

CARACTERIZAÇÃO DO ALVO FOSFÁTICO DE BOCAINA, PORÇÃO LESTE DA BACIA DO PARNAÍBA: SISTEMÁTICA INTEGRADA DE FÁCIES SEDIMENTARES, MINERALOGIA, GEOQUÍMICA E ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

CHARACTERIZATION OF THE BOCAINA PHOSPHATIC TARGET, EASTERN OF PARNAÍBA BASIN: AN INTEGRATED SYSTEMATIC OF SEDIMENTARY FACIES, MINERALOGY, GEOCHEMISTRY AND REFLECTANCE SPECTROSCOPY

**Luis Henrique Aguiar de ARAÚJO¹, João Adauto SOUZA NETO^{1,2},
Mário Ferreira LIMA FILHO^{1,2}**

¹ Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Avenida da Arquitetura, s/n, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, Brasil. E-mail: laguiards@gmail.com

² Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, Avenida da Arquitetura, s/n, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, Brasil. E-mails: adauto@ufpe.br, mflf@ufpe.br

Introdução
Contexto geológico
Gênese do fosfato e aplicação da espectroscopia de reflectância
Material e métodos
Resultados e discussão
Fácies sedimentares
Fluorescência de raios-X
Difratometria de raios-X
Espectroscopia de reflectância
Conclusões
Agradecimentos
Referências

RESUMO - Ocorrências de fosfato sedimentar na porção leste da Bacia do Parnaíba são conhecidas desde a década de 70 por pesquisas realizadas pela CPRM e DNPM. Os alvos fosfáticos estão concentrados na sequência devoniana, mais especificamente em rochas da Formação Pimenteira. Devido à demanda pelo detalhamento e descoberta de novos alvos na região de Bocaina (PI), este trabalho tem como objetivo a caracterização sedimentológica, geoquímica e espectral das rochas associadas às anomalias fosfáticas utilizando-se técnicas de fluorescência de raios-x portátil (FRXp), difratometria de raios-x (DRX) e espectroscopia de reflectância (ER). As rochas investigadas foram agrupadas em quatro fácies sedimentares: Sm (arenito maciço), Sp (arenito plano-paralelo), Fm (finos maciços) e Fl (finos laminados). Estas fácies indicam um ambiente deltaico distal, evoluindo para uma plataforma em um trato de sistema transgressivo. Anomalias de Fósforo (> 450 ppm) estão associadas a níveis fosfáticos reconhecidos entre as fácies. Por análises de DRX, revela-se que a carbonato-hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) e a weilerita [$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$] são as principais fases minerais fosfáticas encontradas, enquanto que caulinita, illita e esmectita são os principais filossilicatos identificados. As análises por espectroscopia de reflectância possibilitaram a distinção das quatro fácies e sugerem que caulinita, illita e goetita podem ser utilizados como membros finais em futuros mapeamentos/levantamentos multiespectrais na região.

Palavras-chave: Fosfato. Fácies sedimentares. Geoquímica. Espectroscopia de Reflectância. Bacia do Parnaíba.

ABSTRACT - Sedimentary phosphate ores in northeastern Parnaíba Basin are known since the 1970s due to research conducted by CPRM and DNPM. Phosphatic ores are found mainly in the Devonian sequence associated with Pimenteira Formation rocks. Because there is a need for the detailing and discovery of new targets in the Bocaina (Piauí state) and a necessity to evaluate prospecting methods, this research aims to provide sedimentological, geochemical and spectral characterization of the phosphatic rocks of the Pimenteira Formation using portable X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), and reflectance spectroscopy (ER). The rocks were grouped in four sedimentary facies: Sm (massive sandstone), Sp (planar sandstone), Fm (massive mudstone and siltstone) and Fl (laminated mudstone and siltstone). The depositional environment appears to be evolving from a distal deltaic environment for a shallow platform in a transgressive system. Phosphorous anomalies (> 450 ppm) are associated with recognized phosphate levels between facies. By XRD analysis, carbonate hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) and weilerite [$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$] are the main phosphate mineral phases revealed in the study area, whereas kaolinite, illite, and smectite, are the main phyllosilicates found. Reflectance spectroscopy analysis made it possible to distinguish the four sedimentary facies and suggests that kaolinite, illite, and goethite can be used as endmembers in multi-spectral mapping/survey in the region.

Keywords: Phosphate. Sedimentary facies. Geochemistry. Reflectance spectroscopy. Parnaíba Basin.

INTRODUÇÃO

Desde o início do século 20, ocorrências e depósitos fosfáticos têm sido descobertos ao longo do território brasileiro (Abram et al., 2016). O primeiro foi identificado por volta de 1914 nos estados do Pará e Maranhão, associado com rochas fosfáticas aluminosas. Na década de 40, inúmeras ocorrências fosfáticas foram registradas, com destaque principalmente para as

que posteriormente ficariam conhecidas como os depósitos em Araxá (Minas Gerais), Olinda (Pernambuco) e Pimenteiras (Piauí) (Abram et al., 2016). O depósito fosfático de Araxá possui gênese relacionada a processos ígneos (Complexos Alcalinos-Carbonatíticos), enquanto as mineralizações de Pimenteiras e Olinda são interpretadas como fosfato de origem sedimentar.

Embora o Brasil tenha uma quantidade significativa de depósitos fosfáticos sedimentares, a principal fonte do fósforo, amplamente utilizado no agronegócio para a confecção de fertilizantes, continua a ser depósitos ígneos. Entre as diversas razões para este fato podem ser citadas (Pufahl, 2010; Abram et al., 2016): (i) minérios de fosfato ígneo podem alcançar elevadas concentrações de P_2O_5 (31% a 41%), diferentemente do teto de 30% de P_2O_5 encontrados em corpos mineralizados em depósitos sedimentares; (ii) os minerais fosfáticos de origem ígnea possuem um maior nível de pureza devido aos processos de gênese; (iii) corpos ígneos mineralizados também apresentam uma

série de elementos terras raras (ETR) e outros metais (Cu e Ni, por exemplo) que podem ser extraídos como subprodutos, diminuindo os custos da exploração e beneficiamento do material. Ainda assim, depósitos de fosfato sedimentar correspondem a maior fonte de fósforo para a produção de fertilizantes em todo globo (Glenn et al., 1994). Neste contexto, o Brasil apresenta um grande potencial para a descoberta e exploração de novos depósitos fosfáticos sedimentares, principalmente na porção leste da Bacia do Parnaíba (Aguiar, 1971; CPRM, 1976).

O presente estudo visa a caracterização e o detalhamento do alvo fosfático de Bocaina, na região de Picos, no Estado do Piauí (Figura 1), em termos de descrição sedimentológica de fácies sedimentares, além de análises geoquímicas e mineralógicas por fluorescência e difratometria de raios-x e espectroscopia de reflectância. Além disso, o trabalho visa avaliar o potencial fosfático da área de estudo e tenta avaliar os métodos utilizados para a prospecção de possíveis novos alvos.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Parnaíba representa um dos maiores registros sedimentares de todo território brasileiro. Os limites da bacia abrangem majoritariamente os estados do Piauí e Maranhão, embora também englobe porções da Bahia, Ceará e Pará. Com cerca de 600 km² de área e mais de 3km de espessura no seu depocentro, a Bacia do Parnaíba tem seu limite sul delimitado pelo Arco de São Francisco, enquanto o Escudo Brasileiro limita as bordas leste e oeste (Kegel, 1953; Della Fávera, 1990; Vaz et al., 2007).

A Sinéclise do Parnaíba é interpretada geotectonicamente como de idade paleozoica (Vaz et al., 2007). A sedimentação pré-ordoviciana nesta bacia é considerada como tendo ocorrida em três estágios, de acordo com Goés et al. (1990). Em um primeiro momento, grábens de direção NE-SW e N-S gerados ao final do Ciclo Brasileiro foram sobrepostos ao embasamento proterozoico da bacia, sendo depois preenchidos por rochas neoproterozoicas e cambro-ordovicianas das formações Riachão e Mirador, respectivamente. O processo de subsidência termal ocorrido no Ordoviciano teria sido a responsável pela geração da depressão onde viriam a ser depositadas as rochas do Grupo Serra Grande (Siluriano). A continuação dos processos de subsidência termal aliados com

mecanismos flexurais da crosta favoreceu a deposição da segunda grande sequência devoniana denominada de Grupo Canindé.

Ambas as sequências são separadas por discordâncias de cunho regional formadas a partir de eventos de orogenia, sendo a Caledoniana e a Eo-Herciniana, responsável pela primeira e segunda discordâncias respectivamente. Posteriormente, houve a sedimentação do Grupo Balsas (Carbonífero-Triássico).

A sedimentação da Bacia do Parnaíba foi controlada por três grandes estruturas de cunho regional denominadas lineamentos Tocantins-Araguaia (N-S), Transbrasiliano (NE-SW) e Picos (NW-SE) (Figura 1A). Esta sedimentação é subdividida em cinco unidades denominadas de megassequências, que são separadas por quatro discordâncias regionais. A sucessão de rochas sedimentares e magmáticas formam as sequências siluriana (Grupo Serra Grande), mesodevoniana-eocarbonífera (Grupo Canindé – formações Itaim, Pimenteira, Cabeças e Longá), neocarbonífera-eotriássica (Grupo Balsas), jurássica (Formação Pastos Bons) e cretácea (formações Codó, Corda, Grajaú e Itapecuru) (Figura 1B; Vaz et al., 2007).

A Formação Pimenteira, principal alvo deste trabalho, é descrita como uma sucessão formada

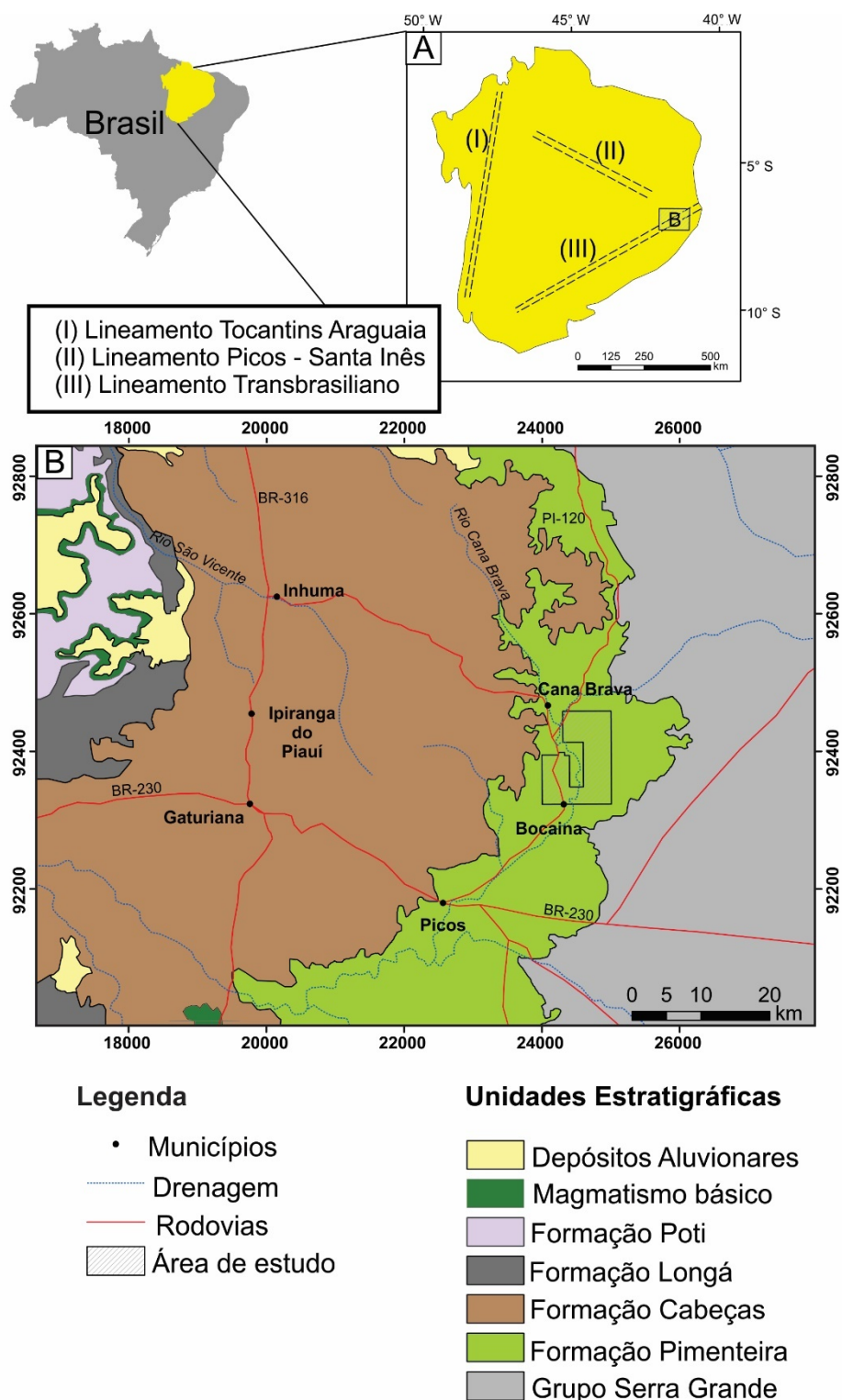


Figura 1. (A) Localização dos três principais lineamentos estruturais da Bacia do Parnaíba e (B) Mapa Geológico da borda leste da Bacia do Parnaíba com situação da área de estudo. Simplificado de Vaz et al. (2007).

por intercalações de folhelhos e siltitos, com a presença de arenitos finos de geometria lenticular (Góes & Feijó, 1994). Lima & Leite (1978) defende que esta unidade é formada por ciclos granocrescentes, onde a deposição começa com argilitos/ siltitos e culmina com pacotes métricos de arenitos. Esta unidade é considerada como tendo sido depositada em ambiente marinho-raso plataformar, com influência de deltas e sob ação

de tempestades, sendo que as principais fácies da mesma refletem ciclos transgressivos-regressivos (Young, 2006).

Notáveis anomalias radiométricas foram identificadas ligadas à ocorrência de nódulos fosfáticos na Formação Pimenteira na porção leste da bacia (Albuquerque et al., 1972; Oliveira & Barros, 1976). Embora as primeiras evidências apontassem apenas pequenas ocorrências com

anomalias descontínuas (Albuquerque et al. 1972), trabalhos posteriores detalharam e evidenciaram o potencial fosfático desta forma-

ção, com teores médios de P_2O_5 da ordem de 2%, podendo atingir 18% em camadas com fosfato nodular (Oliveira & Barros, 1976).

GÊNESE DO FOSFATO E APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA

Os depósitos de fosfato são classificados majoritariamente como de filiação ígnea e sedimentar. Mineralizações fosfáticas de gênese ígnea tipicamente estão associadas a Complexos carbonatíticos, como por exemplo aqueles das províncias magmáticas de Araxá (MG) e Catalão (GO) (Abram et al., 2016).

Por outro lado, o fosfato sedimentar é formado principalmente em ambientes marinho-raso plataformar. Neste caso, o fósforo, em forma dissolvida, é produto do intemperismo químico das rochas continentais. Posteriormente, o fósforo é transportado ionicamente por rios e precipitado em sedimentos no ambiente marinho (Pufahl, 2010).

As águas presentes em ambientes costeiros (águas rasas) comumente apresentam uma baixa concentração de fósforo (P) devido à fixação do mesmo por fitoplânctons durante o processo de fotossíntese. A concentração deste elemento tende a aumentar em águas profundas como resultado da reciclagem da matéria orgânica, liberando o fósforo de volta para a água do mar (Filippelli, 2011). Empobrecimento na zona superficial seguido de enriquecimento em zonas profundas é um perfil típico do comportamento de todos os elementos químicos no oceano (Pufahl & Groat, 2017). A formação dos depósitos de fosfato sedimentar ocorre a partir de fenômenos de ressurgência marinha. Devido ao movimento do vento na superfície do oceano, águas superficiais são levadas para longe da costa, com isto águas profundas e ricas em nutrientes tendem a emergir nas plataformas, no processo chamado de ressurgência marinha. A ressurgência marinha aumenta a atividade biológica, onde o fósforo (P) é extraído pelo fitoplâncton e precipitado na forma de Apatita ($CaPO_4$), a qual é depositada juntamente com a matéria orgânica e sedimentos de granulometria fina (frações silte e argila) (Glenn et al., 1994). Os minérios de fosfato sedimentar ($P_2O_5 > 18\%$ peso) são conhecidos como fosforitos (Pufahl, 2010).

Cabe ressaltar que depósitos fosfogênicos sedimentares apresentam uma paragênese mineral particular, representada principalmente por carbonatos, argilominerais e óxidos de ferro, em razão dos processos envolvidos na gênese. Calcita e dolomita, além de caulinita e ilita, assim

como hematita e goetita são os principais representantes minerais de cada um destes grupos, respectivamente (Amorer & Souza Filho, 2013). O principal mineral minério de fosfato encontrado em depósitos sedimentares é a Francolita [$Ca_{10-a}bNa_aMg_b(PO_4)_{6-x}(CO_3)_{x-y-z}(CO_3^*F)_{x-y-z}(SO_4)_zF_2$], que se trata de uma apatita autigênica e carbonática (Jarvis et al., 1994). Entretanto também ocorrem hidroxapatita e fluorapatita, como minerais recorrentes em fosfato sedimentar (Silveira et al., 2016).

Quanto ao uso da espectroscopia de reflectância (ER), destaca-se que a mesma tem sido amplamente utilizada para caracterizar fases mineralógicas de alteração em depósitos hidrotermais (Rowan et al., 2003; Kerr et al., 2011). Entretanto, no que diz respeito às mineralizações em rochas sedimentares, o uso desta técnica ainda é extremamente cauteloso e incomum. Isto principalmente porque este tipo de gênese costuma produzir baixa pureza das amostras, ocasionando um espectro de mistura dos minerais analisados (Amorer & Souza Filho, 2013).

As feições de absorção de alvos geológicos ocorrem sumariamente na região do visível-infravermelho próximo (VNIR, *Visible near infrared*) e infravermelho de ondas curtas (SWIR, *Short wave infrared*), cujo intervalos no espectro eletromagnético variam de 350nm a 2.500nm (Hunt, 1977; Hunt & Ashley, 1979; Meneses, 2012). Na região do visível, feições de absorção são causadas pelo processo de transição eletrônica devido à presença de elementos de transição (e.g. Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3}) na composição química da rocha. Por outro lado, as feições observadas nas regiões do infravermelho próximo e infravermelho de ondas curtas são características da atuação de processos vibracionais devido à presença de água molecular (H-OH), carbonatos (C-O), sulfatos (S-O), fosfatos (P-O) e compostos de hidroxila (Al-OH, Mg-OH, Fe-OH) (Hunt, 1977).

A Figura 2 apresenta a assinatura espectral adquirida a partir biblioteca espectral JPL (Grove et al., 1992) para os principais minerais formadores da paragênese encontrada em depósitos de fosfato (Amorer & Souza Filho, 2013). As principais feições de absorção por parte

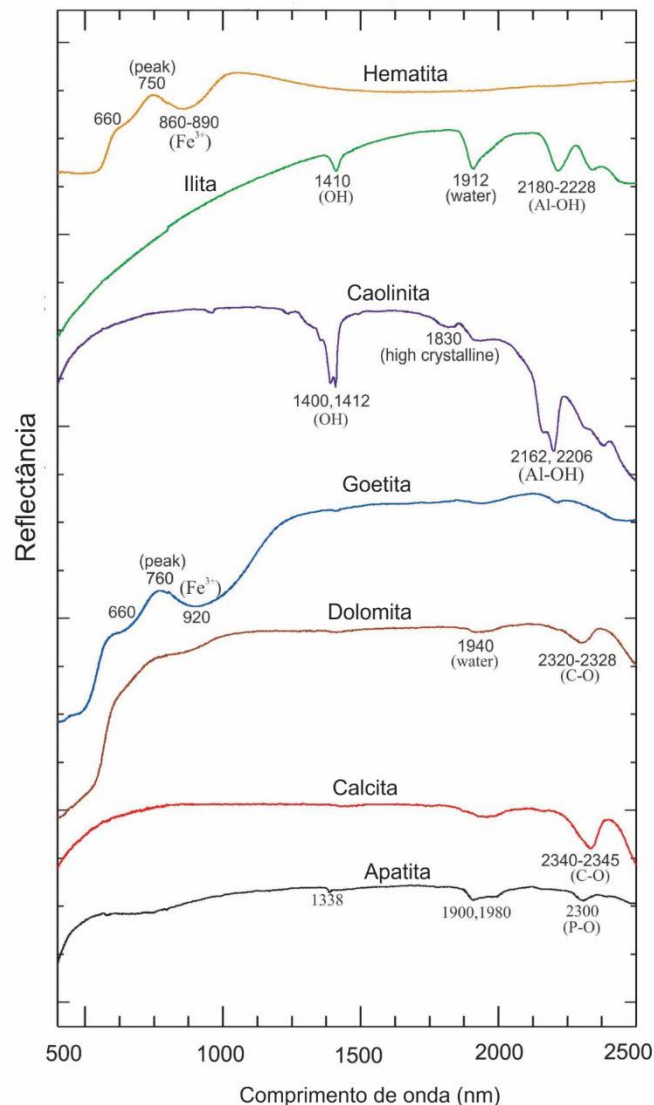


Figura 2. Assinaturas espectrais dos principais minerais associados com depósitos de fosfato sedimentar (adaptado de Amorim & Souza Filho (2013)). Curvas espectrais extraídas da biblioteca JPL (Grove et al., 1992).

dos minerais foram definidas com base nos estudos de Pontual (2008).

Quanto a tais feições e aos principais minerais encontrados no tipo de depósito mineral focado neste trabalho, destaca-se que os carbonatos e argilominerais possuem feições de absorção localizadas principalmente na região do SWIR. A calcita, que é o principal carbonato associado com fosfato sedimentar, apresenta uma feição principal em 2.340 - 2.345 nm, além de outras três em 1.880 nm, 1.992 nm e 2.156 nm, que normalmente ocorrem sobrepostas em espectros misturados. Por outro lado, a feição da dolomita se apresenta em 2.320 - 2.338 nm, sendo a única feição que fica remanescente em rochas alteradas.

Quanto aos argilominerais que ocorrem neste tipo de depósito, a caulinita é caracterizada por duas feições duplas: a primeira ocorre em 1.400 nm e 1.412 nm, que está associada à presença da

molécula de hidroxila (OH), enquanto a outra está localizada em 2.161 nm e 2.206 nm, sendo causada por processos vibracionais pela ligação Al-OH. Em caulinitas com elevada cristalinidade e elevado grau de pureza, uma feição de absorção em 1.830 nm também pode ser identificada. Adicionalmente, a ilita apresenta cinco feições principais, sendo duas absorções simples em 1.410 nm e 1.912 nm, relacionadas à presença de OH e à molécula de água, respectivamente. As outras três feições ocorrem em 2.180 nm, 2.340 nm e 2.440 nm, que são advindas de processos vibracionais pela presença de Al-OH (Pontual, 2008).

A hematita e goetita são os principais óxidos de ferro encontrados nesse tipo de depósito mineral e a principal feição de absorção de ambos está ligado ao ferro férrico (Fe⁺³). A feição da hematita está localizada em 860 - 890 nm, assim como em 660 nm. A goetita apresenta

uma absorção em 660 nm e 910 - 940 nm, como também um pico de reflectância em 760 nm. Este último o responsável pela coloração alaranjada deste mineral (Pontual, 2008).

É importante também se ressaltar a ausência de feições de absorção na região do VNIR-SWIR registrada em corpos fosfáticos mineralizados

(Hunt et al., 1972; Amorer & Souza Filho, 2013). Especificamente a ausência de feições associada com Elementos Terras Raras (ETR) indica um provável processo de lixiviação, que pode ser responsável por apagar as assinaturas espectrais originais dos minerais neste caso (Amorer & Souza Filho, 2013).

MATERIAL E MÉTODOS

Dados a respeito da sedimentologia e estratigrafia da Formação Pimenteira foram coletados em trabalhos de campo, onde 11 afloramentos representativos foram estudados. Nestes, foram descritas em detalhe as litologias, granulometria, arredondamento e geometria de camada. Estes dados serviram como base para classificação das fácies sedimentares estabelecidas.

A partir do material coletado também nestes trabalhos, 27 amostras de rocha e solo representativas foram analisadas por espectroscopia de reflectância (ER) com o espectro radiômetro portátil *FieldSpec-4 Standard Resolution*, da *Analytical Spectral Devices*, do Laboratório de Espectroscopia de Reflectância, do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas de reflectância foram obtidas em 2.151 canais que cobrem a faixa espectral de 350 a 2.500 nm. O espectro radiômetro possui resolução espectral de 3 nm na faixa VNIR (*Visible near infrared*: 350 - 1.000 nm), e de 10 nm na faixa SWIR (*Short wave infrared*: 1.000 - 2.500 nm) (Malvern Panalytical, 2018). A calibração foi feita com uso de placa lambertiana *Spectralon®* da *Labsphere*.

Para as amostras de solo e de rocha fragmentada (n = 21), medidas de reflectância foram obtidas por meio do acondicionamento das amostras em placa de Petri (*borosilicate glass*) e uso do *muglight*, portador de lâmpada halógena. No caso de amostras de rocha não fragmentadas (n= 6), as medidas de reflectância foram feitas com emprego de sonda de contato, também portadora de lâmpada halógena. Um total de 162 espectros foi obtido, sendo que entre 4 e 7 medidas de reflectância foram feitas para cada amostra.

Adicionalmente, foram executadas análises por fluorescência de raios-x portátil (FRXp) em onze amostras representativas utilizando-se o analisador *Niton™ XL3t 950 GOLDD + XRF* produzido pela *Thermo Scientific*, do Laboratório de Geoquímica Aplicada ao Petróleo (LGAP), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Os padrões utilizados na calibração do equipa-

mento foram: (i) NIST 2709A (Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Ba e Pb) e (ii) USGS SARM (Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Y, Yb e Zn). Neste caso, a preparação de amostras consistiu na separação e cominuição manual com auxílio de pistilo e mortar de ágata do Laboratório de Mineralogia Aplicada e Gemologia (LABGEM), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As análises foram realizadas nas amostras cominuídas na granulometria areia fina, a uma distância média de 5cm entre o equipamento e amostra, e em quatro ciclos contínuos de 60 segundos, totalizando 240 segundos para cada amostra. Foi utilizado o modo analítico *TestAll Geo* do equipamento para a varredura qualitativa e análise de 33 elementos químicos, onde se incluem elementos maiores, menores e traços.

As análises por difratometria de raios-x (DRX) foram realizadas em sete amostras representativas por meio do Difratômetro XRD-6100 *Shimadzu* no Laboratório de Cristalografia e Micromorfologia de Solo (LCM), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Para tanto, as amostras foram cominuídas até a granulometria na fração argila. Os dados de DRX foram adquiridos separando-se as amostras em dois grupos, com base em diferentes procedimentos de medidas: (i) intervalo do espectro de 3° (2θ inicial) até 40° (2θ final), velocidade de leitura 2° / min, tamanho do passo 0.02° / s, 40V (tensão da corrente elétrica) e 30 mA (intensidade da corrente elétrica); (ii) porção final do espectro iniciando em 28° (2θ inicial) e finalizando em 40° (2θ final), com velocidade de leitura de 1° / min, tamanho do passo de 0.02° /s, 40 volts (tensão da corrente elétrica) e 30 mA (intensidade da corrente elétrica). As amostras do grupo que tiveram medidas efetuadas pelo procedimento (i) foram orientadas pelo método do gotejamento, visando-

se acentuar picos associados com filossilicatos (principalmente argilominerais). As amostras do grupo medido pelo procedimento (ii) foram aquelas que se mostraram anômalas quanto aos teores de fósforo ($P > 600$ ppm), com base nas

análises de FRXp. Neste caso, as amostras foram preparadas diretamente no porta-amostra do difratômetro, objetivando-se não provocar nenhuma orientação preferencial do material a ser analisado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fácies sedimentares

Fácies Sm (Arenito maciço): arenitos finos ou finos a médios, vermelho-alaranjados (Figura 3A), amarelo-alaranjados ou amarelo acinzentados, sem estrutura observável, por vezes são micáceos e não ferruginosos. As camadas apresentam geometria tabular, espessura contí-

nua variando de métrica a centimétrica em alguns afloramentos (Figura 3B e 3C). É possível notar intercalações com a *Fácies FI* preferencialmente na porção sul da área de estudo, onde o contato observado é do tipo reto e abrupto, não sendo possível definir se o mesmo é erosivo ou não (Figura 3C).

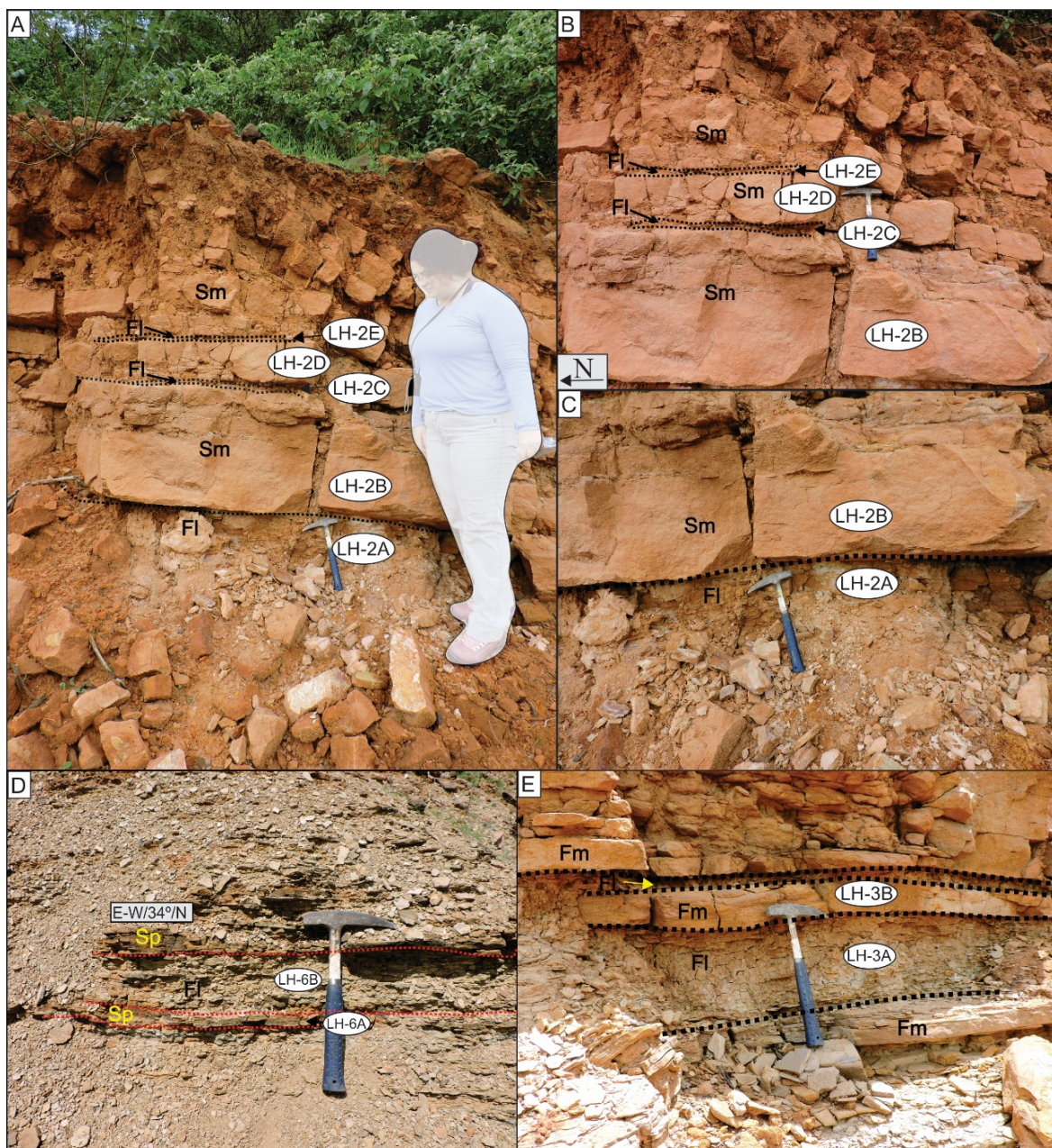


Figura 3. Aspectos das fácies sedimentares estabelecidas para as rochas da Formação Pimenteira. (A) Intercalação entre arenito fino a médio, vermelho-alaranjado (Sm) e siltitos argilosos amarelo-alaranjado (FI); (B) e (C) Camadas de arenito com geometria tabular e apresentado contato reto entre as fácies (Sm e FI); (D) Arenito cinza esbranquiçado com estratificação plano-paralela (Sp); (E) Siltitos de coloração creme (Fm) com geometria tabular e camadas centimétricas e contínuas sobreposto a argilito cinza esbranquiçado (FI).

Fácies Sp (Arenito plano-paralelo): composta majoritariamente por arenitos finos, cinza-esbranquiçados ou vermelho-alaranjados (Figura 3D), com estratificação plano-paralela, as vezes ferruginosos. Em alguns afloramentos, há abundância de concreções ferruginosas de ca. de 5 cm de diâmetro. As camadas se apresentam de maneira não contínuas, em geral com dimensões centimétricas na porção sul da área estudada.

Fácies Fm (Finos maciços): siltitos cremes (Figura 3E) e siltitos-argilosos creme-acinzentados, em geral se apresentam em camadas de geometria tabular, contínuas, com espessura variando de centimétrica a decimétrica. Não é possível observar estruturas sedimentares nos litotipos desta fácies e comumente as mesmas ocorrem associadas com

as rochas da Fácies Fl.

Fácies Fl (Finos laminados): fácies mais abundante na área de estudo, constituída principalmente por (i) argilitos cinza-esbranquiçados, finamente laminado e micáceo (Figura 3E); (ii) siltito-argiloso, branco-acinzentado ou amarelo-alaranjado, apresentando laminação plano-paralela, por vezes micáceo (Figura 4). As camadas possuem dimensões centimétricas a métricas e, em geral, apresentam boa continuidade lateral. Falhas normais de direção NE-SW ocorrem nos litotipos desta fácies na porção sudeste da área (Figura 4). Os litotipos desta fácies encontram-se associados principalmente com os siltitos cremes (Fácies Fm) e arenitos maciços (Fácies Sm), onde o contato entre as fácies varia de reto a ondulado (Figura 5A e 5B).

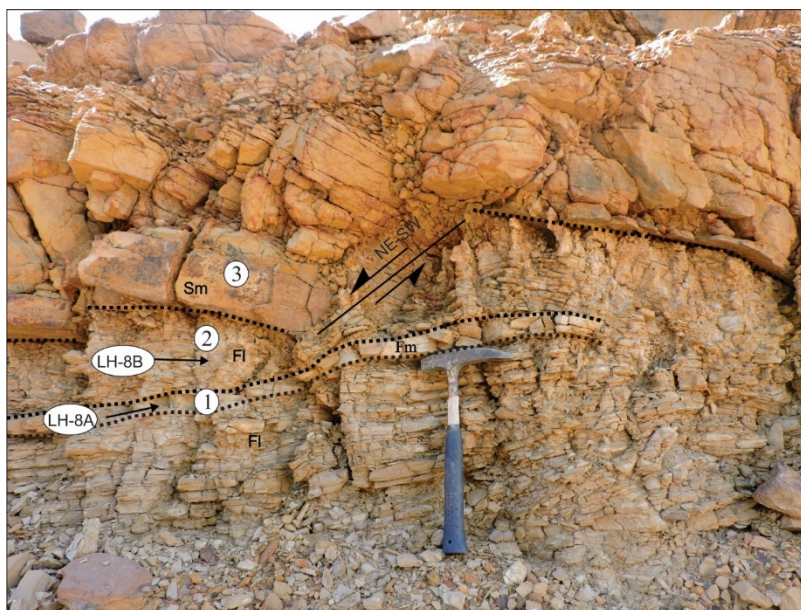


Figura 4. Siltito cinza-esbranquiçado laminado (Fácies Fl) subjacente a arenito médio, maciço, amarelo-alaranjado (Fácies Sm). Lente de siltito maciço (Fácies Fm), descontínua, dentro da camada de siltito laminado (Fácies Fl). Falhas normais de direção NE-SW deslocando as camadas de rocha.

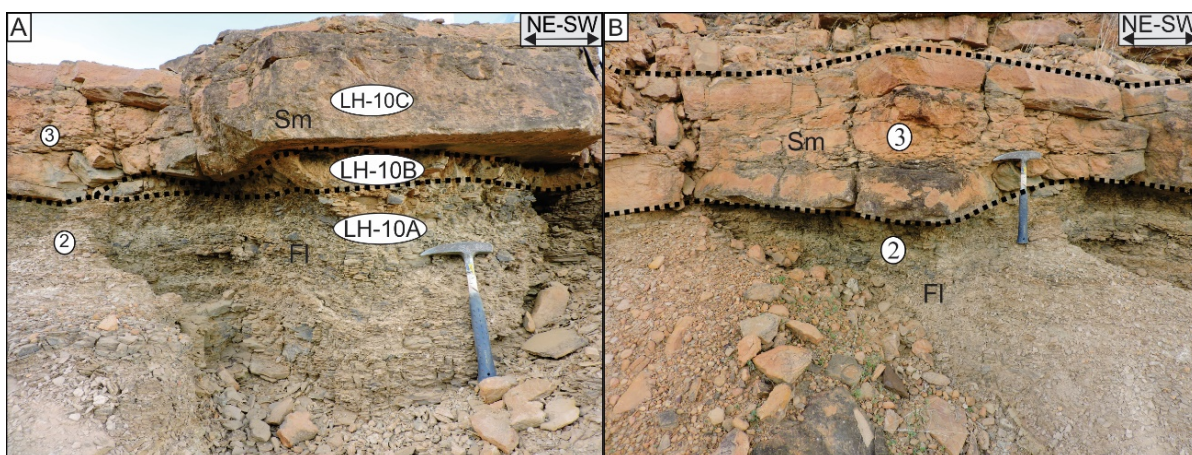


Figura 5. Contato entre as fácies sedimentares Fl e Sm. (A) Contato reto e não erosivo entre as fácies Fl e Sm; (B) Contato ondulado entre as fácies Fl e Sm. A localização de amostras utilizadas neste trabalho são mostradas.

A associação das quatro fácies sedimentares identificadas e descritas neste trabalho foram interpretadas com base no que está proposto por Young (2006), visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Interpretação das fácies sedimentares da Formação Pimenteira na área de estudo, de acordo com Young (2006).

Código	Diagnose	Processo
Fl	Finos com laminação plano-paralela	Decantação alternada entre sedimento na fração argila a silte gradado
Fm	Finos maciços	Decantação em ambiente calmo e redutor
Sp	Arenitos com estratificação plano-paralela	Fluxo oscilatório intenso ou corrente trativa em regime de fluxo superior
Sm	Arenitos maciços	Fluxo gravitacional hiperconcentrado de areias

A Fácies Sm é interpretada como sendo produto de fluxo gravitacional hiperconcentrado de areais. Esta fácies ocorre na base da Formação Pimenteira geralmente associada com os arenitos plano-paralelos (Sp), como também no topo da unidade sobreposta a Fácies Fl como descrito por Lima & Leite (1978). Os arenitos plano-paralelos (Fácies Sp) foram interpretados como deposição de um fluxo oscilatório ou corrente trativa em regime de fluxo superior. A associação destas duas fácies indica um ambiente deltaico distal sob influência de tempestades, como indica a ocorrência em alguns afloramentos de arenitos com estratificação cruzada do tipo *hummocky*. A Fácies Fm corresponde a um ambiente calmo e redutor (siltitos piritosos), enquanto a Fácies Fl têm sua formação associada à decantação alternada entre sedimento na fração argila a silte gradado.

Estas duas últimas fácies são as que ocorrem em maior abundância na área de estudo, e a associação das mesmas indicaria a evolução de um ambiente deltaico distal para uma plataforma rasa, em um trato de sistema transgressivo. As mesmas ainda equivaleriam às sucessões de fácies SF3 e SF4, respectivamente, definidas por Young (2006).

Fluorescência de raios-X

Com o objetivo principal de se avaliar as concentrações de fósforo nas amostras investigadas, foi feita uma varredura nas mesmas por fluorescência de raios-x portátil (FRXp). Parta tanto, foram utilizadas onze amostras representativas, englobando todas as fácies sedimentares estabelecidas neste trabalho. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Posteriormente foi realizado um tratamento estatístico do tipo bivalente, pelo método da correlação de Pearson. A partir dos dados obtidos com as análises por FRXp, foi calculado o

coeficiente de correlação de Pearson (r) para cada elemento químico em relação ao Fósforo (P), alvo deste trabalho (Tabela 3).

O valor de r varia de -1 (correlação negativa ou inversamente proporcional) até +1 (correlação positiva ou diretamente proporcional), enquanto $r = 0$ indica que não existe correlação entre os elementos químicos. Dentre todos os elementos químicos avaliados quanto ao coeficiente Pearson, destaca-se que o Potássio ($r = 0,744$), Zinco ($r = 0,722$), Cálcio ($r = 0,597$) e Arsênio ($r = 0,498$) (Figura 6A), além do Cromo ($r = 0,487$) e Vanádio ($r = 0,465$), apresentam as correlações positivas mais elevadas com o P, enquanto Enxofre ($r = -0,534$) e Prata ($r = -0,422$) possuem as correlações negativas mais significativas com o elemento químico alvo deste trabalho (Figura 6B).

Estes resultados revelam a associação geoquímica da mineralização fosfática estudada, sendo constituída por P-K-Zn-Ca-As. Estes componentes refletem igualmente a assinatura geoquímica dos minerais hospedeiros do P. Ao mesmo tempo, estes resultados indicam que o S e Ag não ocorrem nos minerais de Fósforo no Alvo estudado, e a presença destes elementos químicos denotam ausência de mineralização fosfática.

Por outro lado, diversos autores evidenciaram a presença de fortes anomalias radiométricas associadas à presença de níveis fosfáticos na porção leste da Bacia do Parnaíba (Oliveira & Barros, 1976; Young, 2006; Abram et al., 2016), inclusive na área de Bocaina (Silveira et al., 2016). Logo, embora fosse esperado uma significativa correlação entre P e U nas amostras analisadas, as concentrações de U abaixo do limite de detecção do método, podem refletir as anomalias relativamente baixas de P (304 a 606 ppm) encontradas neste trabalho.

Tabela 2. Concentrações dos vários elementos químicos analisados por fluorescência de raios-X portátil nas amostras de rochas investigadas da Formação Pimenteiras. Dados em ppm.

Amostra	LH-2A	LH-2C	LH-2D	LH-3A	LH-6A	LH-6B	LH-7B	LH-8A	LH-8B	LH-10A	LH-10B
Fácies	Fl	Fl	Sm	Fl	Sp	Fl	Fl	Fm	Fl	Fl	Fl
Ordem	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si	3.013,5	4.961,4	45.276,7	3.712,2	10.999,8	19.523,3	29.000,6	8.398,3	92.325,3	1.456,5	60.293,9
Ti	482,1	212,1	661,4	158,5	1.475,0	371,5	934,5	432,5	1.868,9	350,3	389,3
Al	< LOD	< LOD	940,2	< LOD	< LOD	< LOD	826,5	< LOD	18.177,1	< LOD	6.810,3
Fe	1.821,3	1.673,4	4.126,2	38.526,3	215.652,2	9.384,9	45.823,0	40.136,7	82.985,7	69.535,2	37.182,2
Mn	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	944,4	< LOD	238,4	< LOD	< LOD	< LOD	100,4
Mg	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ca	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4.732,9	18.848,4	164,9	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
K	1.479,2	972,2	3.113,2	1.111,9	7.355,1	13.496,7	4.804,6	2.062,1	13.750,5	1.764,7	2.003,9
P	354,7	< LOD	< LOD	< LOD	450,8	606,6	199,3	< LOD	492,6	348,6	303,6
Ag	< LOD	45,8	44,0	74,0	< LOD	55,4	48,5	54,3	31,7	59,6	15,3
As	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	10,0	4,0	< LOD	< LOD	< LOD	3,8
Bi	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	7,3	12,7	17,1	13,4	16,2	9,9
Cu	119,8	88,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	50,0
Pb	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	23,2	< LOD	15,7	12,5	8,7	8,8	7,2
Zn	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	103,3	203,1	27,8	33,8	46,2	29,3	31,4
Cr	14,8	21,4	13,0	25,2	124,5	20,9	20,3	23,9	154,3	26,0	22,1
Co	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	158,6	< LOD	< LOD	< LOD	118,4
V	9,2	8,4	10,3	11,0	114,4	13,0	23,1	14,4	60,5	19,6	17,7
Pd	< LOD	< LOD	14,9	20,4	< LOD	24,4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ba	< LOD	650,4	710,6	1.172,2	381,6	709,9	1.056,2	1.330,0	507,2	1.609,9	183,2
Rb	10,9	7,7	17,6	22,6	32,7	18,8	28,3	34,8	34,1	32,8	52,3
Sr	12,8	7,2	23,2	35,2	100,6	58,1	130,8	57,9	54,0	56,9	58,8
Sb	< LOD	61,9	79,8	130,3	< LOD	99,9	66,3	113,5	29,5	127,2	24,3
Sc	2,0	3,4	2,1	3,2	10,8	< LOD	3,0	2,2	< LOD	3,0	2,9
Sn	< LOD	35,9	53,2	96,2	< LOD	66,1	43,1	59,6	23,1	82,8	13,0
Te	< LOD	193,8	226,2	443,3	333,4	286,8	209,6	340,2	99,5	396,3	69,2
Mo	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	8,6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cd	< LOD	< LOD	56,7	109,8	< LOD	83,1	59,1	73,2	37,6	93,1	20,1
Nb	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	17,1	< LOD	14,3	12,0	13,9	9,6	5,7
Zr	50,4	27,5	97,2	135,3	138,8	123,3	494,5	283,7	285,8	99,1	274,0
Cs	< LOD	72,2	92,4	176,1	196,9	109,2	112,0	169,5	36,3	219,9	19,1
Th	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	8,0	< LOD	< LOD	< LOD	6,3
U	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
S	67,2	67,9	44,5	85,5	< LOD	52,0	59,3	62,1	< LOD	66,8	61,2
Cl	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	478,9
Balance	988.797,4	988.579,9	939.795,0	951.718,9	757.271,3	933.980,6	911.886,4	941.769,6	786.895,4	922.431,8	891.359,6
Total (%)	99,6	99,8	99,5	99,8	100,0	99,8	99,6	99,5	99,8	99,9	100,0

< LOD concentração abaixo do limite de detecção.

Balance quantidade que não pode ser detectada, em relação aos 100 % (1.000.000 ppm) da composição da amostra.

Tabela 3. Coeficiente de correlação de Pearson (r) calculado entre as concentrações dos elementos químicos analisados em relação à concentração do Fósforo (P), todos analisados por fluorescência de raios-x portátil em amostras representativas das rochas da Formação Pimenteira.

Elemento	R	Elemento	R	Elemento	R	Elemento	r
Si	0,275	Bi	0,188	Sb	-0,402	S	-0,534
Ti	0,465	Cu	-0,073	Sc	-0,007	Cl	0,078
Al	0,357	Pb	0,231	Sn	-0,355	Ni	nc
Fe	0,378	Zn	0,722*	Te	-0,244	Se	nc
Mn	0,286	Cr	0,487	Mo	-0,076	Hf	nc
Mg	nc	Co	-0,015	Cd	-0,160	Ta	nc
Ca	0,597	V	0,465	Nb	0,277	W	nc
K	0,744	Pd	-0,008	Zr	0,028	Re	nc
P	1,000	Ba	-0,364	Cs	-0,144	Au	nc
Ag	-0,422	Rb	0,226	Th	-0,011	Hg	nc
As	0,498	Sr	0,321	U	nc		

nc Não pode ser calculada pois pelo menos uma das variáveis é constante.

* Correlação é significante em nível de confiabilidade 0,05 (2-tailed).

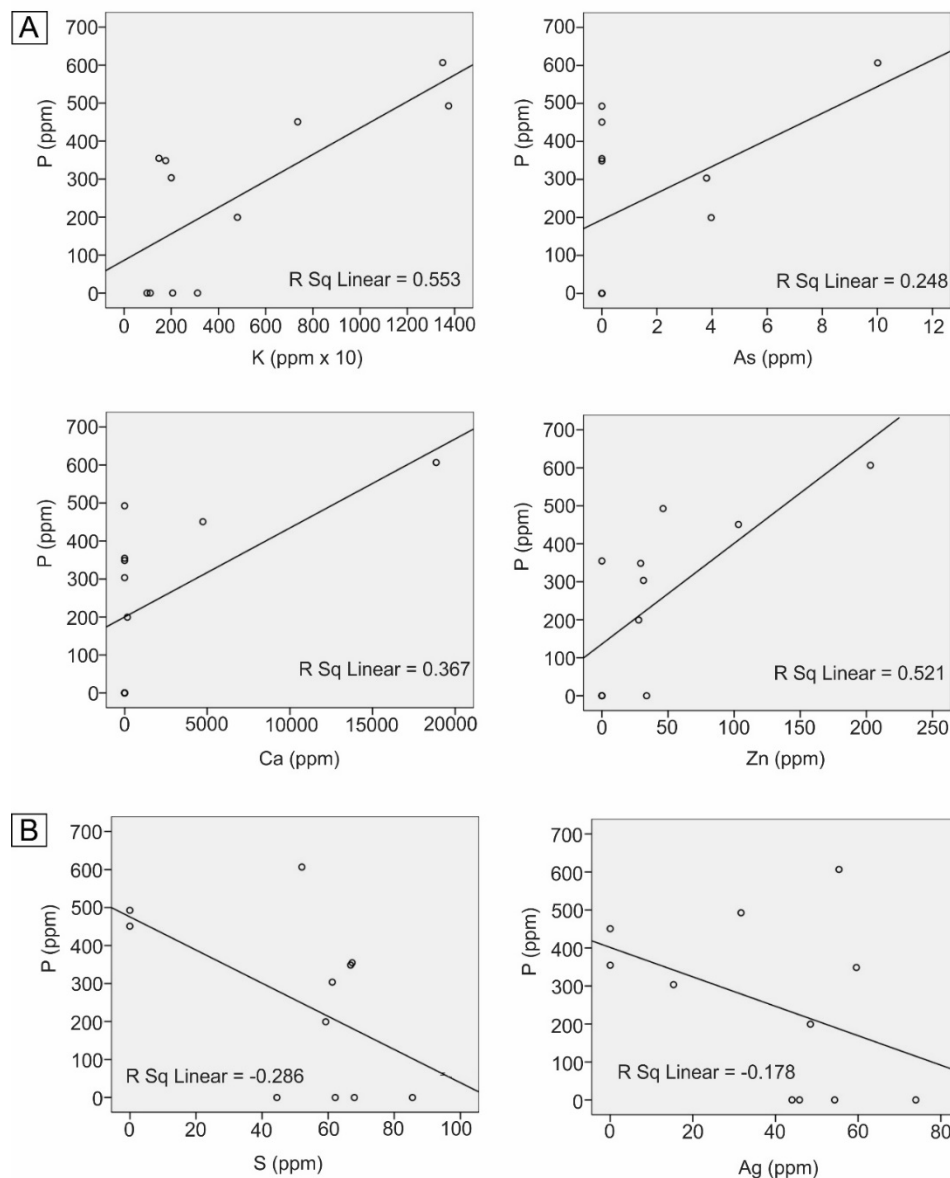


Figura 6. Gráficos de tendência ilustrando as principais correlações obtidas entre o P e elementos químicos diversos. (A) Gráficos de correlação positiva P vs. K, As, Ca e Zn; (B) Gráficos de correlação negativa P vs. S e Ag.

Difratometria de raios-X

A partir dados obtidos por FRXP, sete amostras mais ricas em P foram selecionadas para análises posteriores por difratometria de raios-x (DRX), com o objetivo de se caracterizar a assembleia mineral presente nas mesmas. Estas análises serviram igualmente para se avaliar a existência ou não de correlação entre as anomalias de P detectadas com a presença de fases minerais fosfáticas nas amostras.

Estas amostras selecionadas para as análises por DRX foram triadas também para que

englobassem todas as fácies sedimentares estabelecidas neste trabalho, para se obedecer à representatividade. Sendo assim, a Fácies Fl foi representada pelas amostras LH-6B, LH-8B, LH-10A e LH-10B (Figura 7), enquanto as fácies Sm, Sp e Fm são representadas pelas amostras LH-10C, LH-6A e LH-8A (Figura 8).

As interpretações minerais dos difratogramas obtidos foram baseadas em Chen (1977) e no banco de dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD, 2018).

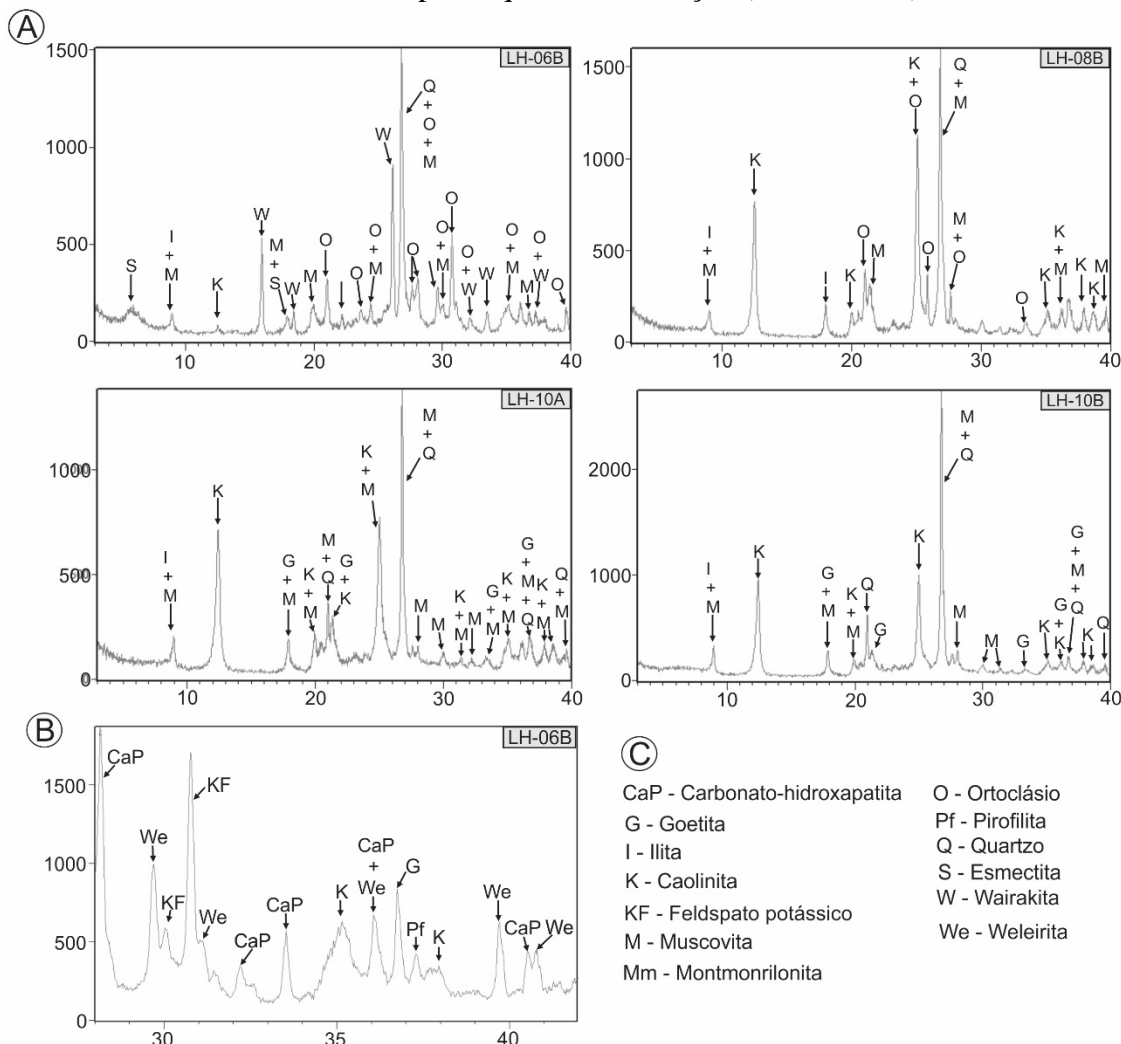


Figura 7. (A) Difratogramas de raios-x obtidos para quatro amostras da Fácies Fl (LH-6B, LH-8B, LH-10A e LH-10B), sendo representativos daqueles obtidos neste trabalho; (B) Análise mais detalhada da porção final do difratograma total da Amostra LH-6B; (C) Códigos para a identificação dos minerais presentes nas amostras.

A mineralogia identificada nas amostras da Fácies Fl consiste principalmente de quartzo (Q), ortoclásio (O) e wairakita (W; $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Embora a caulinita (K) tenha sido o principal argilomineral identificado nesta fácies, a ilita (I), esmectita (S) e montmorilonita (Mm) também foram encontradas. A goetita (G) é a única fase mineral de ferro presente nas amostras (LH-10A e LH-10B). A muscovita (M) representa o filossilicato comum em todas as amostras. Nas análises também foi identificada a pirofilita (Pf;

$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

Com respeito às fases minerais fosfáticas, foram identificadas a carbonato-hidroxiapatita (CaP; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) e a weilerita (We; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_3(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$), ambas encontradas na análise mais detalhada da porção final do difratograma total da Amostra LH-6B (Figura 7B). A presença de As na weilerita corrobora a correlação positiva observada entre este elemento químico e o P, como destacado na Figura 6A.

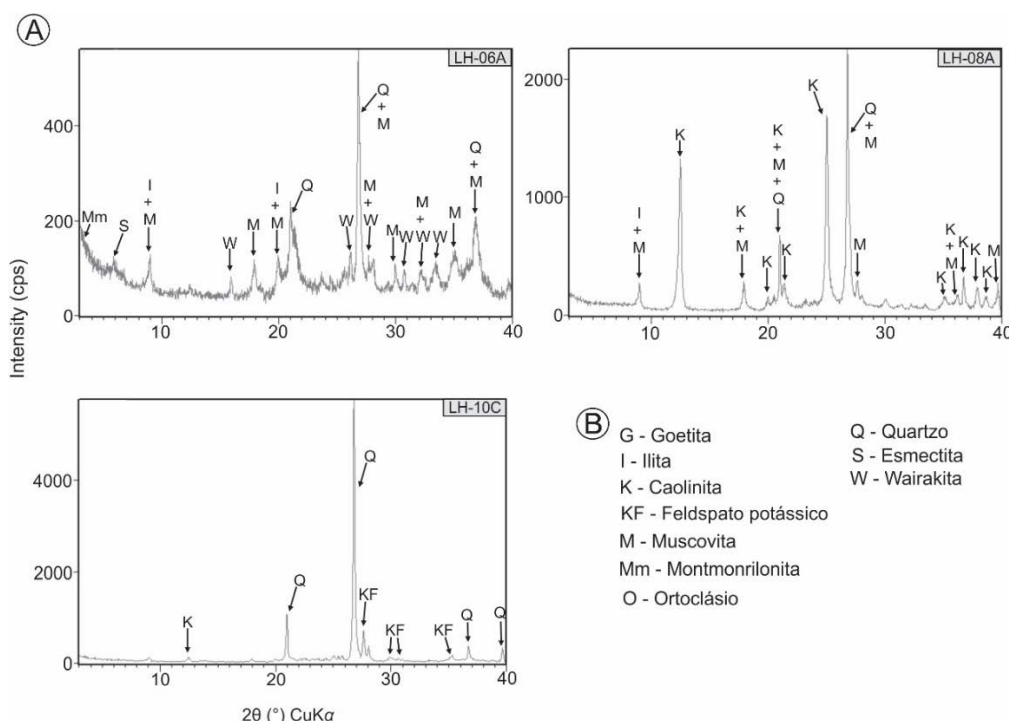


Figura 8. (A) Difratoforma de raios-x das fácies Sp (LH-6A), Fm (LH-8A) e Sm (LH-10C); (B) Códigos para a identificação dos minerais presentes nas amostras.

A amostra analisada Fácies Sm (LH-10C) foi a que demonstrou a mineralogia mais simples dentre todas as amostras analisadas, sendo composta somente por quartzo, feldspato potássico e caulinita (Figura 8). Na amostra LH-6A da Fácies Sp foi encontrada principalmente wairakita e muscovita, identificadas em diversos picos ao longo do difratograma (Figura 8A). Ilita, esmectita e montmorilonita são os três filosilicatos encontrados nesta fácies, além do quartzo também interpretado através de vários picos. O difratograma da amostra analisada da Fácies Fm (LH-8A) revela a dominância do grupo de filossilicatos formados pela assembleia caulinita + ilita + muscovita, além da presença de quartzo (Figura 8).

De um modo geral, os resultados das análises de DRX revelam a significativa quantidade de argilominerais e óxido de ferro, que são possivelmente associados com os processos de intemperismo da área de estudo. Os principais argilominerais foram a caulinita e a ilita, com a dominância deste primeiro, exceto nas amostras LH-6A e LH-6B, que mostraram maior conteúdo de esmectita e ilita. É importante se destacar que estas duas últimas amostras apresentaram duas das três maiores anomalias de fósforo encontradas neste trabalho (450,8 ppm e 606,6 ppm, respectivamente), sendo que a única fase fosfática identificada neste trabalho foi na Amostra LH-6B.

Ressalta-se que há a possibilidade de ter

Fosfato nos argilominerais expansivos (ilita, esmectita e montmorilonita), embora a amostra LH-8B também apresenta uma significativa concentração de P (492,6 ppm), e o principal argilomineral encontrado nesta amostra tenha sido a caulinita.

Espectroscopia de reflectância

Para as análises por espectroscopia de reflectância (ER), foram selecionadas três amostras representativas de cada uma das fácies sedimentares anteriormente descritas, totalizando 12 amostras. Todas as interpretações das fases minerais presentes estão baseadas nos estudos de Pontual (2008).

A caracterização das assinaturas espectrais das amostras analisadas está disposta abaixo, por cada fácies sedimentares correspondentes:

Fácies Sm: esta fácies está representada pelas amostras LH-2B, LH-2D e LH-11D (Figura 9A). A mineralogia da LH-2B apresenta feições de absorção simples ligadas à hematita (660 nm e 890 nm) e ilita (1.412 nm, 1.910 nm e 2.441 nm), além de uma feição dupla proveniente da caulinita (2.165 nm - 2.208 nm). Feições simples em 2.321 nm, 2.350 nm e 2.381 nm constituem outro indicativo da presença de caulinita. Similarmente à amostra anterior, a LH-2D apresenta hematita marcada por feições em 680 nm e 890nm, ilita com feições simples em 1.412 nm e 1.910 nm e caulinita com feição dupla característica em 2.162 nm e 2.208 nm, assim como absorções simples em 2.350 nm e 2.381 nm. A amostra LH-11D apresenta feições

características de hematita e ilita na sua assinatura espectral. Enquanto este óxido de ferro é marcado por três feições simples em 670 nm (ombro), 760 nm (pico) e 890 nm (absorção), a ilita é marcada por uma série de feições de absorção simples em 1.412 nm, 1.912 nm, 2.210 nm, 2.346 nm e 2.441 nm.

Fácies Sp: As amostras LH-6A, LH-11B e LH-11F são aquelas referente a esta fácies (Figura 9A). Diferentemente das amostras da Fácies Sm, a Fácies Sp não apresenta diferenças na mineralogia interpretada para as amostras. Em todas as amostras a goetita e ilita são os minerais identificados. Entretanto, a forma de feições de

absorção associadas à ilita no espectro da Amostra LH-6A apresenta menos profundidade e uma menor definição, quando comparado com o que se observa nas outras duas amostras (LH-11B e LH-11F). A goetita é marcada por três feições em 670 nm (absorção), 760 nm (pico) e 910 nm (absorção). A ilita é marcada pelo mesmo conjunto de feições das amostras anteriores, sendo elas referentes à absorção simples em 1.412 nm, 1.910 nm, 2.210 nm, 2.346 nm e 2.441 nm. Embora estas feições apresentem deslocamento de valores de comprimento de onda, este não é superior a 10nm, e fica dentro da faixa de variação estabelecida por Pontual (2008).

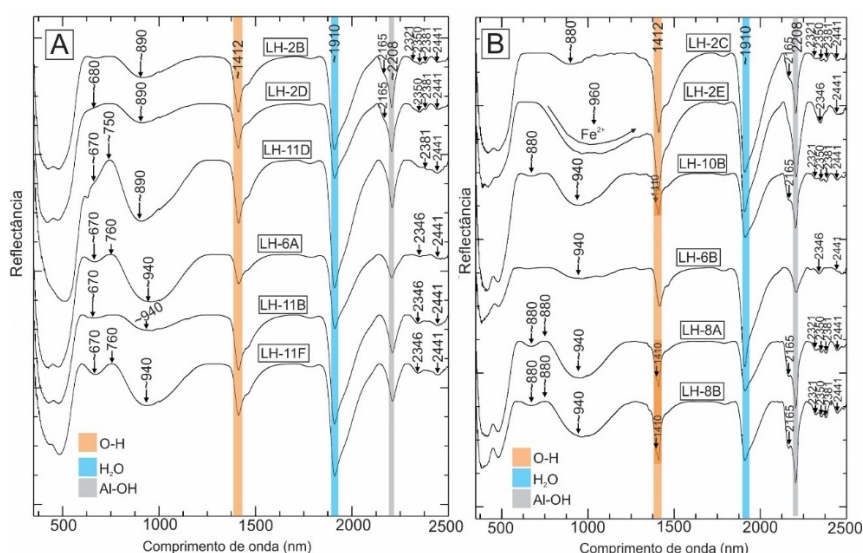


Figura 9. Assinaturas espectrais das amostras de rochas das diferentes fácies sedimentares da Formação Pimenteiras. (A) Fácies Sm (amostras LH-2B, LH-2D e LH-11D) e Sp (amostras LH-6A, LH-11B e LH-11F); (B) Fácies Fm (amostras LH-2C, LH-2E e LH-8A) e Fl (amostras LH-6B, LH-10B e LH-8B).

Fácies Fm: as amostras LH-2C, LH-2E e LH-8A correspondem a esta fácies. Hematita, ilita e caulinita compõem a mineralogia da primeira amostra, enquanto goetita, ilita e caulinita são os minerais identificados nas outras duas amostras (Figura 9B). A hematita é marcada por uma feição simples que ocorre em 880nm, a ilita é representada por quatro feições simples que ocorrem em 1.412 nm, 1.910 nm e 2.441 nm. A caulinita apresenta uma feição de absorção dupla em 2.165 nm - 2.208 nm e três feições simples em 2.321 nm, 2.350 nm e 2.381 nm. Na amostra LH-2E a goetita apresenta uma única feição simples e larga, centralizada em 960nm, enquanto a ilita nesta mesma amostra apresenta a feição simples em 1.412 nm e 1910 nm. A amostra LH-8A apresenta três feições simples associadas à goetita (670 nm, 760 nm e 940 nm), duas feições simples e rasa associada à ilita (1.910 nm e 2.441 nm), além de duas feições duplas (1.390 nm - 1.410 nm e 1.965 nm - 2.210

nm) e três simples (2.325 nm, 2.352 nm e 2.383 nm) associadas à caulinita.

Fácies Fl: as amostras LH-6B, LH-10B e LH-8B representam esta fácies (Figura 9B). Goetita e ilita são os minerais presentes na amostra LH-6B. Goetita é marcada por uma feição simples e rasa por volta de 940 nm, enquanto a ilita possui feições simples em 1.412 nm, 1.910 nm (profunda), 2.210 nm, 2.346 nm e 2.441 nm. Similarmente a esta amostra, a assinatura espectral da LH-8B apresenta o mesmo conjunto de minerais. Entretanto a amostra LH-8B mostra as feições duplas da caulinita (1.394 nm - 1.410 nm e 2.165 nm - 2.208 nm) mais profundas e melhor definidas e as três feições (2.322 nm, 2.355 nm e 2.385 nm) na porção final dos espectros são bem marcadas. A assinatura espectral da amostra LH-10B apresenta duas feições simples associadas à goetita, marcadas em 880 nm e 940 nm. Uma feição simples em 1.910 nm é o indicativo da presença de ilita. O

conjunto de feições duplas em 1.410 nm - 1.412 nm e 2.165 nm - 2.208 nm, e três feições simples em 2.321 nm, 2.350 nm e 2.381 nm corroboram a marcante presença de caulinita neste espectro.

A partir da análise dos dados de espectroscopia de reflectância é possível se individualizar as quatro fácies sedimentares descritas em termos de mineralogia. Sendo assim, a Fácies Sm é caracterizada pela assembleia hematita + ilita ± caulinita. Esta assembleia é evidenciada por múltiplos picos associados à hematita, causados por processos de transição eletrônica do íon Fe^{+2} , e a profundidade das absorções da ilita, causados pela presença da molécula de água, principalmente na amostra LH-11D. A Fácies Sp é caracterizada por uma assembleia formada apenas por goetita + ilita. Todos os três espectros analisados para esta fácies não apresentam qualquer sinal de mistura com outros minerais, que é comumente encontrado nos espectros com caulinita e hematita.

As fácies Fm e Fl são as mais complexas para serem caracterizadas. Isto pode ser atribuído ao intenso processo de intemperismo observado nas amostras, e que se torna mais influente conforme ocorre a diminuição da granulometria. Ambas as

fácies são formadas por caulinita + ilita + goetita. Entretanto levando-se em consideração que a profundidade e a forma das feições de absorção são indicativas do conteúdo do mineral na amostra (Pontual, 2008; Amorim & Souza Filho, 2013), é possível se fazer a caracterização destas fácies.

As amostras relacionadas à Fácies Fm apresentam uma profundidade maior na feição em 1.910nm (LH-2C e LH-2E), que está ligada diretamente ao conteúdo de água na ilita. Embora a amostra LH-6B (Fácies Fl) apresente também uma maior profundidade em 1.910 nm, isto parece se tratar de uma particularidade dessa amostra, pois não é observado nas outras duas amostras dessa fácies (LH-10B e LH-8B). Provavelmente isto se deve ao fato da amostra LH-6B conter esmectita, o que não ocorre nas outras duas amostras desta fácies, como revelaram as análises de DRX (Figura 7A). A caulinita aparece melhor definida na Fácies Fl, como indica as duas feições duplas (Figura 9B), observadas nas amostras LH-10B e LH-8B. Sendo assim, embora a assinatura espectral mostre uma mistura entre caulinita e ilita, é razoável supor que a caulinita ocorre em maior quantidade nas amostras da Fácies Fl.

CONCLUSÕES

A aplicação da metodologia utilizada neste trabalho permitiu a individualização das rochas da Formação Pimenteira em quatro fácies sedimentares. As análises de FRXp possibilitaram a identificação de anomalias de fósforo, variando de 450 a 660 ppm. Embora a área de estudo seja alvo de pesquisas exploratórias para fosfato, os resultados obtidos com este trabalho sugerem que as anomalias associadas ao alvo de Bocaina não permitem caracterizá-lo ainda como uma ocorrência mineral, visto que ainda não apresenta uma viabilidade econômica comprovada dada às relativas baixas anomalias de fósforo encontradas até o momento, em comparação com aquelas relatadas previamente para outros alvos, como Pimenteiras e São Miguel do Tapuí, todos no Estado do Piauí.

As análises de DRX permitiram a identificação

da carbonato-hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) e da weilerita $[(Sr,Ca,Ba)Al_3(AsO_4,PO_4)_2(OH,F)_5.(H_2O)]$ como as principais fases minerais fosfáticas, ambas encontradas na Amostra LH-6B oriunda da Fácies Fl. Estas análises ainda corroboraram os resultados da caracterização mineral obtida por espectroscopia de reflectância, que se mostrou uma técnica útil na caracterização mineralógica das fácies sedimentares, gerando uma biblioteca espectral para as rochas da Formação Pimenteira. Sendo assim, os resultados obtidos com esta contribuição sugerem que as assinaturas espectrais de caulinita, ilita, goetita e hematita podem ser utilizadas como membro finais em mapeamentos/levantamentos multiespectrais de alvos fosfáticos sedimentares. E neste caso, a ilita seria o principal mineral farejador das ocorrências fosfáticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de mestrado e ao Programa de Pós-graduação em Geociências (PPGEOC), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), pelo suporte financeiro. Agradecemos também aos Professores Dra. Thais Andressa Carrino e Dr. Carlos Roberto de Souza Filho, além das Doutoradas Rosa Pabón e Rebecca Scafutto pelas análises de espectroscopia de reflectância realizadas com o FieldSpec® na UNICAMP. Por fim, agradecemos ao LGAP-LAGESE-LITPEG e o LABGEM, todos da UFPE, além do Laboratório de Cristalografia e Micromorfologia de Solo da UFRPE, pelo uso dos equipamentos e instalações.

REFERÊNCIAS

- ABRAM, M.B.; BAHIENSE, I.C.; ALMEIRA, R.C. **Projeto Fosfato Brasil, Parte II**. Salvador: CPRM. Informe de Recursos Minerais, Série Insumos Minerais para Agricultura, v. 15, 1.379 p., 2016.
- AGUIAR, G.A. Revisão Geológica da bacia paleozoica do Maranhão. Anais do XXV Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, v. 3, p. 113-122, 1971.
- ALBUQUERQUE, H.J.T.R.; COELHO, J.M.; FARIAS, C.E.G. **Projeto São Miguel do Tapuio**. Recife, CNEN/CPRM. Relatórios Internos, v. 1-2, 1972. URL: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/6628>, acessado em 20 de Julho de 2018.
- AMORER, E. & SOUZA FILHO, C.R. Spectral reflectance and emissivity features of PO₄-bearing carbonatite rocks from the Catalão I and Tapira complexes: new constraints for prospection of igneous phosphates with remote sensing data. Atas do 16º Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Foz do Iguaçu, p. 3.595-3.602, 2013.
- CHEN, P.Y. **Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks**. Indiana Geological Survey Report. Geological Survey Occasional Paper, 21, 67 p., 1 table, 21 app., 1977.
- CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais). 1976. **Projeto São Nicolau: Estudo de viabilidade de pesquisa**. Recife: CPRM. Relatório Interno, 60 p. mais mapas, 1976. URL: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7776>, acessado em 25 de Julho de 2018.
- DELLA FÁVERA, J.C. **Tempestitos da bacia do Parnaíba: um ensaio holístico**. Porto Alegre, 1990. 243 p. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FILIPPELLI, G.M. Phosphate rock formation and marine phosphorus geochemistry: The deep time perspective. **Chemosphere**, v. 84, p. 759-766, 2011.
- GLENN, C.R.; FÖLLMI, K.B.; RIGGS, S.R.; BATURIN, G.N.; GRIMM, K.A.; TRAPPE, J.; ABED, A.M.; GALLI-OLIVER, C.; GARRISON, R.E.; ILYAN, A.; JEHL, C.; ROHRLICH, V.; SADAQAH, R.M.; SCHIDLOWSKI, M.; SHELDON, R.E.; SIEGMUND, H. Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation. **Eclogae Geologicae Helvetiae**, v. 87, p. 747-788, 1994.
- GÓES, A.M.O. & FEIJÓ, F. J. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 8, n. 1, p. 57-68, 1994.
- GÓES, A.M.O.; SOUZA, J.M.P.; TEIXEIRA, L.B. Estágio exploratório e perspectivas petrolíferas da Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 4, p. 55-64, 1990.
- GROVE, C. I.; HOOK, S.J.; PAYLOR, E.D. Laboratory reflectance spectra for 160 minerals 0.4 - 2.5 micrometers. Pasadena: JPL Publication 92-2, Jet Propulsion Laboratory. 394 p., 1992.
- HUNT, G.R. Spectral Signatures of particulate minerals in the visible and near infrared. **Geophysics**, v. 42, p. 501-513, 1977.
- HUNT, G.R. & ASHLEY, R.P. Spectra of altered rocks in the visible and near infrared. **Economic Geology**, v. 74, p. 1613-1629, 1979.
- HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W.; LENHOFF, C.J. Visible and near infrared spectra of minerals of aragonite, calcite, and vaterite structures in borates, and rocks. V. Halides, arsenates, vanadates and borates: carbonates and nitrates. **J. Res. of N.B.S.A. Phys. and Mod. Geology**, v. 3, p. 121-132, 1972.
- ICDD (International Center for Diffraction Data) Database. Pasadena: ICDD, Newtown Square. 2018.
- JARVIS, I.; BURNETT, W.C.; NATHAN, Y.; ALMBAYDIN, F.S.M.; ATTIA, A.K.M.; CASTRO, L.N.; FLICOTEAUX, R.; HILMY, M.E.; HUSAIN, V.; QUTAWNAH, A.A.; SERJANI, A.; ZANIN, Y.N. Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. **Eclogae Geologicae Helvetiae**, v. 87, n. 3, p. 643-700, 1994.
- KEGEL, W. **Contribuição para o estudo do Devoniano da bacia do Parnaíba**. Rio de Janeiro: DNPM. 141, 48 p., 1953.
- KERR, A.; RAFUSE, H.; SPARKES, G.; HINCHEY, J.; SANDEMAN, H. **Visible/Infrared Spectroscopy (VIRS) as a research tool in economic geology: Background and pilot studies from Newfoundland and Labrador**. St. John's: Newfoundland and Labrador Department of Natural Resources Geological Survey. Report 11-1, p. 145-166, 2011.
- LIMA, E.A.M. & LEITE, J.F. **Projeto estudo global dos recursos minerais da bacia sedimentar Parnaíba: integração geológico-metalogenética: relatório final da etapa III**. Recife: CPRM. 212 p., 1978. URL: <http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/9667?show=full>, acessado em 10 de Julho de 2018.
- MALVERN PANALYTICAL. ASD FieldSpec 4 Standard-Res Spectroradiometer. 2018. URL: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/asd-range/fieldspec-range/fieldspec-4-standard-res-spectroradiometer>, acessado em 27 de Junho de 2018.
- MENESES, P.R. **Princípios de sensoriamento remoto**. In: MENESES, P.R. & ALMEIDA, T. (Orgs.) **Introdução ao processamento de imagens de sensoriamento remoto**. Brasília: UnB/CNPq. p. 1-33, 2012.
- OLIVEIRA, J.C. & BARROS, F.L. **Projeto Fosfato de São Miguel do Tapuio**. Recife: DNPM/CPRM. Relatórios Internos, v. 1-4, 1976. URL: <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/7437>, acessado em 23 de Julho de 2018.
- PONTUAL, S. Sedimentary Exhalative Deposits, GMEX – Spectral Analysis Guides for Mineral Exploration. Australia: Aus. Spec. International Ltd, 3ª ed., p. 11-23, 2008.
- PUFAHL, P.K. **Bioelemental sediments**. In: JAMES, N.P. & DALRYMPLE, R.W. (Eds.) **Facies models**, 4th ed. St John's: Geological Association of Canada, p. 477-503, 2010.
- PUFAHL, P.K. & GROAT, L.A. Sedimentary and igneous phosphate deposits: formation and exploration: an invited paper. **Economic Geology**, 112, p. 483-516, 2017.
- ROWAN, L.C.; HOOK, S. J.; ABRAMS, M.J.; MARS, J.C. Mapping Hydrothermally Altered Rocks at Cuprite, Nevada, Using the Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER), a New Satellite-Imaging System. **Economic Geology**, v. 98, n. 5, p. 1019-1027, 2003. DOI: 10.2113/gsecongeo.98.5.1019.
- SILVEIRA, D.A.; SACHS, L.L.B.; FILHO, J.C.R.M.; CUNHA, I.A.; BATISTA, I.H.; SILVA, R.C. Pesquisa para fosfato na Bacia do Parnaíba, área Picos, estado do Piauí. In: ABRAM, M.B.; CUNHA, I.A.; ALMEIDA, R.C. **Projeto Fosfato Brasil, Parte II**. Salvador: CPRM. Informe de Recursos Minerais, Série Insumos Minerais para Agricultura, v. 15, n.17, 1.379 p., 2016.
- VAZ, P.T.; REZENDE, V.G.A.M.; WANDERLEY FILHO, J.R.; TRAVASSOS, W.A.S. Bacia do Parnaíba. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 253-263, 2007.
- YOUNG, C.G.K. **Estratigrafia de alta resolução da Formação Pimenteira (Devoniano, Bacia do Parnaíba)**. Rio de Janeiro, 2006. 174 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Submetido em 20 de fevereiro de 2020

Aceito para publicação em 28 de janeiro de 2021