



# O GRUPO DA CRANDALLITA NO MANTO LATERÍTICO SOBRE O MACIÇO CARBONATÍTICO DE CATALÃO I, GO – BRASIL

M.C.M. de Toledo

Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências – USP, NUPEGEL  
Rua do Lago, 562, Cep 05508-900, São Paulo, SP

Recebido em 05/00; aprovado para publicação em 11/00

## ABSTRACT

*Aluminium phosphates from crandallite group originated by weathering over apatite-rich rocks at Catalão I (Brazil) are mainly gorceixite, with minor amounts of Ba substitutes. Goyazite-gorceixite type members are less frequent. Its occurrence in the profile is linked to the presence and mobility characteristics of the constituents (Al, Ba, Sr, Ca e RE). Particular features of these phosphates are the poverty in Ca and RE, although they are abundant, and iron substitution for aluminium. Ba<sup>2+</sup> predominance is shown in unit cell parameters and in dehydration temperature and is a consequence from its better adaptation in crandallite structure when comparing with other disponibile cations, due to the greater ionic radius of Ba<sup>2+</sup>.*

## RESUMO

*Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita formados pelo intemperismo sobre as rochas ricas em apatita de Catalão I (GO, Brasil) são essencialmente gorceixíticos, com pequenas quantidades de substituintes do Ba. Membros de composição goyazita-gorceixita são muito menos abundantes. Sua ocorrência está associada à presença e às características de mobilidade em superfície dos elementos constituintes (Al, Ba, Sr, Ca e ETR). Suas características peculiares são a pobreza em Ca e ETR, elementos abundantes no meio, além da presença de Fe em substituição ao Al. A predominância do cátion Ba<sup>2+</sup> é refletida nos parâmetros de cela unitária e na temperatura de desidratação, e é resultado de sua melhor aceitação na estrutura em relação aos outros cátions disponíveis, devido ao seu raio iônico maior.*

## INTRODUÇÃO

Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita formam-se comumente durante o intemperismo sobre diversos materiais originais com disponibilidade em P, distribuindo-se nos perfis segundo as disponibilidades geoquímicas e mobilidade dos elementos envolvidos. De grande estabilidade no ambiente superficial, podem ocorrer, também, em depósitos detríticos. Estes minerais têm sido mencionados como uma das principais fontes de P em solos (Norrish, 1968) e o reconhecimento de sua ampla distribuição, também, em ambientes sedimentares marinhos tem crescido, modificando as idéias mais antigas sobre as quantidades de P nesta etapa de seu ciclo (Rasmussen, 1996). Toledo (2000) apresenta uma síntese da bibliografia a respeito dos aspectos mineralógicos e geoquímicos deste grupo. Vieillard (1978), Vieillard *et al.* (1979), Lima & Reymão (1983) e Schwab *et al.* (1989) apresentam estudos termodinâmicos envolvendo a formação dos fosfatos aluminosos.

No Brasil, minerais do grupo da crandallita têm sido descritos como resultado de neoformações em perfis lateríticos sobre vários tipos de materiais geológicos, principalmente rochas ígneas em complexos alcalino-carbonatíticos (Costa & Siqueira, 1988; Schwab *et al.*, 1989; Soubiès *et al.*, 1991; Alcover Neto & Toledo, 1993; Lemos, 1994 e Correa, 1996, entre outros). Em Catalão I (Fig. 1), ocorrem nos mantos de alteração laterítica sobre o maciço alcalino-carbonatítico, nas jazidas de fosfato (Ultrafértil) e nióbio (Mineração Catalão), de onde provêm as amostras utilizadas neste estudo.

Os fosfatos aluminosos deste grupo são geralmente considerados prejudiciais ao aproveitamento dos minérios apatíticos aos quais se associam, dificultando a concentração do mineral de minério. No Brasil, não são considerados como fonte de fósforo para fertilizantes, embora haja registro desta aplicação em outros países (Hill *et al.*, 1950; Doak *et al.*, 1965, Gilkes & Palmer, 1979 e Hoare, 1980). Por outro lado, sua estrutura aberta, com grandes cavidades entre as folhas de octaedros centrados em átomos de Al (Fig. 2), bem como a alta estabilidade e relativa abundância nas formações superficiais podem vir a representar argumentos suficientes para a busca de aplicações em diferentes setores.

Os minerais deste grupo, de fórmula geral simplificada  $A Al_3 (PO_4) (PO_3OH) (OH)_6$ , também mencionados como grupo ou família da plumbogummita ou da florencita, recebem denominações particulares em função do cátion predominante na posição A (Ca: crandallita, Sr: goyazita, Pb: plumbogummita, Ba: gorceixita e ETR: florencita), podendo formar solução sólida. Ocorrem, ainda, diversas outras substituições, tanto catiônicas como aniônicas. São isoestruturais com a alunita, formando uma grande família de sulfatos, arsenatos e fosfatos.

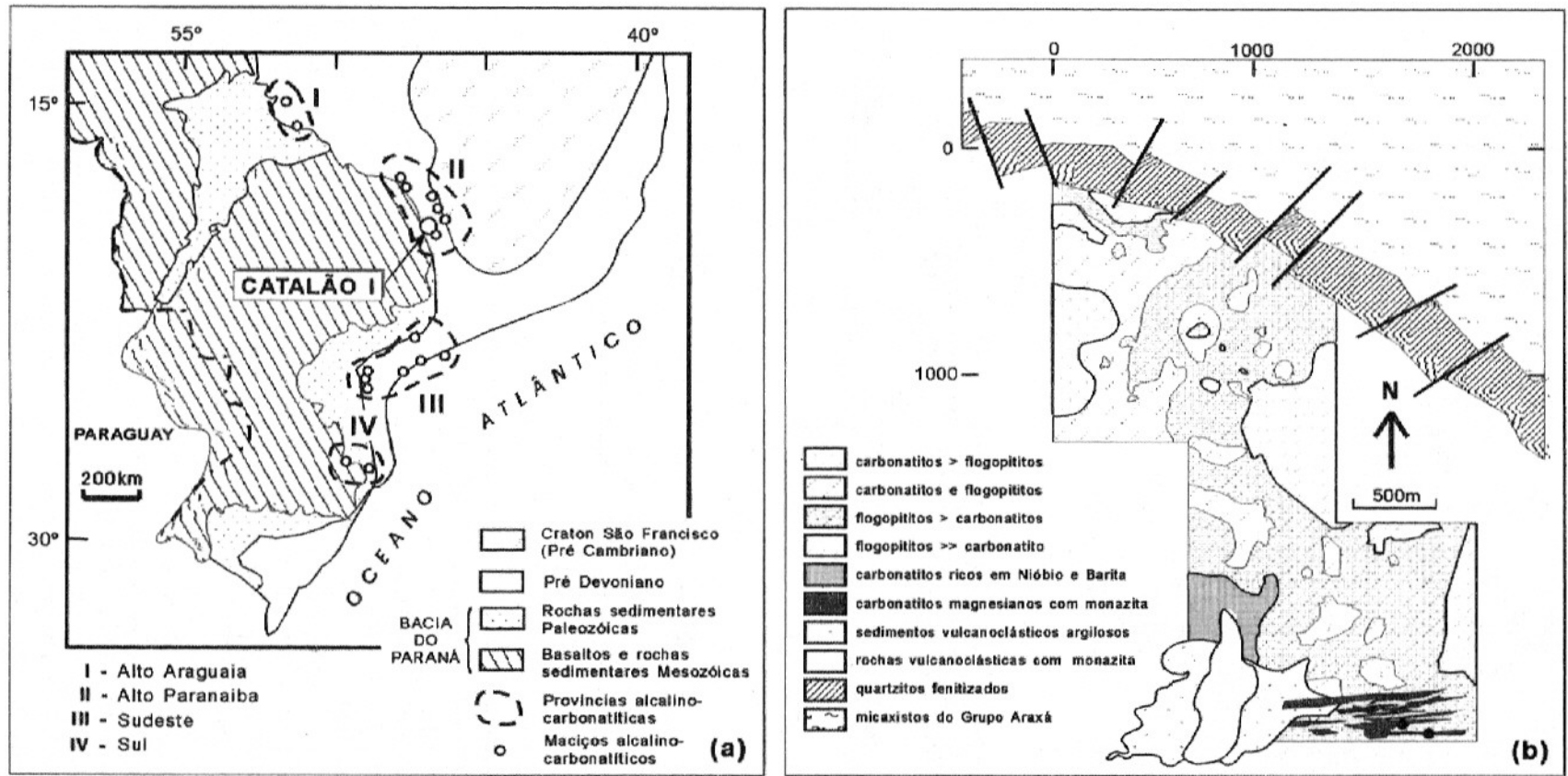
### O Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I

O maciço de Catalão I tem idade cretácica superior ( $85,0 \pm 0,9$  Ma, segundo dados de Amaral *et al.*, 1967, em sienito, recalculados por Sonoki & Garda, 1988, e  $91,8 \pm 3,3$  Ma, segundo Imbernon, 1993, em flogopitas), e é constituído por rochas ultramáficas carbonatí-

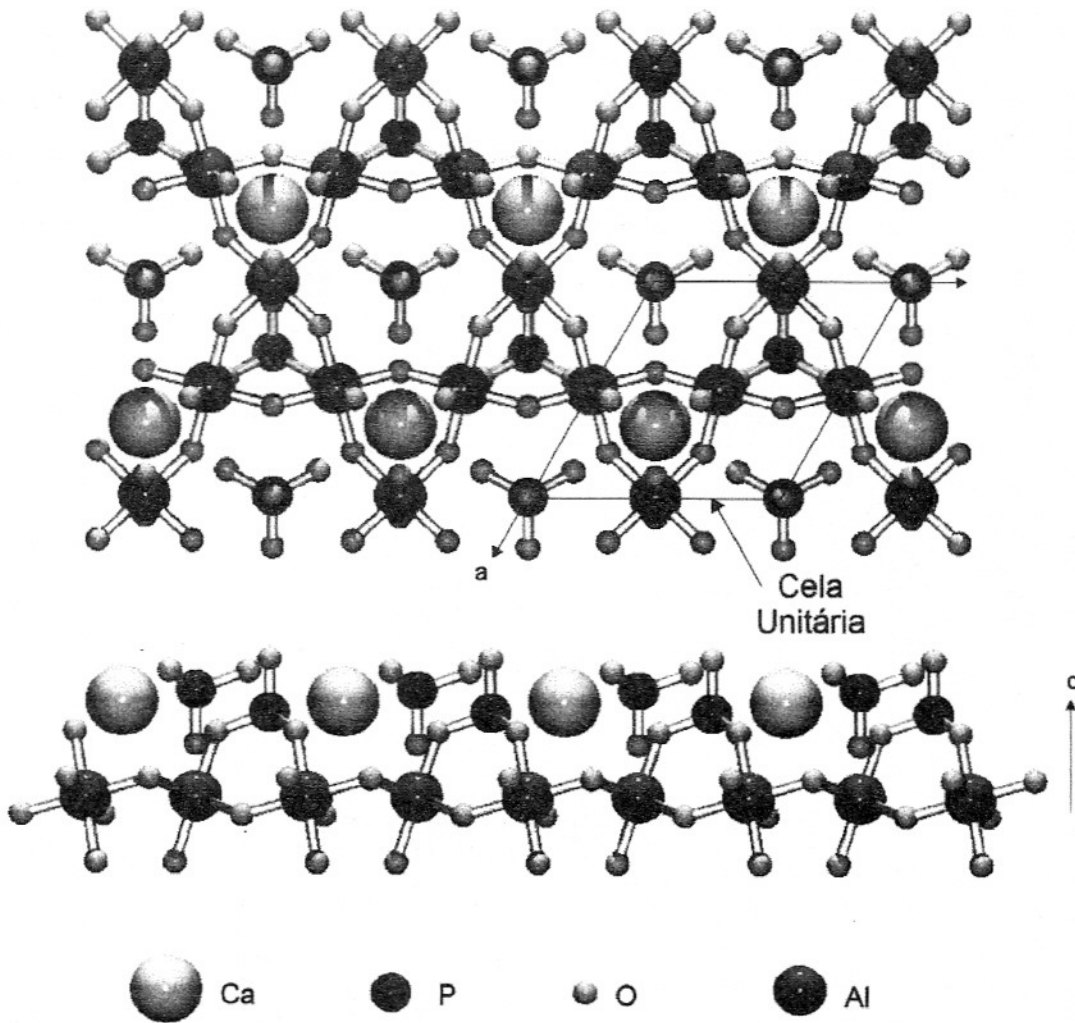
ticas. Pertence à província alcalino-carbonatítica do Alto Paranaíba, juntamente com os maciços de Catalão II, Serra Negra, Salitre I e II, Araxá e Tapira. Estes corpos estão colocados ao longo de falhas profundas, com direção NW, relacionadas ao arco cratônico do Alto Paranaíba, entre a Bacia do Paraná e o craton do São Francisco.

A intrusão do maciço de Catalão I deformou quartzitos e micaxistos do Grupo Araxá (Proterozóico Médio), formando uma superfície elevada, circundada por um anel quartzítico. Dunitos, piroxenitos, foscorititos, glimmeritos e carbonatitos são os principais tipos litológicos observados. A Figura 1b mostra um mapa geológico confeccionado por Ribeiro (1998) para a área da Ultrafértil, feito a partir da observação de furos de sondagem e frentes de lavra do minério fosfático. Este autor vem aperfeiçoando a compreensão da geologia do maciço, a partir da evolução dos trabalhos de lavra do fosfato e também dos materiais revelados por furos de sondagem recentes na área de enriquecimento em ETR; ele menciona a alternância de carbonatitos e flogopititos, predominando ora um, ora outro, zonas de ocorrência de carbonatito especialmente rico em nióbio e barita ou em magnésio e ETR, além de zonas de sedimentos vulcanoclásticos argilosos e outras rochas vulcanoclásticas afetadas por hidrotermalismo e mineralizadas a monazita.

Segundo a classificação dos complexos alcalinos brasileiros formulada por Ulbrich & Gomes (1981), Catalão I pertence ao tipo III, caracterizado pela predominância de glimmeritos e carbonatitos. Vários autores estudaram as-



**Figura 1** – Localização do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) em relação às grandes feições geológicas e às províncias carbonatíticas da parte centro-sul do Brasil (Rodrigues & Lima, 1984) e mapa geológico do mesmo maciço na área explorada pela Ultrafértil (Ribeiro, 1998).



**Figura 2** – Esquema da estrutura da crandallita, mostrando o plano perpendicular ao eixo *c*, constituído por folhas de octaedros de Al (acima) e o plano paralelo a este eixo (abaixo), elaborado por Ferrari (2000), com auxílio do programa ORTEP3, de Farrugia (1997).

pectos geológicos, geoquímicos, petrológicos e mineralógicos do maciço, como Carvalho (1974), Araújo & Gaspar (1992), Lenharo (1994), Lapidou-Loureiro (1995), Pereira (1995) e Oliveira & Imbernon (1998).

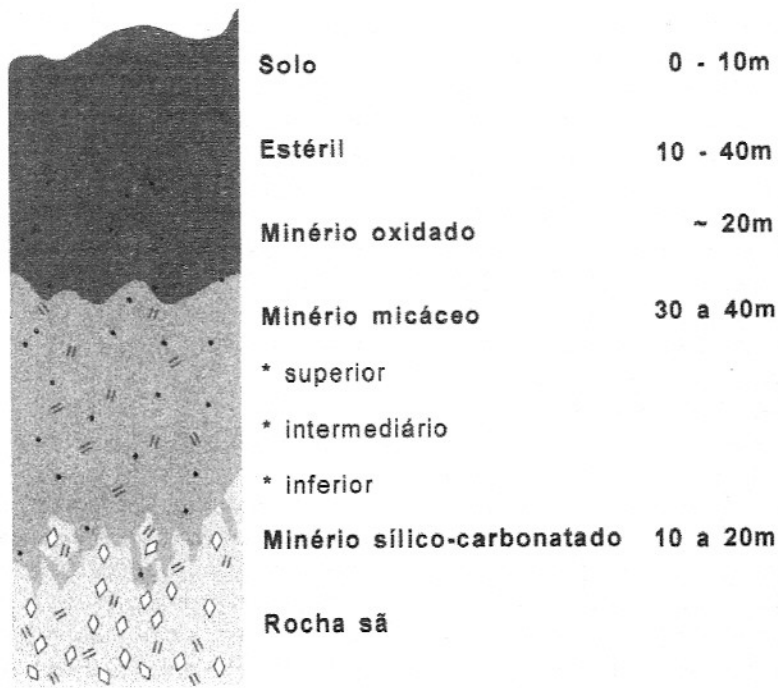
O intemperismo desenvolveu sobre estas rochas um espesso manto que pode ultrapassar 100 m, onde houve a concentração de fosfato apatítico, nióbio, elementos terras raras, titânio e vermiculita. A apatita residual acaba alterando-se também, fornecendo íons fosfato às soluções de percolação e resultando na formação de

apatitas secundárias e fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, eventualmente enriquecidos em ETR. Além do manto de alteração laterítica, há outros registros de processos supergênicos; lá ocorrem, pelo menos, dois corpos sedimentares argilosos (paleolagos preenchidos), contendo fosfato de  $\text{Fe}^{2+}$  (vivianita).

Das principais riquezas minerais já caracterizadas no maciço (apatita, pirocloro, monazita, anatásio e vermiculita) apenas as duas primeiras estão em processo de lavra; o fosfato apatítico é minerado pela Ultrafértil e pela COPEBRÁS,

enquanto o nióbio é explorado pela Mineração Catalão. Lapidou-Loureiro (1995) classificou o depósito de fosfato de Catalão I como Intramagmático carbonatítico e supergênico eluvial, o de nióbio como Intramagmático carbonatítico da fase intermediária e supergênico eluvial e os de vermiculita e anatásio como supergênicos eluviais; ainda, segundo ele, há dois tipos de depósitos de ETR, um de origem hidrotermal, associado ao silexito na área do Córrego do Garimpo, e um residual, associado aos minérios de apatita, anatásio e pirocloro.





**Figura 3** – Sequência de materiais, classificados do ponto de vista da mineração, observados nas frentes de lavra de fosfato no Maciço alcalino-carbonatático de Catalão I (GO) (Ribeiro, 1998).

Um perfil de alteração esquemático relativo à área mineralizada em fosfato pode ser visto na Figura 3; este perfil foi elaborado com base no estado de desagregação da rocha e na abundância relativa entre materiais sãos e alterados, além da presença de minerais micáceos e argilosos (Ribeiro, 1998). A terminologia mineira foi conservada: **rocha sã** (carbonatitos e flogopititos, em proporções relativas variáveis e foscoritos subordinados); **minério sílico-carbonatado**: blocos sãos imersos em material desagregado, representando a base do perfil de alteração, cor cinza predominante; **minério micáceo**: parte basal, de cor amarela alaranjada, com espessura centimétrica a dezenas de metros, com grande quantidade de flogopita; parte intermediária, de cor amarela ocre, com muita

flogopita ainda preservada; parte superior, com alternância de materiais já aloteríticos, textura argilosa, de cor ocre, e materiais ainda com vermiculita visível e características entre isalterita e aloterita, de cor ocre amarelada; **minério oxidado**: cor ocre escuro, eventualmente com a presença de antigos veios carbonatáticos substituídos por sílica, que podem significar um caráter parcialmente isalterítico; **estéril**: cor amarela ocre e caráter predominantemente aloterítico; **solo vermelho**, constituindo horizonte pedogeneizado, com oxihidróxidos de ferro, caulinita e fosfatos, horizonte este nem sempre presente e perturbado pelos trabalhos de mineração.

Foram coletados materiais diversos, sãos e alterados, provenientes das frentes de lavra atual de fosfato e de nióbio e

de testemunhos de sondagem, estudados por Difração de raios X (DRX), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura com análise química qualitativa (MEV/EDS), Microsonda Eletrônica (ME), Análise Térmica Diferencial (ATD) e espectroscopia Mössbauer. A amostragem foi feita em boa parte nos níveis indicados como mais ricos em apatita alterada e em fosfatos aluminosos, correspondendo predominantemente aos níveis denominados minério oxidado, micáceo (parte superior) e estéril.

#### Trabalhos anteriores sobre minerais do grupo da crandallita em Catalão I

Valarelli (1971) cita a ocorrência de inúmeros fosfatos secundários em Catalão I, em estreita associação com limonita e leucoxênio, descrevendo-os como de hábito terroso ou argiloso, por vezes formando concreções esféricas, agregados microcristalinos, agregados fibrosos e películas finas impregnando outros minerais. O autor considera-os originários da dissolução dos fosfatos primários apatita e monazita e menciona que sua identificação é problemática. Em seu estudo, encontrou fosfatos-sulfatos, além de fosfatos hidratados; o autor conclui que a florencita parece ser o principal constituinte das misturas de fosfatos nas frações entre 100 e 200 *mesh*, em agregados terrosos extremamente frágeis, translúcidos ao MO, com índice de refração 1,67 a 1,69. Os parâmetros de cela unitária foram calculados, resultando em 6,96Å para *a* e 16,34Å para *c*. A goyazita foi identificada também neste trabalho, por DRX e MO (*n* = 1,64), em fração abaixo de 400 *mesh*. Considerando a grande

heterogeneidade do perfil de alteração, imagina-se que a amostragem feita por este autor possa ter atingido porções onde o fosfato aluminoso predominantemente formado era realmente a florencita; contudo, os trabalhos mais recentes não encontraram este membro do grupo (Imbernon, 1993, Oliveira & Imbernon, 1998), mas sim gorceixita predominante e goyazita-gorceixita subordinada, em acordo com o trabalho ora apresentado.

Valarelli (1971) encontrou, ainda, svanbergita, vivianita e rabdofânio; outros fosfatos também foram detectados por DRX, mas a identificação foi precária, segundo o autor; são eles: hinsdalita, osarizawaíta, monetita, lusungita, colofânio, hidalgoíta e monazita. Destes, apenas monazita e vivianita foram encontradas no trabalho aqui apresentado.

Pereira (1995), além de gorceixita, identificada por DRX, menciona a presença de goyazita e florencita em amostras dos mesmos perfis estudados de Catalão I. Suas análises, no entanto, mostram composições de membros tipo gorceixita-goyazita com cerca de 5% em peso em  $Fe_2O_3$ ; as análises ricas em ETR são desprovidas praticamente de alumínio, devendo corresponder, portanto, à monazita e não à florencita. Este autor encontrou, ainda, torbenita e barioautunita em amostras da área da Mineração Catalão.

### CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E MODO DE OCORRÊNCIA

Em Catalão I, os fosfatos aluminosos secundários do grupo da crandallita estão associados aos volumes originados da alteração de porções mais glim-

meríticas da rocha são, ricos em pseudomorfoses de flogopita, que representam meios, inicialmente, mais ricos em alumínio, e, ainda, aos plasmões de alteração relacionados ao material original com misturas mais íntimas entre as rochas carbonatíticas, sem alumínio, e às rochas silicáticas alcalinas aluminosas; fora destes casos, a apatita secundária domina a fosfatogênese no manto de alteração.

Os plasmões de alteração, onde encontram-se os minerais do grupo da crandallita em Catalão I, são mal cristalizados e apresentam composição geralmente complexa; parecem ser materiais onde a individualização dos minerais supérgenos ainda está em curso, contendo a maior parte dos elementos químicos envolvidos nas rochas sãs, como Fe, Mn, Ti, Si, Al, Mg, P, Ca e Ba, liberados durante a hidrólise dos minerais primários. Este tipo de material é comum nos perfis de alteração, contendo minerais secundários já cristalizados e detectados à DRX, em íntima mistura com produtos sem características difratométricas claras, constituídos pelos elementos presentes nas soluções de alteração, em abundâncias compatíveis com as disponibilidades geoquímicas e as características de mobilidade em cada caso.

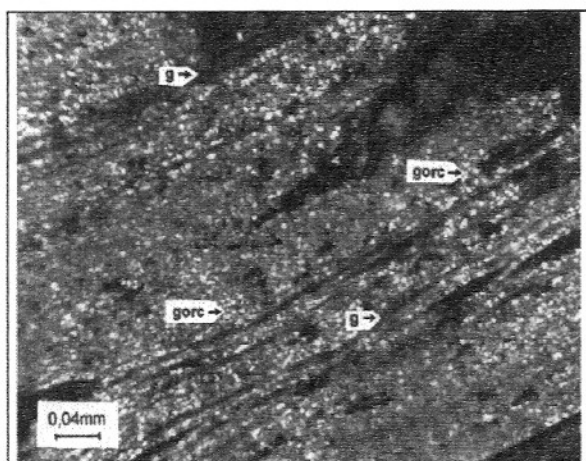
Por outro lado, os fosfatos aluminosos encontram-se localizadamente bem individualizados, conforme observação ao MEV-EDS e ao MO, nas pseudomorfoses de flogopita, tanto no perfil de alteração amostrado na frente de lavra da Ultrafértil como nos furos de sondagem amostrados. Podem apresentar-se em associações de glóbulos ou cristais romboédricos a tetraédricos, com dimensões geralmente de poucos micrô-

metros, agregados e alternados aos planos goethíticos, que sublinham os espaços interlamelares da flogopita inicial (Fotos 1a, 1b e 1c). Também ocorrem, de forma não generalizada, em películas recobrendo grãos de apatita (Foto 2) ou associados a volumes de monazita, intimamente associados e dificilmente distinguíveis.

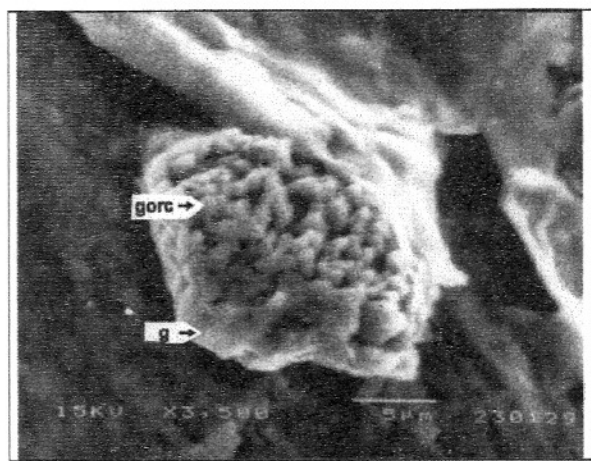
### COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Foram analisados à ME, os fosfatos aluminosos associados a três situações: pseudomorfoses de flogopitas, produtos de alteração de monazita (ambas do perfil de alteração da mina de fosfato da Ultrafértil) e de uma amostra rica em fosfato da mina de Nb (Mineração Catalão). A Tabela 1 mostra as melhores análises à ME, tendo sido desprezados os pontos de análise que apresentaram fechamento muito baixo (< 70%) e destruição do ponto de análise pelo impacto do feixe eletrônico. Os totais das análises aproveitadas situam-se entre 71 e 87%, sendo que os valores mais baixos representam pontos com alta porosidade e os valores mais altos de total, locais mais contínuos, onde a diferença para 100% corresponde apenas ao grau de hidratação do mineral. Já nestes dados, pode-se notar a predominância do BaO e a pobreza em CaO e  $TR_2O_3$  em todas as análises, e em SrO na maioria delas, além da presença de  $Fe_2O_3$  em teores elevados em relação às análises apresentadas pela literatura, cuja síntese pode ser encontrada em Toledo (2000).

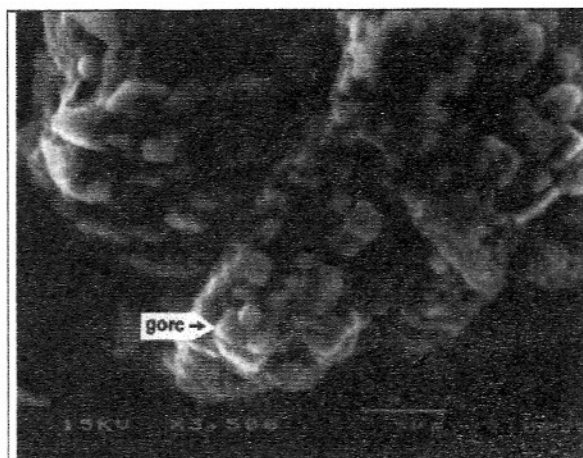
As fórmulas estruturais foram calculadas na base 10,5 oxigênios, referente à crandallita anidra  $AB_3(PO_4)_2O_{2,5}$ , como apresentado por Taylor *et al.* (1984) e Lottermoser



a

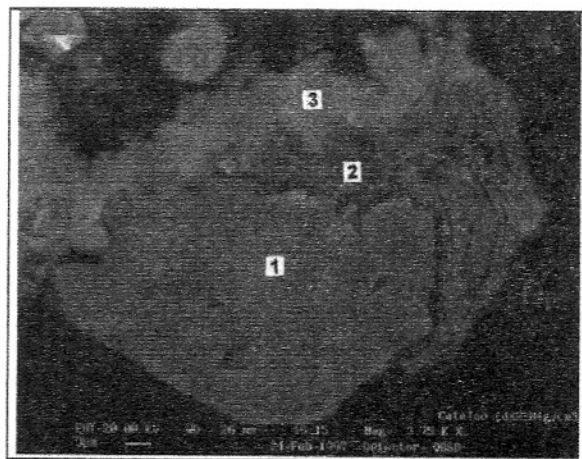


b



c

**Foto 1** – Pseudomorfoses de flogopita em goethita (g) em planos que sublinham os antigos espaços interlamelares e gorceixita (gorc) formando glóbulos ou cristais entre as superfícies ferruginizadas (Catalão I, GO, frente de lavra e furos de sondagem da Ultrafértil) (a: MO e b e c: MEV, SEI). (MO: Microscopia Óptica, LN: luz natural, LP: nícois cruzados) (MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, SEI: imagem de elétrons secundários, BEI: imagem de composição – elétrons retroespalhados)



**Foto 2** – Gorceixita (3) em córtex de alteração sobre grão de apatita (1), com material de composição intermediária (2) entre estes dois minerais (Catalão I, GO, perfil da Ultrafértil) (MEV, BEI) (foto de Alcover Neto & Neuman, 1999).

**Tabela 1** – Composição química dos minerais do grupo da crandallita em Catalão I, em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME, e algumas razões e soma dos óxidos de ETR (1 – gorceixita associada à alteração de flogopitas, perfil da Ultrafértil; 2 – gorceixita associada à alteração de monazita, perfil da Ultrafértil; 3 – gorceixita e goiazita associada ao perfil da Mineração Catalão).

Amostra	Nº	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 CAF 42 pl6	1	25.804	0.275	26.969	2.482	0.002	6.353	1.280	22.473	0.028
CAF 42 pl6	2	25.050	0.219	26.717	2.163	0.002	4.377	1.398	23.697	0.002
CAF 42 pl6	3	24.110	0.363	26.245	2.229	0.051	8.242	0.931	22.755	0.002
CAF 42 pl6	4	24.478	0.437	26.858	1.903	0.002	6.421	1.284	23.752	0.002
CAF 42 pl6	5	25.994	0.301	27.065	2.849	0.002	6.691	1.887	21.414	0.002
CAF 42 pl6	6	27.181	0.368	26.972	2.027	0.002	3.900	1.966	22.774	0.032
CAF 42 pl6	7	25.248	0.142	27.068	2.664	0.017	5.176	1.711	20.451	0.002
CAF 42 pl7	8	27.387	0.258	27.447	1.895	0.002	3.170	1.343	23.646	0.002
CAF 42 pl7	9	28.430	0.239	27.878	2.617	0.002	1.571	1.453	21.903	0.002
CAF 42 pl7	10	27.336	0.352	27.605	2.556	0.002	3.987	1.371	23.957	0.046
CAF 42 pl7	11	24.783	0.510	26.604	2.027	0.002	6.351	1.483	23.098	0.002
CAF 42 pl7	12	26.629	0.287	27.549	2.376	0.063	4.557	2.189	22.503	0.002
CAF 42 pl9	14	26.641	0.350	26.848	1.687	0.046	4.195	1.775	22.012	0.005
CAF 42 pl9	15	26.343	0.285	26.725	2.265	0.016	4.720	1.471	22.131	0.002
CAF 42 pl9	16	25.797	0.351	26.907	2.262	0.002	5.550	1.315	23.498	0.002
CAF42 f II	2	23.462	0.099	25.758	1.862	0.002	11.199	2.008	21.084	0.002
Média (n=16)		25.917	0.302	26.951	2.241	0.013	5.404	1.554	22.572	0.008
2 gorc. mon.	12	26.789	0.112	22.287	1.514	0.000	2.455	3.122	18.522	1.570
gorc. mon.	13	26.442	0.069	23.165	1.554	0.017	2.387	3.407	18.050	1.390
gorc. mon.	14	26.144	0.105	24.006	1.583	0.000	2.289	3.507	17.563	1.914
gorc. mon.	15	24.494	0.144	22.281	1.464	0.001	2.377	3.705	17.321	1.893
gorc. mon.	16	27.372	0.097	24.757	1.788	0.090	2.538	3.981	16.382	1.803
gorc. mon.	17	27.131	0.146	23.505	1.554	0.000	2.715	3.756	19.160	1.414
Média (n=6)		26.395	0.112	23.334	1.576	0.018	2.460	3.580	17.833	1.664
3 Aut. Cat.	10	25.094	0.171	25.478	0.722	0.036	5.758	10.123	10.530	0.002
Aut. Cat.	11	28.884	0.317	28.027	1.012	0.040	1.495	13.581	12.115	0.014
Aut. Cat.	12	27.180	0.221	26.832	1.052	0.034	4.746	8.914	13.110	0.079
Aut. Cat.	13	26.327	0.445	26.663	1.222	0.002	2.942	10.311	13.988	0.033
Aut. Cat.	14	27.014	0.296	25.606	1.192	0.002	2.617	6.837	16.967	0.002
Média (n=5)		26.900	0.290	26.521	1.040	0.022	3.512	9.953	13.342	0.026



**Tabela 1** – (continuação)

Amostra	Nº	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Th <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>	MgO	CuO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 CAF 42 pl6	1	0.002								85.667	0.029
CAF 42 pl6	2	0.002								83.625	0.003
CAF 42 pl6	3	0.002								84.929	0.003
CAF 42 pl6	4	0.002								85.139	0.003
CAF 42 pl6	5	0.002								86.207	0.003
CAF 42 pl6	6	0.168								85.390	0.200
CAF 42 pl6	7	0.002								82.482	0.003
CAF 42 pl7	8	0.002								85.151	0.003
CAF 42 pl7	9	0.267								84.361	0.269
CAF 42 pl7	10	0.002								87.213	0.048
CAF 42 pl7	11	0.002								84.860	0.003
CAF 42 pl7	12	0.002								86.156	0.003
CAF 42 pl9	14	0.002								83.561	0.006
CAF 42 pl9	15	0.002								83.960	0.003
CAF 42 pl9	16	0.002								85.683	0.003
CAF42 f II	2	0.308								85.782	0.310
Média (n=16)		0.048								85.010	0.056
2 gorc. mon.	12	1.529								77.901	3.099
gorc. mon.	13	1.288								77.768	2.678
gorc. mon.	14	2.068								79.177	3.982
gorc. mon.	15	1.951								75.632	3.844
gorc. mon.	16	1.798								80.605	3.601
gorc. mon.	17	1.273								80.653	2.687
Média (n=6)		1.651								78.623	3.315
3 Aut. Cat.	10	0.002	0.002	0.205	0.002	0.002	0.037	0.139	0.002	78.304	0.210
Aut. Cat.	11	0.002	0.303	0.044	0.002	0.002	0.072	0.009	0.002	85.919	0.363
Aut. Cat.	12	0.002	0.002	0.039	0.264	0.002	0.006	0.002	0.002	82.485	0.121
Aut. Cat.	13	0.002	0.151	0.105	0.002	0.002	0.139	0.002	0.002	82.335	0.290
Aut. Cat.	14	0.002	0.121	0.002	0.065	0.002	0.115	0.094	0.002	80.933	0.126
Média (n=5)		0.002	0.116	0.079	0.067	0.002	0.074	0.049	0.002	81.995	0.222



(1990). Este cálculo (Tabela 2), em comparação com outros tipos de cálculo, apresentou a melhor distribuição dos íons presentes nos três sítios cristaloquímicos. Não há consenso com relação ao conteúdo em OH<sup>-</sup> e em H<sub>2</sub>O nestes minerais, tendo sido, aqui, considerada a fórmula  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$ , anteriormente adotada por vários autores como Blount (1974), Goreaud & Raveau (1980), Fransolet & Deliens (1997) e Jambor (1999). Praticamente todos os artigos consultados que traziam dados sobre a composição e a fórmula estrutural de minerais deste grupo, com exceção de Taylor *et al.* (1984), apontaram problemas na sua estequiometria, problemas estes que foram explicados com base em possível hidratação, substituições e vacâncias estruturais. As gorceixitas-goyazitas de Catalão I não fogem à regra, apresentando o mesmo problema, com vacâncias e excessos nas posições cristaloquímicas, evidenciadas na Figura 4, que mostra a variação de ocupação global nos três sítios cristaloquímicos da estrutura.

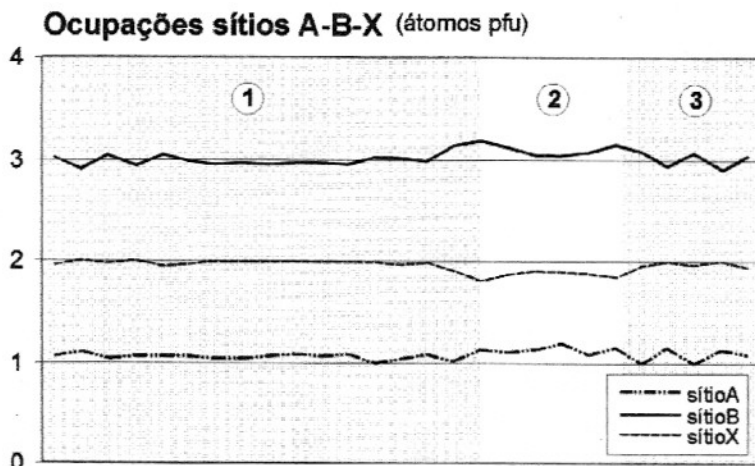
Conforme pode ser visto nas Tabelas 1 e 2, a maior diferença entre os três grupos de análise está na presença mais importante de Sr nos aluminofosfatos do perfil da Mineração Catalão, onde, em média, ultrapassa a importância do Ba, constituindo um membro da solução sólida na região limite entre goyazita e gorceixita. Já nos outros locais, a composição é predominantemente gorceixítica, com Ba ocupando cerca de 76% do sítio A para as análises das pseudomorfozes de mica (perfil da Ultrafértil) e 66% para as análises da gorceixita de alteração de monazita.

#### CONTEÚDO CATIÔNICO DO SÍTIO A

A ocupação catiônica deste sítio, quando considerada a base escolhida para o cálculo, é, em geral, levemente excessiva para os três grupos analisados, conforme mostra o gráfico tipo aranhograma da Figura 5, que representa as proporções relativas dos cátions alcalino-terrosos e ETR, ocupantes do

sítio A. Esta situação também ocorre em parte dos minerais deste grupo, analisados por Lottermoser (1990), no perfil laterítico de Mt. Weld.

Comparando a presença dos elementos alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba neste sítio, verifica-se que há uma tendência de relação inversa ou negativa entre eles, quando comparados dois a dois, conforme mostram os gráficos binários da Figura 5. Sendo elementos que ocupam a mesma posição na estrutura, esta relação é esperada, sobretudo por que o outro grupo de elementos que ocupa esta posição (ETR) está aí presente em quantidades relativamente mais baixas. Ba e Sr apresentam relação nitidamente inversa; Sr e Ca apresentam relação apenas parcialmente inversa, na parte referente aos teores mais altos em Sr, ou seja, onde o comportamento expressa-se melhor. Ba e Ca teriam um comportamento mais paralelo, com relação em parte positiva, como mostra o gráfico correspondente. É provável que os baixos teores em Ca nestes minerais limitem uma melhor interpretação de seu comportamento. Os gráfi-

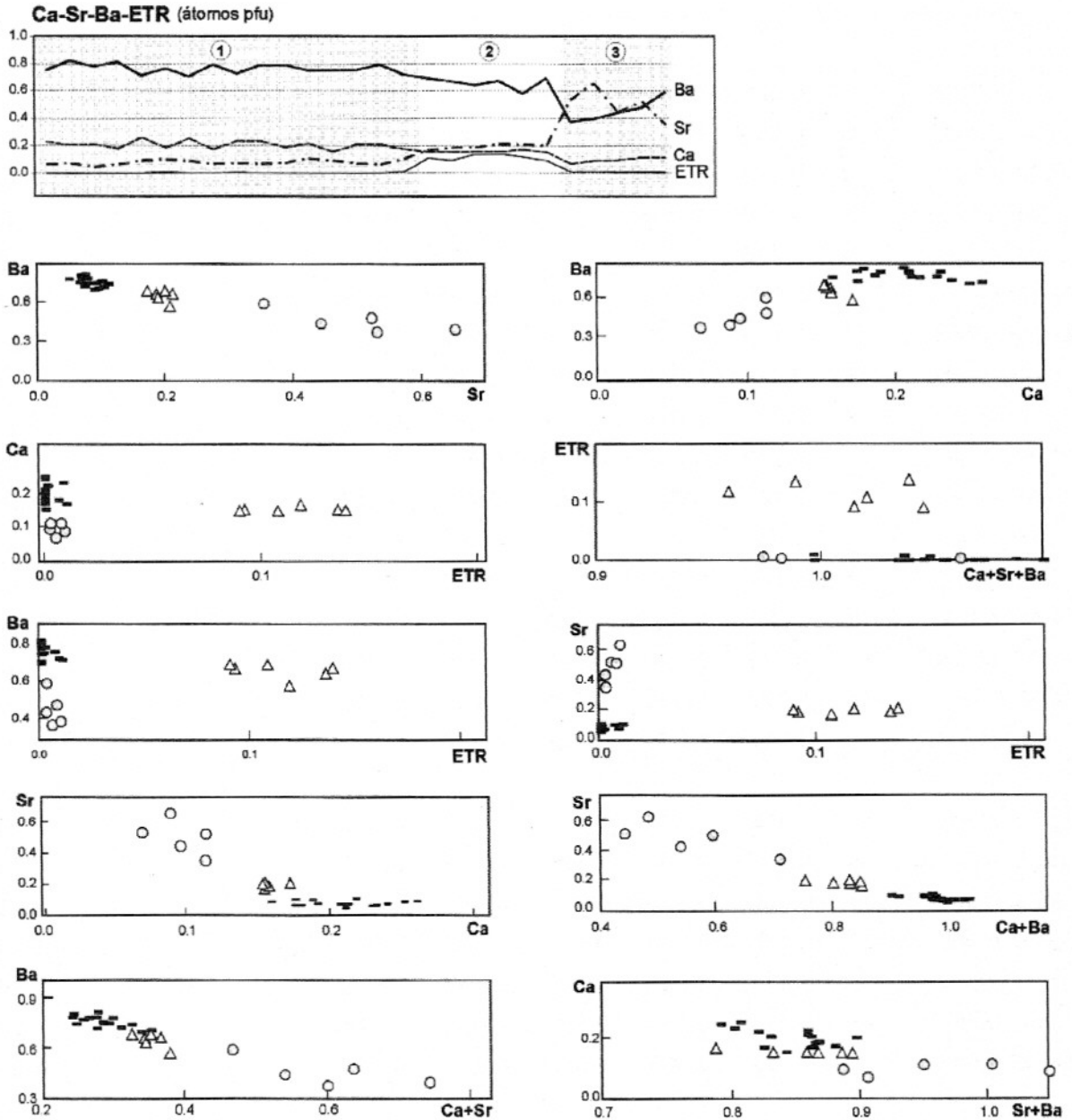


**Figura 4** – Ocupação dos sítios A, B e X, em número de átomos pfu (dados da Tabela 2), evidenciando os problemas de vacâncias e excessos nos sítios cristaloquímicos dos minerais do grupo da crandallita de Catalão I (1 - gorceixita associada à alteração de flogopita; 2 - gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita; 3 - goyazita/gorceixita).

cos Ca+Ba x Sr e Ca+Sr x Ba mostraram correlação inversa muito evidente, enquanto o gráfico Sr+Ba x Ca apresentou re-

lação negativa menos evidente, talvez por mostrar aí o compor-

tamento relativamente paralelo entre Ca e Ba, apresentado no gráfico Ca x Ba.



**Figura 5** – Variação da ocupação em ETR e alcalino-terrosos no sítio A da crandallita de Catalão I e diagramas binários, mostrando as relações entre os diversos ocupantes desta posição (dados da Tabela 2) (1 – gorceixita associada à alteração de flogopita; 2 Δ – gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita; 3 o – goyazita/gorceixita).

**Tabela 2** – Composição química dos minerais do grupo da crandallita dos perfis de alteração em Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10,5 oxigênios, correspondente à crandallita anidra, calculada a partir dos dados da tabela 1. **1** – gorceixita de alteração de flogopita; **2** – gorceixita de alteração de monazita (1 e 2: perfil da Ultrafértil); **3** – gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.

Amostra	Nº	Ca	Sr	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Ca+Sr+Ba
1 CAF 42 pl6	1	0.228	0.064	0.754	0.001	0.000			1.045
CAF 42 pl6	2	0.205	0.072	0.822	0.000	0.000			1.099
CAF 42 pl6	3	0.209	0.047	0.780	0.000	0.000			1.036
CAF 42 pl6	4	0.178	0.065	0.812	0.000	0.000			1.055
CAF 42 pl6	5	0.259	0.093	0.711	0.000	0.000			1.062
CAF 42 pl6	6	0.186	0.098	0.764	0.001	0.005			1.048
CAF 42 pl6	7	0.250	0.087	0.702	0.000	0.000			1.038
CAF 42 pl7	8	0.174	0.067	0.793	0.000	0.000			1.033
CAF 42 pl7	9	0.238	0.071	0.727	0.000	0.008			1.036
CAF 42 pl7	10	0.230	0.067	0.789	0.001	0.000			1.086
CAF 42 pl7	11	0.189	0.075	0.789	0.000	0.000			1.054
CAF 42 pl7	12	0.216	0.108	0.748	0.000	0.000			1.072
CAF 42 pl9	14	0.157	0.089	0.749	0.000	0.000			0.996
CAF 42 pl9	15	0.211	0.074	0.752	0.000	0.000			1.037
CAF 42 pl9	16	0.209	0.066	0.793	0.000	0.000			1.067
CAF42 f II	2	0.174	0.101	0.720	0.000	0.010			0.996
Média (n=16)		0.207	0.078	0.763	0.000	0.002			1.047
2 gorc. mon.	12	0.155	0.173	0.693	0.055	0.053			1.021
gorc. mon.	13	0.158	0.187	0.670	0.049	0.045			1.015
gorc. mon.	14	0.158	0.190	0.641	0.066	0.071			0.989
gorc. mon.	15	0.155	0.213	0.672	0.069	0.071			1.040
gorc. mon.	16	0.173	0.208	0.579	0.060	0.059			0.959
gorc. mon.	17	0.153	0.201	0.692	0.048	0.043			1.046
Média (n=6)		0.159	0.195	0.658	0.058	0.057			1.012
3 Aut Cat	10	0.070	0.531	0.373	0.000	0.000	0.000	0.006	0.975
Aut Cat	11	0.090	0.653	0.394	0.000	0.000	0.009	0.001	1.137
Aut Cat	12	0.097	0.444	0.442	0.003	0.000	0.000	0.001	0.983
Aut Cat	13	0.114	0.523	0.479	0.001	0.000	0.005	0.003	1.116
Aut Cat	14	0.114	0.354	0.594	0.000	0.000	0.004	0.000	1.063
Média (n=5)		0.097	0.501	0.456	0.001	0.000	0.004	0.002	1.055

**Tabela 2** – (continuação)

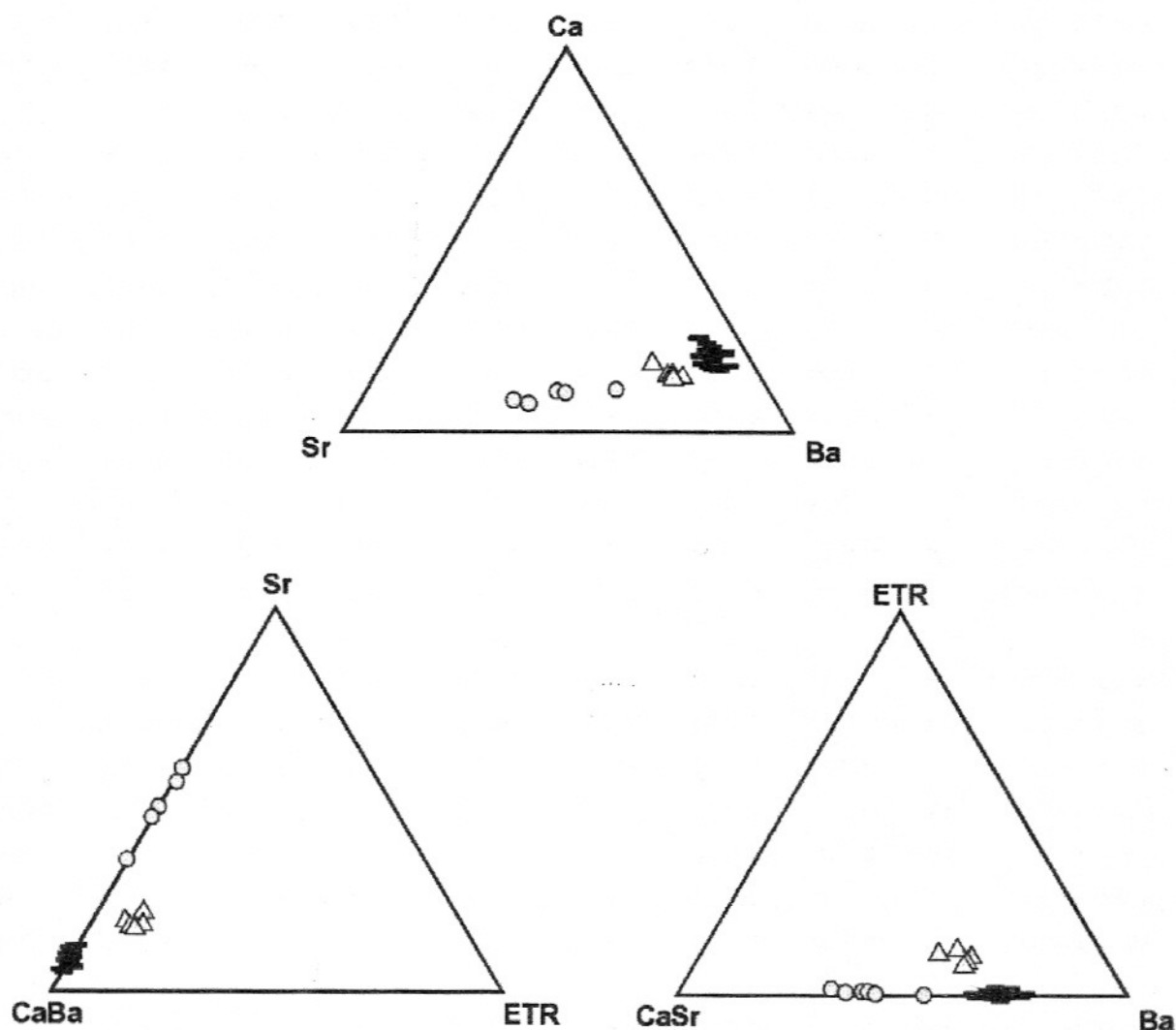
Amostra	Nº	ETR	sítioA	Al	Fe <sup>3+</sup>	sítioB	Si	P	sítioX
1 CAF 42 pl6	1	0.001	1.046	2.604	0.409	3.013	0.024	1.955	1.978
CAF 42 pl6	2	0.000	1.099	2.614	0.292	2.905	0.019	2.002	2.021
CAF 42 pl6	3	0.000	1.036	2.486	0.542	3.028	0.032	1.943	1.975
CAF 42 pl6	4	0.000	1.055	2.518	0.422	2.939	0.038	1.984	2.022
CAF 42 pl6	5	0.000	1.062	2.596	0.427	3.023	0.025	1.941	1.967
CAF 42 pl6	6	0.006	1.054	2.744	0.251	2.995	0.032	1.955	1.987
CAF 42 pl6	7	0.000	1.038	2.606	0.341	2.947	0.012	2.006	2.019
CAF 42 pl7	8	0.000	1.033	2.763	0.204	2.967	0.022	1.989	2.011
CAF 42 pl7	9	0.008	1.045	2.840	0.100	2.940	0.020	2.000	2.020
CAF 42 pl7	10	0.001	1.088	2.709	0.252	2.961	0.030	1.964	1.994
CAF 42 pl7	11	0.000	1.054	2.548	0.417	2.965	0.045	1.964	2.009
CAF 42 pl7	12	0.000	1.072	2.664	0.291	2.955	0.024	1.979	2.003
CAF 42 pl9	14	0.000	0.996	2.729	0.274	3.003	0.030	1.975	2.005
CAF 42 pl9	15	0.000	1.037	2.695	0.308	3.003	0.025	1.963	1.988
CAF 42 pl9	16	0.000	1.067	2.619	0.360	2.979	0.030	1.962	1.992
CAF42 f II	2	0.010	1.006	2.411	0.735	3.146	0.009	1.901	1.910
Média (n=16)		0.002	1.049	2.634	0.352	2.986	0.026	1.968	1.994
2 gorc. mon.	12	0.109	1.130	3.016	0.176	3.193	0.011	1.802	1.813
gorc. mon.	13	0.093	1.108	2.954	0.170	3.124	0.006	1.858	1.865
gorc. mon.	14	0.136	1.125	2.873	0.161	3.034	0.010	1.895	1.904
gorc. mon.	15	0.140	1.180	2.859	0.177	3.036	0.014	1.867	1.882
gorc. mon.	16	0.119	1.079	2.909	0.172	3.081	0.009	1.889	1.898
gorc. mon.	17	0.091	1.137	2.948	0.188	3.136	0.013	1.834	1.848
Média (n=6)		0.115	1.126	2.926	0.174	3.101	0.011	1.858	1.868
3 Aut Cat	10	0.007	0.981	2.677	0.392	3.070	0.015	1.952	1.968
Aut Cat	11	0.011	1.147	2.824	0.093	2.917	0.026	1.968	1.994
Aut Cat	12	0.004	0.986	2.754	0.307	3.061	0.019	1.953	1.972
Aut Cat	13	0.009	1.125	2.713	0.193	2.906	0.039	1.973	2.012
Aut Cat	14	0.004	1.067	2.847	0.176	3.023	0.026	1.938	1.964
Média (n=5)		0.007	1.061	2.763	0.232	2.995	0.025	1.957	1.982

As relações encontradas dão, assim, informações não só sobre a disponibilidade geoquímica dos elementos quando da precipitação do fosfato, mas, também, sobre o comportamento dos elementos em função da concorrência que existe entre eles para a entrada na estrutura sólida em vias de formação, e que depende das características geoquímicas

dos elementos, das condições físico-químicas e das características cristaloquímicas da fase sólida, todos estes aspectos agindo em conjunto e definindo a participação de cada elemento no produto precipitado.

As correlações com os ETR ficam prejudicadas pelos baixos teores na maioria das análises. No entanto, o gráfico alcalino-

terrosos *versus* ETR indica uma correlação ligeiramente inversa no conjunto de análises com conteúdos mais significativos em ETR (gorceixita alteração da monazita). Os gráficos triangulares da Figura 6 incluem todos os elementos da posição A e mostram a variação de composição dos três tipos de minerais crandallíticos aqui estudados.



**Figura 6** – Diagramas triangulares mostrando as relações entre os vários constituintes do sítio A dos minerais do grupo da crandallita de Catalão I (dados da Tabela 2, em número de átomos pfu) (1 – gorceixita associada à alteração de flogopita; 2  $\Delta$  – gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita; 3  $\bullet$  – goyazita/gorceixita).



Apesar de não ter sido possível efetuar análises quantitativas dos fosfatos aluminosos nos plasmas onde sua individualização é mais pobre, pelas próprias limitações do material frente ao método agressivo de análise, as análises qualitativas ao MEV-EDS sobre estes materiais mostraram sempre o pico do Ba acompanhando o P e o Al, sem sinal da presença de Sr, e eventualmente com um pico muito pequeno de Ca e de ETR. Assim, verifica-se que composições próximas do pólo gorceixita são as predominantes entre os minerais do grupo da crandallita, em Catalão I, analogamente ao que foi encontrado nos mantos de alteração sobre as rochas de Juquiá (Toledo *et al.*, 1997 e Ferrari, 2000) e Chiriguelo (Alcover Neto, 1997).

Coetzee & Edwards (1959) encontraram, também, composições mais ricas em Ba que nos outros elementos em questão no carbonatito de Mrima Hill, no Quênia. Lottermoser (1990), em análises de minerais da mesmo grupo no perfil laterítico sobre complexo carbonatítico similar (Mt. Weld, Austrália), encontrou composições mais variadas, com Sr, Ca e Ce alternando-se na posição de cátion principal na ocupação do sítio A; Ba nunca apresentou-se como principal. Soubières *et al.* (1991) e Ferrari (2000) encontraram, em minerais deste grupo, formados no manto de alte-

ração do complexo de Tapira, muito semelhante ao de Catalão I, composições onde a ocupação do sítio A é predominantemente feita pelo Ca, seguido pelos ETR e, subordinadamente, pelo Sr, sendo que o Ba está presente em teores muito baixos. Lemos & Costa (1987) encontraram, no perfil de alteração sobre as rochas do complexo carbonatítico de Maicuru, fosfatos com composições semelhantes às referidas por Soubières *et al.* (1991).

A explicação para a forte predominância de Ba na ocupação do sítio A destes minerais, em Catalão I, deve ser buscada nas propriedades geoquímicas dos elementos envolvidos e nas características da estrutura crandalítica em vias de formação, bem como nas disponibilidades geoquímicas do meio/micromeio de formação dos fosfatos.

Schwab *et al.* (1990a e b), em estudos de síntese de aluminofosfatos deste grupo, chamam a atenção para a importância do raio e do potencial iônicos na estabilização da estrutura crandalítica. Estes autores concluíram não ser possível sintetizar crandallita pura, devido ao pequeno raio iônico do  $\text{Ca}^{2+}$ , que não seria adequado às grandes cavidades de coordenação 12, enquanto seu baixo potencial iônico seria fraco demais para contrair a estrutura. Assim, íons bivalentes maiores que  $\text{Ca}^{2+}$  seriam favorecidos nesta

estrutura (Tabela 3). Por outro lado, com íons trivalentes no sítio A, mesmo com mesma dimensão, como o  $\text{Ce}^{3+}$ , a ocupação é viável, pois, neste caso, o potencial iônico é suficiente para contrair e estabilizar a estrutura. Assim, os minerais de Catalão I parecem ilustrar bem este favorecimento de composições, onde os cátions maiores (no caso, o  $\text{Ba}^{2+}$ ) predominam na posição A. A ocupação deste sítio por outros íons dependeria das disponibilidades geoquímicas dos meios/micromeios, onde se processam as neoformações, e da viabilidade da estrutura. Cabe salientar que o Ba é, geralmente, um dos elementos traço enriquecidos nos maciços carbonatíticos.

Segundo Oliveira & Imbernon (1998), nos diversos níveis do perfil de alteração de Catalão I, CaO varia de 5 a 40% em peso,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  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 envolvidos na ocupação do sítio A destes minerais, apenas Sr não constitui mineral próprio nos materiais parentais do manto de alteração. Mesmo assim, participa como cátion dominante nos aluminofosfatos analisados da área da Mineração Catalão. Ca seria o elemento mais abundante no perfil, dentre os considerados, e está presente essencialmente na apatita, que sofre alteração e reprecipitação (Toledo,

**Tabela 3** – Raios iônicos dos elementos envolvidos na ocupação do sítio A dos minerais da série da crandallita, segundo Shannon (1976) (\*) e segundo Brownlow (1996) (\*\*).

coord. IV	coord. XII	
$\text{Al}^{3+}$ - 0,39Å (*) ou 0,47Å (**)	$\text{Ba}^{2+}$ - 1,61 Å (*)	$\text{Pb}^{2+}$ - 1,49 Å (*) ou 1,75 Å (**)
$\text{Sr}^{2+}$ - 0,49Å (*) ou 0,57Å (**)	$\text{Ca}^{2+}$ - 1,34 Å (*)	$\text{La}^{3+}$ - 1,36 Å (*)
	$\text{Ce}^{3+}$ - 1,34 Å (*)	$\text{Sr}^{2+}$ - 1,44 Å (*)

1999), além dos carbonatos, que são rapidamente dissolvidos no perfil de alteração. No entanto, nenhuma análise efetuada sobre os fosfatos aluminosos mostrou composição rica em Ca. Também não foram reconhecidas composições ricas em ETR nos minerais crandallíticos, apesar da riqueza do maciço nestes elementos, sendo que mesmo os fosfatos aluminosos intimamente associados à monazita não contêm ETR em teores maiores do que o correspondente a 14% da ocupação do sítio A (Tabela 2). Ba é o elemento que mais facilmente se aloja na estrutura dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita neste perfil de alteração, sendo proveniente da alteração da barita, relativamente abundante nas rochas do maciço.

Os locais, em Catalão I, onde a neoformação de fosfato aluminoso favoreceu composições mais ricas em Sr que aquelas mais comuns no perfil de alteração, podem ser relacionados a locais onde as soluções de alteração estiveram mais enriquecidas neste elemento, proveniente tanto da dissolução dos carbonatos, em cuja composição o Sr entra como elemento traço, como de certas gerações de apatita que podem conter até 11% em peso de SrO (Toledo *et al.*, 1998). Além disso, convém lembrar que a amostra onde o aluminofosfato do grupo da crandallita mostrou composição entre goyazita e gorceixita foi coletada no perfil da Mineração Catalão (concentração de pirocloro), de composição diferenciada em relação ao perfil da maioria das amostras aqui estudadas, que provêm da área da Ultrafértil (mina de fosfato), e, ainda que, o pirocloro pode conter uma certa quantidade em Sr.

## CONTEÚDO DO SÍTIO B

As análises à microsonda eletrônica sobre as gorceixitas de Catalão I mostraram ocupação, em geral, incompleta deste sítio (perfis da Ultrafértil e da Mineração Catalão) e um leve excesso para as análises relativas à gorceixita de alteração de monazita (Fig. 4). Mostraram, também, a presença de teores variáveis e não desprezíveis em ferro (1 a 8% em peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , significando de 3 a 20% da ocupação do sítio B, conforme os cálculos de fórmula estrutural indicados na Tabela 2). Fe e Al estão, em geral, inversamente relacionados, como evidencia o gráfico da Figura 7, o que sugere sua presença no mesmo sítio cristal-químico; apenas nas análises relativas à gorceixita de alteração de monazita, com os teores mais baixos em Fe, esta relação inversa não se manifesta. Os problemas de ocupação cristal-química imperfeita podem perturbar as relações entre os elementos presentes em geral e, no caso do ferro, a possibilida-

de de haver alguma contaminação devido à eventual presença de oxihidróxidos nos pontos analisados à ME, não detectados ao MO, também pode causar estas perturbações.

Resultados semelhantes foram registrados em gorceixitas de perfis sobre outros maciços sul-americanos (Ferrari, 2000, para Juquiá, SP, e Alcover Neto, 1997, para Chirigué, Paraguai).

Apesar da íntima associação destes fosfatos com oxihidróxidos de Fe, os teores encontrados neste elemento estão sendo considerados como realmente incluídos na estrutura, devido à sua presença sistemática nas análises à ME, com o controle ao MO e, também, devido a análises preliminares por espectroscopia Mössbauer sobre amostras destes fosfatos que sofreram prévia deferrificação pelo método de TAMM, com controle à DRX. A deferrificação não foi completa, mas as análises mostraram a presença de picos de Fe não relacionados aos oxihidróxidos. Estudos futuros poderão esclarecer este problema.

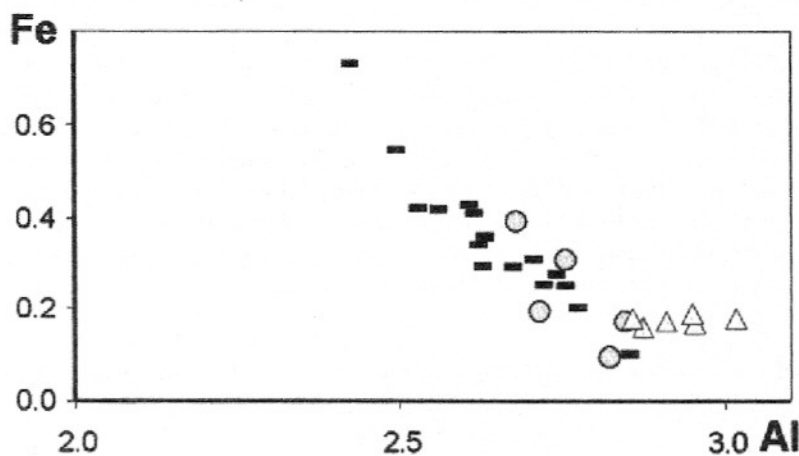


Figura 7 – Gráfico relacionando à ocupação em Al e em Fe do sítio B dos minerais do grupo da crandallita de Catalão I (dados da Tabela 2) (1 – gorceixita associada à alteração de flogopita; 2 – gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita; 3 – goyazita/gorceixita).

Dos minerais citados na literatura de estrutura similar ao grupo aqui estudado, vários contêm ferro em substituição total ou parcial ao alumínio, na posição B, mas poucos deles são fosfatos. Dentro da família alunita – woodhouseíta – crandallita (Jambor, 1999), vários sulfatos, sulfo-fosfatos e arsenatos contêm Fe na posição B, e também alguns fosfatos, como a lusungita (com Sr e Pb na posição A), com somente Fe na posição B, a zairita (com Bi e vacâncias na posição A), com Fe e Al na posição B, e a kintoreíta (com Pb na posição A), com somente Fe na posição B. Na compilação deste autor, nenhum membro do grupo da crandallita foi considerado como portador de Fe na posição B.

Na classificação de Scott (1987) para a família alunita-jarosita, os minerais são separados em dois grandes grupos, com  $Al > Fe$  ou  $Fe > Al$  no sítio B, considerando, portanto, a possibilidade da presença de Fe em qualquer dos membros da família.

Além das informações preliminares trazidas pela espectroscopia Mössbauer, a entrada de ferro na estrutura do fosfato aluminoso poderia modificar o parâmetro  $c$  e a temperatura de desidratação.

Não foi encontrado nenhum estudo específico sobre a possibilidade de participação do ferro na estrutura cristaloquímica dos fosfatos do grupo da crandallita. No entanto, Flicoteaux (1982) registrou, em perfis lateritizados do Senegal sobre fosforitos, millisita rica em Fe, proveniente de uma das etapas da evolução mineralógica dos fosfatos.

Muitos trabalhos mostram a grande afinidade do íon fosfato com compostos ferruginosos, no que diz respeito a fenôme-

nos de adsorção (Holm *et al.*, 1993; Zwolsman, 1994 e Slomp *et al.*, 1996, todos *apud* Subasinghe, 1998), em ambientes subaquáticos. Todavia, os perfis de alteração ricos em fosfatos, em meios lateríticos, estudados do ponto de vista mineralógico e geoquímico no Brasil, não contêm fosfatos de ferro de distribuição generalizada (Pereira, 1995; Alcover Neto, 1997; Toledo *et al.*, 1997; Oliveira & Imbernon, 1998; Toledo, 1999; Ferrari, 2000; Costa *et al.*, 1980; Costa, 1984). Ocorrências de fosfatos de ferro em perfis deste tipo foram registradas em condições particulares, com distribuição restrita, como é o caso da vivianita em Catalão I (Ribeiro, 1998 e Toledo, 1999) e da strengita e vivianita no Senegal (Flicoteaux, 1982).

Isto porque a reação entre os íons fosfato e ferro é muito mais lenta que entre os íons fosfato e alumínio, conforme Kittrick & Jackson (1955a e b), Gastuche *et al.* (1963), ambos *apud* Flicoteaux (1982) e ainda Bromfield (1965, *apud* Segalen, 1973). Assim, embora em termos de adsorção de fosfato tanto os oxihidróxidos de ferro quanto os de alumínio possam ter importante papel, por exemplo retirando fósforo das águas de lagos e fixando-o nos sedimentos de fundo (Danenlouwerse *et al.*, 1993, para Fe e Al; e Smolders *et al.*, 1995, somente para Fe), em termos de neoformação de fosfatos em perfis lateríticos, o Al tem preferência com relação ao Fe, e oxihidróxidos de Al somente serão formados se houver excesso de alumínio com relação à disponibilidade de fosfato. Já os fosfatos de ferro somente se formariam em meios especiais (muito redutores e/ou ácidos); segundo Schwab *et al.* (1989), os fosfatos de ferro teriam sua

formação restrita aos níveis de crosta ferruginosa e, provavelmente, com atividades altas de  $H_3PO_4$ ; também seriam formados em micromeios muito particulares, como descrito por Subasinghe (1998).

Schwab *et al.* (1989) mostraram as diferenças de condições necessárias para cristalização, dentre os fosfatos aluminosos, de minerais do grupo da crandallita ou outros; estas diferenças estão ligadas às disponibilidades geoquímicas e à atividade do  $H_3PO_4$ ; wavelita e crandallita podem ser formadas mesmo em meios com atividade baixa do ácido fosfórico e augelita (senegalita) e variscita ocorrem com atividade do  $H_3PO_4$  ainda mais baixa.

Fosfatos secundários aluminosos são encontrados coexistindo com oxihidróxidos ou outros minerais de alumínio quando são provenientes de etapas distintas da evolução ou por serem registro de excesso em Al em relação ao P, ou, ainda, quando há condições de lixiviação do P com recristalização do Al em minerais próprios. Exemplo deste comportamento foi recentemente estudado, por Mordberg (1999), em perfil laterítico desenvolvido em depressão cárstica sobre dolomito; nesta ocorrência, foi verificado, da base para o topo, o aumento da proporção de diásporo (e dos teores em  $Al_2O_3$ ) paralelamente à diminuição da proporção de fosfatos (e dos teores em  $P_2O_5$ ). Por outro lado, fosfatos secundários aluminosos encontrados associados a oxihidróxidos de ferro representam uma situação comum.

## CONTEÚDO DO SÍTIO X

O sítio X apresenta ocupação ligeiramente incompleta (Fig. 4)



para quase todas as análises, sendo que os pequenos teores em Si encontrados não estão inversamente relacionados aos de P, como seria de se esperar, já que ocupariam a mesma posição. Isto pode ser fruto da perturbação causada por eventuais vacâncias neste sítio e ainda por uma possível hidratação maior que a considerada nas fórmulas estruturais. Lottermoser (1990) também encontrou deficiências neste sítio cristaloquímico nos minerais similares de Mt. Weld. Este autor considerou que desvios na fórmula ideal podem ser resultado, além de hidratação, também de substituição de  $PO_4^{3-}$  por  $SO_4^{2-}$ , o que não é o caso em Catalão I.

## PARÂMETROS DE CELA UNITÁRIA

Os parâmetros de cela unitária foram calculados para a gorceixita do perfil da Ultrafértil, pelo método dos mínimos quadrados, considerando-a do sistema monoclinico, grupo espacial *Cm*, como indicam as referências mais recentes (ICDD e Blackburn & Dennen, 1987); como sua simetria é fortemente pseudotrigonal (Radoslovich & Slade, 1980), foram também feitos os cálculos relativos ao sistema trigonal, grupo espacial *R-3m*, somente para fins de comparação com minerais quimicamente relacionados bem

como comparação com a bibliografia mais antiga, que considerava este mineral como do sistema trigonal. Os resultados estão na Tabela 4.

Os parâmetros aqui calculados estão bastante próximos dos valores apresentados pela bibliografia para o termo gorceixita do grupo da crandallita, principalmente por Radoslovich & Slade (1980) para gorceixita natural e por Schwab *et al.* (1990a) para gorceixita sintética (Tab. 5).

Segundo Menchetti & Sabelli (1976), substituições no sítio B para alunitas, jarositas, natroalunitas e natrojarositas causam modificações no parâmetro *a* (*c* permaneceria constante). Estudos posteriores com refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld, por exemplo, poderiam melhorar as interpretações sobre a presença do Fe no sítio B destes minerais.

## CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS

Amostras de gorceixita provenientes da alteração de flogopita de Catalão I foram analisadas por ATD-TG; os valores de temperatura para os efeitos endotérmicos e exotérmicos e de perda de massa podem ser vistos na Tabela 6. Segundo a bibliografia consultada e citada nesta tabela, os valores das reações endotérmicas variam razoavelmente em função da

composição dentro do grupo crandallita (Ca), gorceixita (Ba), florencita (ETR) e goyazita (Sr), em geral dentro do intervalo 400 a 700°C. As diferenças encontradas entre os termogramas de minerais naturais e materiais sintéticos podem ser atribuídas à presença de outras fases, como oxihidróxidos e argilominerais, e à água adsorvida ou de incorporação em substituição aos cátions normais. Por isso, torna-se difícil uma comparação estrita entre os diversos valores encontrados na literatura correspondente.

Segundo Schwab *et al.* (1990a), crandallita com cátions bivalentes apresentam desidratação em duas etapas (conforme seus resultados para goyazita sintética); por outro lado, crandallita com cátions trivalentes teriam tendência a apresentar desidratação em uma única etapa.

As análises feitas até o momento apresentam valores compatíveis com os apresentados na literatura para gorceixita natural e sintética. No entanto, não foi observado o efeito de desidratação em duas etapas, citado por Schwab *et al.* (1990a), apesar dos minerais crandallíticos aqui estudados serem constituídos predominantemente por cátions bivalentes no sítio A. Os valores de perda de massa são compatíveis com a ordem de grandeza da quantidade de  $OH^-$  e  $H_2O$  na molécula.

**Tabela 4** – Parâmetros de cela unitária da gorceixita associada à alteração de flogopita de Catalão I, calculados pelo método dos mínimos quadrados, nos sistemas monoclinico, grupo espacial *Cm* e trigonal, grupo espacial *R-3m*.

Sistema Trigonal			Sistema Monoclinico				
Grupo espacial <i>R-3m</i>			Grupo espacial <i>Cm</i>				
a(Å)	c(Å)	V (Å <sup>3</sup> )	a(Å)	b(Å)	c(Å)	b°	V (Å <sup>3</sup> )
7,0541	17,2054	741,4453	12,25097	7,07553	7,03720	125,4334	497,0215

**Tabela 5** – Parâmetros de cela unitária de gorceixita e outros minerais da série da crandallita apresentados pela bibliografia.

Gorceixita natural (calc. sist. monoclínico)		a(Å)	b(Å)	c(Å)	b°
	Radoslovich & Slade (1980)	12,1892	7,0306	7,0364	125,30
Gorceixita (calc. sist. trigonal)	Referência			a (Å)	c (Å)
Gorceixita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990a)			7,059	17,275
Gorceixita natural	Kato & Radoslovich (1968)			7,017	16,696
	Radoslovich & Slade (1980) (*)			7,0363	17,2819
	Kresten & Chyssler (1978 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)			7,017	16,744
	Taylor <i>et al.</i> (1984)			7,02	17,29
	McKie (1962)			6,999	16,540
	McKie (1962) (Mrima Hill)			7,022	17,030
	McKie (1962) (Serra Leão)			7,028	17,030
Outros fosfatos série da crandallita (sist. trigonal)					
Crandallita sintética	Slade (1974)			6,989	16,159
	Gilkes & Palmer (1983)			7,007	16,216
Crandallita natural	Fransolet & Deliens (1997)			6,999	16,671
	Blount (1974)			7,005	16,192
	Radoslovich (1969 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)			7,003	16,166
	Blanchard (1971)			7,013	16,196
	Mitchell & Knowlton (1971)			7,000	16,194
	Palmer (1979, <i>apud</i> Gilkes & Palmer, 1983)			7,005	16,192
Goyazita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990a)			7,024	16,611
	Gilkes & Palmer (1983)			7,013	16,650
Goyazita natural	Kato & Radoslovich (1968)/Kato (1971)			7,021	16,505
	Guilleman (1955)			6,981	16,487
	McKie (1962) (Goiaz. com Ce)			6,982	16,540
	Palache <i>et al.</i> (1951)			6,97	16,51
Plumbogummita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990a)			7,033	16,789
	Baker (1963 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)			7,01	16,74
Plumbogummita natural	Slansky (1977)			7,017	16,75
	Förtlisch (1968)			7,018	16,784
Florencita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990b) La			6,994	16,331
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Ce			6,965	16,227
" com Sr	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr <sub>0,3</sub> Dy <sub>0,7</sub>			7,019	16,601
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr <sub>0,5</sub> Er <sub>0,5</sub>			7,019	16,591
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr <sub>0,75</sub> Lu <sub>0,25</sub>			7,015	16,594
Florencita natural	Pouliot & Hofmann (1981)			6,99	16,25
	McKie (1962)			6,949	16,233
" com Sr	McKie (1962)			6,971	16,420



**Tabela 6** – Comportamento térmico da gorceixita analisada de Catalão I e dados da literatura para gorceixita e outros fosfatos do grupo da crandallita.

Gorceixitas	efeitos endotérmicos (°C)	efeitos exotérmicos (°C)	perda de massa
Gorceixita Catalão I (CAF42 deferrificada)	550	870	13%
Gorceixita Catalão I (FLViv - c/ goethita)	330 (goeth.) 568	810	15.7%
Gorceixita Catalão I (CAFsilte/traços de goethita)	545	820 - 940	9.5%
Gorceixita natural (Kresten & Chyessler, 1978 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)			
	569 - 602		
Gorceixita natural (Nicolas & De Rosen, 1963)	580		
Gorceixita natural (Rao, 1966)	(110) - 520		
Gorceixita natural (Ankinowitch & Silantjeva, 1959 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)	495 - 550		
Gorceixita natural (Povondra & Slansky, 1966 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)	500 - 700		
Gorceixita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	560	870	
<i>Outros minerais da série da crandallita</i>			
Minerais da série da crandallita com ETR (sintéticos, Schwab <i>et al.</i> , 1990a):			
La Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	640		
Ce Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	650		
Pr Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	640		
Nd Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	630		
Sm Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	620		
Eu Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	610		
Gd Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	600		
Goyazita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	520 - 560 - 690	860	
Crandallita sintética Cr <sub>80</sub> Go <sub>20</sub> (Gilkes & Palmer, 1983)	420		
Goyazita sintética (Gilkes & Palmer, 1983)	440 (320)		15% a 320°C
Crandallita (Hill <i>et al.</i> , 1950)	400		
Crandallita (Gilkes & Palmer, 1979)	475		
Crandallita (Doak <i>et al.</i> , 1965)	475		
Crandallita (Cowgill <i>et al.</i> , 1963)	512		
Crandallita (Blanchard, 1972)	530		
Florencitas naturais (McKie, 1962):			
Sr <sub>0.42</sub> Ce <sub>0.52</sub> Ca <sub>0.14</sub> Al <sub>2.83</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.77</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.1</sub> F <sub>0.41</sub> (OH) <sub>5.24</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0.85</sub>	628		
Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.41</sub> Ca <sub>0.08</sub> Al <sub>2.78</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>1.62</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>0.19</sub> F <sub>0.3</sub> (OH) <sub>5.3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1.18</sub>	636 - 655		
Plumbogummita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	510 - 870	650 - 670	
Plumbogummita sintética (Baker, 1963 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)	(140) - 500		
Plumbogummita natural (Rao, 1966)	520		

## CONCLUSÕES

Os fosfatos aluminosos do grupo da crandallita, formados durante o processo de alteração intempélica de rochas alcalino-carbonatíticas ricas em apatita de Catalão I, são, essencialmente, de composição gorceixítica, na área da Ultrafértil, com pequenas quantidades de substituintes do Ba. Na área da Mineração Catalão, foram encontrados fosfatos aluminosos de composição goyazita-gorceixita.

Sua formação retrata o comportamento geoquímico dos elementos envolvidos, disponíveis nas rochas originais, estando estreitamente associada à presença de alumínio, devido à mobilidade muito baixa deste elemento no ambiente laterítico, em oposição à mobilidade dos outros elementos constituintes; assim, fósforo e bário (e seus substituintes no sítio A) distribuem-se por praticamente todo o perfil de alteração, ao contrário do alumínio. Quando são atingidas as condições para precipitação do fosfato, em meios com Al, minerais do grupo da crandallita são formados, fixando P e Ba que podem ser provenientes de zonas mais altas no perfil, sendo o Al proveniente daquele mesmo sítio. Nos locais originalmente desprovidos de Al, o fosfato precipitará sob a forma de apatita secundária, fixando o cálcio ao invés do bário e seus substituintes no sítio A.

Chama a atenção a pobreza em ETR e em Ca nestes minerais em Catalão I, que são elementos presentes em abundância nos perfis. Apenas os fosfatos aluminosos associados à alteração de monazita apresenta-

ram teores um pouco mais expressivos em ETR, de cerca de 3% em  $TR_2O_3$ , significando aproximadamente 12% da ocupação do sítio A; em outros locais, estes fosfatos apresentaram teores que não ultrapassaram 0,36% em  $TR_2O_3$  em peso, equivalente a 1% da ocupação do sítio A. Quanto ao Ca, os teores máximos não alcançam 3%, em CaO, significando menos de 26% da ocupação neste sítio. Sr desempenha um papel mais importante nestas estruturas, chegando a predominar no sítio A (35 a 65% da ocupação) dos fosfatos aluminosos do perfil da Mineração Catalão. Nos outros locais, Ba predomina, ocupando de 58 a 82% desta posição cristalológica. A preferência por Ba nestas estruturas parece ser devida ao seu raio iônico de 1,61Å, que se adapta bem melhor que os outros elementos aqui considerados nas cavidades deste sítio, conforme discutido anteriormente (Schwab *et al.*, 1990a e b) e está de acordo com o observado em outros mantos de alteração similares no Brasil. O Ba constituinte destes fosfatos pode ser considerado como proveniente da alteração dos veios de barita que cruzam o complexo, além de outros minerais primários, e participa, também, de outras fases supérgenas, como a apatita (Toledo, 1999).

A presença de teores significativos em Fe, nestas estruturas, é uma característica ainda pouco conhecida. Os teores chegam a praticamente 12% em  $Fe_2O_3$ , significando até 10% da ocupação do sítio B, normalmente ocupado pelo  $Al^{3+}$ .

O ânion  $PO_4^{3-}$  praticamente não apresenta substituintes nos

materiais analisados, contendo apenas pequenas quantidades de  $SiO_4^{4-}$ , que não ultrapassam 2% da ocupação deste sítio.

As características térmicas e estruturais dos fosfatos aluminosos do grupo da crandallita de Catalão I são condizentes com sua composição, conforme a comparação feita com os dados apresentados pela bibliografia. A possível presença do Fe na estrutura da gorceixita não teve seus efeitos discutidos na literatura; esta questão deverá ser ainda explorada. A presença do Ba como cátion predominante é refletida tanto nos valores dos parâmetros de cela unitária como nos valores de temperatura de desidratação, concordando bem com os valores apresentados pela literatura, tanto sobre materiais sintéticos como naturais.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho, parte de pesquisa em andamento sobre fosfatos associados a mantos lateríticos sobre maciços carbonatíticos, foi realizado graças ao apoio da FAPESP (processos 95/6685-5 e 96/7868-9), CNPq (processo 303796/86-3), acordo CAPES-COFECUB (processo 169/95), Ultrafértil, Mineração Catalão e Universidade Paul Sabatier (Toulouse, França). A autora agradece, ainda, ao geólogo Carlos Cordeiro Ribeiro (Ultrafértil) pelo apoio e discussões durante os trabalhos de reconhecimento da área e de amostragem, ao técnico Flavio M. S. Carvalho pelos cálculos de parâmetros de cela unitária e ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa pela leitura crítica da primeira versão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCOVER NETO, A. & TOLEDO, M.C.M. (1993) Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). *Rev. IG, São Paulo*, **14**(1):31-43.
- ALCOVER NETO, A. (1997) Contribuição ao conhecimento sobre o Complexo Alcalino-carbonatítico de Chirigué (Paraguai Oriental). Aspectos geoquímicos e de alteração intempérica. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 256p.
- ALCOVER NETO, A. & NEUMAN, R. (1997) Caracterização mineralógica de concentrado fosfático de Catalão I (Goiásfértil). Relatório Interno, DME, CETEM, RJ, 12p.
- 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.
- ARAÚJO, D. & GASPAR, J.C. (1992) Química Mineral dos carbonatitos e rochas associadas de Catalão I (GO). *In: Congr. Bras. Geol.*, 37, São Paulo. SBG, Boletim de resumos expandidos, **2**:90-91.
- BLACKBURN, W.H. & DENNEN, W.H. (1987) *Encyclopedia of Mineral Names. Special Publication 1 / Canadian Mineralogist.*, Min. Assoc. of Canada, 360p.
- BLANCHARD, F.N. (1971) Thermal analysis of crandallite. *Quart. J. of the Florida Acad. Of Sci.*, **34**(1):1-9.
- BLANCHARD, F.N. (1972) Physical and Chemical data for crandallite from Alachua County, Florida. *Am. Miner.*, **57**:473-484.
- BLOUNT, A.M. (1974) The crystal structure of crandallite. *Am. Miner.*, **59**:41-47.
- BROWNLOW, A.A. (1996) *Geochemistry*. Prentice Hall, Inc., N. Jersey, 489p.
- CARVALHO, W.T. (1974) Aspectos geológicos e petrográficos do Complexo Ultramáfico-alcalino de Catalão I, GO. *In: Cong. Bras. Geol.*, 28. Porto Alegre. SBG, Anais, **5**:107-123.
- COETZE, G.L. & EDWARDS, C.B. (1959) The Mrima Hill Carbonatite, Coast Province, Kenya. *Trans. Proc. Geol. Soc. South Africa*, **62**:373-395.
- CORRÊA, S.L.A. (1996) Evolução geoquímica das crostas lateríticas e dos sedimentos sobrepostos na estrutura de Seis Lagos (Amazonas). Tese Doutorado. UFPA, 190p.
- COSTA, M.L. (1984) A dinâmica de formação de lateritas: o exemplo do NE do Pará e do NW do Maranhão. *In: Cong. Bras. de Geologia*, 33, Rio de Janeiro. SBG, Anais, **1**:4823-4837.
- COSTA, M.L. & SIQUEIRA, N.V.M. (1988) Correlações geoquímicas entre apatita e crandallita. *Revista da Escola de Minas, UFOP. (II Simpósio Brasileiro de Geoquímica)*. Ano LII, **41**(1-4):231-239.
- COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M.; SCHWAB, R.G. (1980) Mineralogia das ocorrências de fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Brasil). *In: Cong. Bras. de Geologia*, 31, Baln. de Camboriú. SBG, Anais, **4**:1982-1996.
- COWGILL, U.M.; HUTCHINSON, G.E.; JOENSUU, O. (1963) An apparently triclinic dimorph of crandallite from a tropical swamp sediment in El Petén, Guatemala. *Am. Miner.*, **48**:1144-1153.
- DOAK, B.W.; GALLAHER, P.J.; EVANS, L.; MULLER, F.B. (1965) Low temperature calcination of C-grade phosphate from Christmas Island. *N.Z.J. Agric. Res.*, **8**:15-29.
- FARRUGIA, L. J. (1997) Ortep-3 for Windows – A version of ortep-iii with a graphical user interface (gui). *Journal of Applied Crystallography*, **30**:565.
- FERRARI, V.C. (2000) Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 241p.
- FLICOTEAUX, R. (1982) Genèse des phosphates alumineux du Sénégal Occidental. Étapes et guides de l'altération. *Sciences Géologiques, Mém.*, **67**:229p.
- FÖRTSCH, E.B. (1968) Plumbogummite from Roughten Gill, Cumberland. *Min. Mag.*, **36**:530-538.
- FRANSOLET, A.M. & DELIENS, M. (1997) Crandallite et wardite dans les filons de quartz du Massif de Stavelot, Belgique. *Bull. de l'Inst. Royal des Sci. Nat. de Belgique. Sci. de la Terre*, **67**:189-194.
- GILKES, R.J. & PALMER, B. (1979) Calcined Christmas Island C-grade rock phosphate fertilizers: Mineralogical Properties, reversion and assessment by chemical extraction. *Austr. J. of Soil Res.*, **17**:467-481.

- GILKES, R.J. & PALMER, B. (1983) Synthesis, properties and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. *Min. Mag.*, **47**:221-227.
- GOREAUD, M. & RAVEAU, B. (1980) Alunite and crandallite: a structure derived from that of pyrochlore. *Am. Min.*, **65**:953-956.
- GUILLEMIN, C. (1955) Sur une variété d'Hidoloite du Cap Garonne (Var). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, **78**:27-32
- HILL, W.L.; ARMIGER, W.H.; GOOCH, S.D. (1950) Some properties of pseudowavellite from Florida. *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Eng.*, **187**:699-702.
- HOARE, J. (1980) Phosphate raw materials and fertilizers: part II – a case history of marginal raw materials. Chapter 4:121-127. *In*: F.E. Khasawneh *et al.* (Eds.) *The Role of Phosphorus in Agriculture*. Am. Soc. Agron., 910p.
- IMBERNON, R.A L. (1993) Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do Complexo Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO). Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 131p.
- JAMBOR, J.L. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Canadian Mineralogist*, **37**:1323-1341.
- KATO, T. (1971) The crystal structures of goyazite and woodhouseite. *N. Jb. Min. Mh.*, **H6**:241-246.
- KATO, T. & RADOSLOVICH, E.W. (1968) Crystal structure of soil phosphates. *In*: Congr. Intern. Soil Sci. Soc., 9, Adelaide. *Trans*, **2**:725-31.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. de V. (1995) A mega província carbonatítica Brasil-Angola e seus recursos minerais – Geologia, Petrografia, Geoquímica e Geologia Econômica. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 305p.
- LEMOS, V.P. (1994) Evolução mineralógica e geoquímica de lateritos sobre rochas do complexo de Maicuru – Pará. Tese de Doutorado. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 210p.
- LEMOS, V.P. & COSTA, M.L. (1987) Partição dos terras-raras nos lateritos fosfáticos de Maicuru. *In*: Cong. Bras. de Geoquímica, 1, Porto Alegre. SBGq, Anais, **1**:83-102.
- LENHARO, S.L.R. (1994) Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 131p.
- LIMA, W.N. & REYMÃO, M.F.F. (1983) Estudo termodinâmico teórico aplicado à gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). *Rev. Bras. de Geociências*, **13**(1):41-51.
- 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. *Min. Mag.*, **33**: 281-297.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C. (1976) Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. *N. Jb. Min. Mh.*, **H9**:406-417.
- MORDBERG, L.E. (1999) Geochemical evolution of a Devonian diaspore – crandallite – svangergite – bearing weathering profile in the Middle Timan, Russia. *J. Geochem. Explor.*, **66**:353-361.
- NICOLAS, J. & DE ROSEN, A. (1963) Phosphates hydrothermaux de basse température et kaolinisation: la gorceixite du massif des colletes (Allier) et les minéraux associés (hinsdalite). *Bull. Soc. Franç. de Minér. et Cristallogr.*, **86**(4):379-385.
- NORRISH, K. (1968) Some phosphate minerals of soils. *In*: Congr. Intern. Soil Sci. Soc., 9, Adelaide. *Trans*, **2**:713-723.
- OLIVEIRA, S.M.B. de & IMBERNON, R.A.L. (1998) Weathering and REE concentration in the Catalão I carbonatitic complex, Central Brazil. *J. South Amer. Earth Sci.*, **11**(4):379-388.
- PEREIRA, V.P. (1995) Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil). Evolução mineralógica. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 279p.
- POULIOT, G. & HOFMANN, H.J. (1981) Florencite: a first occurrence in Canada. *Can. Min.*, **19**:535-540.
- RADOSLOVICH, E.W. (1982) Refinement of gorceixite structure in Cm. *N. Jb. Min. Mh*, **1982**:446-464.



- RADOSLOVICH, E.W. & SLADE, P.G. (1980) Pseudo-trigonal symmetry and the structure of gorceixite. *N. Jb. Min. Mh.*, **4**:157-170.
- RAO, A.B. (1965) Note on the d.t.a. study of some rare Brazilian phosphate minerals. *Min. Mag.*, **35**:427-429.
- RASMUSSEN, B. (1996) Early-diagenetic REE-phosphates minerals (florencite, gorceixite, crandallite and xenotime) in marine sandstones. A major sink for oceanic phosphorous. *Am. J. of Sci.*, **296**(16):601-632.
- RIBEIRO, C.C. (1998) Maciço de Catalão I, GO. Relatório interno, Ultrafertil.
- 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.
- SCHWAB, R.G.; HEROLD, H.; COSTA, M.L.; OLIVEIRA, N.P. (1989) The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. *In: K.S. Balasubramanian & V.P. Evangelov (Eds.) 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. *N. Jb. Miner. Mh., Jg.*, **H3**: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. *N. Jb. Miner. Mh., Jg.*, **H6**:241-254.
- SCOTT, K.M. (1987) Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Min.*, **72**:178-187.
- SEGALEN, P. (1973) L'aluminium dans les sols. *Init. et Doc. Techn. ORSTOM*, **22**:281p.
- SHANNON, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**:751-767.
- SLADE, P. (1974) The synthesis of crandallite  $\text{CaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6/(\text{PO}_4)_2]$ . *N. Jb. Miner. Mh.*, p.22-27.
- SLANSKY, E. (1977) Plumbogummite from Ivanhoe Mine, Northern territory, Australia. *N. Jb. Miner. Mh.*, p.45-53.
- 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 científica*, **19**:63-85.
- SOUBIES, 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. de Geociências*, **21**:3-16.
- SUBASINGHE, N.D. (1998) Formation of secondary phosphates by weathering of apatite-rich carbonatite. An example from Sri Lanka. Thesis PhD. University of Reading, UK, 261p.
- TAYLOR, M.; SMITH, R.W.; AHLER, B.A. (1984) Gorceixite in Topaz Greisen Assemblage, Silvermine Area, Missouri. *Am. Miner.*, **69**:984-986.
- TOLEDO, M.C.M. de (1999) Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico. Tese de Livre-Docência. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 198p.
- TOLEDO, M. C. M de (2000) Os fosfatos aluminosos da série da crandallita – uma revisão. *Rev. do Instituto Geológico, SMA*, **20**(1/2):9-17.
- 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: Congresso Brasileiro de Geoquímica*, 6, Salvador. SBGq, Boletim de Resumos, p.392-395.
- TOLEDO, M.C.M. de; DE PARSEVAL, Ph.; FONTAN, F.; LEROY, G.; RIBEIRO, C.C. (1998) Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil). *Bol. Soc. Esp. de Mineralogia*, **21**(A):202-203.
- ULBRICH, H.H.G.J. & GOMES, C.B. (1981) Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Science Reviews*, **17**:135-154.
- VALARELLI, J.V. (1971) O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO. Tese de Livre-Docência. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 104p.



- VIEILLARD, P. (1978) Géochimie des phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sci. Géol., Mém.* **51**, 181p.
- VIEILLARD, P.; TARDY, Y.; NAHON, D. (1979) Stability fields of clays and aluminum phosphates: paregenesis in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *Am. Miner.* **64**:626-624.