

A ALTERAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DA TITANITA EM PERFIL DE ALTERAÇÃO DE NEFELINA SIENITOS DO MACIÇO ALCALINO DE PASSA QUATRO, MG

J.B. Sígolo¹
B. Boulangé²

RESUMO

Este trabalho apresenta a evolução morfológica, mineralógica e química de titanita mediante a ação do intemperismo sobre nefelina sienitos. Esta evolução foi observada ao longo de um perfil de alteração onde coletaram-se amostras previamente selecionadas e indeformadas dos produtos secundários e da rocha sã.

A alteração deste mineral inicia-se na superfície de contato com os outros minerais e ao longo das fissuras intramineral, com liberação inicial de SiO_2 e CaO , permanecendo neste processo acumulados, de modo relativo, TiO_2 , Fe_2O_3 e eventualmente Zr_2O_5 e Nb_2O_5 . Os minerais secundários formados a partir desta alteração são anatásio e goethita.

ABSTRACT

The morphological, mineralogical and chemical evolution of titanite in weathered nepheline syenite is presented here. Weathering begins at mineral boundaries and along intramineral microcracks with initial loss of SiO_2 and CaO . In this process, TiO_2 and Fe_2O_3 become relatively more concentrated as eventually do Zr_2O_5 and Nb_2O_5 also. The principal secondary minerals formed are anatase and goethite.

INTRODUÇÃO

O Ti forma minerais com particular resistência a alteração supérgena, tal como ocorre com Zr e Hf. Graças a esta peculiaridade, os minerais de titânio passam a ser traçadores interessantes ao longo de perfis de alterações e na compreensão da dinâmica de coberturas pedológicas (SUDDON & ST. ARNAUD, 1971; HUTTON, 1977).

Alguns minerais de Ti podem apresentar corrosões que sugerem mobilização após a solubilização do titânio e uma imediata precipitação (HUTTON, 1977; BERRON et al., 1978).

É freqüente também a ocorrência de pequenos grãos de anatásio visíveis ao MEV (microscópio eletrônico de varredura), sob a superfície de alguns minerais como titanita (BAIN, 1976; BERRON et al., 1978), o que permite estabelecer um quadro de desagregação física de alguns minerais titaníferos e eventualmente elucidar o enriquecimento de titânio em limonitas e argilas.

¹ Departamento de Geologia Geral, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

² ORSTOM/França.

As investigações neste campo tem conduzido alguns autores a admitir que a precipitação das fases titaníferas neoformadas a partir de soluções de alteração representam a origem das formas microcristalinas (GREY & REID, 1975), dos minerais principais de Ti (anatásio por exemplo).

Em formações bauxíticas, VALETON (1972) postula um enriquecimento absoluto do titânio sob a forma de lâminas titaníferas e de concreções.

No trabalho aqui apresentado buscou-se acompanhar as variações micromorfológicas e químicas da titanita desde a rocha sã até o surgimento dos minerais secundários formados às expensas de sua alteração.

MÉTODOS

A partir de poço que atingiu a rocha mãe, foram selecionadas amostras com estrutura conservada para espectrometria de RX, análises petrográficas, morfológicas e microanálises.

A determinação morfológica foi executada através de microscópio eletrônico de varreza (MEV) do tipo stereoscam 200 - Cambridge equipado com WDS (espectrometria de dispersão por ondas longas) inclinado e detector de silício (ou lítio) acoplado a computador Link.

As microanálises minerais foram executadas em microsonda eletrônica por WDS E EDS (espectrometria por dispersão de energia), no Laboratório de Petrologia de Superfície da ORS TOM em Bondy-França.

O PERFIL ESTUDADO

O perfil estudado encontra-se na porção mais elevada de uma toposseqüência que dista 20 km da sede do Município de Itamonte, MG (Fig. 1) no local denominado Alto das Posses.

Com 2.190 m acima do nível do mar, este perfil apresenta de sua base para o topo (Fig. 2) a seguinte seqüência faciológica (SÍGOLO & BOULANGÉ, 1987):

1) Rocha alcalina: do tipo nefelina sienito contendo feldspatos potássicos (ortoclásio micropertítico, anortoclásio e sanidina), aegerina-augita e aegerinas, (eventualmente surgem arfvedsonita e hornblenda), nefelina e biotita completam a paragênese dos minerais principais. Os acessórios mais importantes são titanita, apatita, fluorita e opacos (ilmenita, magnetita e rutilo predominantemente, pirita secundariamente).

2) Alteração inicial ou cortex de alteração: a rocha altera-se rapidamente, formando contato brusco e nítido, com transformações minerais ocorrendo entre 2 a 30 mm. Todas alterações ocorrem de modo isalterítico e partem dos contatos interminerais e intraminerais além de suas descontinuidades (clivagem no caso da biotita e dos feldspatos potássicos).

3) Bauxita friável isalterítica maciça e fraturada: compreendendo as pseudomorfoses dos minerais primários substituídos por gibbsita microcristalina e produtos ferruginosos (goethita).

4) Couraça alumínio-ferruginosa fragmentada: consistindo em fragmentos bauxíticos com arcabouços lito reliquiais formados por gibbsita e goethita e matriz argilosa. Formam-se assim fragmentos compactos alumínio-ferruginosos, parcial ou totalmente distituídos de feições reliquiais primárias.

A TITANITA NA ROCHA SÃ

Este mineral destaca-se macroscopicamente por sua cor amarelo caramelada e por

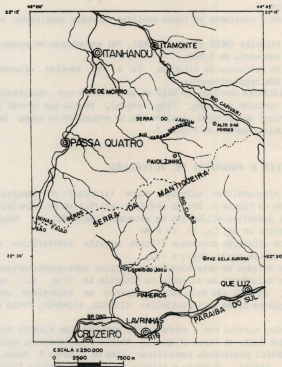


Figura 1 - Mapa de localização.

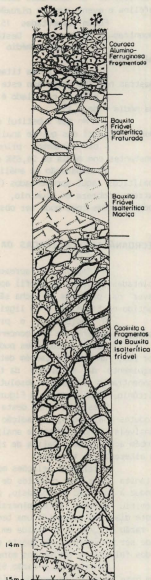


Figura 2 - Poço PQA.

encontrar-se em dimensões submilimétricas a milimétricas associadas a feldspatos potássicos, nefelina e eventualmente piroxênios (Fotomicrografia 1).

Foram executadas 15 microanálises químicas em titanita na rocha e os resultados encontram-se na Tabela I. Desta, pode-se extrair que:

- o conteúdo médio de SiO_2 nas titanitas analisadas é de 29,30% (média de 15 análises);

- a maioria das titanitas apresenta valor médio de 0,40% de Al_2O_3 e em apenas três amostras não foi detectado este composto;

- o Fe_2O_3 calculado é freqüente e constante em todas amostras minerais analisadas e sua média é de 2,15%.

- o Mn que substitui o Ca na titanita (DEER et al., 1982), foi encontrado em poucas amostras (oito) das quinze analisadas, com média de 0,09%;

- os elementos principais da estrutura da titanita, Ca e Ti, revelam valores constantes com média de 24,65% e de 34,53% respectivamente.

A comparação de análises de titanita contidas em DEER et al. (1982) com resultados analíticos aqui apresentados (base no conteúdo de Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3), revela que devido à extrema pobreza em alumínio, as titanitas desta rocha alcalina não se enquadram no campo de rochas ígneas como pode ser observado pelo diagrama da Figura 3.

MICROANÁLISES QUÍMICAS DA TITANITA E PRODUTOS DE ALTERAÇÃO

A Tabela II apresenta as microanálises químicas sobre titanitas em amostras coletadas ao longo do perfil apresentado na Figura 1. Destas análises verifica-se em princípio haver na passagem da rocha sã para os primeiros milímetros da alteração uma perda de Na_2O contido na titanita, e um ligeiro acréscimo em Mg, Ca, Al, Fe e Mn.

A medida que o processo de alteração prossegue (fácies bauxita isalterítica e couraça), delinea-se uma concentração real de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 .

Estas dissoluções puderam ser notadas em determinações analíticas semi-quantitativas por EDS, em que foi também detectada a existência de zircônio na titanita sã (Fig. 4). No seguimento da alteração da titanita, Ca e Si são evacuados, enquanto se estabelece uma concentração relativa e absoluta na seguinte ordem de importância: titânio, alumínio, ferro e zircônio, como assinala a Figura 5.

O estágio final desta alteração, culmina com a concentração dominante de titânio nos produtos analisados, em adição com algum óxido de ferro (Fig. 6). Análises qualitativas mais sensíveis (sonda Camebex e analisador ORTEC) permitiram identificar, além de titânio e ferro, também acumulação relativa de zircônio, nióbio, alumínio e silício (Fig. 7) no produto final da alteração da titanita.

Utilizando relações moleculares entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ versus $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 8) para a titanita sã e seus produtos de alteração nas fácies amostradas, percebe-se uma evolução que conduz à formação de anatásio, passando por produtos intermediários que embora detectados, não permitiu definir se é mineral ou se é um produto tipo gel. A distribuição das análises neste diagrama demonstra uma tendência mais acentuada a diminuição na razão $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contra a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a medida em que são analisadas amostras mais alteradas do mineral. Isto pode ser proveniente do aporte de Al_2O_3 (alumínio de transferência) da alteração das nefelinas e dos feldspatos (primeiros minerais a se alterarem na rocha).

Contrapondo a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para as determinações efetuadas, permite-se definir, com base no diagrama gerado (Fig. 9), haver uma diminuição relativa do conteúdo de SiO_2 e CaO da titanita sã, quando comparado com o pseudomorfo neoformado, a medida que se caminha para as porções mais intemperizadas do perfil estudado.

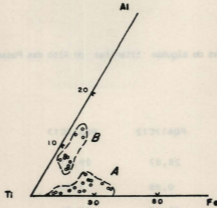
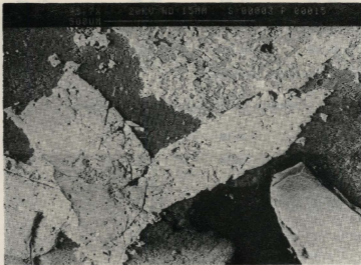


Figura 3 - Campo de distribuição da titanita em diagrama AlTiFe para o Alto das Posses (A), em comparação com o campo de titanita de rochas ígneas proposto por DEER et al. (1982) (B).



Fotomicrografia 1 - Seção da rocha com titanita (centro), nefelina (massa cinza escura), anortoclásio (canto inferior direito), ortoclásio micropertítico (porção superior). Foto em M.E.V. 144x, com auxílio de elétrons retrodifusos.

Tabela I - Análises químicas de algumas titanitas do Alto das Posses (% em peso, análises em microsonda).

Amostra	ACP17C4	PQA17C12	PQA17C13	Média de 15 análises
SiO ₂	28,79	28,87	29,61	29,30
Al ₂ O ₃	1,25	0,88	1,25	0,40 (3 isentas)
TiO ₂	34,33	35,67	35,24	34,53
Fe ₂ O ₃ (a)	2,36	2,93	2,43	2,15
MnO ₂	0,00	0,16	0,07	0,09 (8 isentas)
CaO	25,03	25,93	25,80	24,65
Na ₂ O	0,09	0,62	0,11	0,68
Total	91,85	96,06	94,51	91,80

(a) Ferro total calculado para Fe₂O₃

Fórmula estrutural (base 20 oxigênios)

Si	4,11	4,10	4,11
Al	0,21	0,14	0,21
Ti	3,69	3,68	3,68
Fe	0,25	0,30	0,25
Mn	-	0,02	0,01
Ca	3,83	3,81	3,84
Na	0,02	0,17	0,03

Tabela II - Microanálises químicas de titanita no curso das fácies de alteração.

Fácies/Amostra	Rocha n.º			Fácies Inicial de alteração							Fácies Isalterita e Couraça			
	17C1	17C31	17C12	17P3A2	17P3A1	17P6A3	17P3B3	17B71	17B32	17B3	17B20	17B6	17B11	
% Óxidos														
SiO ₂	29,30	29,70	28,87	28,28	29,81	29,34	30,76	0,77	0,70	0,78	0,85	1,15	0,80	
Al ₂ O ₃	0,48	0,76	0,88	1,63	1,89	2,04	2,89	1,57	2,53	2,42	2,92	5,40	2,64	
Fe ₂ O ₃ (a)	2,29	2,85	2,94	2,02	2,08	2,27	3,30	5,03	4,32	4,92	4,60	4,29	4,49	
meq ₂	-	-	-	-	-	0,10	0,10	0,16	0,05	-	-	2,80	-	
TiO ₂	34,33	34,91	35,67	34,63	37,04	34,78	32,04	43,42	73,25	73,84	73,31	51,83	80,22	
MgO	-	-	-	-	0,09	0,19	0,11	0,10	0,09	0,04	-	0,13	-	
CaO	24,65	25,08	25,93	30,25	28,62	29,34	30,67	-	0,12	0,06	0,03	0,13	0,05	
Na ₂ O	0,68	0,69	0,63	1,23	0,36	0,34	0,08	0,11	0,10	-	-	0,13	-	
Relações Moleculares														
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	72,54	66,43	51,70	50,32	29,45	26,81	18,14	0,83	0,40	0,35	0,49	0,26	0,52	
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	3,82	2,40	2,14	0,84	0,79	0,70	0,73	2,05	1,53	1,30	1,01	0,73	1,60	
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	110,49	16,80	51,88	44,31	27,19	25,09	21,82	14,19	31,71	39,06	32,14	12,29	38,89	
CaO/Al ₂ O ₃	112,16	40,06	53,63	46,32	35,78	27,56	18,74	2,85	0,09	0,05	0,02	0,04	0,03	

(a) Ferro total calculado para Fe₂O₃.

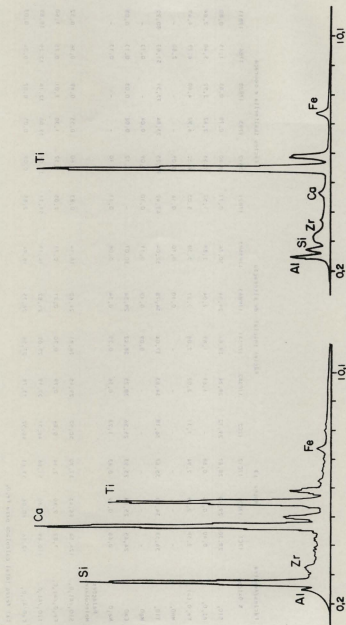


Figura 4 - Microanálise química qualitativa em titanita sã.

Figura 5 - Microanálise química qualitativa em titanita parcialmente alterada.

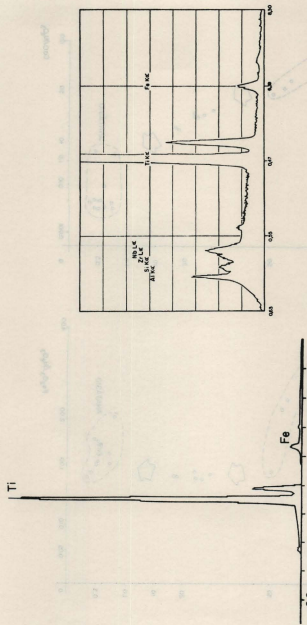


Figura 7 - Microanálise química qualitativa em titanita totalmen te alterada (pseudomorfizada por anatásio).

Figura 6 - Microanálise química qualitativa em titanita to tamente alterada.

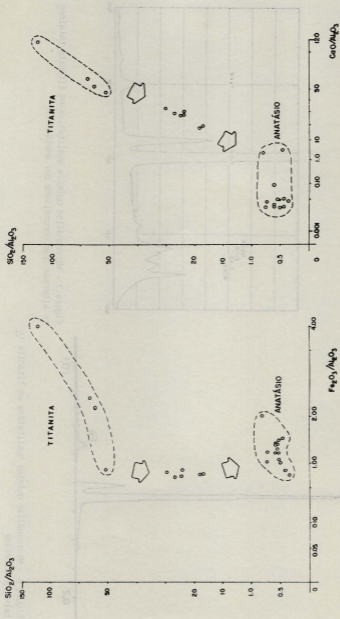


Figura 9 - Diagrama SiO_2/Al_2O_3 , versus CaO/Al_2O_3 , para titanita e produtos de alteração até o pseudomorfo final (anatósio). Base na Tabela II.

Figura 8 - Diagrama SiO_2/Al_2O_3 , versus Fe_2O_3/Al_2O_3 , para titanita e produtos de alteração até pseudomorfo final (anatósio). Base na Tabela II.

A construção do diagrama da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ versus $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 10) conduz a interpretar-se que nos últimos estágios da alteração (couraça aluminó-ferruginosa e bauxitas isalteríticas fraturadas e maciças), há um aumento relativo de TiO_2 .

Quanto ao Zr contido neste mineral, verifica-se que a partir de sua fase primária, passa a ser concentrado relativamente logo nas primeiras etapas da alteração (Figs. 4 e 5). Aparentemente, o produto formado deste elemento é liberado e sofre lixiviação na fase final do processo de alteração da titanita (Fig. 6).

EVOLUÇÃO MICROMORFOLÓGICA

O estudo micromorfológico em vários estágios de alteração permitiu definir ser a titanita neste caso, um mineral relativamente resistente ao processo de alteração intempérica. O processo inicial de sua desagregação ao longo dos horizontes apresentados na Figura 2 demonstra haver inicialmente uma abertura dos planos de clivagem e outras direções de fraqueza (orientações microtectônicas) as quais favorecem a percolação de soluções de dissolução e precipitação de produtos, concentrando aí, produtos secundários alóctones e autóctones de Fe, Al e Ti.

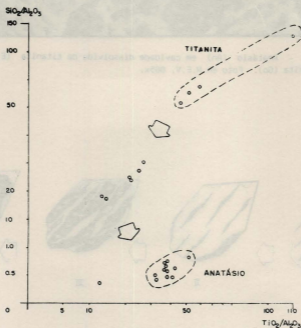
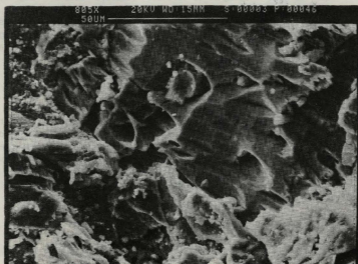


Figura 10 - Diagrama $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ versus $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para titanita e seus produtos de alteração até o pseudomorfo final (anatásio). Base na Tabela II.



Fotomicrografia 2 - Anatásio (An) em cavidade dissolvida de titanita (E) com deposição secundária de goethita (Go). Foto em M.E.V. 885x.



Figura 11 - Evolução micromorfológica esquemática da titanita ao longo das fácies iniciais de alteração.

São preferencialmente gibbsita e secundariamente goethita e anatásio que passam a ser observados nestes locais (Fotomicrografia 2 e Fig. 11.II).

O prosseguimento da lixiviação e percolação de soluções pelas fissuras inter e intra minerais permitem um aumento da porosidade e conseqüente transformação pseudomórfica do mineral primário a poucos centímetros do córtex de alteração da rocha, na área de produtos alterados. O aumento da dissolução e a intensificação do fraturamento e da porosidade no mineral favorecem então o depósito de novos produtos (autóctones no início da alteração e alóctones após). Intensifica-se assim também a formação de vazios, tal como encontra-se esquematizado na Figura 11.III.

O desenrolar desse processo culmina com a integral destruição química da titanita, a qual é pseudomorvisada predominantemente por anatásio e secundariamente por goethita e alguma gibbsita como o esquematizado na Figura 11.IV.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES SOBRE A ALTERAÇÃO DA TITANITA

Verificou-se (Tabela II, Figs. 4 e 5) haver uma concentração acentuada de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 ao longo da alteração da titanita. Isto, em nosso entender, é resultado em boa parte, pelo menos ao nível do Al_2O_3 e Fe_2O_3 , de acumulação relativa por transferência de produtos neoformados da alteração de minerais mais susceptíveis à ação do intemperismo, tais como nefelina, ortoclásio micropertítico e piroxênios.

De outro lado, nota-se pela Tabela II, haver uma concentração inicial maior de CaO e MgO logo no início da alteração. Entende-se aqui, haver uma concentração relativa de ambos no processo de alteração da titanita, principalmente por remoção da sílica no momento da transformação da mesma.

O estudo químico e micromorfológico da titanita para este caso, permite concluir os seguintes pontos:

- sua alteração inicia-se ao longo das fissuras intra e interminerais liberando SiO_2 e CaO, e concentrando de modo relativo TiO_2 , Fe_2O_3 e eventualmente Zr_2O_5 e Nb_2O_5 ;
- ao longo de sua alteração ocorrem produtos secundários de composição intermediária entre a titanita e o produto final que é o anatásio, acompanhados por pouca goethita e por gibbsita de transferência;
- o pseudomorfo formado é decorrente basicamente da deposição de anatásio autóctone e em parte por goethita autóctone e parte alóctone.

AGRADECIMENTO

Agradecemos ao CNPq pelo apoio ao projeto correspondente ao Proc. nº 303797/86 O/GI/FV, permitindo através de sua aprovação a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIN, D.C. (1976) A titanium-rich soil clay. *Journal Soil Science*, 27:68-70.
- BERROW, M.L.; WILSON, M.J.; REAVES, G.A. (1978) Origin of extractable titanium and vanadium in the horizon of Scottish podzols. *Geoderma*, 21(2):89-104.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1982) *Rock-forming minerals*. London, Longman., vol. 1A-2A, 668p.

- DUMOND, J.C. (1981) Comportement du titane dans les phénomènes d'alteration et de sédimentation sous différents climats. Esquisse d'un cycle biogéochimique. Th.Doc.Sci. Bordeaux I, 296p.
- FITZPATRICK, R.W. & LEROUX, J. (1975) Pedogenic and solid solution studies on iron-titanium minerals. In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, México, 1975. p.586-599.
- FROST, M.T.; GREY, I.E.; HARROWFIELD, I.R.; MASON, K. (1983) The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from Western Australia. *Mineral Magazine*, 47(343):201-208.
- GREY, I.E. & REID, A.F. (1975) The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. *American Mineralogist*, 60(9/10):898-906.
- HUTTON, J.T. (1977) Titanium and zirconium minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds.) Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America. p.673-688.
- LEBON, E. (1988) Dynamique du titane dans une couverture ferrallitique d'Amazonie brésilienne. "Univ. Poitiers, U.F.R.Sciences, D.E.A. Géochimie de la Surface, 35p".
- SAYIN, M. & JACKSON, M.L. (1976) Anatase and rutile determination in kaolinite deposits. *Clays & Clay Minerals*, 24:437-444.
- SÍGOLO, J.B. & BOULANGÉ, B. (1987) Caracterização das fácies de alteração de uma toposseqüência no maciço alcalino de Passa Quatro, MG. *Revista Brasileira de Geociências*, 17(3):269-275.
- SUDDO, M.D. & ST. ARNAUD, R.J. (1971) Use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies. *Canadian Journal Soil Science*, 51:385-396.

Recebido para publicação em 12/12/89