodovia Belém-Brasília (GO)



FOTO 11

Epsomita (amostra MA 39)
Formação Motuca.
Rodovia Carolina-Riachão (MA)



FOTO 12

Gipsita (amostra MA 39A)
Formação Motuca.
Rodovia Carolina-Riachão
(MA).

