

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO INFRA-VERMELHA NO ESTUDO DE
ALTERAÇÕES GEOQUÍMICAS DE MINERAIS DE COBRE E SILICATOS
ASSOCIADOS (REGIÃO DA SERRA DOS CARAJÁS-PA)

Tese Apresentada por

ANA LÚCIA BLANC DOS SANTOS

como requisito parcial à obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de

GEOQUÍMICA

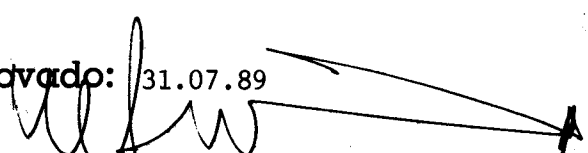
Conferido pelo Curso de Pós-Graduação em

Geociências da


Universidade Federal do Pará

Aprovado: 31.07.89

Comitê de Tese


WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA (ORIENTADOR)


NILSON PINTO DE OLIVEIRA


RICARDO SAUERESSIG


MARIA CRISTINA TOLEDO GROKE

DEDICATÓRIA

Ao meu filho

Hernan

A meus pais

Antônio e Risoleta

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Waterloo Napoleão de Lima pela orientação, dedicação e paciência com que conduziu este trabalho.

Aos professores Dra. Maria Cristina Toledo-Groke, Dr. Nilson Pinto de Oliveira e ao geólogo Ricardo Saueressig pelas críticas e sugestões oferecidas, que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Walter Schuckmann pela ajuda nas análises de fluorescência de raios-X.

Ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará pela oportunidade concedida.

A Companhia Rio Doce Geologia e Mineração (DOCEGEO) pelo apoio logístico oferecido e também pelo fornecimento das amostras.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e às capes pela concessão de bolsa de estudo no decorrer do curso.

A amiga Rosângela Sales Ferreira pelo apoio nos trabalhos de laboratório e pelo companheirismo e incentivo que muito contribuíram para superar os momentos difíceis deste trabalho.

Ao meu irmão Paulo Jorge pelos trabalhos datilográficos da 1ª versão da tese.

Aos técnicos do CG, especialmente à Vânia Nogueira e Vitória pela ajuda nas análises de Difração de Raios-X, e ao Gilmar e Leila pela colaboração nas análises por espectrografia de absorção atômica.

A autora agradece ainda à todas aquelas pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

PAG.

DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1 INTRODUÇÃO.....	3
2 ASPECTOS GEOGRÁFICOS.....	5
2.1 Localização.....	5
2.2 Fisiografia.....	5
3. QUADRO GEOLÓGICO REGIONAL E LOCAL.....	10
4 MÉTODOS DE TRABALHO.....	17
4.1 Revisão Bibliográfica.....	17
4.1.1 Comportamento de Cobre no Ambiente Superficial..	17
4.1.2 Aspectos Teóricos e Instrumentais Sobre a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	21
4.2 Trabalho de Campo.....	27
4.3 Trabalho de Laboratório.....	29
4.3.1 Descrição das Amostras.....	29
4.3.2 Separação das Amostras.....	38
4.3.3 Difração de Raios-X.....	40
4.3.4 Análises Químicas.....	40
4.3.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	42
4.3.6 Cálculo Estequiométrico.....	42
5 APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	44
5.1 Mineralogia e Análises Químicas.....	44

5.2 Espectroscopia de Absorção Infravermelha.....	56
5.3 Considerações Finais.....	71
6 CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXO I.....	94
ANEXO II.....	98

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS		PAG.
01	- Mapa de localização.....	6
02	- Mapa geológico regional.....	11
03	- Coluna litoestratigráfica.....	12
04	- Tipos de vibrações fundamentais.....	23
05	- Esquema de um espectrofotômetro de absorção infravermelho.....	25
06	- Perfil do minério alterado Salobo 3A.....	28
07	- Espectros de absorção no infravermelho de amostras selecionadas do Bahia (Serra dos Carajás).....	57
08	- Espectros de absorção do infravermelho de amostras selecionadas do Salobo 3A (Carajás).....	60
09	- Espectros de absorção no infravermelho de amostras selecionadas do Salob 3A (Carajás).....	62
10	- Espectros de absorção no infravermelho de amostras selecionadas de Serra Verde (Carajás).....	65
11	- Espectros de absorção no infravermelho de amostras selecionadas de Serra Verde (Carajas).....	67
12	- Espectros de absorção no infravermelho selecionados da literatura.....	70
13	- Diagrama Eh-Ph mostrando faixas de estabilidade para compostos de cobre e ferro.....	77
14	- Diagrama Eh-pH mostrando os campos de estabilidade dos minerais de cobre no sistema Cu-S-H ₂ O.....	77
15	- Diagrama Eh-pH mostrando os campos de estabilidade de alguns minerais de ferro no sistema Fe-S-H ₂ O.....	79
16	- Diagrama Eh-pH para minerais de silicato.....	79

FOTOS

PAG.

01	- Aspecto de vegetação do Salobo 3A.....	8
02	- Visão parcial da cavidade resultante da atividade garimpeira em Serra Verde.....	30
03	- Aspecto macroscópico da amostra SAF 35 738,4-843,1.....	32
04	- Aspecto macroscópico da amostra SAF 55 25,3 - 26,8/1.....	34
05	- Aspecto macroscópico da amostra SAP 08 12,5 - 13/3.....	34
06	- Aspecto macroscópico da amostra SV 02/1.....	34
07	- Aspecto macroscópico da amostra SV 04.....	36
08	- Aspecto macroscópico da amostra SV 10.....	36
09	- Aspecto macroscópico da amostra SV 19.....	37
10	- Aspecto macroscópico da amostra SV 23.....	37
11	- Aspecto macroscópico da amostra SV 31.....	39

TABELAS

01	- Valores numéricos de d (difração de raios-X) para os minerais estudados.....	45
02	- Tabela de correlação de análises químicas e difratométricas (Salobo 3A).....	46
03	- Tabela de correlação de análises químicas e difratométricas (Bahia).....	47
04	- Tabela de correlação de análises químicas e difratométricas (Serra Verde).....	48

RESUMO

Trabalhando com amostras oriundas de três ocorrências de cobre da região da Serra dos Carajás (Salobo 3A, projeto Bahia e Serra Verde), procedeu-se à caracterização química mineralógica de porções de rochas (fresca e alterada), previamente separadas manualmente, na tentativa de se obter minerais, tanto quanto possível, isolados ou associados entre si, usando o cálculo estequiométrico para relacionar elementos químicos e minerais nas situações mais adequadas.

O referido estudo foi acompanhado de investigação através da espectrografia de absorção infravermelha, onde os espectros foram registrados na região de 4000 a 600 cm^{-1} , o que permitiu distinguir aspectos relacionados com a água de constituição (notadamente grupos OH^-), cristalinidade das espécies, ratificação de minerais já detectados e identificação de outras espécies químicas. Além disso, foi possível avaliar transformações ocorridas envolvendo minerais de cobre, tais como a malaquita, a brochantita, a pseudomalaquita, e, ainda, espécies de silicato (anfíbólio, filossilicato).

Tais resultados possibilitaram um estudo geoquímico do cobre e elementos associados, no que diz respeito ao controle de distribuição dos elementos químicos associados à mineralogia, à litologia, às características ácidas, básicas, oxidantes e redutoras do ambiente geológico e ao enriquecimento supergênico, em condições mais enérgicas (clima de floresta equatorial).

ABSTRACT

Copper occurs in the nature as native metal, sulfides, oxides (primary minerals), as well as carbonates, phosphates, silicates, sulfates (secondary minerals). On the geological area of Carajas (Salobo, Bahia and Serra Verde occurrences) it was identified some of these species that are associated to iron-rich silicate minerals by interpretation of X-ray diffraction patterns, stoichiometry related to chemical analysis to define mineral compositions and by infrared absorption spectroscopy study. The purpose of this work is to demonstrate the value of applying infrared spectroscopy in the molecular structural characterization of these minerals.

In this study, a tentative was made at separating various minerals in sample fractions to evaluate the distribution of elements such as Cu and Si, Fe, Al, etc. Infrared spectra were obtained for the region $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Correlations were made using tables and figures in order to determine the geochemical distribution of copper and associated elements as well as to identify minerals resulting from the chemical weathering of those.

1 INTRODUÇÃO

Os progressos alcançados nas técnicas analíticas, particularmente nos métodos instrumentais, têm possibilitado um significativo avanço no estudo das transformações mineralógicas e reações químicas que acompanham o intemperismo de minerais e rochas.

Embora a difração de raios-X seja o principal meio de caracterizar minerais, ela nem sempre é adequada ao estudo de substituições isomorfas dentro de um tipo de estrutura, sendo também inaplicável a espécies não cristalinas. Já o espectro na região do infravermelho é sensível às modificações de massa atômica, de número de oxidação e ligação associada às substituições e às modificações da estrutura cristalina, para a mesma espécie química. Além disso, a absorção no infravermelho pelas substâncias amorfas é tão intensa quanto a de espécies cristalinas, e o espectro obtido nesta região é característico para cada mineral. Neste contexto, a espectroscopia de absorção infravermelha tem demonstrado ser um método valioso no estudo da mineralogia e gênese de depósitos minerais economicamente importantes.

Este trabalho propõe demonstrar a aplicabilidade da espectroscopia de absorção infravermelha na caracterização estrutural molecular de minerais relacionados com o intemperismo do cobre e silicatos associados de três ocorrências da região da Serra dos Carajás (Salobo 3A, Bahia e Serra Verde).

No estudo aqui efetuado, procedeu-se à pastilhagem (em KBr) de porções representativas de minerais, tanto quanto possível isolados e/ou associados entre si, na tentativa de estudar correlações mais íntimas. O referido estudo foi acompanhado por análise química convencional, difratometria de raios-X e cálculo estequiométrico, visando determinar a composição mineralógica das porções separadas. Os resultados obtidos foram correlacionados através de tabelas e figuras, das quais foi possível visualizar aspectos relacionados com a geoquímica do cobre e elementos associados, bem como identificar situações típicas de minerais de alteração de cobre e silicatos resultantes do intempe

rismo químico, no que diz respeito à estrutura cristalina e composição química.

2 ASPECTOS GEOGRÁFICOS

2.1 Localização

O estudo em enfoque foi realizado em três ocorrências na porção centro-leste do Pará, as quais fazem parte da província mineral de Carajás. Tais ocorrências são conhecidas como jazida de cobre Salobo 3A, jazida do Bahia e Serra Verde, e estão localizadas como segue:

Salobo 3A - encontra-se situada à margem direita do igarapé Salobo, afluente do Itacaiúnas, entre os paralelos $5^{\circ}46'$ e $5^{\circ}48'$ sul e os meridianos $50^{\circ}00'$ e $51^{\circ}00'$ oeste. Dista em linha reta 60 km, aproximadamente, a noroeste das grandes jazidas de ferro de Carajás, 140 km a sudoeste de Marabá, e cerca de 26 km do prospecto Bahia (Figura 1);

Bahia - localiza-se a 30 km a oeste do acampamento N-1 da Serra dos Carajás, nas proximidades do igarapé Águas Claras, entre os paralelos $6^{\circ}00'$ e $6^{\circ}04'$ sul e os meridianos $50^{\circ}35'$ e $50^{\circ}40'$ oeste (Figura 1). Uma estrada de terra liga o acampamento do Bahia ao Pojuca, que é, por sua vez, ligado ao acampamento N-1, num percurso que totaliza cerca de 80 km. De N-1 à localidade de Serra Norte são mais 55 km de estrada de terra (Ferreira Filho, 1985);

Serra Verde - está situada a sudoeste de Marabá, entre os rios Parauapebas e Vermelho, limitada pelos paralelos $6^{\circ}06'$ e $6^{\circ}12'$ sul e os meridianos $49^{\circ}45'$ e $49^{\circ}47'$ oeste. Encontra-se a cerca de 120 km a oeste de Marabá, pela rodovia que liga Marabá à Serra Norte, e em linha reta a 98 km da jazida do Bahia (Figura 1).

2.2 Fisiografia

As principais feições fisiográficas da região da Serra dos Carajás são as terras baixas com cobertura florestal, e elevações longas e sinuosas que, quando suportadas por formação ferrífera, formam platôs achatados ou arredondados. Estes platôs estão a 600-700 m de altitude, com desníveis de 200-300 m em relação às terras baixas florestadas. Onde a formação ferrife

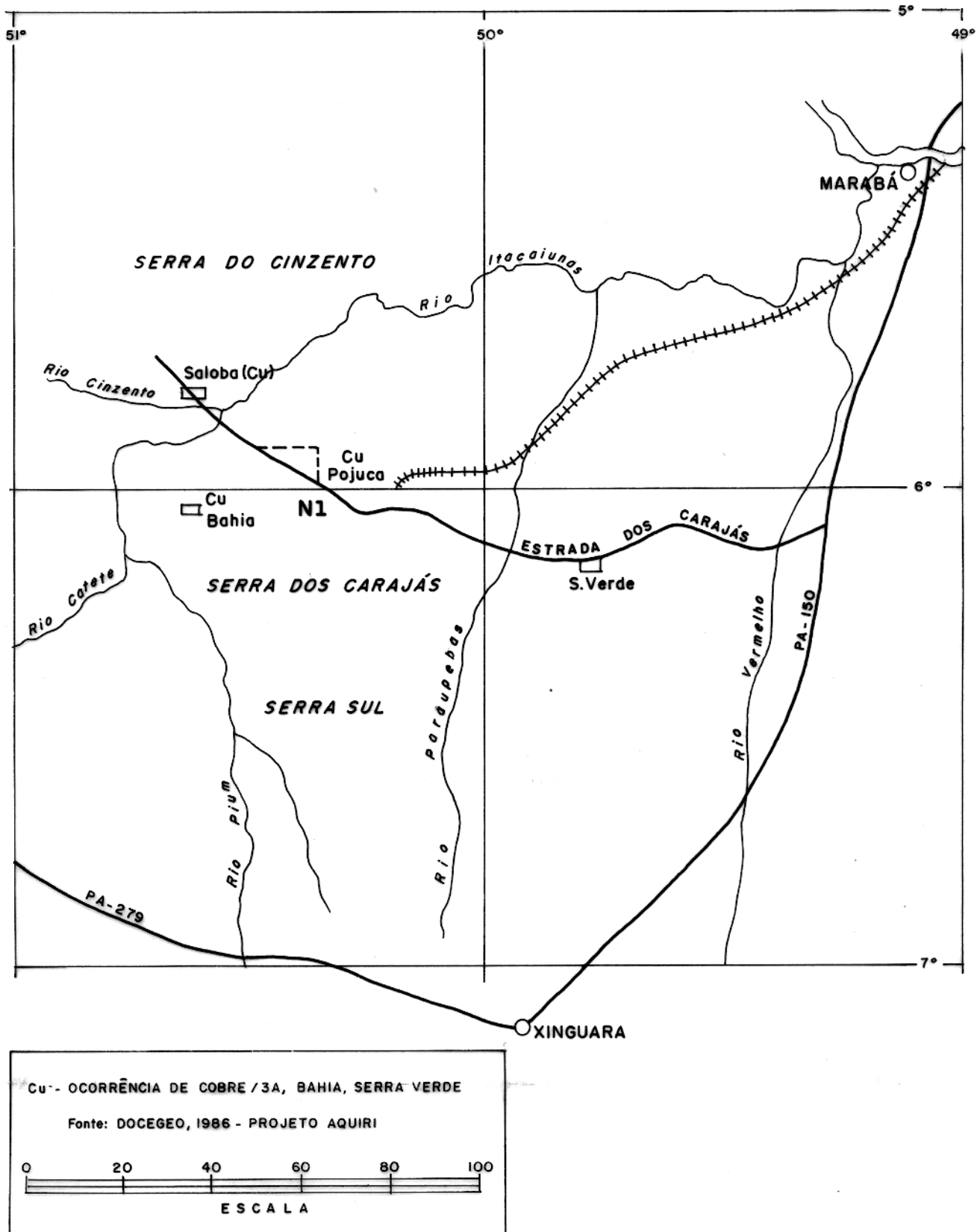


FIG.01- MAPA DE LOCALIZAÇÃO DO SALOBO 3A, BAHIA E SERRA VERDE.

ra está presente, uma canga superficial impede a formação de floresta densa, resultando em uma série de clareiras que contrastam com a mata adjacente. A topografia destas clareiras é ondulada, com colinas de até 100 m acima dos platôs. Em muitos lugares ocorre a formação de pequenos lagos sobre a canga superficial, a partir de sua dissolução (Tolbert et al., 1971).

Os solos mais freqüentes são os solos latossólicos, podzólíticos e litólicos. Ocorrem, ainda, superficialmente, courças ferruginosas e bauxíticas (BRASIL, DNPM, RADAM, 1974). A maior parte dessa região é drenada pela rede hidrográfica do rio Itacaiunas, que desemboca na margem esquerda do rio Tocantins, em Marabá. O seu principal afluente é o rio Paraapebas, que corta a parte oriental da Serra Sul. A parte ocidental fica na bacia do rio Fresco, que desemboca no rio Xingu, em São Félix. Toda a rede hidrográfica é caracterizada por declives fortes e pelo caráter torrencial dos rios, em função do regime de chuvas (Correa, 1982).

A região apresenta clima úmido com moderado déficit de água no verão. O regime de chuvas caracteriza-se por duas estações bem definidas: a estação chuvosa que se estende de novembro a maio, e a estação seca que vai de junho a outubro, quando podem ocorrer algumas precipitações casuais. A média anual de chuvas foi 2.203 mm aproximadamente no período de 1969/1979, sendo de 66mm a média das precipitações relativa à estação seca para o mesmo período (AMZA, 1980). A temperatura média oscilante é de 19° e 31°C, sendo a média das mínimas 20,8°C e a média das máximas 26,6°C (DOCEGEO, 1981).

A vegetação é caracterizada pela predominância de florestas densas, florestas abertas e cerradas (Foto 1). Nas formações referidas, a cobertura vegetal que se destaca é a floresta, por revestir praticamente toda a região da Serra dos Carajás, variando as situações quanto à ocupação morfológica e a densidade. As espécies dominantes são o "pau-preto", na floresta densa montana; a castanheira e o "breu-preto", na floresta densa submontana; e os grupos de babaçual e cipoal, na floresta aberta (BRASIL, DNPM, RADAM, 1974).



Foto 1 - Aspectos da vegetação caracterizada pela predominância de florestas densas (Salobo 3A).

A fauna encontrada na região é bastante rica e variada. Os mamíferos de grande porte são escassos, enquanto que os menores, as aves, ofídios e os insetos são numerosos e diversificados (DOCEGEO, 1981).

3 QUADRO GEOLÓGICO REGIONAL E LOCAL

A província mineral de Carajás, dentro do contexto regional, compreende a área limitada a leste pelos rios Araguaia e Tocantins, a oeste pelo rio Xingu, a norte pela Serra do Bacajá, e a sul pela Serra dos Gradaús. Corresponde à porção mais oriental da plataforma amazônica (Suszczyński, 1969, e Ferreira, 1989) e está inserida na margem oriental do cráton Guaporé (Santos, 1980).

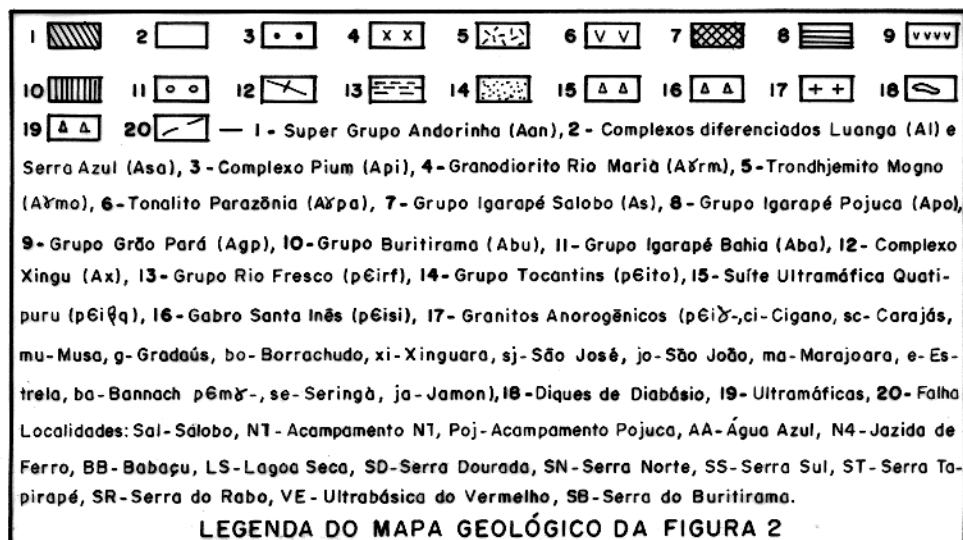
A mais recente coluna litoestratigráfica proposta para a região pela equipe DOCEGEO, (1988), é apresentada nas figuras 2 e 3.

Os aspectos geológicos referentes às regiões em estudo, aqui apresentados, compreendem, uma compilação de dados obtidos a partir de trabalhos realizados especificamente nas áreas em questão.

A jazida de Cu(Au, Mo, Ag) do Salobo 3A pertence a uma faixa alongada, segundo direção WNW-ESE, de idade Arqueana, poli-deformada, que se estende por mais de 80 km, bordejando o flanco norte do sinclínório de Carajás. A nível regional, as litologias da área do Salobo 3A estão inseridas no Complexo Xingu e Supergrupo Itacaiúnas- Grupo Salobo (DOCEGEO, 1987).

O Complexo Xingu constitui o embasamento cristalino da região. É formado por granitos, gnaisses, migmatitos, anfibólitos, dioritos, granodioritos, tonalitos. O metamorfismo é de grau alto e o embasamento normalmente incorpora seqüências vulcano-sedimentares de baixo grau metamórfico do tipo greenstone-belts. O Supergrupo Itacaiúnas engloba seqüências vulcano-sedimentares formadas após a evolução dos terrenos greenstone-belts (DOCEGEO, 1987). De modo particular, o Grupo Salobo compreende um conjunto vulcano-sedimentar com formações ferríferas associadas, encaixadas em gnaisses e rochas quartzo-feldspáticas, metamorfizadas em fácies anfíbolito.

Em linhas gerais, a jazida compreende um pacote de



LEGENDA DO MAPA GEOLÓGICO DA FIGURA 2

EOM	ERA	IDADE (D.B.)	SUPER GRUPO	GRUPO	FORMAÇÃO	COMP.	SUÍTE	GRANITOÍDE/GRANITO	VARIACÃO NA COLUMNA		
PROTEROZOICO	MÉDIO SUP.	0.57			DIQUES BÁSICOS / ÁCIDOS						
		1.10						SERINGA-JAMON			
		1.80									
	INFERIOR	ITACAIUNAS	1.90			GABRO STA INÊS			QUATIPURU		
						TOCANTINS / R. FRESCO	RIO NAJÁ				
			2.25							ESTRELA ?	
			2.40			BURITIRAMA	SUMIDOURO				TONALITO PARAZÔNIA
			2.75			IG. BAHIA	GROTA DO VIZINHO				TRONDHEJEMITO MOGNO
							PALEOVULCÂNICA SUP.				GRANODIORITO RIO MARIA
							GRÃO PARÁ	CARAJÁS			
2.85			IGARAPÉ POJUCA	CORPO QUATRO							
				IGARAPÉ SALOBO	CINZENTO TRÊS ALTA						
ARQUEANO		>2.85	ANDORINHAS SRA DO INAJÁ	LAGOA SECA / RIO PRETO	RECANTO. AZUL						
					FAZ. DO QUINCAS						
					MAMÃO						
					IGARAPÉ ENCANTADO						
					BABAÇU / STA. LÚCIA						

FIG.03 - COLUMNA LITOESTRATIGRÁFICA - PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS.

xistos subverticalizados de composição variada, limitada na base por rochas gnáissicas e no topo por rochas quartzo-feldspáticas. Este pacote abrange rochas metassedimentares pouco mineralizadas e pobres em ferro, até formações ferríferas óxido-silicatadas ricas em cobre. Com pouca expressividade, ocorrem rochas de composição intermediária a básica francamente estéreis (Vieira et al. 1988).

Recobrimo todo o depósito encontra-se uma zona de rochas intempericamente alteradas com espessura entre 30 a 100 m, cujos teores de Cu, Au, Ag e Mo têm correspondência direta com as litologias situadas imediatamente abaixo.

Vieira et al. (1984) descreveram a Seqüência Salobo (atualmente Grupo Salobo, DOCEGEO, 1988) como constituída por cinco unidades principais. Considerando do topo para a base tem-se: quartzitos - níveis homogêneos de quartzo e sericita, ricos em inclusões fluidas, com espessura média de 200 m; gnaisse superior - intercalações gnáissicas tonalíticas, xistos e quartzitos com espessura média de 150 m; formação ferrífera bandada - níveis descontínuos de fácies óxido-silicato com espessura máxima de 30 m; xistos - níveis de formação ferrífera mineralizados a cobre, xistos estéreis, metavulcânicas básicas a intermediárias, subordinadas, com espessura média de 400 m, os quais de acordo com os principais constituintes mineralógicos, aspectos texturais e análises químicas, foram definidos em 5 grupamentos litológicos, denominados de xisto 1 a 5; gnaisse inferior tonalítico semelhante ao superior, com intercalações de xistos, hornblenditos e anfíbolitos.

A mineralização sulfetada do Salobo 3A é constituída por calcocita e bornita, com quantidades subordinadas de calcopirita, além de proporções variáveis de molibdenita, cobaltita, saflorita, ouro, prata, etc, hospedada principalmente por um conjunto de xistos contendo proporções variáveis de magnetita, anfíbolio, olivina, granada, biotita, quartzo e plagioclásio (Vieira et al. 1988).

A nível de detalhe, os sulfetos ocorrem das seguin

tes formas: disseminados, constituindo níveis paralelos às estruturas planares da rocha hospedeira; associados a concentrações locais de magnetita, e/ou granada, circundando-as ou preenchendo microfraturas dos grãos minerais; em clivagens de anfibólios e minerais placóides, e também como mineralização remobilizada em zonas de cisalhamento.

Farias e Saueressig (1982) destacaram a existência do manto de alteração sobre as rochas sulfetadas, constituído pelo minério alterado, cuja característica principal é o fato de o cobre não estar sob a forma de minerais normalmente encontrados na zona de oxidação. Pinto da Silva (1988) individualizou três zonas mais ou menos distintas que constituem o manto de alteração, e são descritas a seguir:

colúvio - representado por um material argiloso de coloração avermelhada, rico em óxi-hidróxido de ferro, contendo freqüentes blocos e fragmentos líticos fortemente laterizados;

saprolito argiloso - compreende uma zona do perfil de alteração rica em argilo-minerais e com teor em ferro variando entre 25 a 40%. O saprolito é composto basicamente de granada e hidromicas, com algum anfibólio e rara magnetita. Os principais minerais de alteração são caolinita, smectita e óxi-hidróxidos de ferro, que tendem a enriquecer nas zonas de fraturas. Observa-se também a orientação preservada das hidromicas;

saprolito ferruginoso - constitui uma zona rica em óxi-hidróxido de ferro comumente magnéticos, com teor de ferro acima de 40%. O material é composto mineralogicamente de magnetita, anfibólio, granada e alguma hidrômica. Os produtos de intemperismo comuns são óxi-hidróxidos de ferro, smectita e rara caolinita. Uma feição típica é a presença de blocos compactos ferrificados e fortemente magnéticos, controlados por fraturas ortogonais, os quais representam níveis de formação ferrífera primária, que permaneceram como resistados em meio à massa saprolitizada.

A graduação do saprolito para a rocha fresca se dá por meio de uma zona de transição caracterizada pela presença de

rocha alterada no topo, passando para rocha não alterada na base. Nesta zona é comum a presença de minerais, secundários de cobre, como malaquita, cuprita, cobre nativo, além de ouro, situados principalmente em fraturas que interceptam os xistos do tipo 1 e 3. no domínio dos xistos 2,4 e 5, a ocorrência de minerais secundários de cobre é rara (Pinto da Silva, 1988).

Ferreira Filho (1985), baseado em observações de superfície e no estudo dos testemunhos de 10 furos, sugere que a área da Baía é constituída por 3 unidades, separadas entre si por importantes discordâncias, conhecidas como: Unidade Vulcano-Sedimentar, Unidade Sedimentar e Canga Laterítica.

A Unidade Vulcano-Sedimentar é a mais antiga. Portadora das mineralizações de cobre, compreende uma seqüência de natureza predominantemente vulcânica, com intercalações sedimentares afetadas por metamorfismo hidrotermal. Na superfície, essas rochas estão intensamente alteradas, originando um solo de coloração geralmente avermelhada, com fragmentos ou blocos locais das litologias originais.

Uma unidade essencialmente sedimentar com espessura média de 100 m recobre a seqüência anterior e é constituída por metarenitas de coloração branca, com intercalações locais de metaconglomerados e metassiltitos. Superficialmente esta unidade possui as melhores exposições existentes na área, e distingue-se da unidade anterior pela presença de um solo arenoso e esbranquiçado. A discordância erosiva entre essas duas unidades é inferida pela ocorrência de seixos em seus conglomerados, de composição semelhante a das rochas da seqüência inferior, pelo caráter transgressivo desta unidade, pela imaturidade de seus sedimentos e pela ausência de vulcanismo.

A última unidade é constituída por uma cobertura laterítica desenvolvida sobre uma superfície erodida, provavelmente do terciário, e que corta indistintamente as demais unidades da região. Os horizontes de canga laterítica afloram nos bordos dos platôs com espessura superior a 4 m.

Tais unidades, a nível regional, encontram-se englobadas no Grupo Igarapé Bahia/Formação Grota do Vizinho, de acordo com a mais recente coluna estratigráfica proposta para a região (DOCEGEO, 1988).

A área de Serra Verde, segundo Meireles et al. (1984), compreende uma seqüência de rochas inseridas na Seqüência Salobo-Pojuca, que foram correlacionadas com as rochas definidas nas áreas Salobo 3A, 4A e Pojuca. Atualmente esta seqüência faz parte do Grupo Igarapé Pojuca (DOCEGEO, 1988). Nesta área, ocorrem principalmente anfibólio-biotita-xisto, plagioclásio-biotita-xisto, anfibólio-quartzo-xisto, biotita-xisto, ~~anfíbólitos~~, metadiabásios, metabasaltos, anfibólio-gnaisses, ortognaisses e corpos graníticos. Um veio de quartzo mineralizado a ouro, cobre e molibdênio aflora nesta área, cortando a seqüência de rochas acima descrita. As mineralizações de cobre parecem ser do tipo vulcanogênica, principalmente na forma de calcopirita, com pirrotita e pirita associadas, seja disseminada, ou preenchendo fraturas tipo "stringer ore", nos vários tipos litológicos citados.

4 MÉTODO DE TRABALHO

4.1 Revisão Bibliográfica

4.1.1 Comportamento do cobre no Ambiente Superficial

O cobre é introduzido na crosta terrestre através das intrusões ígneas, e pela migração de fluidos ascendentes. Os depósitos de cobre consistem de cobre nativo, compostos de Cu^{1+} e Cu^{2+} . Os depósitos de enriquecimento podem resultar dos efeitos secundários do intemperismo, erosão e sedimentação. Em muitos casos, os depósitos são remobilizados e reconcentrados nos estágios subsequentes da intrusão e pelo metamorfismo. Em outros casos, as águas subterrâneas e conatadas podem dissolver e redepositar o cobre para formar depósitos recentes (Tastsch, 1975). Devido ao seu caráter fortemente calcófilo, o cobre tende a se concentrar nos depósitos de sulfetos.

Durante a alteração superficial o cobre é extraído de silicatos, sulfetos e óxidos. A concentração do cobre nas soluções resultantes do intemperismo e a distância de transporte são ambas controladas pela adsorção e solubilidade de sulfetos, fosfatos, hidróxidos, carbonatos, etc. A oxidação de sulfetos pode conter concentrações apreciáveis de cobre nas soluções de intemperismo devido à solubilidade elevada dos sulfetos de cobre, e altas concentrações deste elemento podem ser adsorvidas nos argilo-minerais (Correns, 1924; De Mumbrum e Jackson, 1956; Krauskopf, 1956; Bingham et al., 1964; Mookherjee e Tengikai, 1985; Mosser e Zeegers, 1988) nos óxidos de ferro e de manganês (Krauskopf, 1956; Mosser e Zeegers, 1988), e na matéria orgânica (Krauskopf, 1956; Ong e Swanson, 1966). A fixação de metais por óxidos, hidróxidos e minerais argilosos é relativamente freqüente (Laville-Timsit, 1976). A baixa concentração do cobre em água fresca indica uma mobilidade restrita deste elemento nas rochas sob intemperismo químico (Wedepohl, 1974).

O pH da solução é determinante no processo de adsorção. Por exemplo, um aumento de pH tem maior efeito na taxa de adsorção da caolinita e illita que da montmorillonita. A pre-

precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e a reação do cobre com o adsorvente podem ocorrer sob uma condição de concentração de cobre e pH elevados (Wedepohl, 1974).

Além de poder ser fixado nas diferentes fases supergênicas (minerais argilosos, óxidos de ferro e de manganês e matéria orgânica), o cobre proveniente da alteração de sulfetos pode formar minerais secundários como produto do intemperismo, apresentando um zoneamento que depende da evolução da zona de oxidação.

A oxidação e o enriquecimento dos minerais de sulfetos dependem do potencial de oxidação do ambiente químico. Este potencial é uma função do oxigênio livre disponível e pode ser expresso em termos de pressão parcial de oxigênio. As mudanças no potencial de oxidação de um sistema são acompanhadas por mudanças na estabilidade dos minerais de sulfetos. Os sulfetos são estáveis em ambientes redutores, mas eles liberam metal e íons sulfatos em ambientes oxidantes. A maioria dos íons metálicos liberados pela oxidação dos depósitos contendo um baixo teor de sulfetos total são precipitados como hidróxidos, óxidos, carbonatos, sulfatos ou silicatos (Anderson, 1982).

Koud (1985) in Toledo-Groke (1986) encontrou a seguinte seqüência de minerais de cobre, para duas jazidas cupríferas do Congo:

Tipo	Óxidos	}	Ambiente supérgeno
	Silicatos		
	Carbonatos		
	Sulfatos		
	sulfetos secundários		
Base	Sulfetos primários	}	Ambiente endógeno

Os processos de oxidação, lixiviação e reprecipitação, além de favorecerem a cementação dos minerais imediatamente abaixo da zona de oxidação, podem envolver importantes migrações extensas de cobre e outros metais. As melhores condições para lixiviação são oferecidas pelo contato com o ar atmosférico ou

com as águas circulantes contendo ar dissolvido em rochas porosas, onde a circulação do ar e da água são facilitadas (Goldschmidt, 1958; Parke, McDiarmid, 1963; Routhier, 1963; Titley, 1983).

Outro fator igualmente importante são as condições topográficas que controlam a drenagem superficial e a circulação da água subterrânea. Em clima úmido os íons podem ser levados em solução para o oceano. Se a precipitação pluviométrica for limitada, e a água subterrânea tender a estagnar antes de encontrar seu caminho para o oceano, então uma grande quantidade de íons solúveis do metal pode ser acumulada por precipitação no nível da água subterrânea, ou nos níveis onde ocorrer a presença de agentes redutores.

As condições climáticas influenciam a oxidação dos depósitos de sulfeto pelo controle do intemperismo químico que depende da temperatura e da quantidade de precipitação. A temperatura influencia a taxa das reações químicas: climas tropicais promovem reações químicas rápidas. A precipitação influi sobre a taxa de lixiviação dos íons metálicos na zona de oxidação, e ainda, determina a profundidade de oxidação pelo controle do nível do lençol freático. Climas úmidos têm altos níveis freáticos que impedem oxidação profunda (Anderson, 1982).

Um bom entendimento das características físico-químicas na zona de oxidação pode ser obtido a partir dos diagramas Eh-pH (Baas Becking et al., 1960; Garrels e Christ, 1965; Anderson, 1982) conforme se observa no exemplo que será apresentado em discussão posterior.

Dados experimentais, termodinâmicos e geológicos sugerem que o valor do pH de soluções capilares controla a mineralogia dos compostos supergênicos de cobre, ferro e sílica formados durante a oxidação e o enriquecimento (Anderson, 1982).

De um modo geral, a alteração de sulfetos primários (neste caso, sulfetos de cobre) fornece produtos ferruginosos que oferecem informações à cerca da natureza da mineralização, através das características texturais, cor e posição dos oxi-hidróxidos de ferro, constituindo-se um importante recurso na identi

tificação e classificação dos "chapéus de ferro". Este assunto tem sido estudado por vários autores, entre os quais destacam-se : Locke (1926), Blanchard e Boswell (1930), Blanchard (1968), Graham (1965) e Koud (1985).

As ocorrências de cobre em Carajás têm sido alvo de estudo por cientistas consultores e técnicos pesquisadores da própria Companhia Vale do Rio Doce, além de estudantes dos cursos de pós-graduação de universidades brasileiras, sendo já notável o acervo de informações disponíveis. Tais trabalhos dizem respeito, principalmente, à geologia, estudos petrográficos, químicos e difratométricos, microscopia eletrônica, análise térmica diferencial e microsonda eletrônica (vide, a propósito, Toledo-Groke, 1986, 1987, entre outros, para o Salobo 3A; Ferreira Filho, 1985, entre outros, para o Bahia; Meirelles et al., 1984, e Costa & Costa, 1985, para Serra Verdel.

Os estudos já realizados demonstram que nos depósitos de Salobo 3A, a mineralização primária (bornita e calcocita, com calcopirita subordinada) é, preferencialmente, encontrada em metassedimentos (xistos), ricos em ferro, que apresentam quantidades variáveis de anfibólio, granada, biotita e magnetita. Um espesso manto de intemperismo recobre a zona mineralizada, com teores de cobre relativamente elevados, se, no entanto, existir minerais de cobre específicos (sulfetos, por exemplo). Na faixa alterada, anfibólios, granadas, biotita e magnetita dão origem aos óxidos, óxi-hidróxidos de ferro secundários e filossilicatos, notadamente.

Quanto à mineralização de sulfeto de cobre, às proximidades do igarapé Bahia, está a mesma, associada a uma seqüência vulcano-sedimentar subaquosa, constituída por derrames e "sills" básicos, tufos intermediários a ácidos, sedimentos clásticos e formações ferríferas. Os metassedimentos são caracterizados por associações de quartzo, sericita, feldspato e clorita, apresentando calcopirita, bornita, granada e óxidos de ferro entre outros. Os sulfetos de cobre são representados essencialmente por calcopirita com bornita subordinada. Na zona de alteração representada pelos produtos de reação entre o fluido mineralizan

te e a rocha encaixante, as variações mineralógicas envolvem principalmente a cloritização (Ferreira Filho, 1985).

Meireles et al. (1984) relatam as principais mineralogias presentes em Serra Verde, destacando a existência de um veio de quartzo mineralizado a ouro, cobre e molibdênio aflorante na área; e Costa & Costa (1985) descrevem os principais minerais supergênicos de cobre ocorrentes em Serra Verde, incluindo também os minerais hematita, goethita e quartzo.

4.1.2 Aspectos Teóricos e Instrumentais Sobre a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Para uma melhor compreensão da análise espectrofotométrica no infravermelho torna-se necessário definir que as radiações infravermelhas correspondem ao segmento do espectro eletromagnético, entre as regiões do visível e micro-ondas. A faixa de número de ondas mais utilizadas é a de 4000 a 666 cm^{-1} , que corresponde ao infravermelho próximo, e a faixa de 700 a 200 cm^{-1} , correspondente ao infravermelho distante.

As medidas de absorção no infravermelho são dadas em nº de ondas (cm^{-1}) ou comprimento de onda (nm). O número de ondas tem a vantagem de ser diretamente proporcional à frequência ou à energia da radiação. Além disso, a frequência pode ser diretamente relacionada às frequências vibracionais (Ohlweiler, 1981).

Na identificação de um composto, deve ser lembrado que apesar do espectro no I.V. ser característico da molécula como um todo, alguns grupamentos químicos dão origem a bandas que ocorrem com certa frequência. A identificação no I.V. é feita principalmente pelo estudo destas bandas características de grupamentos de átomos.

O fundamento teórico do método é baseado na transformação da energia absorvida das radiações infravermelhas pelos compostos, em energia de rotação ou energias vibracionais. A diferença entre estas é explicada da seguinte maneira: quando uma

radiação eletromagnética na faixa menor que 100 cm^{-1} é absorvida, ela é convertida em energia rotacional. Quando isto ocorre, na quantificação deste processo, tem-se a geração de linhas em série. Quando a frequência da radiação infravermelha está entre 10000 a 100 cm^{-1} e se ocorrer a absorção desta, haverá uma conversão em energia de vibração molecular, e esta, quando quantizada, gera uma série de bandas ao invés de linhas.

A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, e as intensidades das bandas são expressas em transmitância ou absorbância.

Na absorção da radiação eletromagnética infravermelha, ocorrem vibrações moleculares, as quais podem ser dos tipos:

- a) deformações axiais, cujo movimento é rítmico ao longo do eixo da ligação, proporcionando um aumento ou diminuição da distância interatômica;
- b) deformações angulares, que correspondem a alterações no ângulo de ligação (interno ao grupo de átomos ou deste grupo em relação à molécula).

A absorção da energia radiante se processa somente quando ocorrem vibrações resultantes de uma alteração do momento dipolar na molécula. Uma vibração produz uma mudança da distribuição da carga, que gerará um campo elétrico alternado. Consequentemente, haverá absorção de energia radiante. Existem três tipos de vibrações fundamentais (Fig. 4):

- a) deformação axial simétrica;
- b) deformação axial assimétrica;
- c) deformação angular simétrica no plano.

A deformação menos ativa no I.V. é a axial ativa, pois não produz alteração do momento dipolar da molécula. As deformações simétricas angulares ao plano (C e C_{11}) são equivalentes, pois têm a mesma frequência, sendo chamadas de degeneradas. Assim, a deformação mais ativa será aquela que produzir o momen-

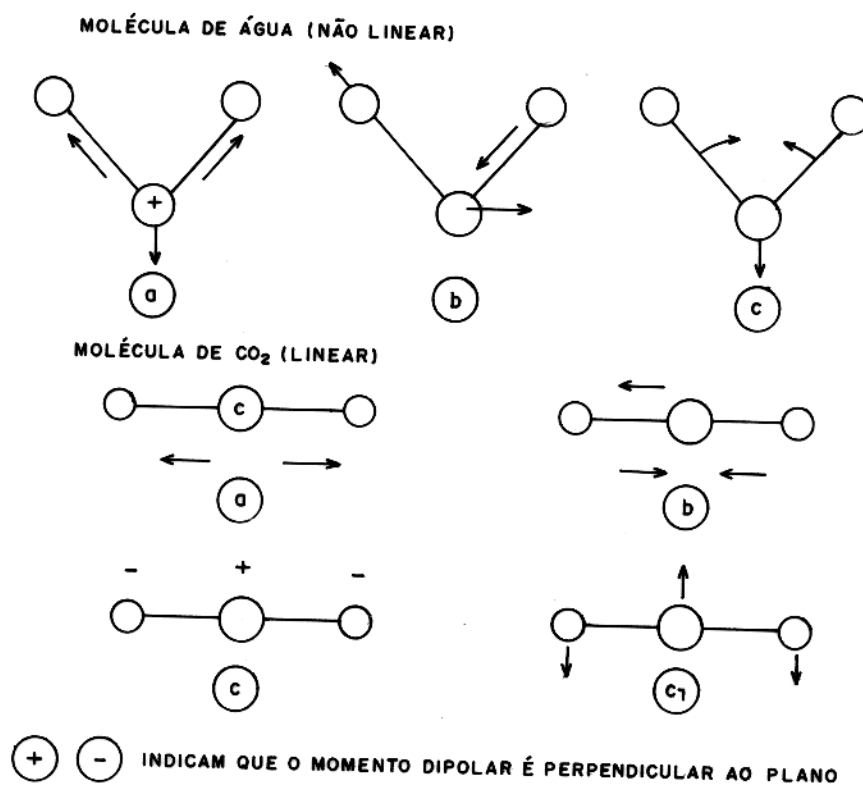


FIG. 04 - TIPOS DE VIBRAÇÕES FUNDAMENTAIS. (Extraído de Maruca, 1989).

to dipolar mais intenso. Portanto, grupos funcionais que assim se comportarem terão boa possibilidade de serem identificados em espectros no infravermelho (Maruca, 1988).

Os componentes básicos dos espectrofotômetros de infravermelho são: fontes, monocromadores e detectores. Um feixe de radiação infravermelha produzido pela fonte passa, alternadamente, através da amostra e da referência, antes de penetrar no monocromador. Com isso, é minimizado o efeito de radiação estranha, que constitui um grande problema na maior parte do infravermelho. O feixe transmitido é disperso pelo monocromador à base de prisma ou rede de reflexão. A radiação dispersa é focada como um espectro no plano da fenda de saída, a qual deixa passar uma estreita banda de comprimentos de onda, que é focada sobre um detector (Fig. 5). Em virtude da complexidade dos espectros de absorção no infravermelho, os instrumentos para operar na região são, invariavelmente, de registro automático (Ohlweiler, 1981). Atualmente dispõe-se de equipamentos com elevado poder de resolução e alta sensibilidade de análise, havendo necessidade de uma unidade de processamento, devido à quantidade de informações geradas.

A amostra para o exame pode encontrar-se na forma de sólido, líquido, gás ou em solução. No caso das amostras sólidas, elas devem ser secas antes da análise, pois a água absorve fortemente perto de 3710 cm^{-1} e de 1630 cm^{-1} , e estas absorções enfraquecem a absorção da substância analisada, levando a conclusões errôneas. Não há materiais para as janelas das células mecanicamente satisfatórios, transparentes sobre toda a região do infravermelho, e também inertes. Normalmente utilizam-se haletos alcalinos de metais para a fabricação das células.

As amostras gasosas e líquidas, com baixo ponto de ebulição, podem ser preparadas expandindo-as dentro da célula previamente evacuada. Amostras líquidas são analisadas puras ou em soluções. São colocadas entre placas de sal e pressionadas levemente, proporcionando assim a formação de um filme de espessura de até $0,01\text{ mm}$. Para amostras em solução, o solvente escolhido deve ser transparente na região espectral de interesse. No ca

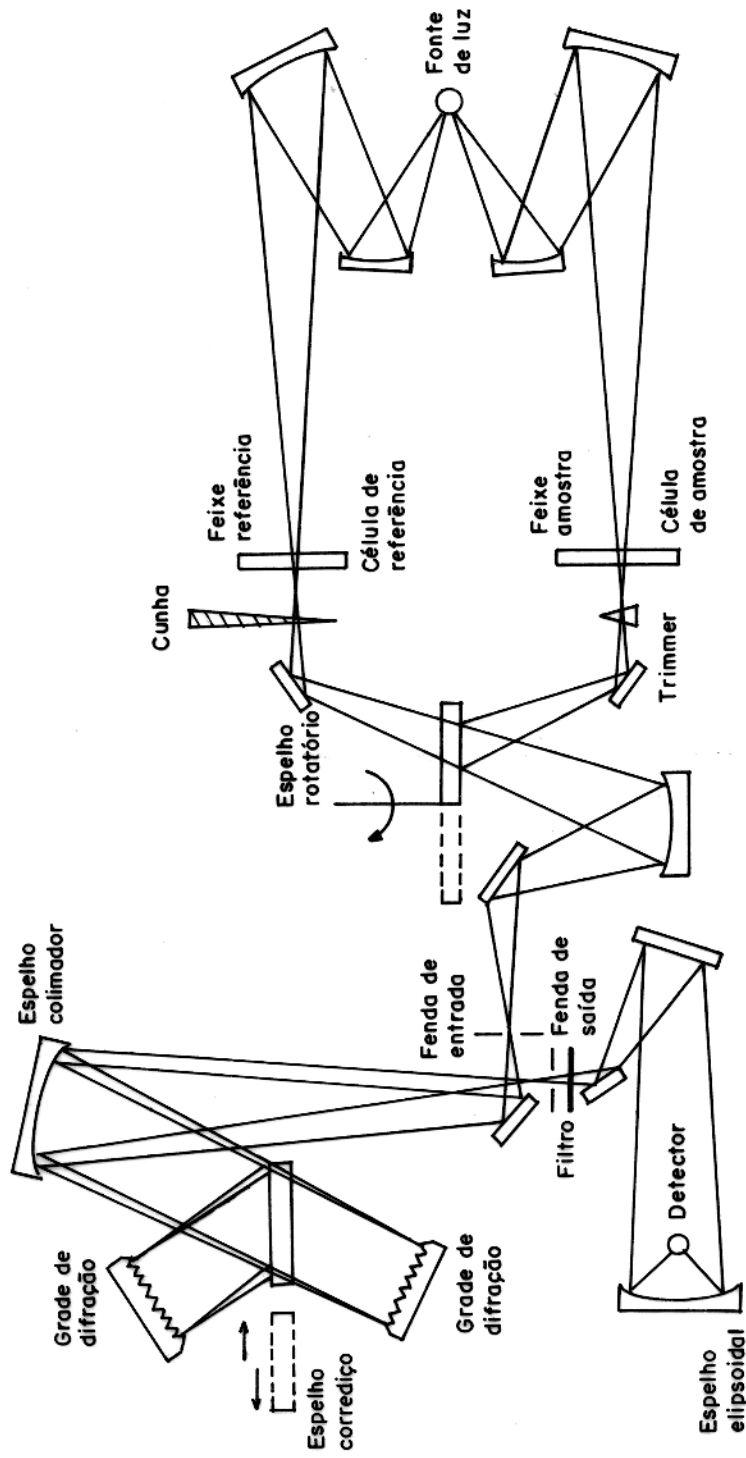


FIG. 05 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO INFRAVERMELHO. (Extraído de Maruca, 1989).

so de materiais sólidos insolúveis, nos solventes transparentes no infravermelho, a preparação da amostra é, com frequência, resolvida suspendendo o material finamente dividido em um meio transparente adequado (um óleo mineral ou brometo de potássio), assegurando-se uma distribuição uniforme das partículas, através de um meio com índice de refração aproximado ao do material, para reduzir perdas por espalhamento.

A análise quantitativa por meio da espectroscopia de absorção do infravermelho é baseada no uso da lei de Beer: $A = \log \frac{1}{T} = a.b.c$, onde A é absorvância, T transmitância, a absortividade, b espessura da amostra e c concentração da amostra.

$$\text{Transmitância} = \frac{\text{intensidade da radiação transmitida}}{\text{intensidade da radiação incidente}} = \frac{I}{I_0}$$

Devido ao espalhamento causado pelas amostras sólidas e à sobreposição parcial das bandas, algumas vezes torna-se difícil estabelecer I_0 . O espalhamento da radiação pelas amostras sólidas pode levar a erros na intensidade das medidas, os quais podem ser eliminados pela dissolução das amostras e uso de células líquidas de medidas fixadas. Quando este procedimento não pode ser realizado, então a pastilha ou emulsão deve ser feita com sólido finamente pulverizado. A principal dificuldade encontrada no uso de discos e emulsões na análise quantitativa do infravermelho está em garantir a homogeneidade dentro da matriz. Alguma compensação pela falta de homogeneidade pode ser obtida pela rotação da pastilha através de 60° , e tirando a média de três resultados encontrados (Gadsden, 1975; Nakamoto, 1970).

Há quatro áreas principais nas quais a espectroscopia do infravermelho pode ser útil na análise mineral:

- 1) identificação de minerais de diferentes (mas constantes) composições químicas;
- 2) minerais de composição constante, mas com diferentes estruturas cristalinas. Ex. SiO_2 pode ser reconhecido como quartzo, cristobalita ou tridimita;

- 3) distinção entre minerais com uma variação de composição dentro de um grupo;
- 4) distinção de minerais, que variam tanto na modificação estrutural, como na composição química (Gadsden, 1975).

Muitos autores mostram que, apesar do espectro ter bandas de absorção principalmente largas e sobrepostas, é possível a análise de sistemas minerais selecionados, e diversos trabalhos têm sido desenvolvidos neste sentido. Entre os trabalhos realizados, citam-se: Stubican e Roy (1961); Launer (1952); Tuddenhan e Lyon (1959); Vedder (1964); Welde (1980); Chester e Elderfield (1971) e Raudsepp et al. (1987) que estudaram através do infravermelho minerais de silicatos tais como: micas, anfibólios, cloritas e montmorillonita. Estep (1973) usou a espectroscopia de absorção infravermelha no estudo de depósitos ferro-manganesíferos. Também Huang e Kerr (1960), Adler e Kerr (1963), Chester e Elderfield (1967) utilizaram o infravermelho para estudar carbonatos; e Omori e Kerr (1966) estudaram minerais de sulfato. Além dos trabalhos acima citados, autores como Gadsden (1975), Lazarev (1972) e outros apresentaram compilações de espectros do infravermelho para diversos minerais.

Outros trabalhos desenvolvidos sobre o assunto encontram-se na bibliografia apresentada e serão aprofundados mais detalhadamente ao longo do texto.

4.2 Trabalho de Campo

Esta fase do trabalho foi representada pela coleta do material nas áreas objeto de estudo acompanhada de discussões preliminares com os geólogos da DOCEGEO sobre o material coletado.

As amostras originais de rocha (fresca e alterada) do Salobo 3A foram obtidas diretamente a partir de testemunhos de sondagem do material existente nos poços abertos (fig.6) e das galerias disponíveis na área; as amostras do Bahia são oriundas de testemunhos de sondagem e de barrancos de beira de estrada, e as de Serra Verde foram coletadas a partir de blocos

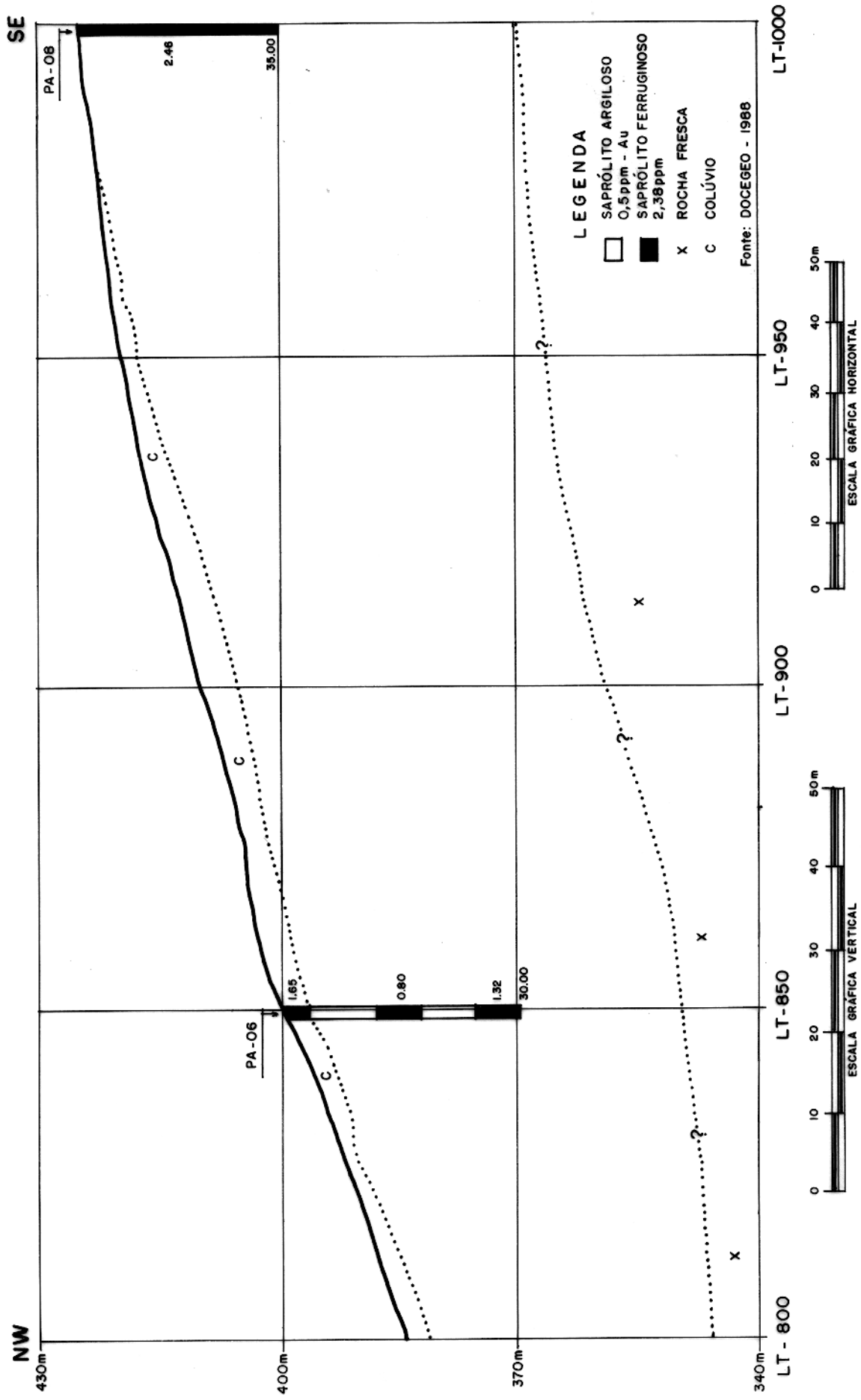


FIG.06-SALOBO 3A - PERFIL DO MINÉRIO ALTERADO - 25m NE.

de rocha espalhadas na superfície, provenientes de uma grande cavidade com profundidade em torno de 60 m (foto 21). Dessa forma, tentou-se conseguir, principalmente, associações de minerais para conseqüentes obtenção de espécies isoladas, em tratamento mecânico posterior.

4.3 Trabalho de Laboratório

4.3.1 Descrição das Amostras

Foram recolhidas 105 amostras, sendo 52 no Salobo 3A, 11 do Bahia e 42 de Serra Verde. Inicialmente foram selecionadas 85 amostras, após testes químicos preliminares e resultados difratométricos. Tal redução foi possível devido às numerosas repetições encontradas no material coletado. Finalmente, em uma etapa posterior, obteve-se um conjunto de 23 amostras, representativas das situações observadas, embora não se tenham eliminado totalmente as inevitáveis repetições.

Manteve-se a mesma referência designativa da amostra original, usada pela DOCEGEO, seguida de algum indicativo (uma barra de um numeral relativo à porção separada, visando identificação e facilidade na interpretação final dos resultados. Subentendendo-se que: **SA** refere-se a Salobo, **F** significa furo seguido da profundidade, e **P**, poço escavado, também seguido da profundidade; **B** designa Bahia, **PB** baranco seguido da quilometragem na estrada que liga o acampamento do Pojuca à jazida do Bahia e **SV** provém de Serra Verde.

A seguir é apresentado um quadro descritivo das amostras selecionadas.

----- AMOSTRA

DESCRÇÃO

BAF08 217-218; BAF09 211-212;
BAF44 156-157

Estas amostras apresentam, praticamente, o mesmo conjunto de caracteres: material duro, resistente, compacto, de coloração predominante escura, com tons a-



Foto 2 - Visão parcial da grande cavidade
(profundidade de 60 m aprox.) ,
resultante da atividade garimpei
ra à procura de ouro, em Serra
Verde.

SAF35 738,4-743,1

vermelhados;

Rocha de coloração cinza-escuro, granulação fina, maciça, apresentando mineralizações de coloração verde-azulado, disseminadas na rocha, aparentemente preenchendo fraturas. Observa-se localmente o desenvolvimento de uma auréola branca entre o minério e a rocha (Foto 3);

SAF55 25,3-26,8/1

Material argiloso, compacto, de coloração verde-clara e brilho sedoso, sendo uma porção disseminada da rocha descrita a seguir (Foto 4);

SAF55 25,3-26,8/3

Rocha de coloração cinza-escuro, granulação fina, brilho metálico, dura, com foliação bem definida pela orientação de minerais micáceos. Observa-se a presença de óxidos de ferro como produto de alteração (Foto 4);

SAF55 32,8-34,5/1

Material amarelo-amarronzado, quebradiço, intemperizado, disseminado em amostra compacta de coloração acinzentada e dura, fortemente magnético;

SAF62 8,0-9,7

Amostra bastante alterada, de coloração predominantemente cinza-escuro, observando-se frequentemente a presença de óxido de ferro, provavelmente grãos de hematita, além de material argiloso esbranquiçado, sedoso, gra-



Foto 3 - Amostra SAF35 738,4 - 743,1 onde se observam as mineralizações verde-azuladas disseminadas na rocha.



Foto 4 - Rocha cinza-escuro, com foliação definida dada pela orientação de minerais. Observa-se, ainda, o material argiloso intercalado e preenchendo plano de fratura.

SAP02 10,5-14/1

nulação muito fina, preenchendo planos de fraturas;

Material de cor verde-alfaca, de características sedosas, possivelmente um argilo mineral. Encontra-se intercalado e em plano de fratura, em uma rocha de coloração acinzentada, apresentando uma foliação bem definida, dada pela orientação de minerais micáceos (Biotita), de granulação fina, bastante alterada, com elevado grau de oxidação;

SAP05 12-12,5/1

Rocha de coloração cinza-azulado escuro, foliada, com concentrações locais de óxido de ferro;

SAP06 29-29,5/1

Material marrom-escuro, friável, que ocorre preenchendo planos de fratura, juntamente com material de coloração cinza-escuro, magnético, em rocha de coloração amarelo-ocre, pulverulenta e levemente magnética;

SAP08 12,5-13/3

Material granulado, pouco friável, de coloração rósea, contendo agregados locais de cristais azuis milimétricos, capeando corpúsculos arredondados brancos (Foto 5);

SV 02/1

Mineral duro, verde-escuro, disposto em camadas de fina espessura (1 a 2 mm), esferolítico, associado a material branco, arenoso, contido em uma "matriz" de



Foto 5 - Rocha de coloração rósea, com agregados locais de cristais azuis capeando corpúsculos brancos arredondados, coletados em poço escavado no Salobo 3A.

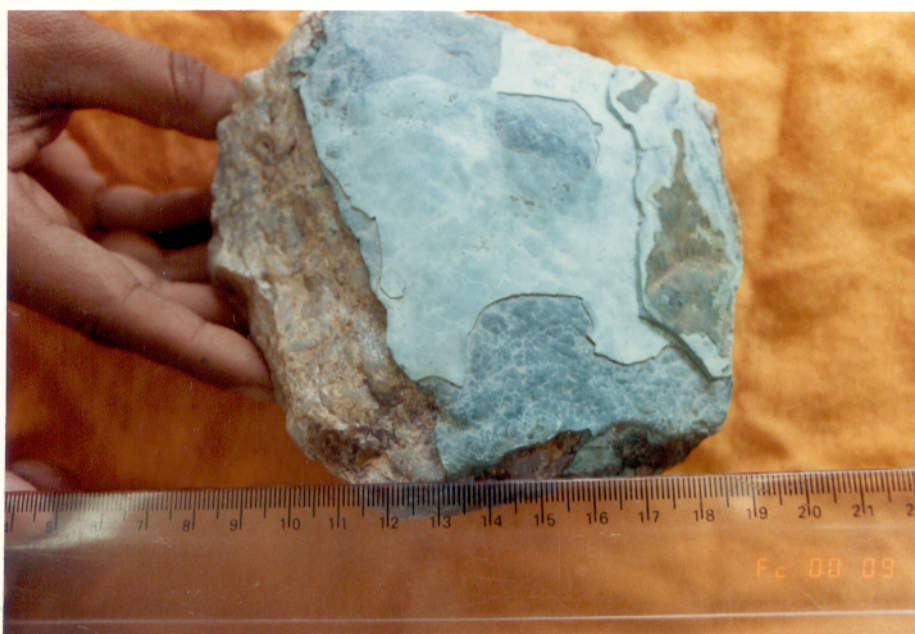


Foto 6 - Material esverdeado depositado em camadas sobre matriz de quartzo, proveniente de Serra Verde.

- rocha de coloração branca e brilho untuoso (Foto 6);
- SV 04 Mineral verde-escuro, em carapaça esferolítica, milimétrica de brilho sedoso, disposto em camadas delgadas sobre quartzo (Foto 7);
- SV 10 Microcristais esverdeados, brilho vítreo, dispersos em matriz de rocha dura, de tonalidade verde-clara, a qual contém diminutas cavidades preenchidas por material ferruginoso de coloração avermelhada (Foto 8);
- SV 19/2 Mineral azul-violeta, friável, contido em uma rocha bastante foliada, com cristais de anfibólios orientados segundo uma direção preferencial, de coloração bege-esverdeada, com tons alaranjados dados pela presença de óxidos de ferro (Foto 9);
- SV-19/3 Matriz preservada da porção de rocha anterior (Foto 9);
- SV 20 Fragmento de rocha, de coloração bege-esverdeado, bastante duro, associado a um mineral verde;
- SV 23 Fragmento de rocha (arenito), cinza-esbranquiçado, quebradiço, entrecortado por quartzo, contendo mineral verde-escuro, depositado em camada muito fina (Foto 10);



Foto 7 - Material verde em carapaça esferolítica,
depositado sobre quartzo.



Foto 8 - Matriz de rocha alterada, esverdeada, com
pequenas cavidades preenchidas por mate_
rial ferruginoso.

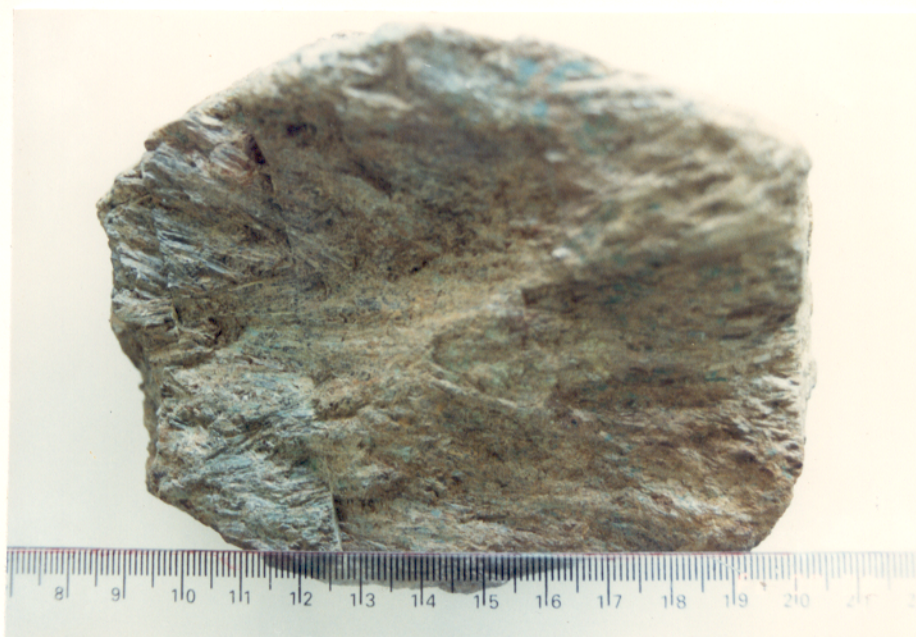


Foto 9 - Rocha bastante foliada, com cristais de anfíbólio orientados segundo uma direção preferencial.



Foto 10 - Aspecto da amostra SV23, onde se observa o mineral verde-escuro depositado em finas camadas, entrecortadas por quartzo.

SV 27

Material monominerálico, constituído de anfibólio cinza-escuro, com cristais agregados segundo uma orientação cristalográfica, dispostos de forma diferente na porção estudada. Observa-se, ainda, "manchas" esverdeadas dispersas entre os cristais esverdeados;

SV 29/2

Rocha maciça de coloração marrom, contendo grãos de pirita concentrados localmente ou disseminados na rocha;

SV 31

Mineral azul-violeta, contido em matriz de rocha semelhante à SV-19, associado a outro mineral de coloração esverdeada, opaco (Foto 11);

SV 32/1

Porção alterada, orientada e de cor esverdeada, tendo como matriz uma rocha de coloração cinza-azulado com tons amarronzados, associada a um mineral verde, que se encontra preenchendo planos de fratura;

4.3.2 Separação das Amostras

Com objetivo de obter porções de amostras que apresentassem, tanto quanto possível, grupos de minerais isolados e/ou associados entre si, procedeu-se a partir do material coletado, exaustiva separação manual de grãos e cristais bem formados, com o auxílio de estiletes e espátulas de aço inoxidável. Foi, assim, possível a obtenção de conjuntos típicos (denominados porções), segundo semelhanças de textura, morfologia e coloração aparente, visíveis a olho nu e à lupa.



Foto 11 - Mineral azul-violeta depositado em camadas muito fina em rocha de coloração esverdeada.

Após este tratamento, o material separado foi pulverizado em um gral de ágata a uma granulometria de 100 mesh, indicada para trabalhos de análise química, difratométricos e absorção na região do infravermelho.

4.3.3 Difração de Raios-X

O campo da difração de raios-X inicia com Max Laue em 1913, e, a partir de então, sua importância para o desenvolvimento da ciência moderna tem evoluído sempre, podendo ser melhor entendida através de sua vasta influência sobre a química, metalurgia, mineralogia, física e ciências correlatas. O método de difração de raios-X não é destrutivo, requer somente pequena quantidade do material e pode ser usado para análise de misturas, não sendo aplicável para substâncias amorfas e vidros.

Visando à identificação dos minerais presentes no material estudado, utilizou-se a difração de raios-X, e, para tanto, procedeu-se de acordo com a técnica mais usual para o método do pó, segundo Azaroff e Buerger (1958). Os difratogramas de raios-X foram obtidos em aparelhagem constituída de um difratômetro Philips, modelo 1050/80, alimentado por um gerador de alta tensão, e acoplado a um registrador de pena automático, em que a amostra, pulverizada e colocada sobre pressão no porta-amostra de metal, foi submetida à radiação de cobre da linha K-alfa ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Para a interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais, recorreu-se não só às fichas JCPDS, mas à literatura disponível (Azaroff & Buerger, 1958; Brown, 1961, entre outros).

4.3.4 Análise Química

Em todo método químico analítico, o primeiro problema consiste em se conseguir o material a ser analisado, em forma conveniente, de acordo com o processo adotado. No caso do material em estudo, o procedimento inicial adotado foi a decomposição química através de fusão alcalina com metaborato de lítio anidro, seguido de dissolução ácida.

O silício foi dosado por gravimetria convencional, mediante separação da sílica por hidrólise ácida, seguida de fluorização (Basset et al., 1981). Para os teores extremamente baixos, empregou-se a colorimetria, que foi também utilizada na determinação do fósforo pelo método do azul de molibdênio usando ácido ascórbico como redutor, e cujas leituras foram realizadas em Spektralphotometer PM 6 Zeiss (Maxwell, 1968). Os metais (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn e Cu) presentes em solução foram determinados por absorção atômica, empregando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Zeiss modelo FMD-4. Para eliminar as possíveis interferências foram adicionadas solução tampão de potássio na determinação do Al e Mn, e, para os demais metais, usou-se solução de lantânio (Zeiss FMD-4, 1978 e Angino e Billings, 1972). O quadro apresentado a seguir resume os principais parâmetros instrumentais.

Elemento	Comp. de onda(nm)	Filtro	Fenda (mm)	Corrente da lamp. (mA)	Altura do queimador	Oxidante Ar-N ₂ O	Combustível C ₂ H ₂
Al	309,3	II	0,1	15	7 - 8	- 18	9,4
Mn	559,0	0	0,08	15	7 - 8	15,5 -	10 - 11
Fe	496,7	0	0,08	15	8 - 9	15,5 -	9 - 10
Ca	422,7	0	0,25	10	5	15,5 -	11 - 12
Mg	570,4	II	0,3	10	8	15,5 -	10 - 11
Na	589,6	0	0,08	7	8,5	15,5 -	9,5
K	769,9	IIII	0,2	10	8	15,5 -	9,5
Cu	324,7	0	0,2	10	7	15,5 -	9,5

Concluindo as análises, foi determinada a perda ao fogo através de aquecimento da amostra a 1000°C, visando a avaliação quantitativa da água de constituição nos minerais de silicatos; nos carbonatos, inclui-se as perdas de gás carbônico.

4.3.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A técnica da espectroscopia de absorção no infravermelho foi usada em porções selecionadas do material, para obtenção de informações relacionadas com a água de constituição (notadamente grupo OH^-), cristalinidade das espécies, ratificação de minerais detectados, e avaliação de possíveis transformações envolvendo minerais de cobre e silicatos principalmente.

Para obtenção dos espectros, adotou-se a técnica de disco KBr (Hannah e Swinehart, 1974), segundo a qual a amostra é misturada em KBr a uma concentração aproximada de 1%, pulverizada e homogeneizada simultaneamente, e então comprimida a alta pressão em molde evacuado, de modo a formar um disco. Os espectros foram registrados na região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) em espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1320, acoplado a um registrador de pena automático.

Uma outra alternativa no preparo das amostras para obtenção dos espectros, foi a obtenção de uma emulsão da amostra finamente pulverizada em um óleo mineral transparente (neste caso, o Nujol), que embora seja uma técnica muito útil para análises infravermelhas, não foi aqui aproveitada, porque os espectros obtidos a partir das amostras preparadas com KBr mostraram-se mais proveitosos para o desenvolvimento deste trabalho do que aqueles preparados com o Nujol.

4.3.6 Cálculo Estequiométrico

A estequiometria pode ser melhor entendida como o ramo da matemática química que lida com relações de peso determinadas por equações e fórmulas químicas, onde as equações químicas, juntamente com os pesos atômicos, fornecem a chave para essas relações.

O uso do cálculo estequiométrico convencional pressupõe a existência de formulação mais aceita para a espécie química (mineral), bem como disponibilidade de resultados analíticos expressos segundo determinado constituinte. Tais cálculos

somente são possíveis para os casos em que haja interrelações numéricas entre constituintes químicos (SiO_2 , Al_2O_3 , por exemplo) e composição química definida (fórmula química do mineral), sem que haja coincidências inoportunas para o estabelecimento de tais relações.

No cálculo estequiométrico, a química do problema aparece mais no começo quando o problema é esquematizado. Deste ponto em diante, o cálculo envolve somente unidades aritméticas simples. Os percentuais mineralógicos apresentados nas tabelas 2, 3 e 4 foram calculados por estequiometria a partir dos resultados alcançados com a difração de raios-X e a análise química. No anexo I é apresentado um exemplo ilustrativo demonstrando a seqüência de cálculos efetuados para a determinação dos teores dos minerais presentes na amostra considerada, bem como de seus elementos constituintes. Tais valores representam uma aproximação do real, visto que inúmeras possibilidades podem resultar de substituições isomórficas nos reticulados cristalinos, alterações de composição, dificuldades de detecção nos difratogramas de minerais específicos (em quantidades mínimas) de certos elementos químicos (cobre e manganês, por exemplo). No entanto, seus resultados oferecem subsídios favoráveis a uma interpretação mais coerente e realista dos dados químico-mineralógicos (análise química e difratométrica).

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

5.1 Mineralogia e Composição Química

Com o objetivo de caracterização químico-mineralógica de espécies naturais ricas em cobre, formando minerais específicos (Bahia e Salobo) ou não (Salobo), ou ainda, de minerais supergênicos (Salobo e Serra Verde), procedeu-se à já referida minuciosa separação de cristais e grãos, intimamente associados entre si, segundo semelhanças de textura, morfologia e coloração aparente. Os materiais assim isolados, denominados "porções", constituem as amostras descritas no item 4.3.1, selecionados após testes químicos preliminares e análises difratométricas de raios-X, eliminando-se, sempre que possível, os casos repetitivos.

A tabela 1 resume os principais valores de d (difração de raios-X) dos minerais identificados no material em estudo, e simultaneamente compara-os às principais reflexões basais citadas na literatura para os referidos minerais.

O cálculo estequiométrico foi um recurso utilizado para, a partir dos resultados das análises químicas, determinar-se o teor dos minerais identificados pela difração de raios-X (vide anexo II), possibilitando assim, a composição de uma tabela, onde esses dados foram correlacionados, de maneira a permitir visualização dos conteúdos químicos e mineralógicos de cada porção (vide tabelas 2,3 e 4 de correlação de análises químicas e difratométricas de raios-X).

Um breve exame dessas tabelas revela: (1) a dificuldade em se obter uma espécie mineral pura, apesar dos esforços de detalhada separação manual dos minerais (observe, por exemplo, as situações para a bornita, malaquita e azurita); (2) uma proposta de simplificação um tanto grosseira de separar na tabela minerais interestratificados relacionados com vermiculita, clorita e montmorillonita, por exemplo; (3) a impossibilidade de definir percentuais mineralógicos para certas porções por simples cálculo estequiométrico, como por exemplo, nas amostras SA-F55 25,3-26,8/3, SA-P02 10,5-14/1 e BA-F09 211-212.

Tabela 1 - Valores numéricos de d (difração de raios-X) para os minerais estudados.

MINERAIS	Reflexões basais obser- vadas (Å)			Reflexões basais citadas na li- teratura (Å) (*1)		
Almandina	2,58	1,54	2,83	2,57	1,54	2,87
Stilpnomelana	11,9 (*2)	2,57	4,04	12,1	2,56	4,02
Biotita	10,	3,35	2,63	10,1	3,37	2,66
Clorita	7,05	3,53	13,9	7,10	3,55	14,2
Montmorillonita	15,1	4,53	3,10	15,0	4,47	3,34
Caulinita 1T	7,15	(*3)	3,59	7,17	1,49	3,58
Quartzo	3,34	4,27	1,82	3,34	4,26	1,82
Tremolita-actinolita	8,34	3,13	2,81	8,38	3,12	2,71
Goethita	4,13	2,69	2,44	4,18	2,69	2,45
Magnetita	2,52	1,48	2,95	2,53	1,49	2,97
Brochantita	6,36	3,17	3,87	6,41	3,19	3,93 (*4)
Malaquita	2,83	3,65	4,99	2,86	3,69	5,06
Pseudomalaquita	4,47	2,39	2,43	4,49	2,39	2,44
Azurita	3,49	2,21	5,09	3,52	2,22	5,15
Bornita	1,93	3,15	2,74	1,94	3,18	2,74
Calcopirita	3,02	1,86	1,59	3,03	1,85	1,59
Pirita	1,61	2,69	2,44	1,63	2,71	2,42
Hematita	2,69	1,69	2,51	2,69	1,69	2,51
Bastnaesita	2,87	3,56	4,87	2,88	3,56	4,88

(*1) J.C.P.D., 1974

(*2) Reflexão mais intensa no difratograma de raios-X

(*3) A leitura foi até o ângulo $2\theta = 60^\circ$

(*4) Costa & Costa, 1985

TABELA 2 DE CORRELAÇÃO DE ANÁLISES QUÍMICAS E DIFRATOMÉTRICAS (SALOBO)

Z EM	SA-F35	SA-F55	SA-F55	SA-F62	SA-P02	SA-P02	SA-P05	SA-P06	SA-P08
PESO	738,4-743,1	25,3-26,8/1	25,3-26,8/3	32,8-34,5/1	18,0-9,7	10,5-14/1	12-12,5/1	29-29,5/1	12,5-13/3
SiO ₂	25,0	51,84	41,24	33,1	30,53	45,4	45,28	5,53	29,63
Al ₂ O ₃	3,51	9,57	7,29	5,97	23,6	6,75	16,04	3,14	25,94
Fe ₂ O ₃	27,95	26,81	36,80	47,75	35,63	31,95	28,65	79,89	3,03
CaO	0,91	0,53	0,02	0,5	0,22	0,23	0,16	0,00	0,06
Na ₂ O	0,25	0,10	0,06	0,12	0,35	0,06	0,05	0,05	0,02
K ₂ O	1,13	0,11	6,52	0,11	0,27	0,07	3,26	0,09	0,04
MgO	0,03	0,02	0,01	0,01	0,21	1,96	2,43	0,00	0,02
MnO	0,55	0,02	0,19	1,08	0,16	0,02	0,75	0,19	0,01
CuO	37,0	1,0	3,18	7,32	0,31	1,16	0,5	1,35	0,29
P.F.	4,2	11,0	5,5	4,26	9,53	14,00	3,3	9,5	18,00
TOTAL	99,73	101,1	100,82	100,22	100,81	99,56	100,44	99,74	-
Z EM									
PESO				29,2			34,9	15,3	
ALMANDINA	sub.								
HIM.11,9 A	dom.								
BIOTITA	sub.								
CLORITA									
MONTORIL									
CAULINITA		102,7			6,2				55,0
QUARTZO					59,7				
GOETHITA	sub.								
MAGNETITA	sub.								
HEMATITA									
PIRITA									
BROCHANTITA									
SORNITA	46,7								
CALCOPIRITA									
SASTNAESITA									
Abreviaturas: sub., subordinado; dom., dominante; tr., traços									

TABELA 3 DE CORRELAÇÃO DE ANÁLISES QUÍMICAS E DIFRATOMÉTRICAS (BAHIA)

Z EM PESO	BA-F09		BA-F14		BA-F08	
	211-212	156-157	156-157	217-218	217-218	217-218
SiO ₂	56,2	50,26	50,26	54,61	54,61	
Al ₂ O ₃	16,65	16,65	16,65	18,89	18,89	
Fe ₂ O ₃	12,55	20,10	20,10	10,37	10,37	
CaO	0,73	0,06	0,06	0,84	0,84	
Na ₂ O	0,15	0,12	0,12	1,70	1,70	
K ₂ O	3,5	3,01	3,01	4,22	4,22	
MgO	1,18	2,41	2,41	2,12	2,12	
MnO	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00	
CuO	1,41	1,57	1,57	1,64	1,64	
P.F.	7,12	6,5	6,5	6,5	6,5	
Total	99,5	100,7	100,7	100,89	100,89	
% em						
peso	SUB.	TR.	TR.	SUB.	SUB.	
Rotita	DOM.	76	76	DOM.	DOM.	
Ciorita				DOM.	DOM.	
Montmoril.						
Quartzo	DOM.	19	19			
Calcopirita	3,3	3,6	3,6	3,8	3,8	
Pirita				TR.	TR.	

OBS: (1) 0,00 significa abaixo de 0,01; (2) 0,0 significa abaixo de 0,05; abreviatura: TR., tracos; sub., subordinado; dom. dominante.

TABELA 4 DE CORRELAÇÃO DE ANÁLISES QUÍMICAS E DIFRATOMÉTRICAS (SERRA VERDE)

% EM	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV	SV
PESO	02/1	04	10	19/2	19/3	20	23	27	29/2	31	32/1						
SiO2	8,38	1,02	2,1	12,91	44,68	31,0	53,26	48,6	0,66	10,19	41,48						
Al2O3	0,71	0,04	0,0	1,19	3,01	1,59	10,15	3,41	0,00	1,77	8,55						
Fe2O3	2,00	0,15	0,63	10,42	24,75	20,2	9,38	21,0	20,0	5,52	20,6						
CaO	0,0	0,0	0,0	0,05	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	0,0						
Na2O	0,0	0,0	0,0	0,06	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,06	0,0						
K2O	0,03	0,03	0,03	1,95	9,85	2,31	2,16	10,73	0,05	0,06	0,0						
MgO	0,01	0,01	0,0	0,05	0,09	0,05	0,06	0,11	0,03	0,07	0,04						
CuO	61,4	69,0	68,4	47,8	2,4	27,1	14,1	0,94	72,7	55,64	12,05						
MnO	0,01	0,01	0,00	0,05	0,09	0,05	0,06	0,11	0,03	0,07	0,04						
P2O5	20,74	11,28	0,0	0,0	0,7	6,56	4,8	0,0	0,00	0,0	2,75						
P.F	6,8	17,5	28,5	22,0	4,2	5,1	6,1	3,47	7,0	26,26	5,0						
Total	99,74	99,08	99,73	98,04	101,8	101,1	100,01	100,29	100,49	100,52	99,25						
% em peso																	
Clorita						5,5	45,2			13,1	30,0						
Montmoril.																	
Caulinita	1,8			3,0	7,6												
Quartz	7,6	1,0	2,1	6*			34,4	95,6	tr.	3,8	3,5						
Trem-act.				12,4	80,4	58,9				2,5	48,4						
Goethita				9,5	8,9	tr.											
Brochatita			97,2	tr.													
Malaquita	6,0	52		tr.	3,5	12,2	tr.	1,3			17,5						
Pseudomal.	82,7	45,7		tr.		26,6	20,4	tr.									
Azurita				69,0													
Bornita																	
Calcopirita																	

OBS:(1) 0,00 significa abaixo de 0,01; (2) 0,0 significa abaixo de 0,05; (*) não se detecta quartzo nos difratogramas, mas ha silica disseminada no material. Abreviaturas: Tr. traços; sub., subordinado; dom., dominante.

Entretanto, algumas observações podem ser apresentadas sobre o assunto. Considerando, inicialmente, a tabela 2, na qual estão relacionadas as amostras do Salobo 3A.

A amostra SA-F35 738,4 - 743,1 apresenta o mineral de cobre, bornita, em caráter predominante (teor de 46,7 %, compatível com o teor de cobre na análise química), associado a silicatos (granada e mineral a 11,9Å) e a um óxido de ferro (magnetita). A partir da difratometria de raios-X (tabela 1) e da análise química identificou-se a granada como sendo a almandina. Embora não se tenha definido o mineral a 11,9Å, os valores de reflexões basais parecem inferir pela stilpnomelana (divergindo apenas nas intensidades das demais reflexões) o que poderia ser confirmado pelos resultados da análise química (muito ferro e pouco potássio). As observações ao microscópio ótico não foram elucidativas porque suas propriedades óticas se confundem com as da biotita (Deer et al., 1966). Entretanto, como se verá adiante, no espectro obtido na região do infravermelho aparecem observações típicas de filossilicato, o que também pode ser um outro indicativo da stilpnomelana, cuja estrutura está intimamente associada à do talco (Deer et al., 1966). Esta possibilidade é viável porque a presença deste mineral é muito comum, tendo sido desde os primeiros relatórios internos da DOCEGEO, além de trabalhos como Toledo-Groke (1986) e Lindenmayer et al. (1988).

A porção de amostra SA-F55 25,3-26,8/1 apresenta-se constituída por minerais do grupo da montmorillonita, conforme identificado pela difração de raios-X. Observa-se através da análise química a ocorrência de dois tipos deste grupo: um rico em ferro, nontronita (também observada por Toledo-Groke, 1985), e outro rico em alumínio, sendo que o primeiro predomina sobre o segundo. O teor algo razoável de cálcio (0,5% de CaO) provavelmente relaciona-se com a estrutura da montmorillonita, onde pode ocorrer na forma de íon adsorvido entre as camadas das unidades em torno de suas arestas, para equilibrar uma deficiência de carga (Mason, 1971). Através dos cálculos estequiométricos, observa-se um certo resíduo de SiO₂ (4,63%) que pode estar na forma de sílica disseminada, além do valor expresso da perda ao fogo (11%), que não corresponde ao calculado a partir da fórmula do

mineral tomada com referência, o que pode indicar uma certa deficiência de H_2O durante a cristalização das moléculas de montmorilonita, não sendo esta, portanto, a formulação mais correta de expressá-la. Nota-se, também, um teor de cobre, que aparentemente não se apresenta associado a nenhum mineral específico desse elemento.

A porção de amostra SA-F55 25,3-26,8/3 tem na biotita seu mineral dominante, com clorita, quartzo e goethita subordinados, além da brochantita (um sulfato de cobre), que está presente com 4,5%, de acordo com o teor de CuO encontrado na análise química. As biotitas são micas tri-octaédricas ricas em ferro, nas quais as posições octaédricas dos cátions da estrutura ideal das micas estão completamente preenchidas (Deer et al., 1966). O teor elevado de ferro está compatível com a mineralogia descrita através da difração de raios-X, e encontra-se distribuído entre a biotita, clorita e goethita. Considera-se, ainda, que o alumínio encontrado na análise química esteja distribuído entre a mica e o argilo mineral, e que o valor da perda ao fogo refira-se não somente à água de constituição dos silicatos presentes, mas também, à água de constituição da goethita e brochantita acrescido do SO_3 integrante desta última.

Os silicatos presentes na porção de amostra SA-F55 32,8-34,5/1 são basicamente granada (almandina) e quartzo, associados à magnetita (aqui predominante), além de goethita, pirita, brochantita e calcopirita. O elevado teor de ferro está coerente com a composição dos minerais identificados (14,02% de Fe_2O_3 na almandina e 33,73 de Fe_2O_3 na magnetita), ressaltando-se que para efeito de cálculo, os minerais goethita, pirita e calcopirita foram considerados como traços. O cálculo da almandina teve por base o teor de Al_2O_3 , por ser o único mineral (aqui identificado) com alumínio em sua estrutura, e o teor de brochantita foi encontrado a partir do valor de CuO , já que a calcopirita está presente como traços. O teor razoável de MnO (1,08%) parece indicar presença de algum mineral de manganês, provavelmente na forma de óxido, não detectado através da difração de raios-X. Supõe-se, ainda, que o valor da perda ao fogo, para esta amostra, esteja relacionada à brochantita e também com a goethita.

Na porção de amostra SA-F62 8,0-9,7 observa-se predominância da caulinita associada à hematita e ao argilo mineral, identificado através do difratograma de raios-X, como montmorillonita, além de goethita como traços. O teor de caulinita foi calculado tomando-se como referência todo o alumínio encontrado na análise química. Observa-se 2 espécies de montmorillonita, uma devida ao magnésio (0,9% de montmorillonita-Mg) e outra ferríca (5,3% de montmorillonita-Fe). A partir da diferença do teor de ferro encontrado na análise química e o obtido no cálculo da montmorillonita-Fe, foi possível determinar o valor da hematita, cuja presença é dominante na amostra. Nota-se, ainda, certa coerência no valor encontrado para a perda ao fogo na análise como o teor da água de constituição dos silicatos aqui detectados, sugerindo que, neste caso, é possível expressá-lo através formulação adotada.

A porção de amostra SA-P02 10,5-14/1 está constituída basicamente por dois argilominerais, quais sejam clorita e montmorillonita. Segundo o observado pela difração de raios-X, a montmorillonita predomina na porção amostrada, sendo o mineral aqui identificado uma espécie rica em ferro, provavelmente naghronita. Considera-se coerente que uma pequena quantidade de ferro esteja também na estrutura da clorita. O cálcio e o magnésio possivelmente ocorrem na estrutura da montmorillonita, substituindo o alumínio; enquanto que o teor de alumínio detectado pode estar distribuído entre a clorita e a montmorillonita. Nota-se, ainda, um certo teor de cobre, o qual não está formando nenhum mineral específico de cobre, como se observa no difratograma de raios-X.

A porção de amostra SA-P02 10,5-14/2 apresenta a mesma mineralogia da amostra anterior, diferindo apenas na forma dominante com que ambos os minerais aparecem. O elevado teor de manganês chama a atenção porque não foi identificado nenhum mineral deste elemento pela difração de raios-X. Como na amostra anterior, o cobre aparece com teor significativo, sem contudo formar mineral específico. É provável, ainda, que o valor da perda ao fogo refira-se à água de constituição dos silicatos.

Os minerais que compõem a fração de amostra SA-P05 12-12,5/1 são a granada (almandina) e biotita, de maneira dominante, com clorita e quartzo subordinados. A presença de potássio está relacionada à composição da mica. O ferro, alumínio e o magnésio acham-se distribuídos entre a almandina, biotita e clorita; e o silício, parcelado entre os silicatos. O valor relativamente pequeno da perda ao fogo evidencia a presença de silicatos pobres em água de constituição.

Na amostra SA-P06 26-29,5/1 observa-se predominância da goethita (82,7%), cujo teor de Fe_2O_3 , obtido na análise química, é confirmado através do cálculo estequiométrico. Em seguida, a almandina aparece subordinada, e a biotita, quartzo e magnetita como traços. Com a biotita e o quartzo admitidos como traços, os teores de silício e alumínio são aqui considerados como parte da composição da almandina, servindo como base para o cálculo do seu teor na amostra. E o valor da perda ao fogo, provavelmente reflete a água de constituição da goethita. Como em algumas amostras anteriores, o cobre presente não forma mineral específico deste elemento.

A porção de amostra SA-P08 12,5-13/3 apresenta almandina em grande quantidade (65,6%), o que é constatado com o elevado teor de alumínio encontrado na análise química, e que está compatível com os teores de silício da análise e o calculado através da estequiometria da almandina em relação aos seus componentes na forma de óxidos. Observa-se ainda a presença do fluor-carbonato de terras raras, identificado pela difração de raios-X como bastnaesita e caracterizada no infravermelho pela presença da banda de CO_3 . Através da fluorescência de raios-X, constatou-se a presença de Lantânio, Neodímio, Samário, e, em pequenas quantidades, Cério, Európio, Gadolínio e Dysprósio.

A tabela 3 refere-se às amostras do Bahia, nas quais o único mineral de cobre identificado foi a calcopirita, com teores aparentemente homogêneos (3,5% a 3,8%), ficando as variações por conta dos silicatos presentes. Outras observações comuns dizem respeito à perda ao fogo, aqui relacionada com a água de constituição dos filossilicatos, e à presença de potássio, pro-

vavelmente como parte da estrutura da biotita (embora, na amostra BA F14 156-157, para efeito de cálculo estequiométrico, a biotita tenha sido considerada como traço). As amostras BA F09 211-212 e BA F14 156-157 apresentam a mesma composição mineralógica, diferindo mais na composição química, na qual o teor de ferro, maior na segunda, talvez indique uma clorita mais férrica que a anterior. Na amostra BA F08 217-218, observa-se a presença de montmorillonita, não identificada nas duas primeiras. O teor de alumínio, maior que o de ferro, sugere uma composição mais aluminosa dos filossilicatos presentes nesta amostra, e, ainda, o sódio e cálcio determinados pela análise química, possivelmente estão presentes na estrutura da biotita substituindo o potássio, e da montmorillonita para suprir deficiência de carga (Deer et al., 1966).

Na tabela 4 foram relacionados os dados das amostras de Serra Verde, sendo que para melhor entendimento da mesma, cada amostra será detalhada como na apresentada da tabela 2.

Os minerais de cobre compõem basicamente a porção de amostra SY 02/1, além da caulinita que contribui com 1,8% no fechamento do quadro mineralógico. A predominância da pseudomalaquita ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_4$), bem destacada no difratograma de raios-X, é confirmada na análise química pelo elevado teor de P_2O_5 concordante com o cálculo estequiométrico. Malaquita (hidróxido-carbonato de cobre) e quartzo aparecem subordinados. Observa-se que os valores da análise química são concordantes com os obtidos através do cálculo, isto é, o cobre distribuído entre a pseudomalaquita e a malaquita; o silício, entre a caulinita e o quartzo; o alumínio associado à composição da caulinita, e a perda ao fogo relacionada à água de constituição dos minerais de cobre e a da caulinita, mais as perdas de CO_2 , como constituinte da malaquita. O percentual de ferro, não associado a nenhum mineral identificado pela difração de raios-X, pode estar na forma de mineral amorfo (o que justificaria sua ausência no difratograma) e também como impurezas na malaquita e mesmo na caulinita.

Na amostra SY 04, malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) e pseudomalaquita aparecem associadas, com algum teor de silício indicado no difratograma como traços de quartzo. A malaquita predomi-

na sobre a pseudomalaquita (52% e 45,7% respectivamente) de acordo com o cálculo estequiométrico, tomando-se para base do cálculo o teor de P_2O_5 na amostra.

A brochantita, praticamente pura (97%) na amostra SV 10, tem os teores de cobre e perda ao fogo diretamente relacionados com a sua composição $(Cu_4SO_4(OH)_6)$. Um pequeno teor de silfeto infere a presença de quartzo, identificado também no difratograma de raios-X, provavelmente como restos de rocha matriz.

A porção de amostra SV 19/2 tem na azurita $(Cu_3(CO_3)_2(OH)_2)$ seu mineral predominante, embora outros minerais de cobre (malaquita e pseudomalaquita) estejam presentes na forma de traços (como observado pela difratometria de raios-X), além de goethita, anfibólio (aqui identificado como a série tremolita-actinolita) e caulinita subordinados. O teor de cobre foi considerado todo ele como parte da composição da azurita, servindo como referência para o cálculo do seu teor, já que malaquita e pseudomalaquita estão presentes como traços. O percentual pequeno de magnésio infere pela presença de tremolita em menor quantidade que a actinolita, devido ao teor de ferro ser bastante significativo (10,42%), e neste caso, estar relacionado somente à composição do anfibólio. O valor de SiO_2 relaciona-se aos silicatos, sendo que 6% de SiO_2 está na forma de sílica disseminada; e o alumínio considera-se estar contido na caulinita, como comprovado pela estequiometria adotada.

Na porção de amostra SV-19/3, o anfibólio, predomina, tendo caulinita, goethita e malaquita como minerais subordinados. O valor da caulinita foi obtido a partir do alumínio na forma de óxido, como no caso acima, e a malaquita, através do teor de CuO da análise química. O anfibólio, identificado através da difração de raios-X, pertence à série tremolita-actinolita, onde 39% refere-se à tremolita e 40,5% à actinolita. Acredita-se que o cálcio, magnésio e parte do ferro estão relacionados com a composição desses minerais. O percentual restante de Fe_2O_3 expressa o ferro que está na estrutura da goethita, enquanto o valor da perda ao fogo acha-se relacionado com a água de

constituição de anfibólio, goethita e do hidróxi-carbonato de cobre, acrescido de CO_2 .

A predominância do anfibólio na amostra SV 20 é confirmada pelo cálculo estequiométrico através dos teores de Ca, Mg, Fe e Si obtidos na análise química, onde a tremolita está com um percentual de 9,4% e a actinolita com 49,5%. Considera-se, ainda, que o alumínio presente esteja associado à estrutura da montmorillonita, também identificada na difração de raios-X, ou ainda, relacionado com a actinolita-tremolita que admitem um pouco de alumínio. O teor de cobre relaciona-se à presença de malaquita e pseudomalaquita.

A amostra SV 23 evidencia, de forma predominante, a presença do argilo mineral identificado através da difratometria de raios-X como clorita, além do domínio de quartzo e pseudomalaquita, com traços de malaquita. Os teores de Fe, Al e Mg referem-se às espécies de clorita, nas quais se observa que o tipo clorita-Al está em maior quantidade (25,7%), seguido de clorita-Fe (14,5%) e clorita-Mg (5%). Os teores de cobre e fósforo, na forma de óxidos, confirmam a presença da pseudomalaquita, e o percentual de SiO_2 expressa a forma dominante do quartzo (observada no difratograma de raios-X), após serem deduzidas as parcelas de SiO_2 referentes à clorita.

Na porção de amostra SV 27 observa-se o anfibólio predominando sobre os demais minerais associados (clorita, goethita, malaquita e pseudomalaquita). Os teores de Ca, Mg e Fe estão diretamente relacionados com a estrutura do anfibólio, identificado através da difração de raios-X, como da série tremolita-actinolita. O alumínio e ainda uma pequena fração de silício, restante do cálculo do anfibólio, estão relacionados com a estrutura da clorita-Al. O baixo teor de cobre infere pela presença de malaquita na amostra, como observado no difratograma.

A porção de amostra SV 29/2 mostra os minerais sulfetos de cobre (bornita e calcopirita) com traços de goethita. Como se observa na tabela 4, os teores acentuados de cobre e ferro são coincidentes com a estequiometria aceita para estes mine-

rais, e o valor da perda ao fogo, aqui, relaciona-se ao enxofre (na forma de óxido) da composição dos minerais acima citados.

Na porção de amostra SV 31, a azurita aparece associada a silicatos (clorita, quartzo e tremolita-actinolita). O teor elevado de cobre confirma a predominância da azurita sobre os demais minerais, como observado pela difratometria de raios-X. Os teores de magnésio e ferro na forma de óxidos acham-se distribuídos entre a clorita e o anfíbólio. O cálcio está associado à tremolita-actinolita, e o silício relacionado com a composição dos silicatos aqui identificados.

Na porção de amostra SV 32/1 ocorrem percentuais elevados da série tremolita-actinolita e também de clorita, seguidos da pseudomalaquita e quartzo que se encontra disseminado no material. Pelo cálculo estequiométrico nota-se que a clorita-Al predomina sobre a clorita férrica. O teor de magnésio foi tomado como referencial no cálculo do percentual da tremolita, sendo o cálcio remanescente deste cálculo empregado na determinação da percentagem da actinolita, observando-se que esta predomina sobre a tremolita. A pseudomalaquita é inferida através do teor de P_2O_5 obtido na análise química.

5.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Para o estudo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho selecionou-se algumas porções de amostras representativas de situações típicas das ocorrências aqui estudadas (minerais de alteração de cobre, intemperismo de silicatos, etc). Os espectros obtidos nesta região foram interpretados a partir da literatura disponível (citada no texto sempre que necessário).

Visando a um melhor entendimento na interpretação dos espectros, foram os mesmos agrupados de acordo com as características comuns às situações abordadas, e apresentadas sob a forma de figuras que serão discutidas a seguir.

A Fig. 7 representa o registro do espectro de ab-

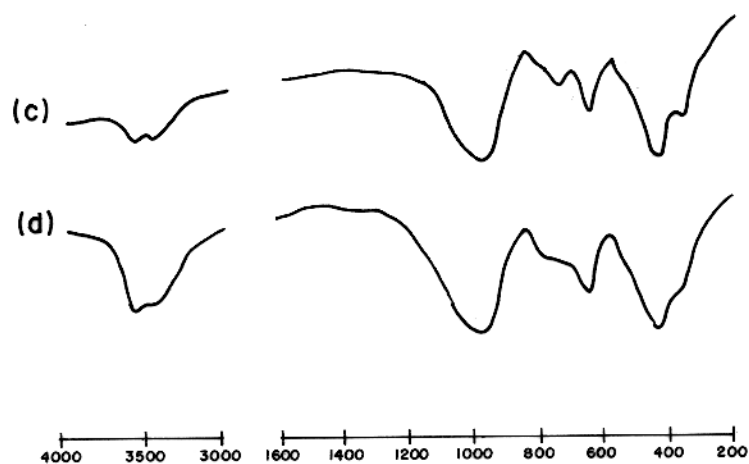
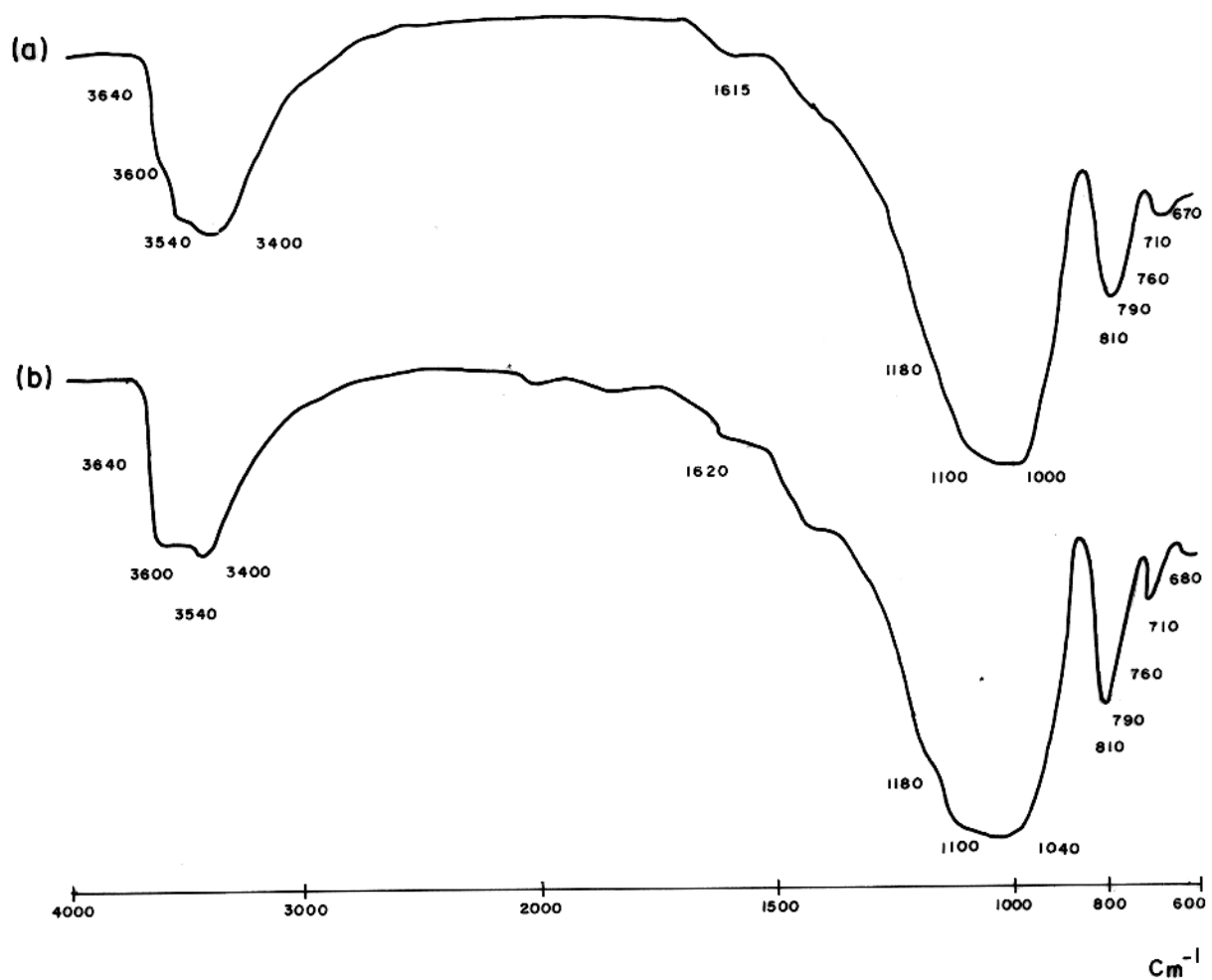


FIG. 07 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.
 (a) e (b) clorita + quartzo (Bahia, Carajás); (c) e (d)
 clorita (Estep, 1983), Prensagem em KBr.

sorção da clorita férrica (associada ao quartzo) existente em ocorrência do Bahia (amostra BA-F14. 156-157 e BA-F09 211-212). Para efeito de comparação, juntou-se registro de espectro de cloritas (Estep, 1973), sendo (c) clorita normal e (d) clorita rica em ferro. As cloritas formam uma grande série isoestrutural com extensivas substituições iônicas. O grupo natural compreende principalmente alumino-silicatos de ferro e magnésio, embora quantidades apreciáveis de cromo, níquel e manganês possam ser encontradas em espécies naturais (Stubican and Roy, 1961). De acordo com Nelson and Roy (1958), as cloritas são silicatos com estruturas em camadas de um dos dois tipos polimorfos, sendo um tipo de estrutura trioctaédrica com duas camadas, e outro, a estrutura trioctaédrica com quatro camadas.

Como se pode observar, na região de 4000 a 3000cm^{-1} (Fig. 7), típica de absorções relativas à água (umidade, água de constituição, incluindo principalmente OH^-), aparecem bem representadas a intensa e larga banda, com seus desdobramentos, alguns mal resolvidos, porém significativos da estrutura hidróxiliça da clorita (contendo estequiometricamente oito grupos OH^-). A nítida, porém de fraca a média banda, às proximidades de 1615 a 1600cm^{-1} , está relacionada ao modo de deformação angular do grupamento H-O-H na estrutura da clorita, indicando alguma alteração para a montmorillonita (como se verá adiante).

A nítida, intensa e larga banda, que se estende de, aproximadamente, 1200 a 900cm^{-1} é relativa ao modo de vibração de estiramento da ligação Si-O, que está presente tanto na clorita (predominante nas amostras aqui selecionadas), como no quartzo. Os desdobramentos mais próximos a 1200cm^{-1} referem-se ao quartzo, um tectossilicato, cuja banda relativa ao estiramento Si-O é deslocada para regiões de maior frequência (Estep, 1973; Saksena, 1959). Já o deslocamento da referida banda para regiões menos energéticas reflete a predominância da clorita, um filossilicato (Saksena, 1959; Launer, 1952).

Comparando-se os registros de (a) e (b) com os de (c) e (d), observa-se que nestes últimos a banda relativa ao estiramento Si-O se apresenta algo mais deslocada para a região

1100-900 cm^{-1} , que é situação típica de cloritas. Quanto às bandas, algumas nítidas (às proximidades de 800 a 700 cm^{-1}) e outras fracas (alguns desdobramentos mal resolvidos em 810, 790, 760, 710 e 680 ou 670 cm^{-1}), tanto se referem à clorita quanto ao quartzo, pois dizem respeito aos modos de vibração relativos ao silicato.

Ainda de acordo com Stüben e Roy (Op.cit.), o aumento da quantidade de íons de alumínio, nas posições octaédrica e tetraédrica, provoca uma mudança apreciável na principal banda Si-O (próximo a 1000 cm^{-1}); e somente nas cloritas ricas em alumínio é possível uma fraca banda H-O-Al, próxima a 910 cm^{-1} . Tuddenham e Lyon (1959) sugerem que as alterações na principal banda Si-O, às proximidades de 1000 cm^{-1} , podem ser usadas para determinar substituições de Fe^{2+} por Mg^{2+} na estrutura da clorita.

A Fig. 8 discrimina uma seqüência de espectros de minerais que se relacionam com as etapas de intemperismo de silicato: (a) amostra SA-F55 25,3-26,8/3, contendo biotita (dominante) e clorita (subordinada) entre outros minerais; (b) amostra SA-P02 10,5-14,0/1, contendo clorita (subordinada)+(montmorillonita (dominante)); (c) amostra SA-F55 25,3-26,8/1, contendo montmorillonita praticamente pura, e (d) amostra SA-P08 12,5-13/3, contendo caulinita e bastnaesita. Foram também reproduzidos espectros de padrões registrados na literatura, para efeito de comparação: (e) montmorillonita Texas (Olphen & Fripiat, 1979), e (f) caulinita Georgia (Olphen & Fripiat, 1979).

A seqüência (a) até (d) é bem representativa das modificações estruturais envolvendo biotita, clorita, montmorillonita e caulinita. Observa-se que enquanto a biotita apresenta a larga e intensa banda, que se estende de 4000 a 3000 cm^{-1} , com desdobramentos mal resolvidos (3540 a 3400 cm^{-1} , por exemplo), na caulinita, que é o estágio mais avançado da alteração de silicatos (obviamente sem considerar os óxi-hidróxidos de alumínio e variedades de quartzo), a referida banda apresenta-se nítida e intensa, com seus desdobramentos deslocados para regiões mais energéticas, ratificando esperadas situações quanto à existência

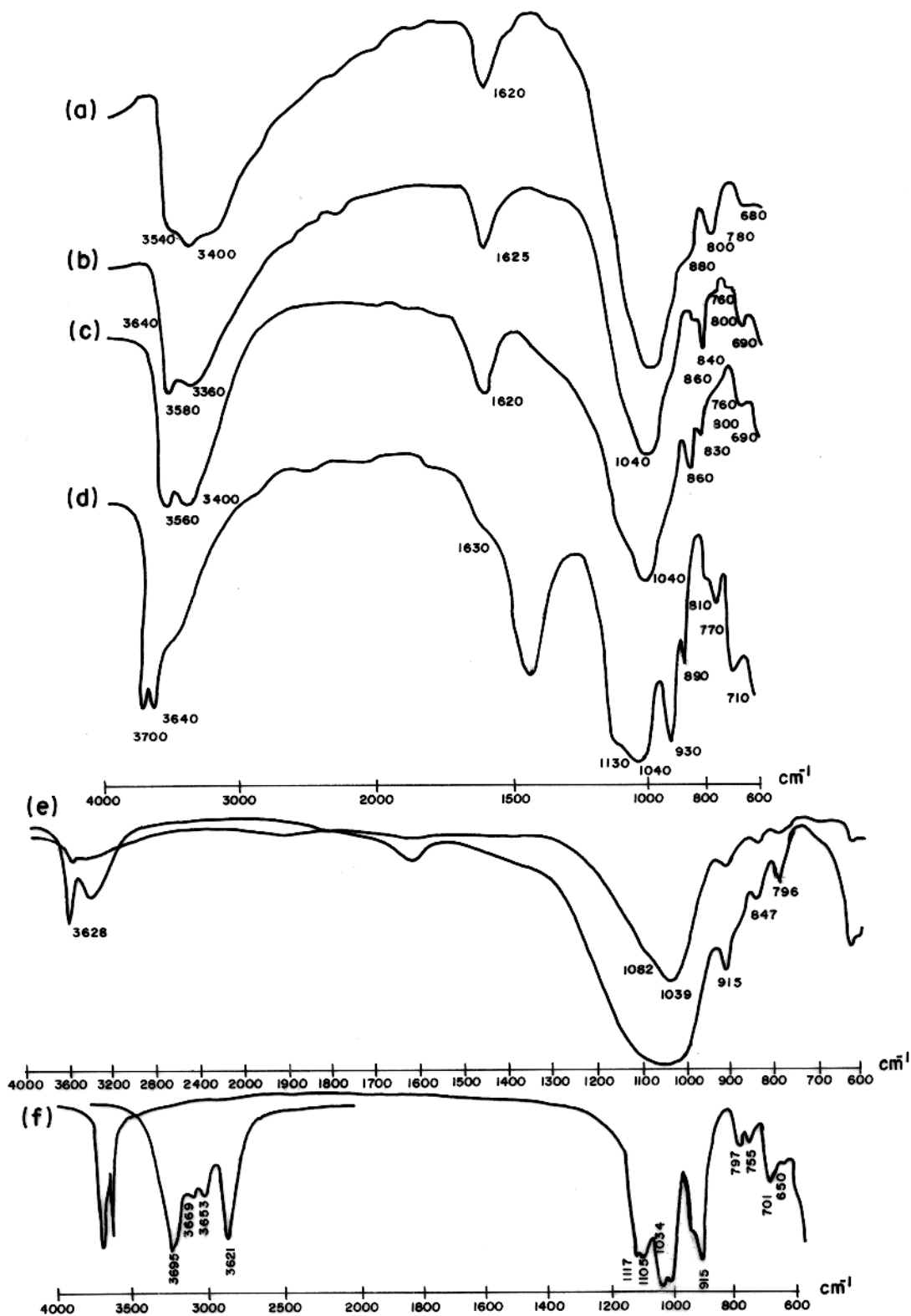


FIG.08 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO INFRAVERMELHO. (a) biotita+clorita+quartzo; (b) clorita+montmorillonita; (c) montmorillonita; (d) caulinita+carbonato; (e) montmorillonita texas (Olpen e Fripiat, 1979); (f) caulinita Georgia (Olpen e Fripiat, 1987); (a), (b), (c) e (d) são amostras do Salobo (Carajás), prensagem em KBr.

de grupos hidroxila associados às camadas interfoliares da estrutura de caulinita (Olphen & Fripiat, 1979; Farmer, 1974). Além disso, enquanto a Biotita-clorita-montmorillonita apresenta uma nítida (embora fraca) banda às proximidades de 1620 cm^{-1} , que está associada ao modo de deformação angular do agrupamento H-O-H (Olphen & Fripiat, 1979; Farmer, 1974; Nakamoto, 1970); a caulinita não exibe a referida banda (ou mal a exibe, se ainda contiver restos de montmorillonita).

Quanto à banda intensa e nítida, que absorve às proximidades de $1500\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ (espectro (d) relativo à caulinita), é a mesma representativa do modo de vibração ν_3 do carbonato que está na estrutura da Bastnaesita (La, Nd, Sm) FCO_3 . Aliás, as bandas de absorção causadas pelos grupos CO_3 ocorrem, geralmente, próximos a 1430 cm^{-1} , dando picos intensos (Huang e Kerr, 1960; Adler e Kerr, 1963).

Observa-se, ainda, que a goethita está presente em Cal com a sua banda superposta, segundo um "ombro" em 880 cm^{-1} , atribuída à frequência de vibração da ligação Fe-OH (Olphen & Fripiat, 1979; Farmer, 1974; Nakamoto, 1970).

Quanto à banda de vibração de estiramento Si-O, que se estende de 1200 a 900 cm^{-1} , as modificações são bem visíveis no que diz respeito ao número crescente de desdobramento, envolvendo a seqüência biotita (poucos desdobramentos) - clorita-montmorillonita - caulinita (esta última com maior número de desdobramentos). Tal situação é perfeitamente compatível com a estrutura diferenciada de tais filossilicatos (Olphen & Fripiat, 1979; Gadsden, 1975; Farmer, 1974; Sakseha, 1959; Launer, 1952).

A presença de apreciáveis teores de ferro em tais estruturas de silicato provoca o aparecimento de desdobramentos e ou superposições de bandas, situações essas que estão relacionadas com absorções relativas aos modos de vibração de ligações metal-hidroxila (Olphen & Fripiat, 1979; Nakamoto, 1970; Stubičan e Roy, 1961).

A Fig. 9 apresenta espectros de absorção de (a)

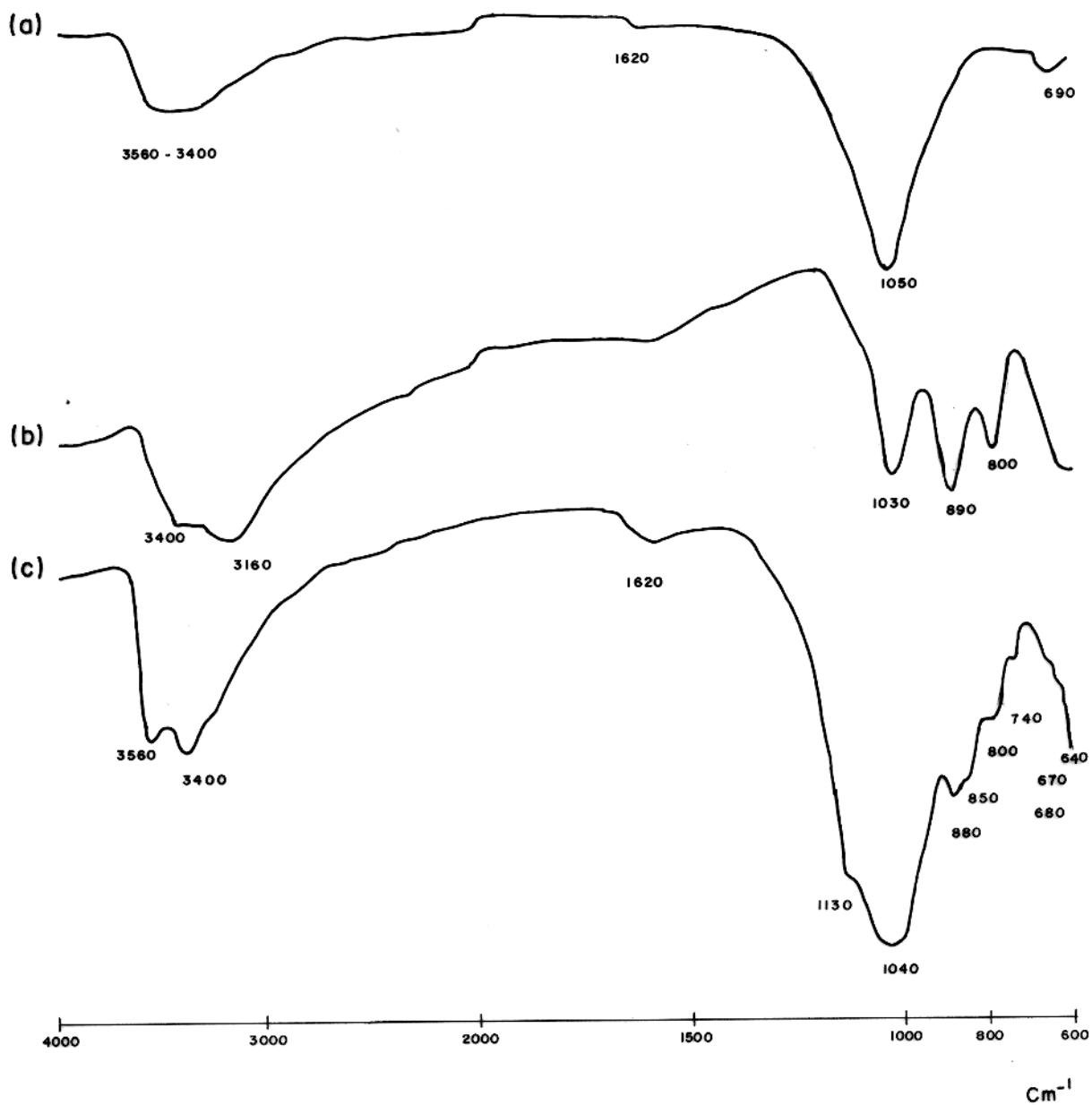


Fig.09- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO. (a) mineral a $11,9 \text{ \AA}$; (b) goethita + almandina; (c) brochantita + almandina + quartzo. Amostras do Salobo (Carajás), prensagem em KBr.

amostra SA-F35 738-743/1 (com mineral de 11,9Å dominante), (b) amostra SA-P06 29-29,5/1 contendo 83% em peso de goethita e 15% de almandina, e (c) amostra SA-F55 32,8-34,5/1 contendo brochantita (com pouco mais de 10% em peso), almandina (em torno de 29%), magnetita (com quase 33%) e apreciável quantidade de sílica disseminada (quase 23% em peso).

Considerando que a bornita (presente na amostra SA-F55 32,8-34,5/1) somente apresenta absorção em regiões menos energéticas, as características do espectro (a) são predominantemente, de silicato (mineral a 11,9Å) cuja constituição de flossilicato apresenta grupos OH identificados pela banda larga, com desdobramentos mal resolvidos em 3560 a 3400 cm^{-1} . A julgar pela forma de suas linhas, a referida banda sugere baixa cristalinidade (Olphen & Fripiat, 1979, entre outros), fato confirmado pela existência de banda de deformação H-O-H em 1620 cm^{-1} . Quanto à banda devida ao estiramento Si-O, com pico em 1050 cm^{-1} aproximadamente, bem delimitada, quase homogêna, deslocada para regiões menos energéticas, confirma tratar-se de estrutura de flossilicato (Gadsden, 1975; Farmer, 1974; Estep, 1973; Saksena, 1959; Launer, 1952).

Também no espectro (b), a banda alargada com desdobramentos mal resolvidos em 3400 e 3160 cm^{-1} sugere certa deficiência em cristalinidade da goethita presente na amostra, já que a almandina, $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, não contém grupos OH representativos do aparecimento dessa banda. A almandina se fez representar, todavia, pela existência de banda intensa e nítida, às proximidades de 1030 cm^{-1} (estiramento Si-O), enquanto a goethita é nitidamente confirmada pelo registro de frequência de deformação Fe-OH em 890 cm^{-1} , segundo uma banda intensa, nítida. Também a banda em 800 cm^{-1} é relativa à goethita, predominante na amostra. Este espectro sugere a ratificação de que a intemperização da almandina, embora resistente, está intimamente associada à formação de goethita.

Embora com dois nítidos desdobramentos em 3560 e 3400 cm^{-1} , espectro (c), a banda relativa aos grupos OH da brochantita, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, parece sugerir certa perda de preservação

dos grupos hidroxila, com diminuição da cristalinidade do mineral. A brochantita é, ainda, melhor identificada pela presença do ânion SO_4^{2-} , cujos modos de vibração se encontram registrados em 1130 (modo ν_3), 880-850 (ν_1), 680-670 cm^{-1} (ν_4) por exemplo (Gadsden, 1975; Nakamoto, 1970; Sadtler, s.d.). A almandina, neste espectro, é representada pela banda em torno de 1040 cm^{-1} (estiramento Si-O).

A Fig. 10 exibe registro de espectros de absorção de (a) amostra SV 10, contendo brochantita praticamente pura; (b) amostra SV 04, contendo pseudomalaquita (quase 46% em peso) + malaquita (52%), e (c) amostra SV 02/1, com pseudomalaquita (predominante em 83%), quartzo (pouco menos de 8%) e alguma malaquita (uns 6%). A brochantita é um sulfato básico de cobre monoclinico ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), que geralmente ocorre como um mineral secundário de cobre na zona oxidada de depósito de cobre. Considerando-se a sua composição química, rica em grupos hidroxila, bem se justifica o aparecimento de intensa banda na região de 4000-3000 cm^{-1} , repleta de desdobramentos, todos associados à presença de grupos OH (Omori e Kerr, 1966), e bem reflete a boa cristalinidade do mineral presente em Serra Verde. A fraquíssima banda às proximidades de 1630 cm^{-1} , representativa de deformação angular H-O-H, ratifica a cristalinidade já referida, posto que os grupos hidroxila mantêm-se preponderantemente intactos.

A nítida e intensa banda, que absorve às proximidades de 1110 cm^{-1} (com desdobramento em 1140 e 1100 cm^{-1}) é resultante do modo de vibração ν_3 do sulfato (Nakamoto, 1970; Omori e Kerr, 1966). A intensa, média e alongada banda em torno de 1000 cm^{-1} parece estar associada à ligação de deformação metal hidroxila (no caso, Cu-OH) típica (Nakamoto, 1970). Já as bandas que se estendem com desdobramentos em 960, 860, 800, 750 e 640 cm^{-1} , todas aqui atribuídas aos modos de estiramento ν_1 e ν_4 do sulfato coordenado, parecem ratificar a esperada situação da coordenação desse íon com o cobre, ainda mais quando se observa o desdobramento da banda em 1140 e 1100 cm^{-1} já referido (Nakamoto, 1970). Dados coletados por Gadsden (1975) confirmam o aparecimento das bandas e desdobramentos aqui registrados.

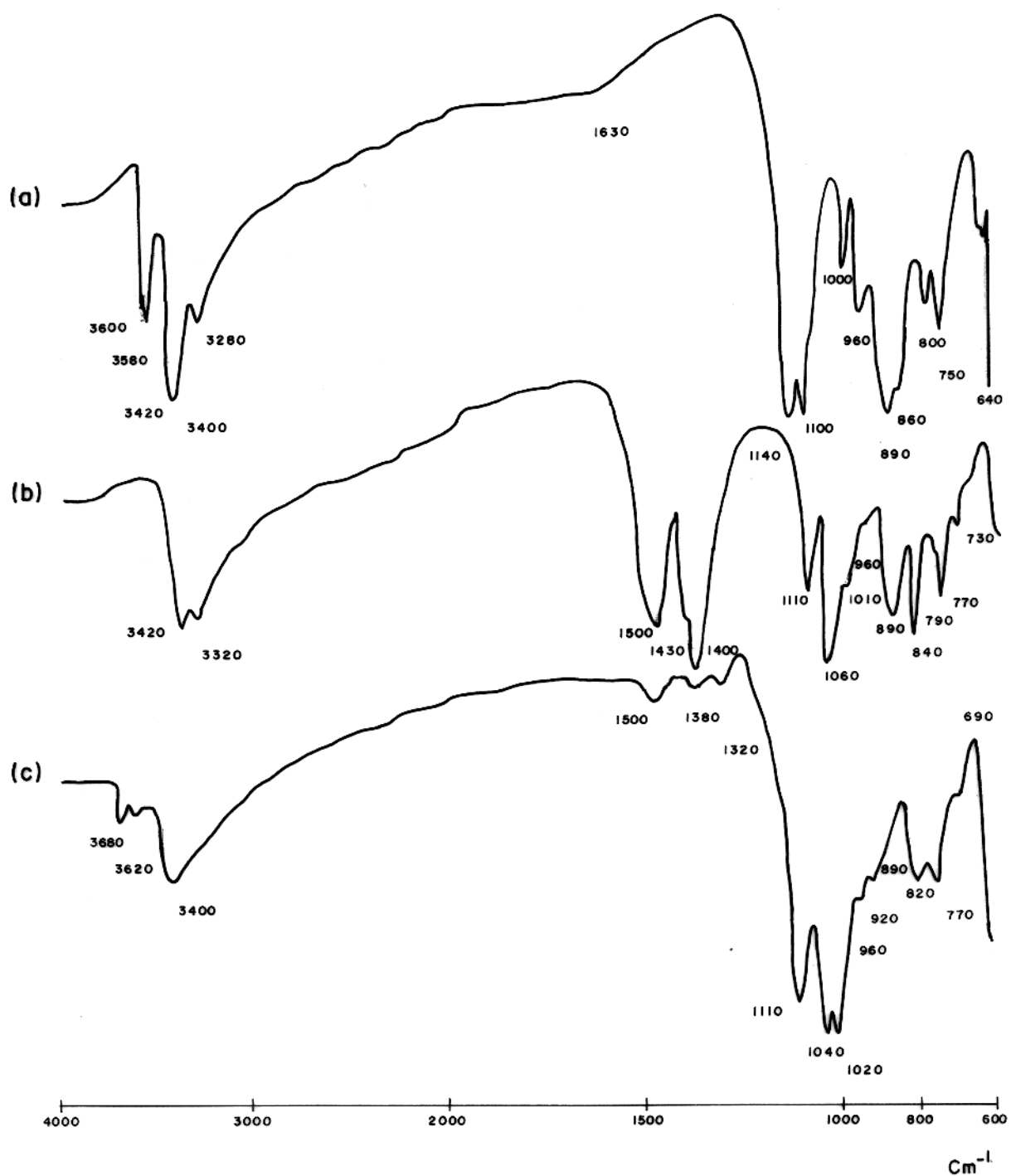


Fig. 10 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO. (a) brochantita; (b) pseudomalaquita+malaquita; (c) pseudomalaquita contendo malaquita. Amostras de Serra Verde (Carajás), prensagem em KBr.

Tanto a pseudomalaquita, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, como a malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, apresentam grupos hidroxila em suas constituições, razão pela qual aparecem desdobramentos (nem todos suficientemente registradas) em 3420 e 3320 cm^{-1} no espectro (b) da Fig. 10. O aparecimento de nítida e intensa banda com desdobramentos em 1500, 1430 e 1400 cm^{-1} é relativo ao modo de vibração de estiramento ν_3 do carbonato (Nakamoto, 1970); tais desdobramentos sugerem coordenação do íon carbonato (Nakamoto, 1970). A banda relativa ao modo de vibração ν_3 do tetraedro PO_4 aparece também desdobrada em 1110, 1060 e 1010 cm^{-1} , revelando abaixamento de simetria, e portanto, evidenciando o fosfato coordenado (Nakamoto, 1970). A região que se estende com bandas de absorção apresentando desdobramentos em 1060, 1010, 960, 890, 840, 790, 770, 730 e 640 cm^{-1} é característica do aparecimento de bandas relativas ao fosfato e ao carbonato coordenado na estrutura do mineral (Nakamoto, 1970). Reymão e Lima (1982) estudando amostras oriundas do noroeste do Maranhão (Pirocaua) e nordeste do Pará (Jandiál, também observaram fosfato coordenado em minerais tais como crandallita-goyazita, senegalita, augilita e mitridatita.

Como a malaquita aparece em pequenas quantidades na amostra SV 02/1, apenas uma larga e fraca banda de absorção e com desdobramentos em 1500, 1380 e 1320 cm^{-1} aparece no espectro (c) da Fig. 10. Por outro lado, é a pseudomalaquita que predomina na citada amostra, e considerando os desdobramentos registradas em 3680, 3620 e 3400 cm^{-1} , tais fatos parecem indicar que nessa amostra o mineral de fosfato se apresenta bem cristalizado, a julgar por certa preservação de grupos OH na estrutura do mineral.

Nos espectros da Fig. 11, (a) é relativo à SV 20, que contém (predominantemente) a mistura natural tremolita-actinolita (quase 60% em peso), pseudomalaquita (em torno de 27%) e malaquita (pouco mais de 12% em peso). A larga e intensa banda, com desdobramentos mal resolvidos (alguns perceptíveis em 3580, 3420 e 3320 cm^{-1}) parecem evidenciar a origem diferenciada dos grupos hidroxila (de minerais hidroxilados de silicato, fosfato e carbonato). As bandas de vibração de estiramento Si-O e do modo ν_3 do fosfato superpostas se apresentam intensas e nítidas com

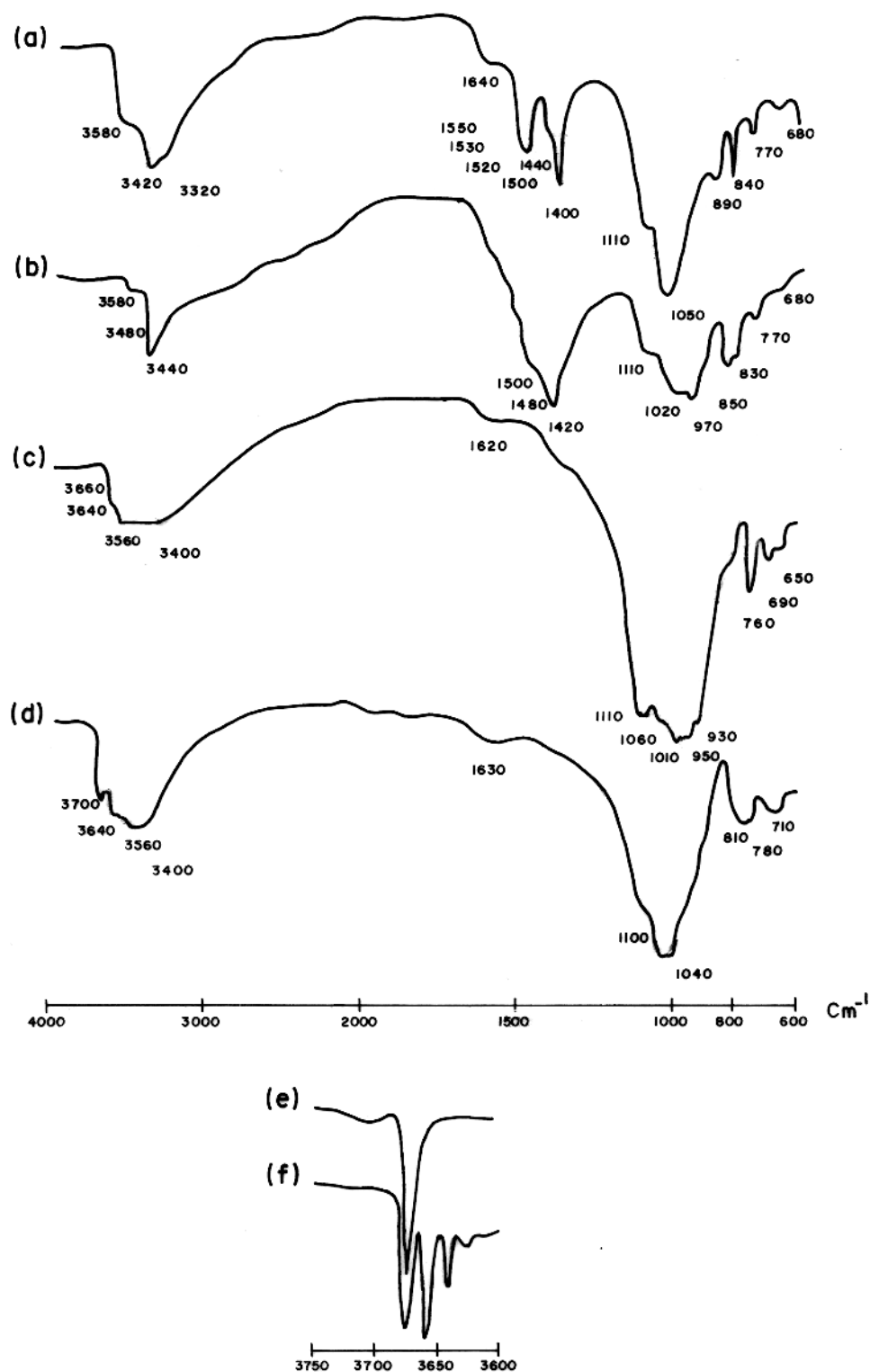


FIG. II - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.

(a) tremolita + actinolita + malaquita + pseudomalaquita
 (b) tremolita + azurita + malaquita; (c) tremolita + actinolita + pseudomalaquita + goethita + caulinita; (d) clorita e outros. Amostras de Serra Verde (Carajás), tremolita (e) e actinolita (f) naturais (Raudsepp et al, 1987), prensagem em KBr.

desdobramentos em 1100 e 1050 cm^{-1} . Já a banda relativa ao modo ν_3 do carbonato se apresenta isolada, nítida e com vários desdobramentos mal resolvidos (1500, 1530 e 1520 cm^{-1}) e outros picos bem nítidos (1500, 1440 e 1400 cm^{-1}). As demais bandas menos intensas, nítidas, estão associadas a silicato, fosfato e carbonato. Vale ressaltar que desdobramentos em bandas de carbonato têm sido registrados para diversos minerais (Gadsden, 1975; Chester e Elderfield, 1967).

O espectro (b) da Fig. 11 é, ainda, relativo à tremolita-actinolita (pouco mais de 12% em peso), associada à goethita (quase 10%) e sob predominância de azurita, cujos cristais foram separados na tentativa de se obter o mineral praticamente puro. A julgar pelas linhas da banda devida ao carbonato, é de se esperar algum conteúdo muito baixo de malaquita. A banda nítida com desdobramentos mal resolvidos em 3580, 3480 e 3440 cm^{-1} é relativa à presença de grupos hidroxila existentes na estrutura dos minerais de silicato, carbonato e óxi-hidróxido de ferro. Como se pode observar, a banda relativa ao modo ν_3 do carbonato (devida à azurita) já se apresenta algo diferenciada ao registro do mesmo modo ν_3 do espectro anterior (banda devida à malaquita). Na azurita, uma banda fraca pode ocorrer entre 1850 e 1830 cm^{-1} , semelhante às bandas dos minerais do grupo da calcita e dolomita. Também na malaquita e azurita ocorrem bandas fracas a 1100-1090 cm^{-1} , de modo semelhante às bandas fornecidas pelos minerais do grupo da aragonita (Huang & Kerr, 1960).

A banda relativa ao modo de vibração Si-O apresenta-se isolada, podendo-se distinguir pelo menos dois desdobramentos (em 1110 e 1020 cm^{-1}) e certo deslocamento para regiões menos energéticas. Situação essa, típica de silicatos com relação Si/O tendendo para 1:4 (Estep, 1973; Saksena, 1959; Launer, 1952). A banda com pico em 970 cm^{-1} refere-se ao modo de deformação da ligação Fe-OH da goethita. Para as regiões menos energéticas (de 850 a 880 cm^{-1}) repetem-se as situações relativas a silicato, carbonato e ao óxi-hidróxido.

O espectro (c) da Fig. 11 contém, ainda, a série tremolita-actinolita (predominantemente, com pouco mais de 80%

em peso), associada à caulinita (quase 8% em peso), à goethita (praticamente com 9%) e com relativamente pouca pseudomalaquita (algo em torno de 4%), minerais estes que se encontram presentes na amostra SV 19/3. A intensa banda com desdobramentos em 3660, 3640, 3560 e 3400 cm^{-1} reflete a presença de grupos hidroxila relativos aos minerais de silicato (tremolita-actinolita e caulinita), ao óxi-hidróxido de ferro e, talvez, à pouca influência da pseudomalaquita.

Na fig. 12 foram reunidos alguns espectros infravermelhos relativos a minerais secundários de cobre, como a brochantita, malaquita e azurita, bem como da bastnaesita (fluorcarbonato de terras raras), obtidos a partir da literatura disponível.

O espectro (a) refere-se a uma brochantita do Bisbee, Arizona, apresentada por Omori e Kerr (1966), onde as absorções devidas ao grupamento OH^- são bem representadas através dos desdobramentos observados na região de 4000 a 3000 cm^{-1} . Observa-se ainda, a larga e intensa banda de absorção do sulfeto com seus desdobramentos próximos à 1100 cm^{-1} . Comparando-se tal espectro com aqueles obtidos a partir das amostras aqui estudadas (vide por exemplo, fig. 9c e fig. 10a), torna-se evidente que a brochantita encontrada no Salobo, apresenta-se com suas características cristalinas menos preservadas que a de Serra Verde, embora ambos apresentem as bandas de absorções características deste mineral (grupamentos OH^- e CO_3 , notadamente).

O espectro (b) é relativo a uma malaquita do Globe, Arizona, registrado por Huang e Kerr (1960), no qual as absorções características são representadas principalmente pelas bandas devidas ao grupamento OH^- às proximidades de 3510 cm^{-1} e do grupo CO_3 na região de 1099-1050 cm^{-1} . Este espectro apresenta-se bastante semelhante àquele obtido para uma malaquita de Serra Verde, discutido na fig. 10b. Já o espectro (c) diz respeito a uma azurita de Copper Queen no Arizona, apresentado também por Huang e Kerr (1960). À semelhança da malaquita, a azurita tem nas absorções relativas ao grupamento OH^- (3520 cm^{-1}) e grupos

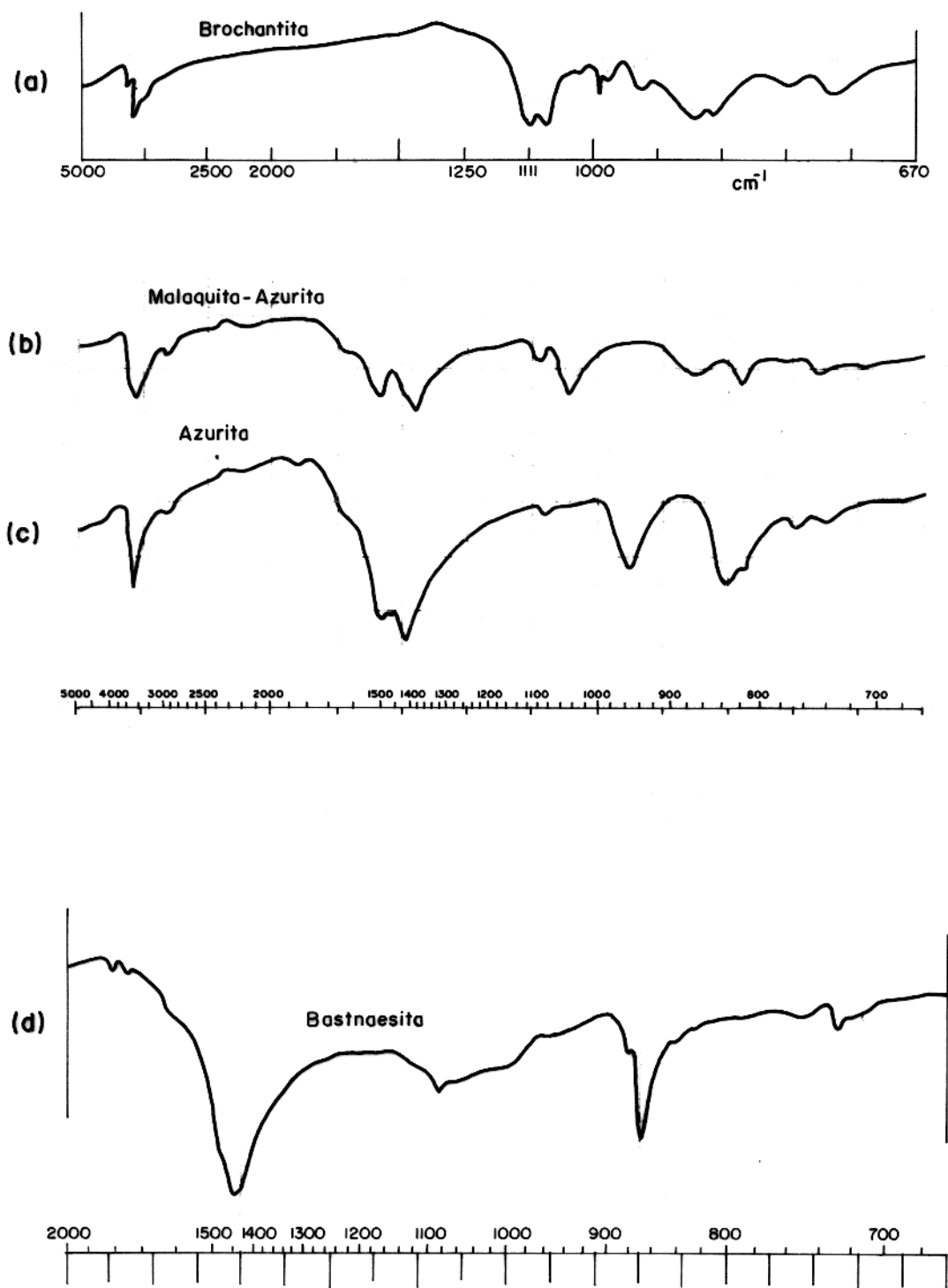


FIG. 12 - ESPECTROS INFRAVERMELHO DA LITERATURA. (a) brochantita (Omori e Kerr, 1963); (b) e (c) malaquita e azurita (Huang e Kerr, 1960); (d) bastnaesita (Adler e Kerr, 1963).

CO_3 ($1422-1093 \text{ cm}^{-1}$) suas principais absorções características. Também em Serra Verde, foi encontrada uma amostra onde a azurita é o mineral predominante, e comparando-se seu espectro (Fig. 11 b) com o anteriormente citado, é possível observar que as absorções dos grupamentos característicos, estão ali bem representadas, evidenciando a boa cristalinidade do mineral.

Ainda para efeitos comparativos, juntou-se o espectro de uma bastnaesita do Congo Belga (Fig. 12 d), descrita por Adler e Kerr (1963), onde se destacam as bandas de absorção devidas aos grupos CO_3 na região de $1500-1400 \text{ cm}^{-1}$. No espectro (d) da Fig. 8 a banda de absorção de tal grupamento, está representada segundo uma larga e intensa banda às proximidades de 1500 cm^{-1} , mostrando que o espectro da bastnaesita do Salobo é muito semelhante àquele apresentado na Fig. 12 d.

5.3 Considerações Finais

Os resultados apresentados neste trabalho (do material coletado), evidenciam alguns aspectos relacionados à geoquímica das ocorrências de cobre da região da Serra dos Carajás (Salobo 3A, Bahia e Serra Verde) que serão abordados a seguir.

As características litológicas da rocha fresca aparecem segundo um material duro e compacto, enquanto a rocha alterada se apresenta facilmente fragmentável, com profundas modificações de outras propriedades mecânicas, bem como de coloração, brilho, etc. No que se refere à litologia associada às características químicas, sejam ácidas ou básicas, oxidantes ou redutoras, na rocha hospedeira, fresca ou alterada, os processos de intemperismo químico levados a cabo por intensas lixiviações, caracterizadas por hidrólises ácidas, em ambiente oxidante, originaram produtos ácidos nas três ocorrências aqui estudadas. Assim, por exemplo:

(1) No Salobo (da base para o topo do perfil)

- uma biotita (Mg), rica em K, de características básicas, foi substituída por uma biotita (Fe), de características menos básicas;

- a própria biotita (Fe) produziu, por intemperismo, montmorillonita (Fe), que evoluiu para caulinita + goethita, em típica reação ácida, em ambiente oxidante;
- a alteração do anfibólio (de nítidas características básicas) para minerais típicos de intemperismo, tais como sílica e caulinita (de evidentes características ácidas), é indicativa de hidrólise ácida e oxidação;

(2) No Bahia

- as características básicas e redutoras da rocha hospedeira permitiram a manutenção de minerais de cobre tipicamente redutores, como a calcopirita, por exemplo;

(3) Em Serra Verde

- ao contrário da rocha-mãe hospedeira, de natureza básica (rica em Ca e Mg) e quimicamente estável em ambiente redutor, a rocha alterada é resultante de hidrólise ácida e de oxidação, a julgar pelos seus produtos de intemperismo (notadamente, clorita, montmorillonita, caulinita+goethita);
- sulfetos primários de cobre (calcopirita e bornita, por exemplo) são encontrados tanto na rocha fresca como na rocha alterada. Já os minerais supergênicos (sulfato, carbonato, fosfato) somente aparecem no ambiente oxidante.

Em todos os casos acima considerados, os espectros no infravermelho permitiram o acompanhamento dessas transformações, quando as considera, por exemplo (nas figuras 7, 8, 9 e 10) alterações oriundas de:

- (1) deslocamentos de bandas de absorção de silicato, de regiões menos energéticas (anfibólio, por exemplo) para intervalos mais energéticos (filossilicatos);
- (2) identificação de bandas de carbonato, sulfato, fosfato (p. ex.) desdobradas e em maior número, em relação às bandas de tais ânions livres, o que revela ocorrências de coordenação devida à estrutura cristalina (modificação do grupo de simetria de cada mineral, sempre mais complexa do que o composto iônico (Burns, 1970).

Uma apreciável concentração de cobre, através da formação de minerais de carbonato, sulfato e fosfato, processou-se em Serra Verde provavelmente a partir do lento processamento supergênico; enquanto no Salobo, observou-se enriquecimento relativo de cobre nos minerais de silicato, óxido e óxi-hidróxidos, sem, no entanto, identificar-se mineral específico (amostra SA P55 25,3-26,8/1, SA P06 29-29,5/1, SA P02 10,5-15/1, por exemplo). Sobre a presença de cobre em minerais de silicato, óxidos e óxi-hidróxidos, é interessante citar, resumidamente:

- um número razoável de pesquisadores tem desenvolvido estudos de adsorção e de propriedades trocadoras de íons de Cu (II) não só em solos e rochas, mas também em minerais isolados, tais como micas (Hazen e Wones, 1972 e Fisher e Notebaart, 1976), Biotita vermiculitizada (Sayin, 1982), biotita cuprífera (Henley e Brown, 1974, Ayres et al., 1977), entre outros. Recentemente, Tazaki et al. (1988) procederam estudos sobre o produto de intemperismo oriundo do fácies silicato da formação ferrífera, no Salobo, representado pela ocorrência de filmes ultrafinos de Cu-S em minerais. O que se depreende de tais fatos é que o cobre pode ser enriquecido em produtos argilosos através do intemperismo químico. É muito provável que em alguns casos haja apreciável dificuldade na remoção do metal, como observou, por exemplo, Stephens & Metz (1967) nos depósitos de cobre em Ray (Arizón) ou Melfi (1984), no Salobo (Carajás) Pará;
- é sobremaneira curioso o fato de que biotitas inalteradas, ocorrentes na rocha-mãe, não apresentem conteúdos em cobre, enquanto que as vermiculitas cupríferas formadas no manto de alteração sejam resultantes de intemperismo químico de biotita-Fe (vide, a propósito, Ildefonse et al., 1986 e Toledo-Groke, 1986). Basset (1958) demonstrou que o cobre vinculado às vermiculitas pode ser carregado para posições intercambiáveis, nesses minerais, onde substitui íons de Mg^{2+} hidratados. Acredita-se que a maioria dos filossilicatos cupríferos são formados provavelmente pela reação de filossilicatos com íons cobre liberados pela oxidação do cobre (II), de sulfetos primários (Henley e Brown, 1974);

- por outro lado, óxidos e óxi-hidróxidos de Al ou Fe são também capazes de adsorver Cu^{2+} de modo irreversível (Kinninburg et al., 1976). O que se espera é que a adsorção de alumina amorfa possa conter ligações diretas Al-O-Cu, de acordo com as suposições de McBride (1978, 1982);
- o manganês aparece em uma situação interessante, pois apesar do teor de 10,3% em termos de MnO (tab. 2), não foi possível identificar no difratograma qual o mineral de manganês presente. No entanto, tal situação, quando comparada às demais constantes da tabela, evidencia excepcionalidade em termos de MnO. Por outro lado, o valor algo apreciável para o cobre (2,32% de CuO), parece revelar certa associação local (pontual) entre Mn e Cu. Aliás, tal hipótese foi ratificada por Toledo-Groke (1986), além de confirmar a existência de criptomelana. Comportamento semelhante foi observado por Mosser & Zeegers, 1988, em perfis de intemperismo ricos em cobre em Burkina Faso, no oeste da África. Também Taylor & McKenzie (1986), McKenzie (1967), Mc Laren et al. (1981), Traina & Döner (1985), têm demonstrado que os óxidos de manganês do solo adsorvem grandes quantidades de cobre, muito mais que os óxidos de ferro ou os argilo minerais. De acordo com esses autores, elementos como o Cu são facilmente "arrastados" por minerais de manganês.

É oportuno, ainda, tecer considerações a respeito do enriquecimento supergênico presente nessas ocorrências, notadamente em Serra Verde e no Salobo. Assim, por exemplo, a ocorrência de rochas metassedimentares do Salobo, mineralizadas por sulfeto de cobre, que ocorre ora disseminado, ora em níveis milimétricos a centimétricos, concordantes ou não com as estruturas das rochas, exibe, no seu manto de intemperismo, teores razoáveis de cobre (quase 1 % em CuO) que não são devidos a minerais específicos (vide por exemplo, Farias e Saueressig, 1982 ou Toledo-Groke, 1986). No entanto, detectou-se neste estudo um sulfato (a brochantita), enquanto Toledo-Groke (1986) observou formação de carbonato (a malaquita), embora em ambos os casos tais minerais ocorram localmente, o que não justificaria os teores de cobre encontrados no material alterado como um todo. Em Serra Verde, os minerais detectados (carbonato, fosfato, sulfato) são

produtos de alteração de anfibólio-magnetita-xisto do Grupo Pojuca (Costa & Costa, 1985), mineralizados em sulfeto de cobre contidos em veios de quartzo. A julgar pelas observações de campo e interpretações de resultados analíticos químico-mineralógicos, tais minerais supergênicos são de natureza intempérica sendo as fontes de cobre a bornita e a calcopirita. Já na Bahia, os estudos geológicos-geoquímicos caracterizam uma mineralização de sulfeto de cobre associada a uma seqüência vulcano-sedimentar, constituída por derrames e "sills" básicos, tufos intermediários ácidos, sedimentos clásticos e formações ferríferas. Espera-se que processos de alteração hidrotermal tenham conduzido à lixiviação de álcalis e provocado aumento significativo dos teores de Fe (total), H_2O^+ , sulfetos de cobre, entre outros (Ferreira Filho, 1985).

É de se esperar, também, que climas com estações contrastantes ofereçam situações mais favoráveis ao aparecimento desse tipo de enriquecimento geoquímico. As áreas geográficas das ocorrências aqui consideradas se enquadram perfeitamente em clima úmido e quente, com chuvas abundantes e períodos de estiagem prolongada, distribuídos, praticamente, nos dois semestres anuais.

Em tais situações, onde predominam zonas de oxidação apreciáveis os sulfetos primários de cobre (caracterizados por espécies de enxofre e cobre em estados de oxidação mais baixos) sofrem ataque químico oriundo da oxidação. O S (sob a forma de S^{2-}) e o Cu (como Cu^+ , notadamente, uma vez oxidados e submetidos a interações com CO_2 (atmosférico, por exemplo) e fosfato (oriundo de pequenas quantidades de apatita primária), podem formar minerais supergênicos de sulfato, carbonato e fosfato de cobre (III), tal como se observou em Serra Verde.

O enriquecimento supergênico, portanto, de uma maneira geral, compreende uma série de processos, através dos quais os sulfetos primários são oxidados, transportados e redepositados acima ou abaixo do nível freático, sob a forma de carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos, etc. Os sulfetos primários ocorrem em associações quimicamente estáveis, no meio existente, sob o nível freático (alcalino e redutor), tornando-se instáveis

quando expostos à erosão na superfície, onde iniciam processos de oxidação e solubilização. Na zona oxidada, forma-se, então, sulfato e precipita-se carbonato, fosfato, silicato, hidróxido.

As características físico-química da zona de oxidação são melhor compreendidas através de estudos de diagramas Eh-pH (vide, por exemplo, Baas Becking et al., 1960; Garrels & Christ, 1965). Um exemplo bastante ilustrativo por ser oferecido pela fig. 13. As águas meteóricas, ricas em CO_2 e O_2 atmosféricos, dissolvem sais e compostos orgânicos naturais, e tornam-se moderadamente ácidas e com características oxidantes (Baas Becking et al., 1960). Quando tais águas atingem o nível freático, atacam os minerais, mas perdem apreciavelmente suas características ácidas. Nesta situação, é possível a formação de espécies tais como a brochantita, a malaquita, a azurita, a pseudomalaquita, por exemplo, que guardam características básicas (presença do grupo OH^- em suas composições).

Os processos de oxidação de sulfeto e ferro (II) envolvem, necessariamente, a ação de bactérias, dos grupos bio-bactérias (sobrevivem em pH 1,0 a 9,20 e Eh 0,855 a 0,190 V) e ferro-bactérias (se desenvolvem em pH 2,0 a 8,90 e Eh 0,85 a 0,600 V), segundo observações recolhidas por Baas Becking et al. (1960). A brochantita, observada no Salobo e em Serra Verde, certamente resultou da ação de bactérias sobre o sulfeto (S^{2-}), oxidando-o a sulfato (SO_4^{2-}). Já o ferro (II) componente da calcopirita e da bornita (Salobo, Bahia e Serra Verde), foi oxidado a ferro (III) componente da goethita ou da hematita.

As observações de campo comprovam a aplicabilidade do diagrama Eh-pH para as ocorrências de minerais de cobre no Salobo, no Bahia e em Serra Verde. Somente um ambiente redutor, alcalino, oferece condições ao aparecimento do cobre nativo (Cu^0), tal como se observou no Salobo e no Bahia. Por outro lado, as condições oxidantes e os processos físico-químicos típicos permitem a formação de minerais supergênicos tão variados como em Serra Verde.

Um exemplo bem ilustrativo da aplicabilidade de

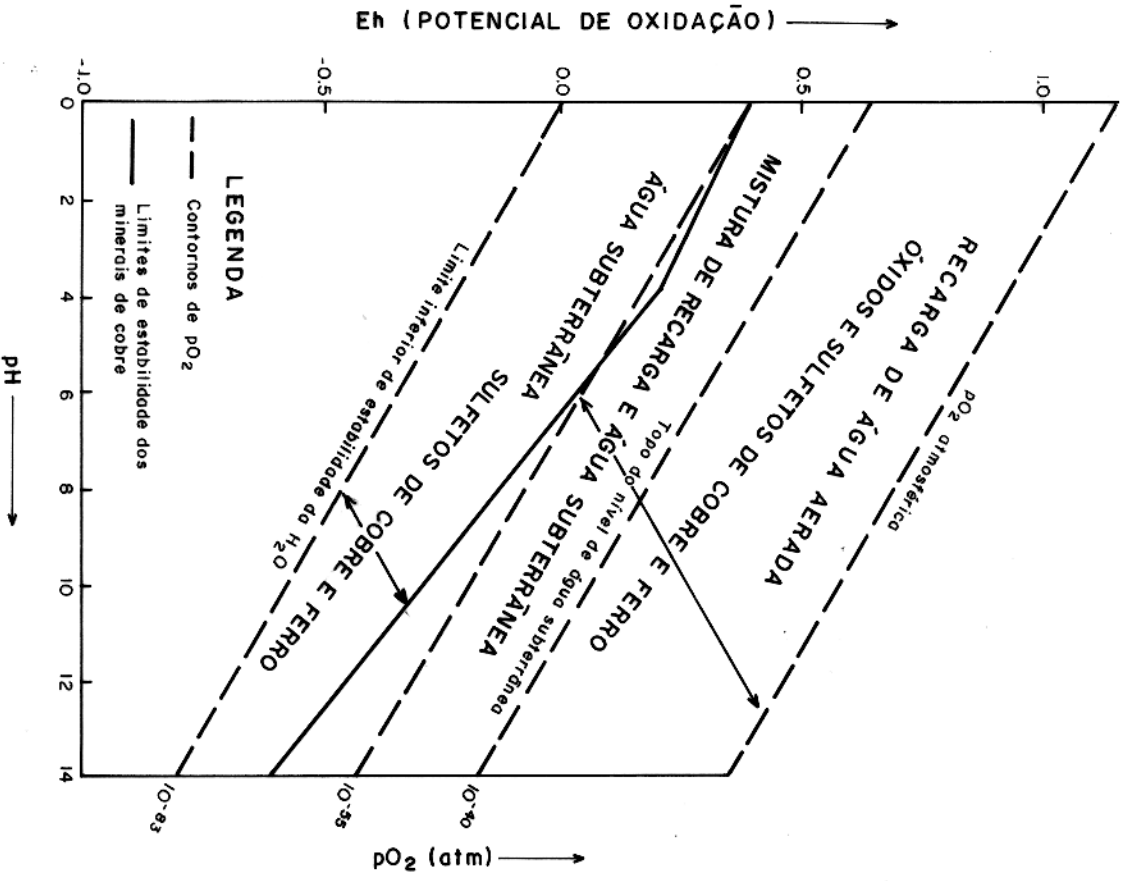


FIG. 13 - DIAGRAMA Eh-pH MOSTRANDO AS FAIXAS DE ESTABILIDADE PARA COMPOSTOS DE COBRE E FERRO. Extrairdo de Anderson, 1982.

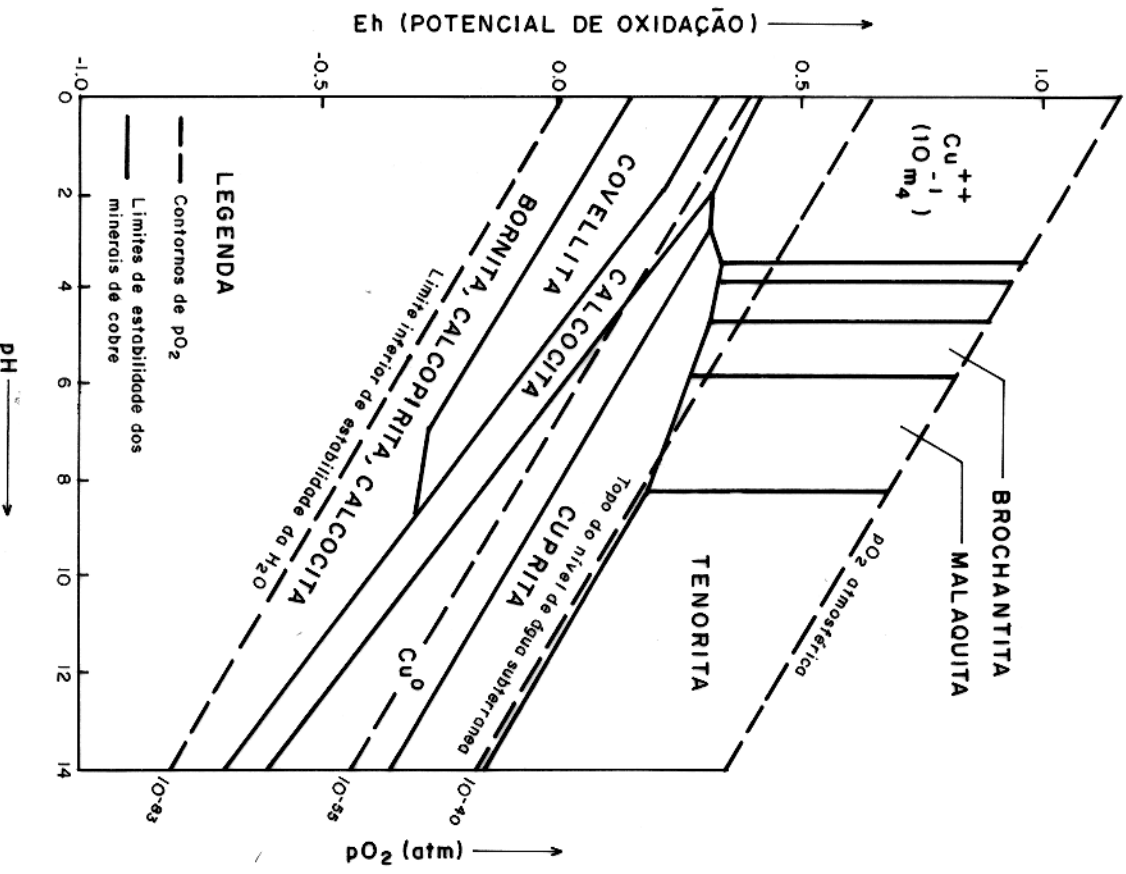


FIG. 14 - DIAGRAMA Eh-pH MOSTRANDO OS CAMPOS DE ESTABILIDADE DOS MINERAIS DE COBRE NO SISTEMA Cu-S-H₂O. Modificado de Anderson, 1982.

diagramas Eh-PH no estudo de depósitos relacionados com enriquecimento supergênico, envolvendo minerais de sulfeto de cobre e de silicatos formadores de rochas, pode ser representado pelo trabalho de Anderson (1982). Os dados apresentados pelo autor são oriundos de considerações teóricas, bases empíricas e experimentais e observações de campo. A fig. 14 mostra áreas de formação de sulfato e sulfeto de cobre. Os potenciais de oxidação (Eh) e a acidez do meio (pH) estão ali representados. A linha que limita os campos de estabilidade calcocita-covelita (Eh 0.2, pH 2; Eh -0.2, pH 8), no diagrama, representa, aproximadamente, os limites da zona de oxidação e enriquecimento supergênico. Como se pode observar, em condições bastante oxidantes o CuO é estável; o Cu_2O já depende de certos condicionantes relacionados com os componentes ácido-base e oxidação-redução; o cobre nativo é estável somente numa zona intermediária entre a zona de oxidação e a de enriquecimento supergênico. Observa-se que as atividades de Cu^+ dependem fundamentalmente do pH, enquanto as atividades de Cu^{2+} dependem não só do pH mas também do Eh, razão pela qual a espontaneidade da transformação de Cu (I) em Cu (II) e dá em ambiente aerado. A fig. 14, por exemplo, demonstra claramente que tanto a brochantita como a malaquita aparecem somente em condições oxidantes, sendo o campo de estabilidade da brochantita ainda mais limitado que o da malaquita. Enquanto a brochantita se desenvolve em valores de pH ácido (de 5 a 6, aproximadamente), a malaquita estende-se algo mais na faixa neutra e fracamente alcalina (em torno de 6 a 8). Por outro lado, a bornita, a calcopirita e a calcocita, embora com ampla faixa de pH, somente se estabilizam quimicamente em condições mais redutoras. Tais resultados se encontram em conformidade com as observações de campo (a malaquita, em Serra Verde, por exemplo, é muito mais abundante do que a brochantita).

O texto de Anderson (1982), exibe também um diagrama de estabilidade relacionado com o sistema Fe-S- H_2O , representado pela fig. 15. Ali se demonstra claramente que a goethita se desenvolve facilmente em condições oxidantes, com amplo intervalo de pH. Já a pirita e a magnetita necessitam condições mais redutoras. Comparando-se com a fig. 14, vê-se que a calcopirita segue as mesmas considerações, aliás, já referidas.

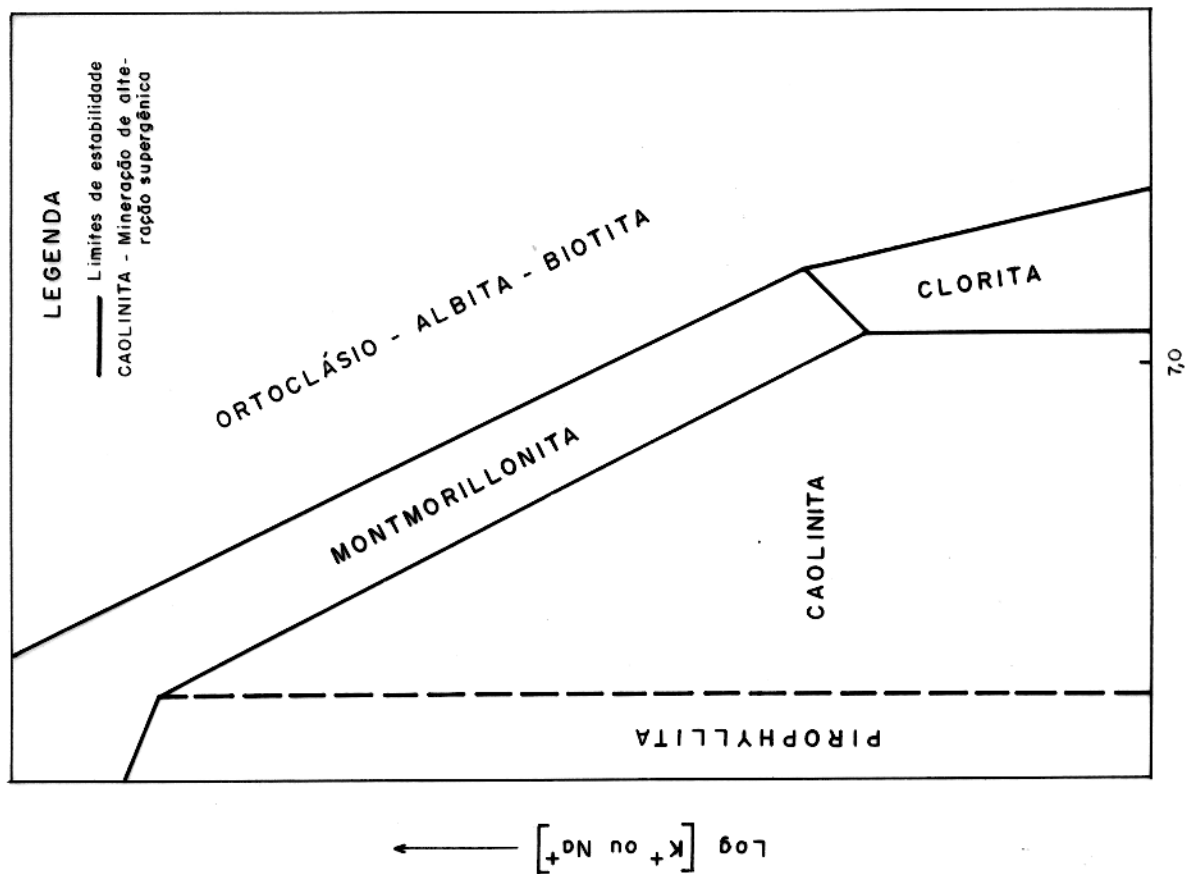


FIG. 16 - DIAGRAMA Eh-pH PARA MINERAIS DE SILICATO.

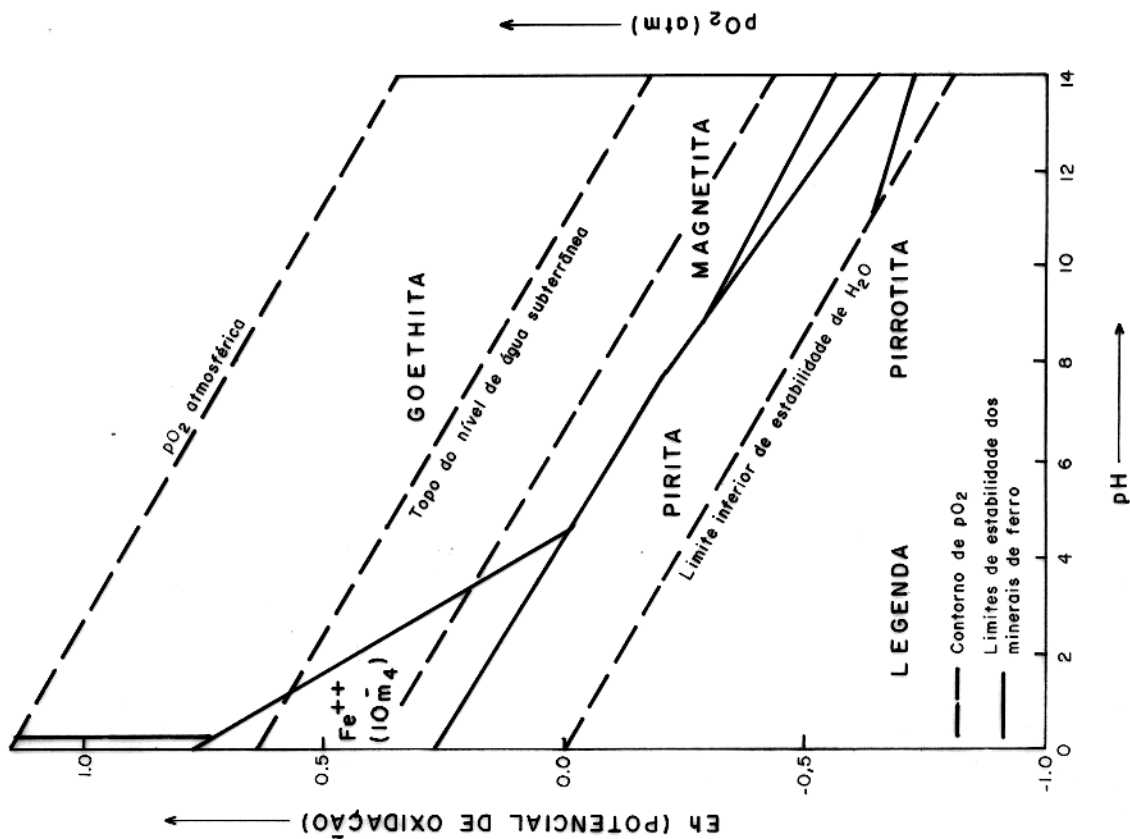


FIG. 15 - DIAGRAMA Eh - pH MOSTRANDO OS CAMPOS DE ESTABILIDADE DE ALGUNS MINERAIS DE FERRO NO SISTEMA Fe-S-H₂O. Extraído de Anderson, 1982.

Anderson (1982), bem demonstra que as características da mineralização supergênica associada aos minerais de silicato pode ser exemplificada por montagem de um diagrama Eh-pH. No modelo escolhido (fig. 16), enquanto a biotita evidencia um comportamento tipicamente alcalino, que com a lixiviação ácida (diminuição no valor numérico do pH) perde sua estabilidade parcialmente, a clorita se restringe a um campo de estabilidade muito mais estreito do que, por exemplo, a montmorillonita. Já a caulinita é suficientemente estável em condições ácidas, notadamente por alteração intempérica resultante de perda de íons alcalinos, tais como K^+ ou Na^+ .

Conforme se depreende, os diagramas Eh-pH e os diagramas de estabilidade em geral oferecem grande aplicabilidade no estudo de alterações e de formação de minerais supergênicos. As situações observadas nas três ocorrências aqui estudadas, demonstram claramente que, teoricamente, esperar-se-ia uma assembléia de minerais numericamente mais apreciável, não só em termos de minerais de cobre, como também em minerais de silicato.

6 CONCLUSÕES

O conjunto de informações já expostas, oriundas deste trabalho e da compilação de resultados descritos por outros pesquisadores, permite a elaboração de um quadro de conclusões (abaixo).

Nas três ocorrências aqui estudadas, observou-se que a textura da rocha hospedeira é de certo modo preservada no perfil de alteração. No Salobo, a textura xistosa; no Bahia, um metarenito; enquanto que em Serra Verde é a própria matriz anfíbólio-xisto.

Os minerais de silicato presentes nas três ocorrências podem ser classificados como relictos, secundários e originais. Os primeiros se caracterizam por alterações parciais, conservando, no entanto, restos inalterados (almandina, clorita-Fe, por exemplo). São secundários, entre outros, a montmorillonita, a caulinita. São formadores de rocha hospedeira, por exemplo, anfibólios, a almandina, a biotita-Fe, no Salobo; sendo o piroxênio e o plagioclásio-Ca, principalmente, no Bahia; enquanto em Serra Verde, é a tremolita-actinolita o mineral predominante.

As rochas inalteradas possuem o cobre exclusivamente sob a forma de sulfetos (aliás, análises químicas pontuais por microsonda eletrônica demonstraram que, no Salobo, os minerais primários formadores das rochas presentes nas litologias não contêm sequer traços de cobre, conforme os estudos de Toledo-Groke, 1986). A julgar pelos resultados apresentados neste trabalho as fontes de cobre no Bahia e em Serra Verde são também sulfetos de cobre (associados ou não ao ferro).

Enquanto as ocorrências do Salobo se mostram algo variadas em termos de sulfetos primários de cobre e o próprio cobre nativo, aparentemente o Bahia e a Serra Verde apresentam variedades menos significativas. No Salobo são descritos, entre outros, a calcopirita, a bornita, a calcocita, a covelita, a cuprita. Em Serra Verde e no Bahia, predominam a calcopirita e a bornita, a julgar pelos resultados já apresentados.

Enquanto no Salobo os teores de cobre, no manto de alteração, são algo similares aos encontrados no minério primário (em torno de 1% em termos de CuO), no Bahia, todo o teor de cobre detectado está, provavelmente, associado ao sulfeto primário. Já em Serra Verde a alteração supergênica conduziu a uma variedade de minerais (hidróxi-sulfato, hidróxi-carbonatos, hidróxi-fosfatos). A distinção marcante no Salobo é a de que os teores de cobre não estão relacionados com a existência de minerais específicos de cobre (sulfeto, sulfato, carbonato), mas associados a certos silicatos e óxi-hidróxidos de ferro.

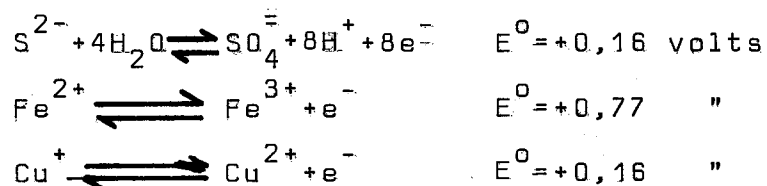
No Salobo, a fixação do cobre nas fases secundárias está relacionada, muito provavelmente, com as associações ferro-cobre nos minerais primários e/ou com o cobre ocupando posições interfoliares nos minerais interestratificados ou octaédricos em argilominerais de alteração. Quando granadas e anfibólios, ricos em ferro, sofrem alteração supergênica, seus produtos ferruginosos neoformados não apresentam-se enriquecidos em cobre. As argilas originárias de anfibólios e micas são representadas, principalmente, por interestratificados do tipo vermiculita, montmorillonita-Fe (montronita), illita e caulinita. As paragéneses mais observadas envolvem interestratificados (vermiculita, montmorillonita-Fe, caulinita). A almandina é alterada para goethita (e hematita, provavelmente), sendo essa alteração facilmente identificada.

Também no Salobo, os filossilicatos (provenientes da alteração de biotita-Fe), a criptomelana (Toledo-Groke, 1986) e os óxi-hidróxidos de ferro são os minerais secundários mais ricos em cobre.

Enquanto no Bahia há necessidade de maiores esclarecimentos sobre as alterações geoquímicas, no manto de intemperismo, as transformações supergênicas ocorridas em Serra Verde envolvem a formação de minerais secundários de cobre (hidróxi-sulfato, hidróxi-carbonatos, hidróxi-fosfatos, por exemplo). É interessante comparar, aliás, a formação de minerais secundários de cobre no Salobo (malaquita, brochantita), caracterizados por formações pontuais pouco representativas, e em Serra Verde, es-

ta, rica em variedades (brochantita, malaquita, azurita, pseudo-malaquita).

As condições climáticas, geomorfológicas, locais e hidrogeológicas da rocha encaixante oferecem condições excepcionais para o desenvolvimento de minerais supergênicos nas ocorrências aqui estudadas, principalmente no Salobo (minerais de silicato) e em Serra Verde (minerais de cobre). Os processos de alteração intempérica, envolvendo as transformações de sulfeto a sulfato, de ferro (II) e ferro (III) e de cobre (I) a cobre (II), em ambiente oxidante, são todos espontâneos, e se encontram em conformidade com os potenciais de oxidação resultantes da interação desses sistemas, relevados pelas semi-reações (Krauskopf, 1972):



Com relação à metodologia aqui adotada, abrangendo análises químicas convencionais em porções separadas manualmente, a partir do material amostrado de modo sistemático, no perfil de alteração, acompanhadas de controle mineralógico através da difratometria de raios-X e seus resultados correlacionados por meio de cálculo estequiométrico simples, envolvendo os minerais presentes, admite-se que esta tenha se mostrado eficiente na caracterização desse material geológico, oferecendo um quadro bastante realista sobre o comportamento do cobre, conforme o que foi aqui apresentado.

O recurso da técnica de absorção no infravermelho mostrou-se bastante útil, na medida em que através da exposição de registro de espectros infravermelhos dos diversos minerais envolvidos, foi possível acompanhar situações com a transição do intemperismo envolvendo a biotita (Fe), a clorita (Fe) e montmorillonita (Fe) até a obtenção de produtos tais como a caulinita e a goethita, por exemplo. Além disso, as bandas de absorção causada por grupos ativos no infravermelho, tais como CO_3 , HCO_3 , H_2O , OH e SO_4 aparecem de tal forma, que o espectro é diag

nóstico para o conjunto de minerais presentes na amostra.

Embora a metodologia aqui utilizada não se constitua em novidade, e tenha demonstrado eficácia, deve ser empregada como metodologia complementar, não eliminando estudos químico-mineralógicos mais detalhados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADLER, H.H.; KERR, P.F. - 1963 - Infrared spectra symmetry and structure relations of some carbonate minerals. *Amer. Miner.*, 48: 839-53.
- AMAZÔNIA MINERAÇÃO - 1980 - Jazida do N4 - E, geologia e reservas, distrito ferrífero da Serra dos Carajás. Belo Horizonte. vol. 1.
- ANDERSON, J.A. - 1982 - Characteristics of leached capping and techniques of appraisal. In: Titley, S.R. (ed). *Advances in Geology of the Phorphyry Copper Deposits, Southwestern North América*. Tucson, Univ. Ariz. Press. p. 275-295.
- ANGINO, E.E.; BILLINGS, G.K. - 1972 - *Atomic Absorption Spectroscopy in Geology*. London, Elsevier. 191 p.
- AZAROFF, L.V.; BUERGER, J.M. - 1958 - *Powder Methods in X-ray Crystallography*. New York, Mc-Graw-Hill. 342 p.
- AYRES, D.E.; HESP, W.R.; OSETZKY, D. - 1977 - The experimental extraction of copper from Ukaparinga copper ore. *Proc. Aust. Inst. Min. Metall.*, 264: 5560.
- BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. - 1960 - Limits of the natural environments in terms of pH and oxidation - reduction potentials. *Jour. Geol.* 68: 243-284.
- BASSETT, W.A. - 1958 - Copper vermiculites from Northern Rhodesia. *Amer. Miner.* 43(5): 1112-33.
- BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. - 1981 - *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois. 690 p.
- BERNARDELLI, A.L.; BEISIEGEL, V.R. - 1978 - Geologia econômica da jazida de manganês do Azul. In: *Anais do XXX Cong. Bras. Geol.*, Recife. v.4, p. 1431-44.
- BINGHAN, F.T.; PAGE, A.L.; SIMS, J.R. - 1964 - Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28: 351-354.
- BLANCHARD, R. - 1968 - Interpretation of leached out crops. *Nevada Bur. Mines Bull.*, 196 p.
- BLANCHARD, R.; BOSWELL, P.F. - 1930 - Limonites types derived from bornite and tetrahedrite. *Econ. Geol.*, 25: 557-580.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAM - 1974 - Folha SB-22 Araguaia e parte da Folha SC-22 Tocantins.

- tins; geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro (Levantamento de Recursos Naturais, v. 4).
- BROWN, G. - 1961 - The X-ray identification and Crystal Structure of Clay Minerals. London, Mineralogical Society. 554 p.
- BURNS, R.G. - 1970 - Mineralogical Application of Crystal Chemistry theory. Cambridge, Cambridge University Press, n.p.
- BUTLER, J.N. - 1964 - Ionic Equilibria. A mathematical Approach. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley Publ. 300 p.
- CHESTER, R.; ELDERFIELD, H. - 1967 - The application of infrared absorption spectroscopy to carbonate mineralogy. Sedimentology. 9: 5-21.
- CHESTER, R.; ELDERFIELD, H. - 1971 - An infrared study of clay minerals, 1. The identification of montmorillonite-type clays in marine sediments. Chem. Geol. 7(2): 97-106.
- CORREA, S.L.A. - 1982 - Aspectos Mineralógicos Geoquímicos da Laterita Niquelífera da Área do Vermelho, Serra dos Carajás(PA). Tese de Mestrado. Belém, Universidade Federal do Pará/CG. 93 P.
- CORRENS, C.W. - 1924 - Adsorptions versuche mit sehr verdünnten Kupferund Bleilösungen und ihre Bedeutung für die Erzlangers-tättenkunde. Kolloid-Z. 34: 341.
- COSTA, W.A.M.; COSTA, M.L. - 1985 - Os verdes minerais de Serra Verde (Região dos Carajás). In: Anais do II Simp.Geol.Amaz. , Belém. v.2, p. 189-99.
- DANA, J.D. - 1981 - Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. 642 p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. - 1966 - Minerais Constituintes de Rochas - Uma Introdução. Lisboa, Fundação Calouste Guldenkin. 558 p.
- DE MUMBRUM, L.A.; JACKSON, M.L. - 1956 - Infrared absorption evidence on exchange reaction mechanism of copper and zinc with layer silicate clays and peat. Soil Sci. Am. Proc., 20: 334.
- DOCEGEO - 1981 - Projeto Cobre-Carajás: Jazida Salobo 3A e 4A. Relatório de Pesquisa para o DNPM. v.1.
- DOCEGEO - 1987 - Lithostratigraphic reviewn of the Carajás District and southern Pará-Brazil. In: IUGS. PRECAMBRIAN EVALUATION OF THE AMAZONIA REGION, Carajás, 1987. Final meeting of the working group. Extended Abstract. Carajás. p. 11-9.

- DOCEGEO - 1988 - Revisão litoestratigráfica da província mineral de Carajás. In: Anais do XXXV Cong. Bras. Geol. (Anexos). Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, p. 11-54.
- ESTEP, P. - 1973 - Infrared microanalysis for deducing formation history of ferromanganese deposits. In: Inter-University Program of Research on ferromanganese deposits of the ocean floor. Phase 1, Report, Seabed Assessment Program, International Decade of Ocean Exploration. National Science Foundation. Washington, D.C. p. 45-74.
- FARIAS, N.F.; SAURESSIG, R. - 1982 - Pesquisa Geológica da Jazida de Cobre Salobo 3A. In: Anais do I Simp. Geol. Amaz., Belém. v.2, p. 39-45.
- FARMER, V.C. - 1974 - The infrared Spectra of Minerals. London, Mineralogical Society. 650 p.
- FARRAH, H.; PICKERING, W.F. - 1976 - The sorption of copper by clays. In: Kaolinite. II: Illite and Montmorillonite. Aust. J. Chem. 29(5): 1167-76, 1177-84.
- FERREIRA, E.O. - 1969 - Considerações sobre o mapa tectônico do Brasil e sobre a tectônica da plataforma brasileira. In: XXVI Cong. Bras. Geol., Resumos das Conferências e Comunicações. Salvador. p. 73-75.
- FERREIRA FILHO, C.F. - 1985 - Geologia e Mineralizações Sulfetadas do Prospecto Bahia, Província Mineral de Carajás. Tese de Mestrado. Brasília, Universidade de Brasília, 112 p.
- FISHER, J.F.C.; NOTEBAART, C.W. - 1976 - Metallurgical treatment of Chingola cupriferous mica ores. Trans. Inst. Min. Metall.. 85(sec.C): 12-15.
- FONSECA, F.F.A. - 1981 - Projeto Carajás. Ciências da Terra. 1: 25-31.
- FONSECA, L.R. da; RIGON, J.C.; GONÇALEZ, R. - 1984 - Descoberta de Cobre na Formação Rio Fresco, Igarapé Bahia, Serra dos Carajás-Pa. In: Anais do Symp. Amaz., Manaus. v. 2, p. 355-57.
- GADSDEN, J.A. - 1975 - Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. London, Butterworths. 277 p.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. - 1965 - Mineral Solution and Equilibrium. New York, Harper and Row. 250 p.
- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1958 - Geochemistry. London, Oxford University Press. 730 p.
- GRAHAM, W. - 1965 - Leached out crops. Commonw. Min. Metal. Cong. v.2, p. 193-204.

- HANNAH, R.M.; SWINEHART, J.S. - 1974 - Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy. Norwalk, Conn., Perkin - Elmer. n.p.
- HARSH, J.B.; DONNER, H.E. - 1984 - Specific adsorption of copper on a hydroxy-aluminium-montmorillonites complex. Soil. Sci. Soc. Am. J. 48; 1034-1039.
- HAZEN, R.M.; WONES, D.R. - 1972 - The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. Am. Mineral., 57: 103-129.
- HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. - 1962 - Geochemistry in Mineral Exploration. New York, Harper and Row. 415 p.
- HENLEY, K.J.; BROWN, R.N. - 1974 - Cupriferous hydrobiotite from Ukaparinga, South Australia. Econ. Geol., 69: 688-692.
- HIRATA, W.K.; RIGON, J.C.; KADEKARU, K.; CORDEIRO, A.A.; MEIRELES, E.M. - 1982 - Geologia Regional da Província Mineral de Carajás. In: Anais do I Simp. Geol. Amaz. Belém. Anexos, p. 100-107.
- HUANG, C.K.; KERR, P.F. - 1960 - Infrared study of the carbonate minerals. Amer. Miner. 45: 311-325.
- HUNT, J.M.; WISHERD, M.P.; BONHAM, L.C. - 1950 - Infrared absorption spectra of minerals and other inorganic compounds. Anal. Chem. 22: 1478-97.
- ILDEFONSE, P.; MANCEAU, A.; PROST, D.; TOLEDO-GROKE, M.C. - 1956 - Hydroxy-Cu-vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajás, Brazil. Clays Clay Miner. 34:338-345.
- JAMES, H.L. - 1954 - Sedimentary facies of iron formation. Econ. Geol. 49(3): 235-93.
- J.C.P.D.S. - 1974 - Selected Power Diffraction data for minerals. Swarthmore. 883 p.
- KINNIBURG, D.G.; JACKSON, M.L.; SAYERS, J.K. - 1976 - Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 796-799.
- KOUD, J.M. - 1985 - Petrologie, mineralogie, métallogenie et géochimie des gites de cuivres du Niari au Congo. Thèse Doct., Strasbourg, Université Louis Pasteur, 185 p.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1956 - Factor controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. Geochim. Cosmochim. Acta, 9: 1-32.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1972 - Introdução à geoquímica. São Paulo, EDUSP, Polígono. 311 p.

- LAUNER, P.J. - 1952 - Regularities in the infrared spectra of silicates minerals. Amer. Miner. 37: 764-84.
- LAVILLE-TIMSIT, L. - 1976 - Note preliminary sur le comportement des éléments Cu, Pb, Zn, Ag, Mn, As, Bi lors de l'alteration supergène d'une minéralisation sulfurée. Bull. Soc. Geol. Fr. 7, t. XVII, 1: 101-105.
- LAZAREV, A.N. - 1972 - Vibrational Spectra and Structure of silicates. New York, Consultants Bureau. n.p.
- LEVINSON, A.A. - 1975 - Introduction to Exploration Geochemistry, Maywood, Applied Publishing. 614 p.
- LINDENMAYER, Z.G.; FYFE, W.; MACHADO, N. - 1988 - Depósito do Salobo: Efeito do metamorfismo e metassomatismo sobre a mineralização. In: Anais do XXXV Cong. Bras. Geol., Belém. v.3, p. 1243-49.
- LOCKE, A. - 1926 - Leached Outcrops as guides to copper Ores. Baltimore, Williams and Wilkins. 166 p.
- LOUGHNAN, F.C. - 1969 - Chemical weathering of the silicate minerals. New York, Elsevier. 154 p.
- LYON, R.J.P. - 1967 - Infrared Absorption Spectroscopy. In: ZUSMAN, J. Physical Methods in Determinative Mineralogy. London, Academic Press. Cap. 8., 20 p.
- MARUCA, A.C.L. - 1988 - Espectrofotometria na região do infravermelho. Meio & Métodos/Micronal. 11(59): 3-5.
- MASON, B. - 1971 - Princípios de Geoquímica. São Paulo. EDUSP e Polígono. 403 p.
- MAXWELL, J.A. - 1968 - Rocks and Mineral Analysis. New York, Wiley. 584 p.
- MC BRIDE, M.B. - 1978 - Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and Mn^{2+} by amorphous alumina. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 27-31.
- MC BRIDE, M.B. - 1982 - Cu^{2+} adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxihydroxides. Clays Clay Miner., 30: 21-28.
- MC BRIDE, M.B.; MORTLAND, M.M. - 1974 - Copper (II) interactions with montmorillonites: Evidence from physical. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 38: 408-15.
- MC KENZIE, R.M. - 1967 - The sorption of cobalt by manganese minerals in soils. Aust. J. Soils. Res. 5: 235-46.
- MC LAREN, R.G.; SWIFT, R.S.; WILLIAMS, J.G. - 1981 - The adsorption of copper by soils materials at low equilibrium solution concentrations. J. Soil Sci. 32: 247-256.

- MEIRELES, E.M.; HIRATA, W.K.; AMARAL, A.F.; FILHO, C.A.M.; GATO, W.C. - 1984 - Geologia das folhas Carajás e Rio Verde Província Mineral dos Carajás, Estado do Pará. In: Anais do XXXIII Cong. Bras. Geol., Rio de Janeiro. v. 5, 2164-74.
- MELFI, A. - 1984 - Estudo geoquímico e mineralógico do material oxidado do depósito Salobo 3A (segundo relatório parcial). n. p.
- MOOKHERJEE, A.; TENGIKAI, S.C. - 1985 - Some unusual geochemical features of the oxidized zone at the central sector of the Singbhum Copper-belt, India. In: Proc. Intern. Sem. on the Later., p. 25-41.
- MOSSER, C.; ZEEGERS, H. - 1988 - The mineralogy and geochemistry of two copper-rich weathering profiles in Burkina Faso, west Africa. J. Geoch. Explor. 30(2): 145-65.
- NAKAMOTO, K. - 1970 - Infrared spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds. New York, Willey-Interscience. 338 p.
- NELSON, B.W.; ROY, R. - 1958 - Synthesis of chlorites and their structural and chemical composition. Amer. Miner. 43: 707-725.
- NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. - 1971 - Infr-red spectra of Inorganic compounds. New York, Academic Press. 495 p.
- OHLWEILER, O.A. - 1981 - Fundamentos de Análise Instrumental. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. 486 p.
- OLPHEN, H.V.; FRIPIAT, J.J. - 1979 - Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals. Oxford, Pergamon-Press. 346 p.
- OMORI, K.; KERR, P.F. - 1966 - Infrared studies of saline sulfate minerals. Geol. Soc. Am. Bull. 74: 709-739.
- ONG, H.L. SWANSON, V.E. - 1966 - Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. Econ. Geol., 61: 1214-1231.
- PARK, C.F.; MC DIARMID, R.A. - 1975 - Ore Deposits. San Francisco, W.H. Freeman. 530 p.
- PINTO DA SILVA, E.R. - 1988 - Pesquisa do minério alterado do Salobo 3A. Relatório Interno. Projeto Cobre-Salobo CVRD/GICOR/DOCEGEO. 7 p.
- RAUDSEPP, M.; TURNOCK, A.C.; HAWTHORNE, F.C.; SHERIFF, B.L.; HARTMAN, J.S. - 1987 - Characterization of synthetic pargasitic amphiboles ($\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{M}^{3+}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$; $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$) by infrared spectroscopy, Rietveld structure refinement, and ^{27}Al , ^{29}Si , and ^{19}F MAS NMR spectroscopy. Amer. Miner. 72: 580-593.

- REYMÃO, M.F.; LIMA, W.N. de; - 1982 - Caracterização de hidroxifosfatos por Espectroscopia no Infravermelho e Análise Térmica Diferencial. Amostras de Pirocaua (MA) e Jandiá (PA). In: Anais do XXXII Cong. Bras. Geol. Salvador. v. 2, p. 682-694.
- ROUTHIER, P. - 1963 - Les gisements metallifères. Paris, Masson. v. 1 e 2.
- SADTLER (Catálogo de espectros) - Infrared Spectra Inorganic and Related Compounds. Philadelphia, Sadtler Research Laboratories - Philadelphia. n.p.
- SAKSENA, B.D. - 1959 - Classification of Silicates Structure from infrared studies. In: Proc. Symp. Raman and Infrared Spectroscopy. Nainital. p- 93-102.
- SANTOS, A.L.B. dos; Lima, W.N. - 1988 - A espectroscopia de absorção infravermelho no estudo de alterações geoquímicas de minerais de cobre e silicato (Região da Serra dos Carajás-PA). In: Anais do XXXV Cong. Bras. Geol., Belém, v. 4. p. 1930-44.
- SANTOS, A.L.B. dos; LIMA, W.N. de; FERREIRA, R.S. - 1987 - Uso de cálculo estequiométrico na análise geoquímica do cobre em minerais ocorrentes na Serra dos Carajás (PA). Resultados Preliminares. In: Anais do I Cong. Bras. Geoq., Porto Alegre, v. 1, p. 291-298.
- SANTOS, B.A. dos; - 1980 - Geologia e potencial mineral da região dos Carajás. In: Simpósio sobre a província mineral da Serra dos Carajás, Rio de Janeiro, 46 p.
- SAYIN, M. - 1982 - Catalytic action of copper on the oxidation of structural iron in vermiculitized biotite. Clays Clay Miner., 30: 287-290.
- STEPHENS, J.D.; METZ, R.A. - 1967 - The occurrence of copper bearing clay minerals in oxidized portions of the disseminated copper deposits at Ray, Arizona. Geol. Soc. Am., Abstr. Prog., Annu. Meet., New Orleans. 213 p.
- STUBICAN, V.; ROY, R. - 1961 - Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. Amer. Miner. 46: 32-51.
- SUSZCZYNSCK, C.F. - 1969 - Certas considerações sobre a tectônica da plataforma Amazônica. In: Cong. Bras. Geol., 23., Salvador. Resumo das conferências e comunicações. Salvador, Soc. Bras. Geol. p. 75-76.

- TASTSCH, J.H. - 1975 - Copper deposits. Massachusetts; Tastsch Associates. 339 p.
- TAYLOR, R.M.; MC KENZIE, R.M. - 1966 - The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. Austl. J. Soils Res. 4: 29-39.
- TAZAKI, K.; LINDENMAYER, Z.G.; FYFE, W.S. - 1988 - Formation of ultra-thin Cu-S films on minerals, a weathering products from silicate-facies iron formation. Salobo. Carajás. Brazil. Chem. Geol. 67: 285-294.
- TITLEY, S.R. (ed) - 1983 - Advances in Geology of the Phosphory Copper Deposits Southwestern North America. Tucson, Univ. of Arizona Press. 560 p.
- TOLBERT, G.E.; TREMAINE, J.W.; MELCHER, G.C.; GOMES, C.B. - 1971 - The recently discovered Serra dos Carajás Iron Deposits, Northern Brazil. Econ. Geol. 66(7): 985-994.
- TOLEDO-GROKE, M.C. - 1986 - Intemperismo das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3A, Serra dos Carajás. Mecanismo de alteração dos minerais primários e localização do cobre nos produtos secundários. Tese de Doutorado. São Paulo, Universidade de São Paulo. 173.
- TOLEDO-GROKE, M.C.; MELFI, A.J.; PARISOT, J. - 1987 - Comportamento do Cobre durante o intemperismo das rochas xistosas cupríferas do Salobo 3A. Serra dos Carajás. Geoch. Bras. 11(2): 187-200.
- TOLEDO-GROKE, M.C.; PROST, D.; ILDEFONSE, P.; MELFI, A.J.; DE LVINCE, J.; PARISOT, J. - 1985 - Alteração dos minerais na zona supergena da formação cuprífera do Salobo 3A (Serra dos Carajás). Localização do cobre nos produtos secundários. Rev. Bras. Geoc. 15(4): 293-299.
- TRAINA, J.S.; DONER, H.E. - 1985 - Co, Cu, Ni and Ca sorption by a mixed suspension of smectite and hidrous manganese dioxide. Clays Clay Miner. 33: 118-122.
- TUDDENHAM, W.M.; LYON, R.J.P. - 1959 - Relation of infrared spectra and chemical analysis for some chlorites and relates minerals. Anal. Chem. 31: 377-380.
- VEDDER, W. - 1964 - Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. Amer. Miner. 49: 736-768.
- VEIGA, M.M. - 1983 - Propriedades geoquímicas da ligação Cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério alterado do Salobo 3A-Serra dos Carajás. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro,

- Universidade Federal Fluminense. 182 p.
- VIEIRA, E.A.P.; SAUERESSIG, R.; SIQUEIRA, J.B.; PINTO DA SILVA, E.R.; RÉGO, J.L.; CASTRO, F.D.C. - 1980 - Caracterização geológica da jazida polimetálica do Salobo 3A - Reavaliação. In: Anais do XXXV Cong. Bras. Geol. Belém. Soc. Bras. Geol. V. 2, p. 97-111.
- VIEIRA, M.A.M. GUIMARAES, I.G.; AMARAL, M.A.M. - 1984 - Perfil de alteração de xistos da jazida de Cobre Salobo-Pará. In: Anais do XX Symp Amaz. Geol., Manaus. v. 2, p. 313-325.
- WEDEPOHL, K.H. - 1974 - Handbook of geochemistry. New York, Springer-Verlag. II 2.
- WELDE, B. - 1980 - Cell dimensions, polymorph type, and infrared spectra of synthetic white micas: the importance of ordering. Amer. Miner. 65: 1277-1282.
- ZEISS FMD4 - 1978 - Atomic absorption spectroscopy (manual) do aparelho. s.l. n.p.

ANEXO I

Para uma melhor compreensão do uso do cálculo estequiométrico na obtenção de percentuais minerais, tomou-se a amostra SV/20 como exemplo ilustrativo, cuja principal composição mineralógica é constituída de tremolita-actinolita, malaquita, pseudomalaquita, além de montmorillonita e goethita em baixas proporções.

De acordo com a tabela 4, a composição química desta amostra é dada por:

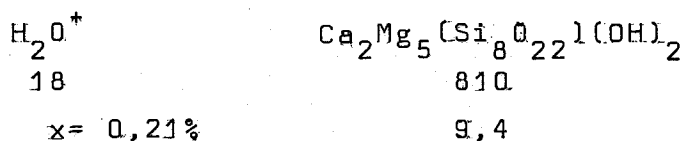
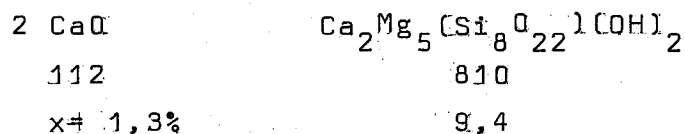
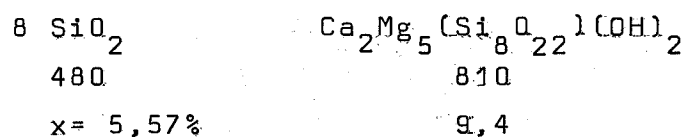
SiO ₂	-	31,0 %
Al ₂ O ₃	-	0,66%
Fe ₂ O ₃	-	20,2 %
CaO	-	7,0 %
Na ₂ O	-	0,1 %
K ₂ O	-	0,1 %
MgO	-	2,31%
MnO	-	0,05%
CuO	-	27,1 %
P ₂ O ₅	-	6,56%
P.F.	-	5,1 %
Total		<u>100,18%</u>

al Cálculo do teor de tremolita-actinolita:

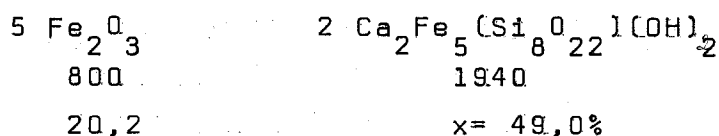
Admitindo-se que todo o magnésio está na estrutura da tremolita, então, o teor de tremolita pode ser encontrado através da relação:

$$\begin{array}{rcl}
 5 \text{ MgO} & & \text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})_1(\text{OH})_2 \\
 200 & & 810 \\
 2,31 & & \times: 9,4 \%
 \end{array}$$

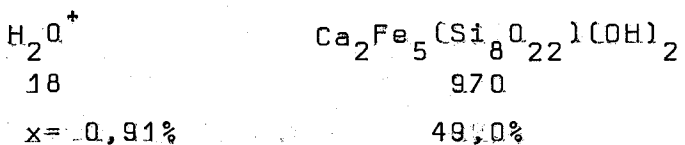
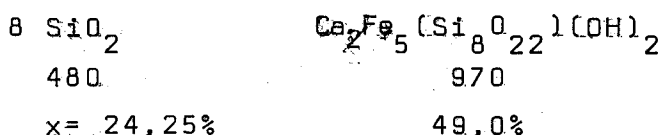
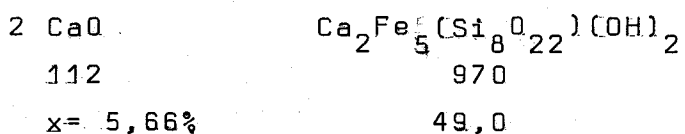
E os teores dos demais constituintes da tremolita, são obtidos por relações semelhantes, quais sejam:



O teor de actinolita é deduzido pela % de Fe₂O₃ obtida na análise química, considerando que a geothita está presente em proporções muito baixas. Logo,



Assim, através das relações abaixo é possível determinar a percentagem dos demais elementos constituintes da actinolita.



Portanto, a quantidade de tremolita-actinolita presente nesta amostra é dada pela soma dos teores de tremolita-actinolita (49,0% + 9,4% = 58,4%).

c) Cálculo do teor de montmorillonita:

Como este mineral se encontra em baixas proporções, e já que todo o ferro em magnésio encontrados na análise química foram considerados como integrantes da actinolita e tremolita respectivamente, então a montmorillonita aqui é considerada como sendo do tipo aluminosa (embora se deva esperar algum conteúdo em ferro nesse mineral). Logo, pelas relações abaixo, pode-se encontrar o seu percentual, bem como de seus demais elementos constituintes, tomando-se para base do cálculo o teor de alumínio na forma de óxido.

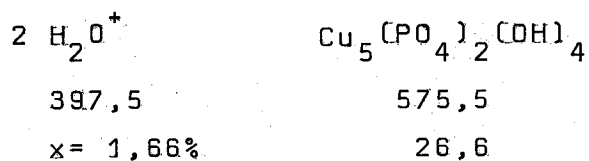
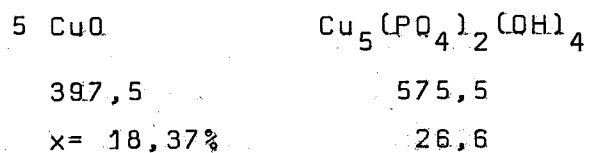
4 Al_2O_3	$Al_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10} \cdot 12H_2O$
408	1418
0,66	x = 2,3%
12 SiO_2	$Al_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10} \cdot 12H_2O$
720	1418
x = 1,18%	2,3
17 H_2O^+	$Al_8(Si_4O_{10})_3(OH)_{10} \cdot 12H_2O$
306	1418
x = 0,49%	2,3

d) Cálculo do teor de pseudomalaquita:

Como o cobre aparece tanto na malaquita como na pseudomalaquita, é conveniente adotar o teor de P_2O_5 como base para o cálculo da pseudomalaquita, presente na amostra, conforme se observa pela relação:

P_2O_5	$Au_5(PO_4)_2(OH)_4$
142	575,5
6,56	x = 26,6%

Através do teor da pseudomalaquita determina-se então a percentagem de seus demais constituintes, de acordo com as seguintes relações:

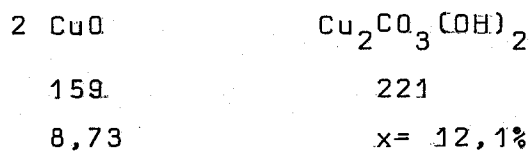


el Cálculo do teor de malaquita:

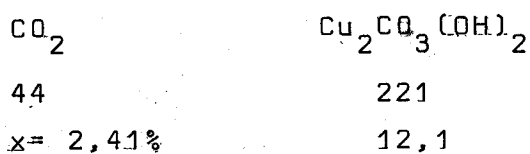
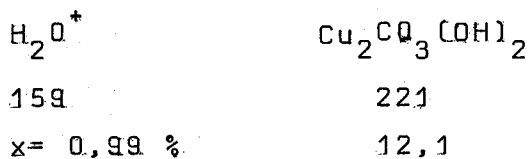
A percentagem de malaquita presente nesta amostra é calculada a partir do teor CuO resultante da diferença da % CuO obtida na análise química pela % de CuO encontrada para a pseudomalaquita. Logo,

$$\text{CuO}_{\text{mal.}} = 27,1 - 18,37$$

$$\text{CuO}_{\text{mal.}} = 8,73\%$$



E os demais constituintes da malaquita podem ser encontrados pelas seguintes relações:



ANEXO II - LISTA DE MINERAIS

Almandina	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	(2)
Biotita	$K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	(2)
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	(1)
Clorita-Al	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	(2)
Clorita-Mg	$Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$	(2)
Clorita-Fe	$Fe_6(Si_4O_{10})(OH)_8$	(2)
Montmorillonita-Mg	$Mg_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$	(2)
Montmorillonita-Al	$Al_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$	(2)
Montmorillonita-Fe	$Fe_8(Si_4O_{10})(OH)_{10} \cdot 12H_2O$	(2)
Stilpinomelana	$KNaCaFeMgMnAl_2Si_8O_{22}OH$	(1)
Tremolita	$Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	(2)
Actinolita	$Ca_2Fe_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	(2)
Quartzo	SiO_2	(1)
Goethita	$FeOOH$	(2)
Hematita	Fe_2O_3	(1)
Magnetita	Fe_3O_4	(1)
Pirita	FeS_2	(1)
Bornita	Cu_5FeS_4	(2)
Calcopirita	$CuFeS_2$	(2)
Azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	(2)
Brochantita	$Cu_4(OH)_6SO_4$	(2)
Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_4$	(2)
Pseudomalaquita	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$	(2)
Bastnaesita	$(La,Nd,Sm)FCO_3$	(2)

Principais minerais encontrados no Salobo 3A, Bahia e Serra Verde.

OBS: Referência (1) J.C.P.D.S., 1974.

(2) Dana-Hurlbult, 1976