

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ANÁLISES SEQUÊNCIAIS PARA O OURO EM SOLO DO SALOBO
3A, SERRA DOS CARAJÁS

Tese Apresentada por

MARIA ESMERALDA BRAVO ESTEVES BOUÇA FRANCO

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: 07.06.89

Jose F. Ramos

Comitê de Tese

JOSE FRANCISCO DA F. RAMOS (ORIENTADOR)

Sambasiva Rao
SAMBASIVA RAO PATCHINEECAM

Waterloo Napoleão de Lima
WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA

DEDICATÓRIA

Ao meu marido
 António Franco
e aos meus filhos
 Linda Natacha e
 Alberto Manuel

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas Bolsas de estudo concedidas no período de Março/85 a Fevereiro/88.

Ao Prof. Dr. José Ricardo Santos de Souza Diretor do Centro de Geociências da UFPA, sempre atencioso e amigo.

Ao Prof. Dr. José Francisco da Fonseca Ramos idealizador e orientador desta tese, a quem devo a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchneelam do Instituto de Química da Universidade Fluminense do Rio de Janeiro e ao Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima do Centro de Geociências da UFPA, participantes da banca examinadora desta tese, pelas ótimas sugestões e críticas para melhoramento e revisão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Ercílio do Carmo Farias, Júnior Coordenador dos Cursos de Pós-Graduação até Jul/87, pela sincera dedicação e empenho que sempre colocou na resolução dos problemas dos pós-graduandos.

Ao geólogo Ricardo Saueressig pelas suas orientações e auxílio nos contatos mantidos com a Companhia de Mineração DOCEGEO para obtenção das amostras e resultados de análises diversas.

Ao Msc. Natalino Valente Moreira de Siqueira pelo apoio constante e sugestões na parte analítica e instrumental deste trabalho.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares do CNEN de São Paulo e à Dra. Marina Vasconcellos, chefe do Laboratório de Radioquímica do mesmo Instituto, pela gentil colaboração na análise das amostras por ativação com nêutrons instrumental.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pela assistência ao equipamento de espectrofotometria de absorção atômica, o que contribuiu para o bom andamento do trabalho

Ao Eng. Edson Ari Fontes, chefe do Departamento de Ensino da Escola Técnica Federal do Pará, onde trabalho, a quem devo a possibilidade de horário integral para dedicar-me a este mestrado.

A química Lilian Marques da Silva colega de Geoquímica que, por amizade, se prontificou a auxiliar-me nas análises de carbono orgânico.

Ao químico José N.F. dos Santos pela colaboração prestada durante a fase inicial de coleta de amostras de superfície e sua preparação para análise.

A Srta. Aracilda Santos secretária do Curso de Pós-Graduação do Centro de Geociências por toda a sua atenção no decorrer deste curso.

Aos senhores Wellington Cuoco, Sr. Carlos Lopes e Sr. José Joaquim Esteves pela colaboração sempre pronta e amiga.

Ao pessoal da DOCEGEO em especial ao geólogo José Siqueira pelas sugestões.

A Cleida Freitas pela datilografia e ao Adalberto da Cruz Lima pelos desenhos deste trabalho.

E a todos os que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	PÁG.
DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	v
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
1 INTRODUÇÃO.....	5
2 GEOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE OURO.....	8
3 GEOLOGIA LOCAL E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO.....	14
3.1 Formação Cinzento.....	14
3.2 Formação Três Alfa.....	15
3.3 Região do Salobo 3A-Clima e Classificação dos Solos..	18
4 TRABALHOS EXISTENTES SOBRE O COMPORTAMENTO DO OURO EM AMBIENTE SUPERGÊNICO.....	20
4.1 Mecanismo de deposição do ouro.....	20
4.2 Propriedades Químicas do Ouro.....	31
5 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA DO OURO.....	36
5.1 Amostragem e Requisitos Analíticos.....	36
5.2 Análises Sequenciais.....	37
6 AMOSTRAGEM.....	42
6.1 Localização dos Pontos de Amostragem.....	42
6.2 Preparação das Amostras.....	44
7 ANÁLISES QUÍMICAS.....	45

7.1	Resumo do Método de Análise Sequencial Para Ouro, Seguido Neste Trabalho.....	45
7.2	Método de Análise.....	46
7.2.1	Análise Sequencial Segundo Batehouse et al.(1977).....	46
7.2.2	Outras Análises.....	49
7.3	Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAAI).....	50
8	RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS E DISCUSSÃO.....	52
8.1	Perfil Horizontal e Vertical a Partir da Gale- ria G1.....	52
8.2	Poços PA-08 e PA-23.....	62
8.3	Composição Mineralógica das Amostras dos Poços PA-08 e PA-23. Difração de Raios-X.....	78
8.4	Carbono Orgânico.....	85
8.4.1	Determinação da Percentagem de Carbono Orgânico.....	85
8.4.2	Resultados Analíticos Obtidos e Discussão.....	85
9	CONCLUSÕES.....	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
	APÊNDICE 1.....	98
	APÊNDICE 2.....	100
	APÊNDICE 3.....	102

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS		PAG.
Fig. 1	- Mapa de localização do distrito aurífero do Salobo 3A dentro da Província Aurífera do sudeste do Pará.....	12
Fig. 2	- Secção geológica vertical da LT 900 SE..	13
Fig. 3	- Mapa geológico mostrando os pontos de amostragem.....	16
Fig. 4	- Relação de estabilidade entre alguns compostos de ouro em água a 25°C e pressão total de 1 atm.....	26
Fig. 5	- Diagrama Eh-pH de solos lateríticos e água doce em relação com a química de sais solúveis de metais preciosos.....	29
Fig. 6	- Exemplo de um perfil de intemperismo sobre um contato granito-greenstone.....	29
Fig. 7	- Modelo químico para redistribuição de ouro e prata de um veio de Qz ou filão, dentro de uma zona de intemperismo de um perfil laterítico.....	32
Fig. 8	- Jazida de cobre Salobo 3A - Localização dos poços PA-08, PA-23 e galeria G1.....	43
Fig. 9	- Variação dos valores obtidos no perfil horizontal na LT-00 e SW e a NE da galeria G1, à profundidade de 0-10 cm.....	55
Fig. 10	- Variação dos valores obtidos no perfil horizontal na LT-00 a SW e a NE da galeria G1, à profundidade de 50 cm.....	56

Fig. 11	- Secção pedológica vertical do perfil P3, na entrada da galeria G1.....	59
Fig. 12	- Análise sequencial de alíquotas de 5 g das amostras do perfil P3, na entrada da galeria G1, em comparação com a análise de outra alíquota de 5 g com adição de ácidos (HF+HClO ₄) seguido de água régia.	61
Fig. 13	- Secção geológica vertical do poço PA-08.	63
Fig. 14	- Concentrações de Au em ppb, obtidas por extração sequencial com cloreto de hidroxilamina (Clx), peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂), hidrazina (Hz) e mistura de ácidos fluorídrico e perclórico (HF+HClO ₄) de solos do poço PA-08.....	67
Fig. 15	- Concentrações de Au em ppm, obtidas por diversos métodos de análise de amostras do poço PA-08, em comparação com os obtidos pela DOCEGEO.....	70
Fig. 16	- Secção geológica vertical do poço PA-23.	71
Fig. 17	- Concentrações de Au em ppb, obtidas por extração sequencial com cloreto de hidroxilamina (Clx), peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂), hidrazina (Hz) e mistura de fluorídrico e perclórico (HF+HClO ₄) de solos do poço PA-23.....	74
Fig. 18	- Concentrações de Au em ppm, obtidas por diversos métodos de análise, para amostras do poço PA-23, em comparação com as obtidas pela DOCEGEO.....	76
Fig. 19	- Difractogramas de amostras do poço PA-08.	79

Fig. 20	- Difractogramas das amostras do poço PA-23.	80
Fig. 21	- Difractogramas de seis amostras do PA-08 e PA-23 com granulometria <2 µm.....	82
Fig. 22	- Difractogramas da amostra PA-23 (1,0-1,5mL)	83
Fig. 23	- Difractogramas da amostra PA-08 (18,5-19,0mL)	83
Fig. 24	- % Corgânico comparado com a concentração de ouro na fração obtida pelo ataque com H ₂ O ₂ , dentro da análise sequencial para as amostras do perfil horizontal às profundidades de 0-10 cm e 50 cm.....	88
Fig. 25	- % Corgânico em comparação com a concentração de ouro na fração obtida pelo ataque com H ₂ O ₂ , dentro da análise sequencial, para as amostras do perfil P3, PA-08 e PA-23.....	89

TABELAS

Tab. 1	- Abundância de ouro em diversos tipos de rochas (em ppb), segundo Rose (1979).....	35
Tab. 2	- Resultados da análise sequencial das amostras do perfil horizontal ao longo da LT-00, em pontos a SW e a NE do perfil vertical P3 da galeria G1. Prof. 0-10 cm.	53
Ta. 3	- Resultados da análise sequencial das amostras do perfil horizontal ao longo da LT-00 em pontos a SW e a NE do perfil P3, da galeria G1. Prof. 50 cm.....	54

Tab. 4	- Resultados das análises sequenciais das seis amostras do perfil P3, na entrada da galeria G1, em ppb.....	60
Tab. 5	- Resultados analíticos da DOCEGEO para o Cu, Au, Ag e Fe, em amostras do poço PA-08.....	65
Tab. 6	- Resultados da análise sequencial das amostras de solo do poço PA-08.....	66
Tab. 7	- Resultados das análises das amostras de solo do poço PA-08 por diversos métodos..	68
Tab. 8	- Resultados das análises de ouro em solos, pelo método de análise por ativação com nêutrons instrumental.....	69
Tab. 9	- Resultados analíticos da DOCEGEO para o Cu, Mo, Au, Ag e Fe em amostras do poço PA-23.....	72
Tab. 10	- Resultados da análise sequencial das amostras de solo do poço PA-23.....	73
Tab. 11	- Resultados das análises das amostras de solo de poço PA-23, por diversos métodos.	75
Tab. 12	- Resultados analíticos para as amostras do perfil horizontal. C orgânico em %.....	86
Tab. 13	- Resultados analíticos para as amostras dos perfis verticais P3, PA-08 e PA-23. C orgânico em %.....	87

RELAÇÃO DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AA	- absorção atômica com forno de grafite
Ac ⁻	- acetato de amônio
AR	- água régia
Arg	- argila
Au total	- concentração total de ouro obtida pela mistura de HF e HClO ₄ seguida de água régia.
Cl ⁻ Hx	- cloreto de hidroxilamina
C _{org}	- carbono orgânico
CNEN	- Comissão Nacional de Energia Nuclear
IPEN/SP	- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo.
G1	- galeria G1
H ₂	- hidrazina
INAA	- análise por ativação com nêutrons instrumental
LB-00	- linha base 00
LT-00	- linha transversal
MIBK	- metil-isobutil-cetona
Prof.	- profundidade
Sil.	- silte
t	- tempo
T	- temperatura
tot	- total
UFPA	- Universidade Federal do Pará
Σ	- somatório
Vt	- Valores totais

RESUMO

A área do Salobo 3A, na Serra dos Carajás no Estado do Pará, pertence a uma faixa alongada, segundo direção WNW-E SE, de idade Arqueana, que bordejia o flanco norte do sinclínório de Carajás. Esta área tem sido objeto de diversos estudos, tendo como finalidade a prospecção e extração dos minérios de cobre e aproveitamento dos seus subprodutos.

Com este trabalho pretende-se investigar a distribuição do ouro em solos da área do depósito de sulfetos de cobre do Salobo 3A. Foram coletadas 18 amostras em perfis horizontal e vertical junto à galeria G1 e outras dezesseis dos poços PA-08 e PA-23.

As concentrações de ouro nos solos foram determinadas segundo a abertura parcial sequencial de Gatehouse et al. [1977], que foi complementada pela extração orgânica, devido às baixas concentrações desse metal em solos. As fases consideradas isoladamente foram os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (amorfos e cristalinos), matéria orgânica e os silicatos (argilominerais e quartzol. A fração granulométrica < 120 mesh foi escolhida, para evitar a presença de partículas maiores de ouro metálico.

Além da análise sequencial, realizou-se o ataque de outras 5 gramas da mesma amostra com $\text{HF} + \text{HClO}_4$ e de outras 5 gramas com $\text{HF} + \text{HClO}_4$ seguido de ataque com água régia (Au-total). Todos os resultados foram comparados com os obtidos pela análise por ativação com nêutrons instrumental e com análises da DQCEGEO, feitas através da abertura com água régia.

O objetivo principal desse trabalho é mostrar a adequação de análises sequenciais para ouro em solos e, através dos resultados obtidos para as fases estudadas, aprofundar o conhecimento sobre o comportamento do ouro em ambiente supergênico. Desse, vale salientar a boa correlação entre a concentração de ouro determinada na matéria orgânica e a concentração de Au-total no solo (ou mesmo apenas com água régia, ou com valores obtidos por INAA).

O estudo da quantidade de matéria orgânica relacionada com o ouro nela adsorvido parece estar de acordo com os mecanismos de mobilidade e transporte do ouro em ambiente supergênico conhecidos até ao momento.

Das análises efetuadas conclui-se que, em geral, pouco ouro se encontra no estado nativo, se feita a comparação das concentrações obtidas pelas extrações parciais com a concentração de Au-total das amostras. Este elemento encontra-se preferencialmente nos silicatos (argilominerais e quartzol, na matéria orgânica e na goethita (nesses em menor quantidade).

ABSTRACT

The area of Salobo 3A, Serra dos Carajás, Pará, belongs to the WNW elongated zone of archean age and is situated north of the Carajás Sinclorium. This area has been studied with the objective of prospection and extraction of copper ores and their sub-products.

This study was done to know the distribution of gold in soils of the copper sulphide deposits of Salobo 3A. 18 soil samples were collected from two profiles (one vertical) and one horizontal at the adit G1 and other samples came from the pits PA-08 and PA-23.

The gold concentration in soils were determined after the sequential chemical decomposition of Gatehouse (1977), complemented by organic extraction because the low concentration, of this metal in soils.

The phases that were separately considered are the iron oxides and hydroxides of iron and manganese (amorphous and crystallized, organic matter and the silicates (clay-minerals and quartz). The grain fraction < 120 mesh was chosen to avoid large metallic gold particles.

Besides the sequential analysis, we decomposed another 5 g of the same samples using $\text{HF} + \text{HClO}_4$ and other 5 g using $\text{HF} + \text{HClO}_4$, followed by the aqua-regia digestion (total-Au). All the results were compared with those obtained by instrumental neutron activation analysis and others carried out by the DOCEGEO.

The main objection of this study is to show the application of sequential analysis for gold in soils and to improve the knowledge of the behaviour of gold in the supergene environment.

Among the results, should be stressed the good position correlation between gold concentration in organic matter

and total-Au in soil.

The correlation between the organic matter in soil and the gold adsorbed on it, seems to be in accordance with the mechanisms of mobility and transport of gold in the supergenic environment.

By comparing the concentrations obtained through the partial extracting with the concentrations of total-Au, we have concluded that free gold, in general, occurs in the native state. The whole study has shown that gold is mainly in the silicates (clay-minerals) and quartz, organic matter and in minor amount in goethite.

1 INTRODUÇÃO

A exploração do ouro, pelo elevado preço corrente no mercado internacional e flutuação do dólar, é de grande interesse mundialmente. A alta sem precedentes do preço do ouro, em meados de 1980 (US\$860/oz) (Foster, 1986), aumentou enormemente as suas atividades de exploração e pesquisa deste metal em quase todos os países. Em 1986, o preço médio estava em US\$340/oz. Com esta baixa posterior do preço do ouro, não houve nenhum retrocesso, tendo os trabalhos seguido no mesmo ritmo. Em dezembro de 1987 subiu para US\$500 (Ouro puxa crescimento da produção mineral, 1988; Precious Metals-gold, 1988).

A exploração do ouro iniciada por volta da 4000A.C. na Bulgária, Romênia, Egito e Sudão, tem hoje como principais produtores, no mundo não comunista, a África do Sul, Canadá, USA, Brasil e Austrália. A demanda do ouro é maior nos trabalhos de joalheria, com um consumo, em 1985, de 800 a 1000 t/ano, seguindo-se o uso em eletrônica (111 t/ano) e em moedas oficiais (Foster, 1986; Maron e Silva, 1984).

Estima-se que cerca de 60% da produção do ouro veio, até hoje, de terrenos Arqueanos (incluindo as ocorrências de ouro da América do Norte e Sul), Witwatersrand na África do Sul e oeste da Austrália.

Segundo o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), a produção oficial do ouro no Brasil proveniente de empresas e garimpos, em 1987, teve um crescimento de 48,4% em relação ao ano anterior, totalizando 35,8 t (Gomes, 1988).

O comportamento do ouro na zona supergênica, como resultado de processos orgânicos e inorgânicos, não é bem compreendido, mas o aumento no nível da exploração do ouro nas últimas décadas gerou um maior interesse em tais processos e no desenvolvimento de técnicas mais sofisticadas de exploração e de análise química. É no campo da analítica que as maiores dificuldades aparecem. As técnicas analíticas padrão não são capazes da precisão e limites de detecção necessários em material de baixo grau,

hoje considerados significativos geoquimicamente. No entanto, desde 1960, análises por ativação de nêutrons são capazes de atingir esses limites, em quantidades de amostra extremamente pequenas (Hoffman e Brooker, 1982). Esta técnica já é muito usada internacionalmente em solos e sedimentos, bem como na análise de plantas, mas é ainda bastante limitada no Brasil.

Algumas dificuldades nas análises nem sempre consistentes do ouro, em prospecção geoquímica, são apresentadas a seguir:

- a) concentrações extremamente pequenas deste metal são significativas;
- b) o ouro aparece em partículas discretas de tamanho significativo, raramente distribuídas de maneira uniforme;
- c) o metal uma vez liberado, tende a segregar-se devido ao seu peso específico relativamente alto comparado a outros minerais e fragmentos de rochas (Brown e Hilchey, 1975).

É cada vez maior o interesse pela separação do ouro de certos minérios, como subproduto (exemplo: ouro em solos sobre mineralizações de sulfetos do Salobo 3-A, Projeto Cobre Carajás), daí a importância de se saber de que forma ele se encontra distribuído nos diversos horizontes do solo e nas diversas frações que compõem esse mesmo solo. O ouro, como traço, ocorre associado a sulfetos de cobre, zinco e chumbo, teluretos, grafite e carvão. No Brasil, temos o caso dos depósitos do Salobo-Pojuca Carajás (PA), Plumbum (PR) e Chapada (GO), por exemplo. O ouro associado ao cobre é recuperado da lama anódica (no mundo inteiro) durante o eletrorefino do cobre. Este processo de recuperação do ouro não é realizado no Brasil e a lama anódica é enviada ao exterior (USA e Inglaterra) para o refino (Maron e Silva, 1984).

O objetivo principal deste trabalho de pesquisa é conhecer a distribuição do ouro nas diversas fases do solo, em região tropical, na área do Salobo 3A, na Serra dos Carajás (PA),

dentro da Região Amazônica.

A técnica de análises sequenciais desenvolvida por Gatehouse et al. (1971), para diversos metais em solos, provenientes de áreas com precipitação pluviométrica média anual superior a 2500 mm, semelhante à da nossa região, foi a seguida nesta tese. Pretende-se testar a validade dessas análises para o caso do ouro.

Várias adaptações tiveram de ser feitas e algumas dificuldades superadas até se chegar a alguns resultados; mas algumas dúvidas persistiram ou apareceram no decorrer do trabalho, sendo temas interessantes para futuras pesquisas.

Algumas amostras foram analisadas por ativação com nêutrons instrumental, pelo pessoal técnico do laboratório de Radioquímica do CNEN/SP, tornando possível comparar esses resultados com os nossos obtidos na análise total.

Um estudo complementar de importância a ser realizado é a observação das amostras de solo mais concentradas em ouro sob o microscópio eletrônico de varredura (uma única amostra pôde ser observada, não sendo identificada qualquer partícula isolada como ouro).

Esta dissertação reflete o resultado de várias etapas de trabalho, começando pela pesquisa bibliográfica de estudos já publicados, além dos métodos de análise química que fossem viáveis e compatíveis com as possibilidades do Centro de Geociências da UFPA e que pudessem trazer resultados positivos. Etapas subsequentes de trabalho englobaram o planejamento e análise dessas amostras, a apresentação dos resultados, suas críticas e conclusões.

2 GEOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE OURO

Mineralizações de ouro ocorrem em rochas e sedimentos desde o Arqueano até o Recente. Boyle (1979) e Maron e Silva (1984), apresentam aspectos sobre a geologia dos depósitos de ouro que a seguir são apresentados de forma sucinta.

Grande parte dos depósitos de ouro está ligada a processos hidrotermais, mas podem existir mineralizações estratiformes em formações ferríferas (fácies oxidada e sulfetada) e cherts bandados, de origem exalativa-sedimentar. O ouro pode aparecer associado a carbonatos, sulfetos e magnetita, ou ainda incluso em veios de quartzo carbonatado em rochas Arqueanas. Muito comum em grandes depósitos de ouro é a sua associação a rochas metamórficas de baixo grau (fácies xisto-verde) que predominam nas estruturas do tipo greenstone belt. Na África do Sul cerca de 300 jazidas estão localizadas em cinturões deste tipo e são denominadas, localmente, de "gold belts". No Brasil, as principais ocorrências encontram-se em Nova Lima (Minas Gerais), Araci (Bahia), Carajás (Pará) e outras, etc.

Do Proterozóico vêm grandes depósitos de ouro (Witwatersrand-África do Sul e Jacobina - Brasil). A mineralização ocorre preferencialmente nos leitos, em níveis de conglomerados onde aparece associado à pirita e uraninita. Dentro das bacias proterozóicas temos a mineralização da Serra Pelada, descoberta por garimpeiros em Janeiro de 1980. Ela está contida numa faixa estreita e dobrada de rochas metassedimentares. As unidades sottopostas são rochas vulcano-sedimentares metamorfozadas, em geral no fácies xisto-verde, predominando rochas máficas a ultramáficas. Provavelmente a origem dos ricos depósitos nesta região está relacionada com a remobilização da mineralização primitiva contida em rochas básicas Arqueanas concentrando grandes quantidades do metal, nas zonas de fraturas ou falhamentos e nos sedimentos da Formação Rio Fresco.

Os depósitos do Fanerozóico, com exceção dos aluvionares, aparecem na parte oriental dos Estados Unidos, Austrália, na Ásia e nas faixas ligadas à cimentação das grandes pla-

cas tectônicas. Os depósitos de Nevada são os mais importantes (Maron e Silva, 1984).

As minas de Carlin e Cortez nos Estados Unidos, são as responsáveis por 25% da produção de ouro deste país. No Brasil são importantes os garimpos de ouro aluvionar da Região Amazônica. Em termos de produção, os garimpos de Itaituba estão na liderança com 6,3 t em 1987.

As mineralizações secundárias conhecidas na Amazônia, responsáveis por grande parte da produção de ouro, são de quatro tipos (Maron e Silva, 1984):

- a) o depósito aluvionar, que corresponde às mineralizações concentradas após um transporte relativamente grande. Depositam-se ao longo de drenagens formando os "placers";
- b) o depósito coluvionar, ligado ao transporte relativamente curto, com corrente de alta energia onde a topografia é acidentada;
- c) o depósito eluvionar, originado de uma alteração in situ, é o mais imaturo; e
- d) o depósito laterítico, em camadas, que pode ser considerado como eluvionar, devido à sua alteração in situ, mas que está intimamente ligado à flutuação do lençol freático, facilitando a redistribuição das partículas de ouro, reconcentrando-as e tornando a sua granulometria mais grosseira.

Os "placers" fluviais (aluviais) são muito importantes na formação de depósitos minerais. Os detritos de maior densidade (metais pesados) transportados devido ao movimento contínuo da água, movem-se nas partes mais fúndas do rio e onde a velocidade diminui, depositam-se e concentram-se. O ouro e a platina não têm a sua concentração puramente mecânica, mas está associada com uma espécie de purificação química (Baumann, 1976). Isto é reconhecível pelo decréscimo da quantidade de prata no ouro e irídio, ósmio e outros metais de transição na platina. As

partículas finas do ouro juntam-se para formar grandes concreções (pepitas). Exemplos clássicos destes "placers" de ouro são os da Califórnia, Alaska e Sibéria.

O sul do Pará faz parte de um conjunto de quatro Províncias Fundamentais da Amazônia Oriental que são igualmente mineralizadas, seja do ponto de vista da intensidade, seja quanto às dimensões. Só depois de 1976 houve conhecimento da Província Aurífera do sudeste do Pará considerada, à priori, como a mais importante futuramente.

Em cada província podem ser distinguidas de duas a cinco zonas auríferas, bem delimitadas, caracterizadas pela concentração de jazidas do metal, contrastando com a total ausência de ocorrências auríferas fora delas. O controle dessas zonas é sempre geo-estrutural (Lestra e Nardi, 1982). Uma divisão dentro das regiões mineralizadas a ouro pode ser a seguinte: Província aurífera - zona aurífera (de 2000 a 50000 km²) - Distrito aurífero (de 50 a 5000 km²) - Sub-distrito aurífero (de 10 a 100 km²) - Jazida aurífera (de 1 a 10 km²) e corpo aurífero (de 10 a 5000 m² à superfície). A jazida aluvionar é, normalmente, a mais importante, pois é a fonte da descoberta. Na Amazônia Oriental o interesse econômico destes corpos limita-se à zona de alteração superficial, ou seja até aos 30 m de profundidade. Os corpos auríferos podem ser constituídos de lentes mineralizadas, setores de filões enriquecidos, anomalias geoquímicas localizadas, camadas litológicas e eixos de dobramentos, entre outros.

3 GEOLOGIA LOCAL E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

A geologia da área em estudo é baseada nos trabalhos de Martins et al. (1982), Meyer e Gonçalves (1982) e Vieira et al. (1988).

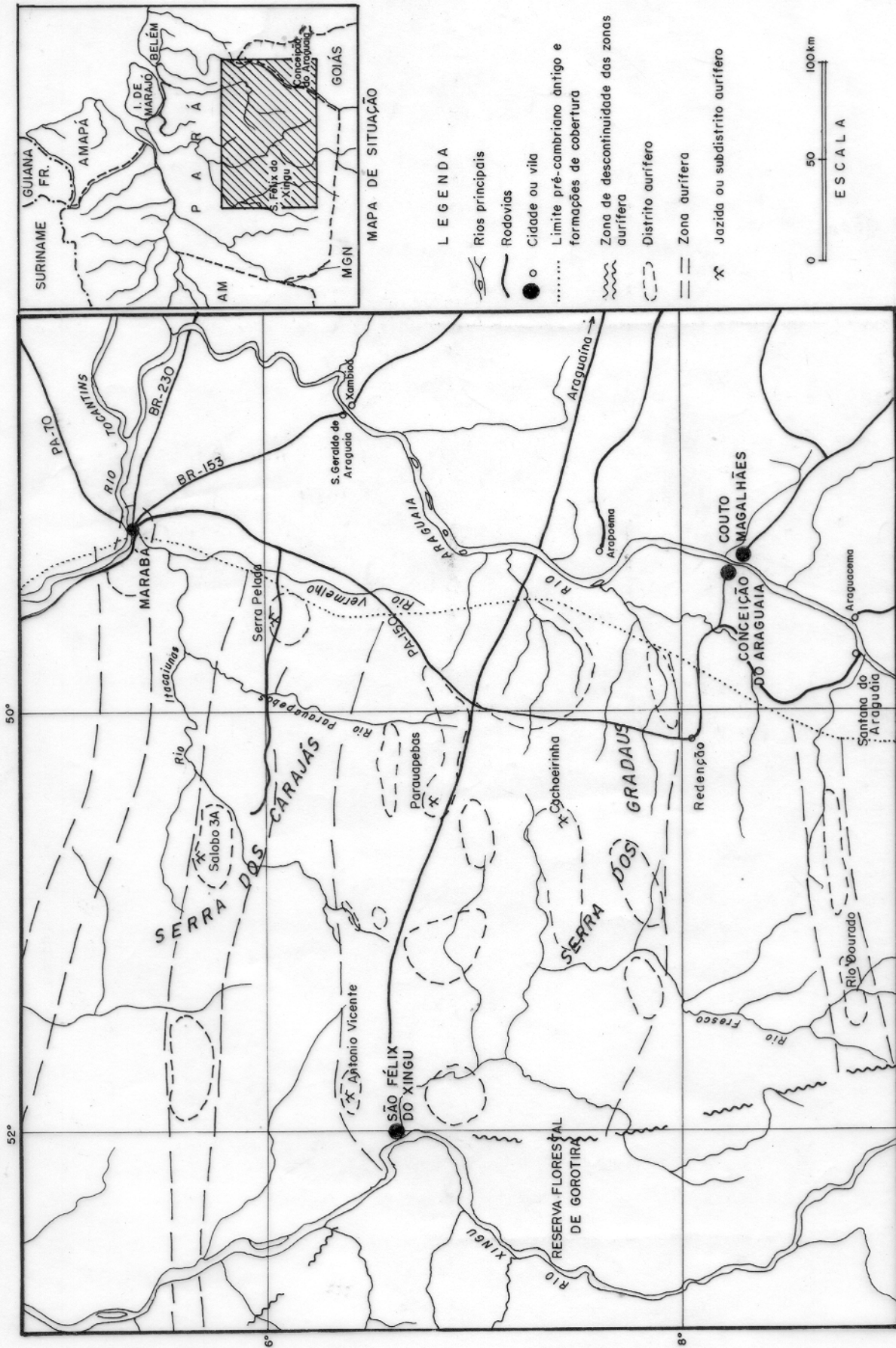
A área do Salobo 3A pertence ao Distrito de Carajás e consiste de uma seqüência metamorfizada de grau anfibolito, com gnaisses, rochas metabásicas intercaladas e um xisto a magnetita que contém mineralizações a sulfetos de cobre (bornita, calcocita e calcopirita, principalmente), de idade Arqueana, segundo as mais recentes datações.

A geologia deste depósito de cobre é representada por xistos, formação ferrífera bandada, gnaisses, quartzitos, granitos e rochas básicas, constituintes de uma faixa com mais de 70 km de extensão e direção N70°W, com mergulhos subverticais, localizada a norte do flanco setentrional do sinclínório de Carajás (fig. 1). O depósito é conhecido até à profundidade de 800 metros, sendo os primeiros 30 a 100 metros de minério alterado (fig. 2). A rocha hospedeira do minério é uma granada-grunerita-magnetita xistos. O ouro aparece como sub-produto, associado a goethita, limonita e com o cobre nas formas já citadas acima.

A área anômala do Salobo foi descoberta em 1977, quando foram definidas as primeiras anomalias de cobre em sedimentos de corrente, solos e rochas. A prospecção geoquímica, pelos resultados obtidos demonstrou ser um método eficaz de prospecção na Amazônia.

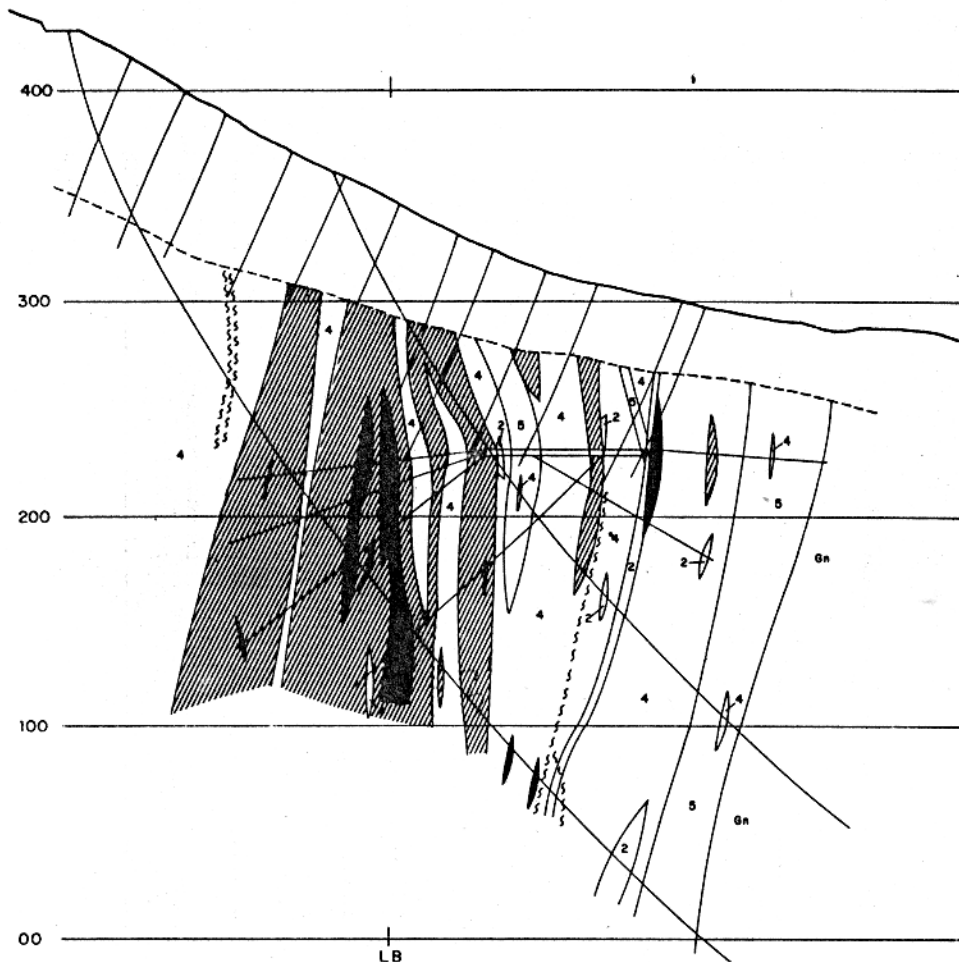
O ouro também ocorre associado à magnetita segundo Martins et al (1982) que, em termos estratigráficos, divide esta área em cinco unidades principais (do topo para a base):

- . Quartzito
- . Gnaisse Superior
- . Formação Ferrífera Bandada
- . Xisto



(Extrato e simplificado de LESTRA e NARDI, 1982)

FIG. 01 - MAPA DE LOCALIZAÇÃO DO DISTRITO AURÍFERO DO SALOBO-3A, DENTRO DA PROVÍNCIA AURÍFERA DO SUDESTE DO PARÁ.



LEGENDA

- XISTO TIPO 1: ROCHA C/MAG. >50% MACIÇA C/GRANADA, BIOTITA, OLIVINA E ANFIBÓLIOS. Cu EM GERAL > 1,5%
- XISTO TIPO 2: ROCHA TEXT. PORFIROBLÁSTICA/CLÁSTICA C/ GRA. E GRU. MAG., BIO. E QTZ. <10% Cu EM GERAL < 0,5%
- XISTO TIPO 3: ROCHA TEXT. PORFIROBLÁSTICA/CLÁSTICA FOLIADA, C/BIO. GRA. MAG. OLIVINA, QTZ, ANFIBÓLIOS E PLAGIOCLÁSIO VARIÁVEIS. MAG. DE 10 A 50%. Cu DE 0,5 A 1,5%.
- XISTO TIPO 4: ROCHA TEXT. PORFIROBLÁSTICA/CLÁSTICA FOLIADA, C/BIO. E GRA. ANFIBÓLIOS, QTZ, OLIVINAS E PLAGIOCLÁSIO VARIÁVEIS. MAG. <10%. Cu DE 0,5 A 0,8%.
- XISTO TIPO 5: ROCHA DE GRANULOMETRIA FINA, LAMINADA C/QTZ, PLAGIOCLÁSIO, BIO. E ANFIBÓLIO. Cu < 0,5%.
- GN GNAISSE

CONVENÇÕES

- FURO DE SONDAJEM
- ZONA DE CISALHAMENTO
- LIMITE INTEMPERISMO

SEÇÃO VERTICAL LT-900SE

SALOBO "3A"

0 50 100m

FIG. 2 - SEÇÃO GEOLÓGICA VERTICAL DA LT-900SE (Extraído de Vieira et al, 1988)

. Gnaiss Inferior

Esta classificação está hoje um pouco modificada.

Segundo trabalho recente de Vieira et al. (1988), apresentado no XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, o Grupo Igarapé Salobo faz parte de um conjunto de cinco grupos denominado Supergrupo Itacaiúnas, que evoluíram dentro de um contexto vulcano-sedimentar, apresentando litologias distintas e singularidades quanto aos graus de metamorfismo e empacotamento litológico. São eles o Grupo Grão-Pará, Grupo Igarapé Salobo, Grupo Igarapé Pojuca, Grupo Bahia e Grupo Buritirama.

O Igarapé Salobo é um afluente do rio Itacaiúnas e drena a área em estudo dando o nome ao Grupo. Este contém depósitos e ocorrências de Cu (Au, Mo, Mg) e considera-se que foi formado em ambiente exalativo-sedimentar, fortemente afetado por deformação polifásica, apresentando grau metamórfico médio a alto. É cortado por corpos graníticos de 1,8 b.a. (Rb/Sr) e rochas básicas de 0,58 b.a. (K/Ar), segundo Cordani (1980). Encontra-se encaixado no Complexo Xingu ou em contacto com o Grupo Igarapé Pojuca e é dividido em duas formações: Formação Cinzento e Formação Três Alfa.

3.1 Formação Cinzento

O Igarapé Cinzento, afluente da margem esquerda do rio Itacaiúnas dá o nome a esta formação que constitui o topo do Salobo e sustenta o relevo local.

Com uma espessura em volta dos 200 metros e extensão de dezenas de quilômetros a Formação Cinzento é composta principalmente por quartzitos cinza-claros, de granulação média, com quartzo atingindo mais de 90% da rocha, sendo sericita o principal acessório, apresentando, eventualmente, pequena proporção de K-feldspato. Em furos de sondagens são observadas intercalações de gnaisses andesíticos, meta-arcósios e xistos de espessuras que variam de métricas a decamétricas. Na interface com a Formação Três Alfa ocorrem rochas miltonizadas e tipos com até

25% de feldspatos potássicos e calco-sódicos.

Anteriormente, esta unidade era subdividida sob as designações de Gnaiss Superior e Quartzito (Martins et al., 1982).

3.2 Formação Três Alfa

As amostras de solo deste trabalho de tese provêm de área de ocorrência desta formação, que tem uma espessura de 200 a 500 metros e extensão de mais de 10 km. A unidade formada pelos xistos contém a maior parte da mineralização sulfetada cuprífera do Salobo. É constituída principalmente por metassedimentos com rochas originadas por sedimentação química e membros francamente detríticos além de vulcânicas básico-intermediárias subordinadas.

A litologia foi estudada com base na proporção dos seis minerais de maior frequência no conjunto (quartzo, biotita, almandina, fayalita, magnetita e Fe-anfibólio), caracterizando cinco agrupamentos principais (xistos 1 a 5) (fig. 3).

O xisto tipo 5 que ocorre na base da Formação Três Alfa e marca o limite entre esta formação e o Complexo Xingu, é constituída de rochas normalmente estéreis finamente laminadas e constituídas principalmente por quartzo, oligoclásio, biotita, Fe-anfibólio e almandina subordinada.

Os xistos 2 e 4, têm como minerais principais almandina, Fe-anfibólio e biotita, com proporções variadas de quartzo e magnetita. Os teores em cobre são, em geral, inferiores a 0,5%.

Os xistos 1 e 3 são os que contêm o mais alto teor de cobre (variando de um mínimo de 0,5 a mais de 1,5%), e são caracterizados como formações ferríferas óxido-silicatadas com magnetita e proporções variáveis de Fe-anfibólios, fayalita, almandina e biotita.

Na Formação Três Alfa ocorrem outras litologias

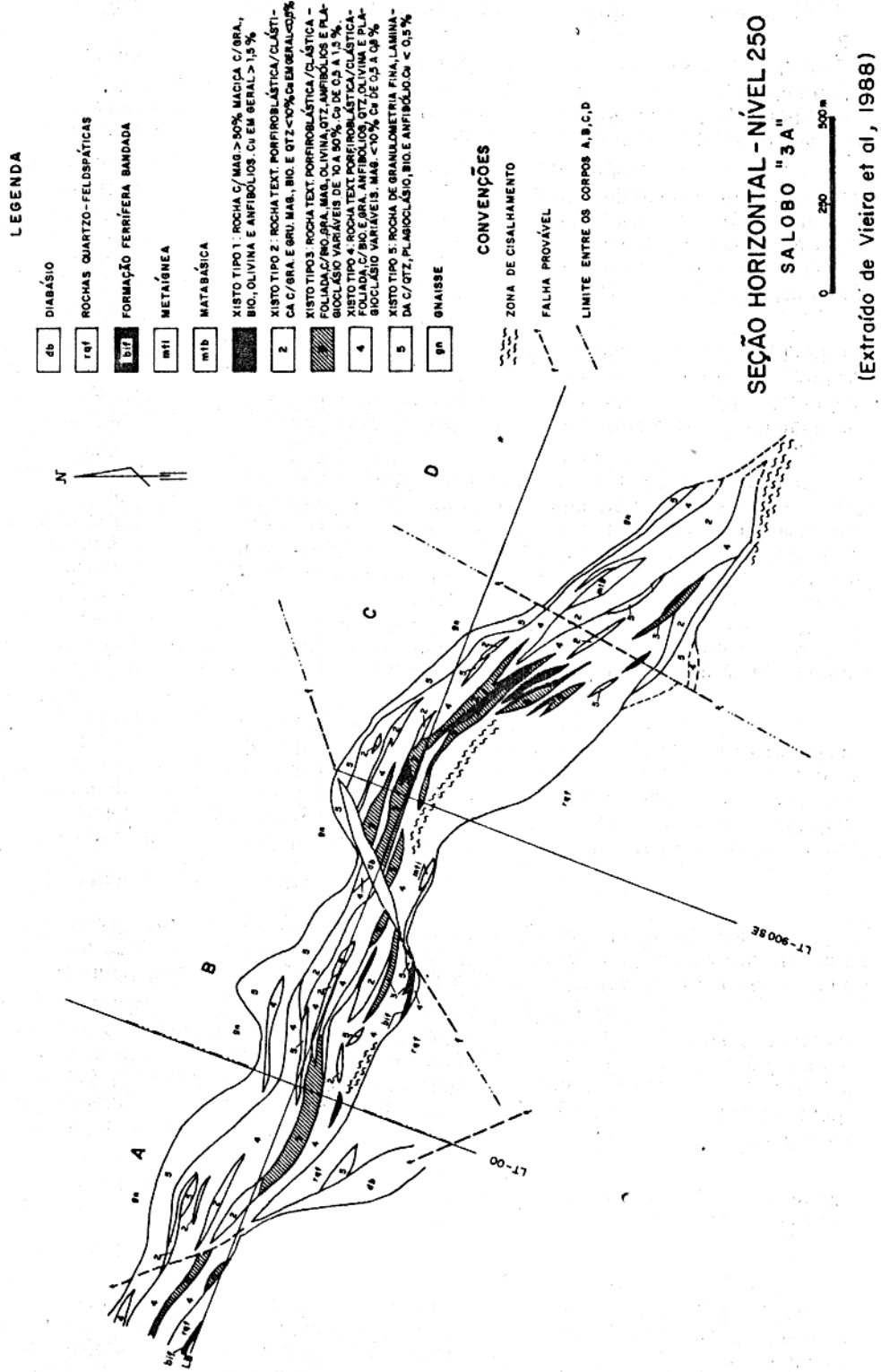


FIG. 3 - MAPA GEOLÓGICO MOSTRANDO OS PONTOS DE AMOSTRAGEM.

(Extraído de Vieira et al., 1988)

consideradas como meta-ígneas básica-intermediárias de ocorrência subordinada. Na parte superior desta formação ocorrem lentes descontínuas de formação ferrífera bandada a quartzo, magnetita, às vezes grunerita, com espessuras de poucas dezenas de metros e extensão de 200 a 300 metros.

Um pacote de gnaisses cinzentos de granulação fina a média ocorrem estratigraficamente sotopostos a essa formação e são compostos por plagioclásio (albita-oligoclásio), quartzo, clorita (após-hornblenda e/ou biotita) e frequentemente k-feldspato. Como acessórios ocorrem turmalina, alanita, apatita, zircão, rútilo e às vezes sillimanita e/ou cordierita, com alguma calcopirita. Aparecem ainda algumas intercalações de anfibólitos, hornblenditos, metapelitos e xistos de derivação básica, com espessuras de centímetros a dezenas de metros. Parte desta seqüência, antes denominada de Gnaisse Inferior, deve englobar rochas re-trabalhadas do Complexo Xingu.

As reservas de ouro associado ao cobre nos sulfetos de cobre, do distrito aurífero do Salobo 3A, ainda não estão definidas quantitativamente. Evidências de ouro na área, são dadas pela presença de garimpeiros. Existem valores no relatório do Projeto Cobre Carajás, dando 400 gAu/t de cobre contido, num depósito com 0,85% de cobre, o que dá 0,32 ppm de ouro. Aqui o ouro é de eluvião e de coluvião (Lestra e Nardi, 1982). Segundo Vieira et al. (1988), na reavaliação de reservas do minério sulfetado foram cuñadas nos corpos B e C (o depósito está dividido em quatro corpos de minério denominados A, B, C e D) da jazida até à cota Q, 157 milhões de t de minério com 1,21% de Cu e 0,57 g/t de Au. Estas reservas referem-se ao minério "sensu strictu", constituído pelos minérios tipos 1 e 3 e lentes de minério tipos 4 e 5, de teores similares aos tipos 1 e 3.

No relatório de tese apresentado por Herrera (1985) aparecem valores anômalos para o ouro nos solos dessa área, bem como para alguns outros elementos (área de aproximadamente 1 Km²). No entanto, tanto no Brasil como no exterior, não parece haver pesquisas em análises sequenciais para este metal.

Na exploração do ouro é importante ter em atenção que o "título" do ouro nativo (isto é, ligas de ouro com certa proporção de prata e cobre, junto com elementos-traço associados) pode estar associado a um certo tipo de depósito (Antweillere, Campbell, 1982; Maron e Silva, 1984). Há uma certa afinidade entre a litologia e o tipo de depósito, por exemplo, o ouro aluvial pode estar associado a depósitos de cobre porfírico ou a veios de metais preciosos. Hoje, o ouro é considerado o melhor indicador de certos depósitos deste metal e até de outros metais.

Existem relações estreitas entre o tipo de solo e a rocha subjacente, mas no Salobo 3A isto só é claro na área do quartzito onde o solo é castanho bem claro a cinza, além de mais arenoso (Ramos, 1985 a e b). Neste caso, o ouro parece ser clástico devido à sua maior concentração nos solos relacionados com variações súbitas em gradiente topográfico.

Vejamos em seguida um resumo das condições climáticas da Amazônia onde a área do Salobo se insere.

3.3 Região do Salobo 3A - Clima, Vegetação e Classificação dos Solos.

O clima da Amazônia é normalmente classificado utilizando os métodos de "Köppen" (que está fundamentado na vegetação associada à temperatura e à pluviosidade), o de "Thornwaite", o de "Bagnous e Gausson" (muito usado pelo projeto RADAMBRASIL) e o de "Serebrenick".

Segundo dados da Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia (Brasil, SUDAM, 1984), a precipitação média anual para a região em estudo, está entre 1500-2000 mm; a temperatura média anual é igual a 24-25°C (mínima de 20-21 e máxima de 31); e a umidade relativa média anual igual a 85%.

Vieira e Santos (1987) fizeram um estudo detalhado do clima, vegetação e solos da Amazônia. Eles caracterizam o clima da região em estudo dentro dos seguintes tipos:

- a) segundo a classificação de Köppen, como do tipo Aw, ou seja, um clima tropical chuvoso com um índice pluviométrico anual relativamente elevado com nítida estação seca;
- b) segundo a classificação de Thornwaite, como um tipo de clima semi-úmido com grande a moderada deficiência hídrica.

A vegetação típica do Salobo 3A é de floresta densa ou aberta e as espécies arbóreas fazem parte de um trabalho a apresentado por Silva e Rosa (em preparação).

Vieira e Santos (1987) descrevem os processos pedogênicos responsáveis pelo desenvolvimento dos solos amazônicos que, juntamente com os fatores genéticos, condicionaram a formação das diversas classes de solos. Nos solos da Amazônia, dois fatores são de grande importância, a matéria orgânica e a precipitação pluviométrica. Mesmo em época de baixa pluviosidade, há uma contínua lixiviação de cátions (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , Na^{+} , etc) sobretudo nas formas mais solúveis como carbonatos, bicarbonatos, cloretos, sulfetos, nitratos e nitritos desses metais. A remoção da sílica por hidrólise pode acontecer na etapa final de evolução do solo. Outras remoções existem nos solos regionais como as dos quelatos de certos metais, por se tornarem solúveis. Assim os sesquióxidos, em condições anaeróbicas e na presença da matéria orgânica, tornam-se solúveis e com a água de percolação são removidas deixando cores cinzentas, esverdeadas ou azuladas. Em geral, nos solos de regiões com balanço positivo de precipitação pluviométrica tendem a ser lavados e tornam-se ácidos. É o caso da maioria dos solos amazônicos. A argila coloidal é uma das substâncias que é arrastada da parte superior do perfil e depositada na parte inferior (zona B) na forma de uma película, ao redor ou entre as partículas dos solos Podzólicos Vermelhos-Amarelos e na Terra Roxa Estruturada.

4 TRABALHOS EXISTENTES SOBRE O COMPORTAMENTO DO OURO EM AMBIENTE SUPERGÊNICO.

4.1 Mecanismos da Deposição do Ouro

O ouro não é insolúvel durante o intemperismo de depósitos do minério e pode ser redistribuído dentro dos horizontes do solo, sendo esta redistribuição controlada por fatores geológicos, climáticos e geomorfológicos interrelacionados, como sejam o tipo de minerais associados, clima, vegetação e drenagem.

Muitos autores fizeram o estudo da mobilização do ouro em ambientes supergênicos, mas vamos dar apenas uma visão rápida do trabalho de alguns deles.

Já em 1869, Landsweert (in Evans, 1981) escrevia sobre a diferença entre o tamanho do ouro encontrado na matriz dos depósitos da Califórnia e o das pepitas, bem maiores, dos alúvions. Isto, aliado ao fato do ouro aluvial apresentar uma proporção ("fineness") mais alta de ouro, levou-o a pensar em origens diferentes para ambos os casos, contrariando a opinião da comunidade científica da época para quem o ouro aluvial era apenas resultado da desnudação e do transporte do ouro dos veios.

No início deste século várias experiências foram feitas com o objetivo de dissolver o ouro, utilizando diversos solventes como silicato de potássio, carbonato de sódio ou mistura de silicato e bicarbonato, sulfetos alcalinos, H_2S , sulfato de sódio e outros (Clarke, 1908 e Smith, 1943, in Evans 1981).

Um estudo teórico sobre a importância do íon cloro, baixo pH e quantidade de oxigênio na solubilidade do ouro foi feito por Krauskopf (1951). Sob condições de laboratório, muitos íons e agentes incluindo Cl^- , I^- , Br^- , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , CN^- e substâncias orgânicas podem dissolver este metal. Estes últimos íons são abundantes nos solos e Lakin et al. (1974) referem-se ao fato de suspensões aquosas de várias espécies de plantas, maceradas, dos Estados Unidos, poderem dissolver folhas de ouro. A oxidação em meio ácido dos depósitos de ouro epitermais podem re-

sultar em mobilização do ouro como AuCl_4^- e a oxidação alcalina dos mesmos depósitos pode resultar na sua mobilização como $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)^{-3}$. Em solos de vegetação nativa, o ouro pode ser mobilizado como $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. O CN^- é resultado da hidrólise de cianoglicosídeos presentes em muitas plantas. As soluções de ouro são sempre transitórias, o que é sugerido pelo enriquecimento do ouro na camada de húmus da floresta e do solo perto da superfície. A presença do ouro em plantas e o seu enriquecimento nessa camada de húmus mostram que ele é dissolvido e transportado pelas soluções do solo e é recebido pelas plantas. Mas para que esta absorção se dê, o ouro não pode estar na forma coloidal, mas deve entrar na planta como íon complexo solúvel. Os ácidos húmicos desempenham um papel fundamental dissolvendo, complexando e transportando o ouro, mobilizando este elemento à superfície da Terra. O ouro que aparece nos solos brasileiros também é extremamente fino e de alta pureza, em contraste com o ouro detrítico contendo cobre. Aparece uma película castanha a preta envolvendo o ouro, de humato de ferro, que também é encontrada em outros depósitos aluviais de ouro, por exemplo na Tasmânia. 70% da superfície continental está coberta por florestas ou terra verde. Os depósitos de enxofre contendo ouro e que podem gerar AuCl_4^- ocupam uma insignificante proporção desta superfície. Assim o ouro que é um elemento traço na litosfera, é mobilizado por algum processo além da formação desse complexo. O ácido húmico originado da ação microbiana nos produtos da degeneração da cobertura de vegetação parece ter um importante papel nesse processo. Estes complexos do ouro não parecem estar sujeitos aos problemas de estabilidade e solubilidade como os iônicos ou coloidais e poderiam migrar realmente na hidrosfera (Baker, 1978).

Chester e Hughes (1967) fizeram um estudo utilizando várias técnicas de separação do ouro das diferentes frações mineralógicas investigando as vantagens e desvantagens de métodos envolvendo o uso de ácidos (HCl, EDTA e ácido acético), de métodos usando agentes redutores (cloreto de hidroxilamina) e de métodos combinando agentes redutores com ácidos (cloreto de hidroxilamina e ácido acético). Neste último caso, quase todos os óxidos de ferro e manganês dos nódulos de Fe-Mn foram dissol-

vidos. No entanto eles notaram que, dos minerais de argila, muito pouco do Fe_2O_3 e MnO foi lixiviado sugerindo que a estrutura dos minerais da rede permanecia intacta. Outros minerais como apatita, barita, feldspato, anfibólios, piroxênios, micas, zircônio, glauconita e zeólitas não eram atacados. É, portanto, um método seletivo. Eles incluíram neste estudo o Ni (NiO) e V (V_2O_5). Ong e Swanson (1969) discordam da opinião de outros cientistas quanto ao papel das moléculas orgânicas na mobilidade do ouro. Segundo eles, nem sempre elas oxidam ou complexam este elemento. Isso depende de sua concentração no meio. Altas concentrações (acima de 30 ppm) originam uma película protetora em volta do sol de ouro tornando-o estável e não facilmente coagulado por cátions. Abaixo dessa concentração, sem esse revestimento, o ouro coloidal precipita.

Krauskopf (1967) e Baker (1978), dentre outros, também estudaram o papel das plantas na geoquímica do ouro. O método biogeoquímico é o método mais eficiente para a prospecção na Ásia Central onde o método de amostragem de solos não é aplicável por causa da baixa quantidade de ouro nos seus horizontes superiores.

Davies e Bloxman (1979), mostraram em seu estudo sobre a distribuição de metais pesados em lateritas que elementos como Cu, Pb, Zn, Cr, Co, Ni e Au tendem a enriquecer-se nas lateritas o que já tinha sido estudado para outros elementos como Cr, Sc, Ga, Ag, Pt, Pd, Cu, Co e outros, por Zeissink em 1971. Nesse estudo, eles usaram a água régia a quente em amostras abaixo de 80 mesh. O ouro apresentou valores de 10-220 ppb, dentre os mais altos, onde os tipos de rochas dominantes eram gabros e olivina-gabros. Embora não apresentando uma relação nítida entre os valores de Cu, Pb, Zn, Cr e Ni e os de Au, eles notaram que amostras com valores altos destes elementos eram também altas em ouro. O clima da região em estudo (Sierra Leone) é tropical úmido que promove a formação de solos lateríticos ácidos altamente lixiviados.

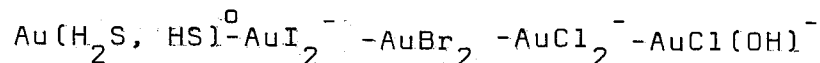
Na Columbia Britânica, Canadá, em Stirrup Creek, num levantamento de amostras de solos aparece uma região fortemente anômala em ouro (Warren, 1982). Uma planta cianogênica da região, "Placelia sericea", continha altas concentrações deste ele

mento (0,57 ppm de Au e 1,3 ppm de Te, em matéria vegetal seca). Depois de vários estudos concluiu-se que esta planta foi a responsável pela dissolução, transporte e deposição do metal no solo. Os primeiros trabalhos não tinham acusado valores de importância já que, devido à calcinação, cerca de 90% do ouro eram perdidos, provavelmente porque o mesmo estava presente na planta como cianeto de ouro volátil. Estes solos apresentaram valores entre 0,02 ppm e 0,5 ppm com quantidades significativas de As e alguns Sb e Te. Os cristais de ouro apresentam-se com formas octaédricas, ou em camadas, alguns com dimensões maiores que 0,2 mm. O que também é interessante são as cores diversas que os grãos de ouro apresentam.

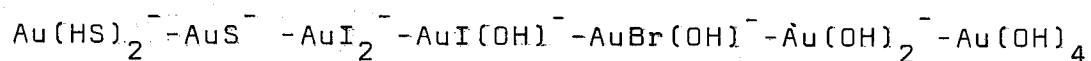
O ácido sulfúrico, que é formado pela oxidação de sulfetos remanescentes nos gossans, é o único ácido inorgânico comumente presente em ambiente supergênico. Soluções de cloreto em meio ácido, juntamente com óxidos de ferro e manganês, podem levar ao transporte do ouro. Comparando diversos depósitos e minas em diversos países, Evans (1981) concluiu que o processo de lateritização contribuiu enormemente para a formação de jazidas de ouro. Os produtos de intemperismo que ocorrem nas províncias de ouro da Guiana Francesa e da Califórnia, embora proveniente de diferentes rochas, gabros ultrabásicos, granodioritos e dioritos na primeira e peridotitos, dunitos e seus equivalentes serpentinizados na segunda, resultaram ambas, da dissolução e reprecipitação do ouro contido nessas rochas, ajudado pela concentração mecânica.

Segundo um trabalho de Roslyakov (1984), depósitos de ouro cobertos por sedimentos alóctones de mais de 10 m de espessura, dão anomalias geoquímicas muito fracas nos solos. Em solos autóctones residuais da região, sedimentos alóctones e em crosta intemperizada, o ouro está predominantemente concentrado no resíduo mineral insolúvel, em ácidos fúlvicos e em certa medida em resíduos orgânicos insolúveis e ácidos húmicos. Somente 4-7% do ouro ocorre como partículas livres do elemento nativo. O ouro está esporadicamente contido nas soluções dos poros e pode ser removido por iodeto de potássio e extratos aquosos. É interessante o fato de que altas concentrações de partículas de ou-

ro nativo, em combinação com complexos solúveis, ouro em soluções nos poros e ouro determinado por iodeto de potássio e extratos aquosos são indicadores extremamente significativos da proximidade de depósitos profundos desse metal. Nas zonas supergênicas, a seqüência de alteração das formas do ouro dissolvido, em direção à superfície, é controlada pela variação das condições de redução e oxidação. Em ambientes ácidos, áreas de cimentação e oxidação, isso pode ser apresentado teoricamente pela evolução:



Em ambientes perto do neutro e alcalinos (como na cobertura de sedimentos não consolidados), a evolução é:

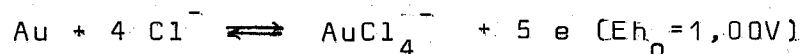
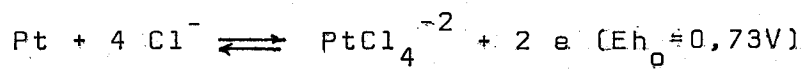


Mann (1984) e Webster e Mann (1984) também evidenciaram a formação de pequenos cristais de ouro durante o processo de lateritização, em regiões da Austrália.

Nair et al. (1987), em seu estudo sobre o ouro em lateritas, em Nilambur Valley no sudoeste da Índia, apontam algumas razões para o aparecimento de grãos desse metal, bem maiores (acima de 0,5 mm) que o do ouro dos veios de quartzo (0,2 mm) e do associado a metais pesados nos placers (0,2 mm). O processo de deposição deste ouro é concomitante com o da formação da laterita, comprovado pelo microscópio de varredura.

O mecanismo da deposição do ouro foi estudado por Voronin e Goldberg (1972). Eles explicam a deposição do ouro pela formação de um campo elétrico gerado pelo fluxo da solução através de um meio poroso, que inicia uma reação eletroquímica catódica e conseqüente precipitação dos metais, particularmente os de alto potencial de eletrodo, como o Au e a Pt.

Similaridades entre o ouro e os elementos do grupo da platina (Pt, Pd, Os, Ir) indicam um paralelismo entre os processos de formação desses elementos em lateritas (Bowles, 1986). As condições de mobilização dos elementos do grupo da Pt, embora menos extremas que no caso do ouro, são idênticos e as reações são similares:



Os perfis de solos lateríticos têm as condições necessárias de acidez e Eh para que o ouro entre em solução e em seguida seja redepositado em grandes pepitas ou pequenos cristais com suas faces bem definidas. Isto mostra não ter havido abrasão por transporte e sim terem sido formados "in situ", formando bolsões com mineralização de alto teor em ouro, portanto um alvo com possível significado econômico. Onde a prata é mais facilmente mobilizada e removida do sistema durante os estágios de dissolução e transporte, o ouro contém um teor mais baixo de prata. Se as condições são favoráveis ao transporte de ambos, então deposita-se o eletrum.

Bowles (1986) mostra um gráfico interessante de Eh-pH, de solos lateríticos e água doce para os elementos do grupo da Pt e do ouro juntando vários dados de outros autores num só diagrama (Fig. 4). Como se pode ver, as condições reinantes em solos ricos em ferro são de uma faixa de pH entre 4 e 4,5. O campo de solubilidade dos elementos do grupo da platina, como um todo, fica situado entre o campo do ouro e o da prata, podendo-se formar mais facilmente um cloreto de um elemento do grupo da platina que o cloreto de prata mas menos facilmente que o de ouro.

Vários mecanismos têm sido propostos para mostrar como a deposição ocorre em ambientes lateríticos, Webster e Mann (1984) vêem a redução do ouro pelo Fe^{+2} , ou na linha de água pela variação do pH da solução, ou ainda pela oxidação do MnO_2 ou o oxigênio atmosférico, como a razão da deposição do ouro num perfil laterítico.

O ciclo de intemperismo inclui a complexação iônica, coloidal e orgânica. Os mecanismos de migração mais prováveis foram resumidos por Boyle (1979) e relacionados por Foster (1986), mostrando de que modo o ouro se apresenta nesse ciclo. Segundo este autor, o ouro pode aparecer:

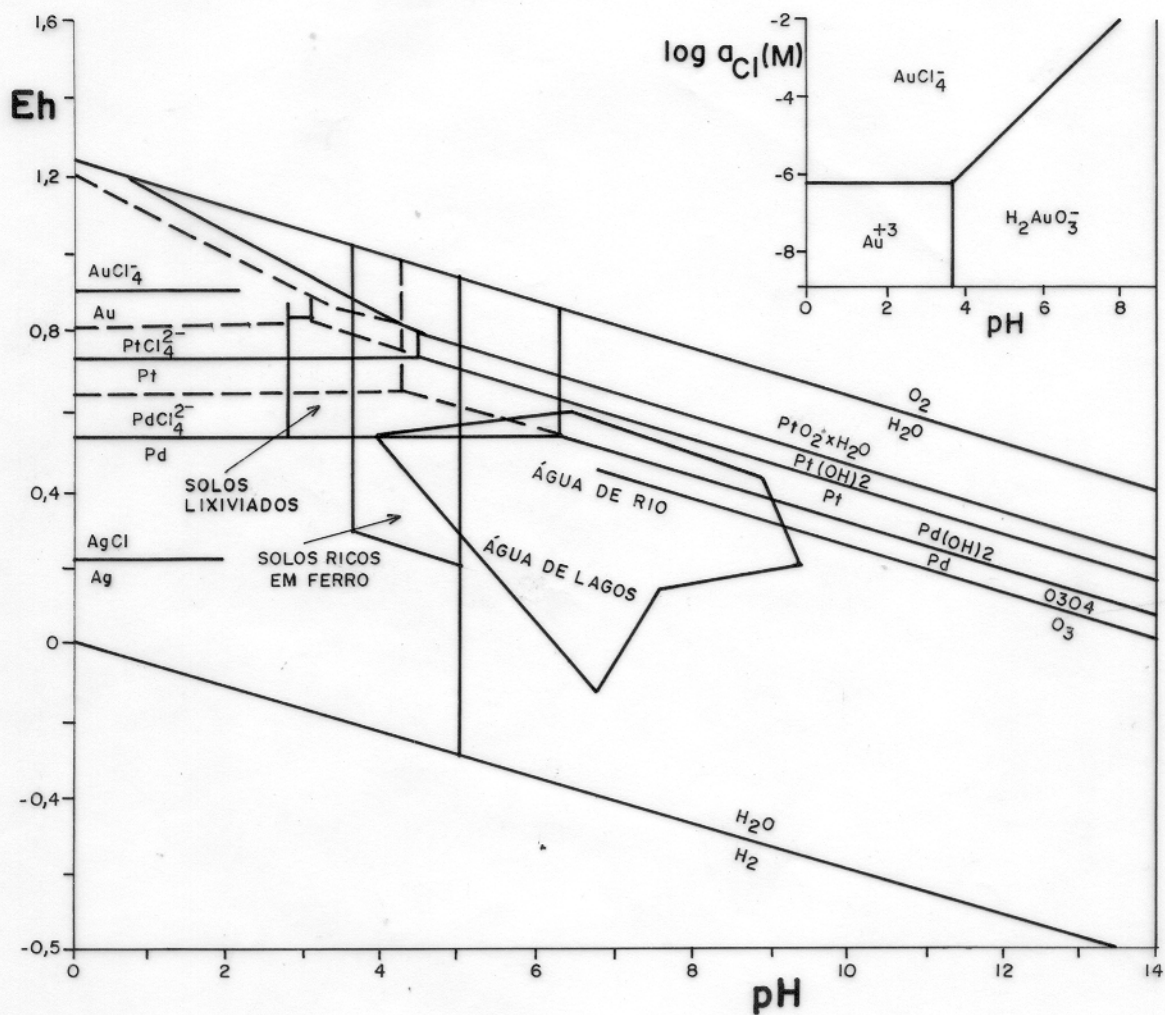


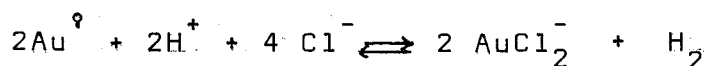
FIG.4 - DIAGRAMA Eh-pH DE SOLOS LATERÍTICOS E ÁGUA DOCE EM RELAÇÃO COM A QUÍMICA DE SAIS SOLÚVEIS DE METAIS PRECIOSOS. OS SOLOS LATERÍTICOS ASSINALADOS NO DIAGRAMA ESTÃO SUBDIVIDIDOS EM SOLOS LIXIVIADOS E SOLOS RICOS EM FERRO. A FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CLORETO COM Pt E Pd É MOSTRADA PARA UMA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE Pt DE 10^{-12} M E UMA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE Pd DE 10^{-12} M. NA LINHA CHEIA $[Cl^-] = 3 \cdot 10^{-3}$ M E NA TRACEJADA $3 \cdot 10^{-4}$ M. AS LINHAS DE FORMAÇÃO DO CLORETO DE PRATA E DO COMPLEXO $AuCl_4^-$ (PARA UMA CONCENTRAÇÃO DE OURO IGUAL A 10^{-5} M) SÃO MOSTRADAS PARA COMPARAÇÃO. NO DIAGRAMA AO ALTO APARECEM OS CAMPOS DE DOMÍNIO ESPÉCIES DISSOLVIDAS DE Au^{+3} , $AuCl_4^-$ E $H_2AuO_3^-$ EM FUNÇÃO DO LOGARITMO DE ATIVIDADE DO ÍON CLORETO E DO pH. (Extraído de BOWLES, 1986)

a) como metal, em solução ou como um coloide, resultando do desprendimento do metal finamente particulado, pela quebra dos sulfetos portadores de ouro;

b) como hidrocomplexos do tipo $Au(OH)_2^0$ e $Au[HS]OH^-$;

c) como tio-espécies tais como $Au(SH)_2^-$ e $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ durante a oxidação de sulfetos (Pitúiko, 1976) e sulfossais. Complexos de Au^{+3} do tipo $Au(SO_4)_2^-$ são relativamente instáveis, mas podem persistir em zonas altamente oxidantes;

d) como cloro-complexos, devido à reação generalizada:

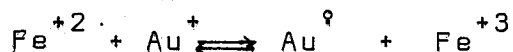


e) como complexos orgânicos vários, particularmente, $Au(CN)_2^-$ e $Au(CNS)_4^-$;

f) adsorvido a vários coloides orgânicos e inorgânicos, neste caso, como por exemplo em hidróxidos de ferro e óxidos de manganês e sílica.

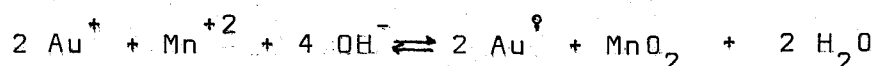
A precipitação do ouro das soluções supergênicas pode ser atingida por:

- 1) variações no pH;
- 2) interação com o íon ferroso segundo a reação



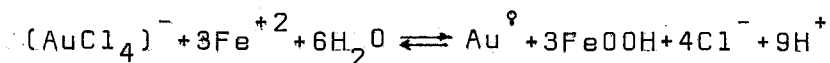
Esta reação é importante nos depósitos que contêm sulfetos portadores de ferro e é característico das zonas mais profundas de intemperismo em depósitos de ouro;

- 3) interação com Mn^{+2} em soluções alcalinas ou quase neutras:



- 4) adsorção e/ou co-precipitação de colóides e complexos de ouro negativamente carregados, por gels positivamente carregados tais como óxidos férricos hidratados (limonita);
- 5) co-precipitação e/ou adsorção por interação com muitos minerais supergênicos e hipogênicos.

As reações chamadas de "ferrólise" que envolvem os íons Fe^{+2} e H^+ formados juntos à rocha mãe, como se viu no início deste mecanismo, são muito bem visualizados nas figuras 5 e 6 extraídos do trabalho de Foster (1986). Esses íons migram para cima, junto à linha de água e são oxidados pelo oxigênio tornando o meio ainda mais ácido. Nestas condições de pH muito baixo e alto valor de Eh, na presença de O_2 , o ouro e a prata são mobilizados. O complexo AuCl_4^- é desestabilizado pelo Fe^{+2} nas zonas mosqueadas e pisolíticas de acordo com a reação:



Os complexos de cloreto de prata não se reduzem do mesmo modo porque o potencial para Ag/AgCl é menor que o do sistema $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ e assim a prata é lixiviada completamente nas partes superiores do perfil do solo (Mann, 1984).

Sobre lateritas do oeste da Austrália existe um estudo interessante realizado por Davy e El-Ansary (1986). Eles confirmam todos os prováveis mecanismos referidos por Mann (1984). Além disso é também mostrada a relação direta entre a quantidade de cobre e a zona de mineralização do ouro com interesse na exploração deste metal. Eles fazem referência a alguns autores que já tinham mostrado que no sudeste desse país, há um enriquecimento de vários elementos à superfície, ou sobre rochas não mineralizadas. Estes podem ser usados como indicadores de superfície, de mineralização subjacente. Contudo altos valores à superfície não marcam exatamente a posição da fonte da rocha mãe. Elementos incluindo Au, Cu, Mo e W, com altos valores à superfície, significam que, ou estão sobre a rocha mineralizada, ou estão deslocadas não mais que 100 a 150 metros, lateralmente, da sua fonte. Por este fato, pode ser delimitada uma área de inte

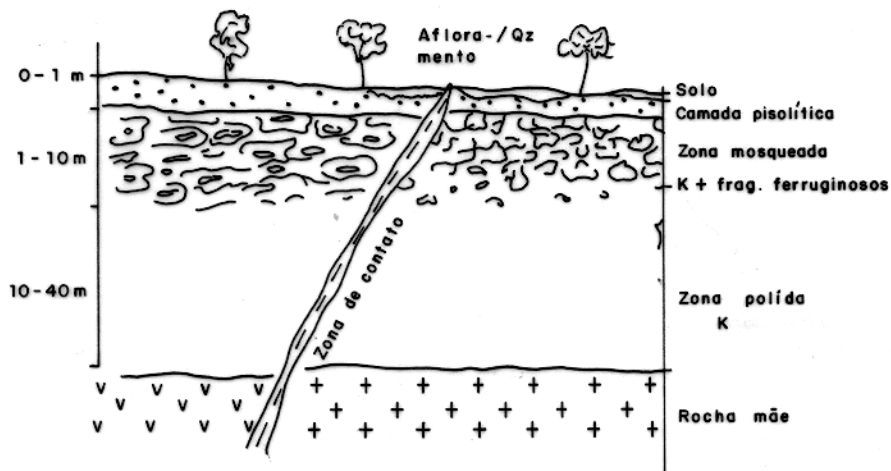


Fig.5 - Exemplo de um perfil de intemperismo sobre um contato granito - greenstone + granito, v greenstone.
 +-GRANITO, v- GREENSTONE, K- CAULINITA
 (Extraído de Mann, 1984)

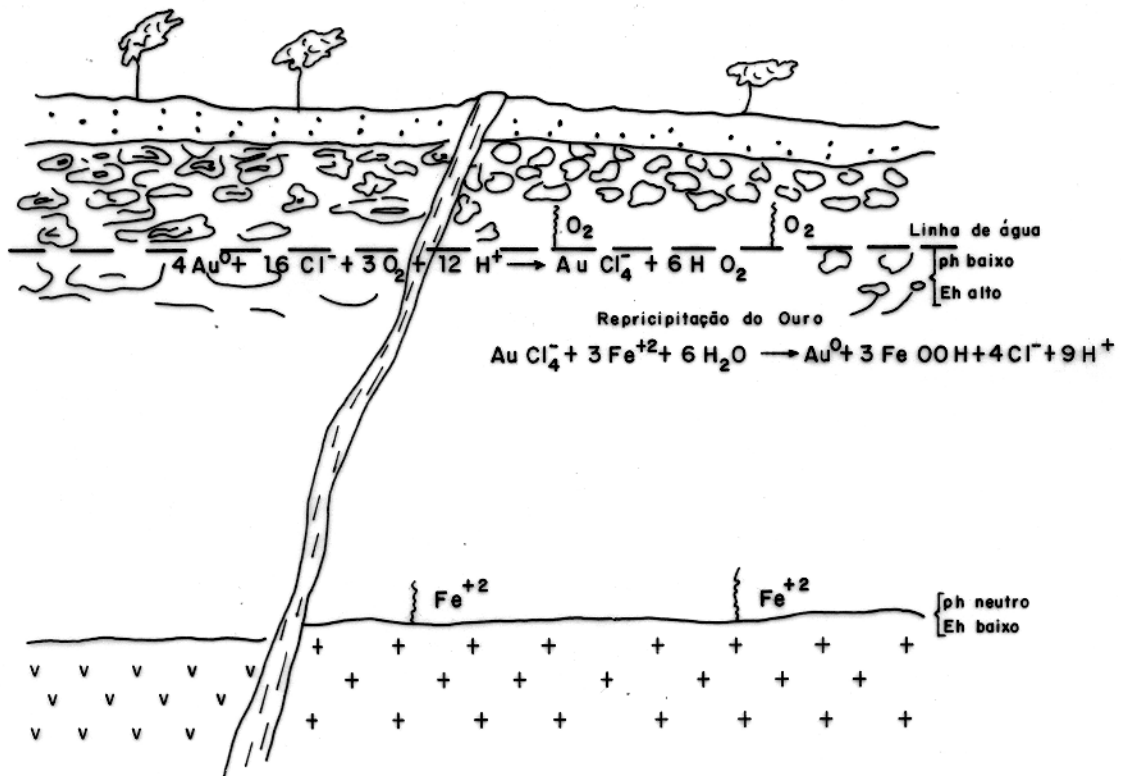


Fig. 6 - Modelo químico para redistribuição de ouro e prata de um veio de Qz ou filão, dentro de uma zona de intemperismo de um perfil laterítico.
 (Extraído de Mann, 1984)

resse. Daqui a importância de se conhecerem valores à superfície. Do estudo de alguns perfis lateríticos esses autores dividiram os elementos neles encontrados como se segue:

- a) aqueles que são mobilizados e reprecipitados dentro do perfil (Au, Ce, Cr, Cu, Mo e Fe como Fe_2O_3);
- b) os que são essencialmente residuais (Nb, Sn, Th, V, W, Zr, Al como Al_2O_3 e Ti como TiO_2);
- c) e os que são lixiviados (Ba, Co, La, Mn, Ni, Rb, Sr, Ta, Y, Zn, CaO, K_2O , MgO e Na_2O).

A rocha mãe neste caso é mineralizada em Cu, W e Au. Perto da superfície o cobre pode ser reprecipitado sob condições semelhantes às do ouro e provavelmente é retido nos sesquióxidos dando altos valores à superfície.

Glasson et al. (1988) usando a geoquímica de solos descobriram um veio de quartzo mineralizado a ouro debaixo de uma cobertura laterítica. Os mecanismos já conhecidos da dispersão do ouro durante o processo de lateritização puderam ser comprovados para essa área, não só através dos resultados analíticos mas também e sobretudo pelos estudos microscópicos. Pôde ser observada a presença de partículas de ouro mobilizado e hidróxidos de ferro precipitados conjuntamente, como resultado do intemperismo.

4.2 Propriedades Químicas do Ouro

Este elemento, de número atômico 79, é pouco ativo quimicamente e suas propriedades são devidas à sua eletropositividade muito baixa e à sua configuração $5d^{10} 6s^1$. A baixa reatividade deve-se à dificuldade de saída deste último elétron e à fraca estabilidade do íon Au^+ . Junto com o cobre, são os únicos metais que não apresentam um aspecto prateado. A cor destes metais é avermelhada "dourada" devido à absorção maior de algumas cores em relação às outras. Ocorre na natureza em três estados de oxidação Au^0 , Au^+ e Au^{+3} , embora Au^{+2} e Au^{+5} possam existir em certos ambientes extremos, tais como águas ricas em matéria orgânica ou cloretos. O íon Au^+ sofre desproporcionamento em água e, em consequência disso, só existe como composto insolúvel ou complexos. No estado natural, Au^0 não é atacado pela água, oxigênio ou enxofre, nem é afetado pelos ácidos diluídos, mas pode ser dissolvido pela água régia e por soluções de CN^- , na presença de ar ou H_2O_2 . O ouro em solução pode ser reduzido a ouro coloidal pela adição de um agente redutor, dando à solução uma cor vermelho vivo em virtude da sua capacidade de dispersar a luz (Krauskopf, 1967).

O ouro é solubilizado na presença de grandes concentrações de cloreto e soluções ácidas oxidantes originando o complexo $AuCl_4^-$; com alta concentração de enxofre, pouco ouro se dissolve como complexo AuS^- , numa ampla faixa de condições fortemente redutoras. Isto pode ser observado no diagrama (Fig. 7) apresentado por Garrels e Christ (1965). Estas relações são de interesse geológico, pela possibilidade de transporte do ouro durante a oxidação de minérios de sulfeto e pelo problema da mobilidade deste elemento em fluidos formadores de veios.

Muitas das relações mostrando os efeitos da complexação do ouro com sulfeto e outros íons foram baseados no estudo de Krauskopf (1951) sobre a solubilidade do ouro. Vários potenciais padrão de eletrodo para o ouro, a $25^\circ C$, são apresentados por este autor e referenciados a seguir



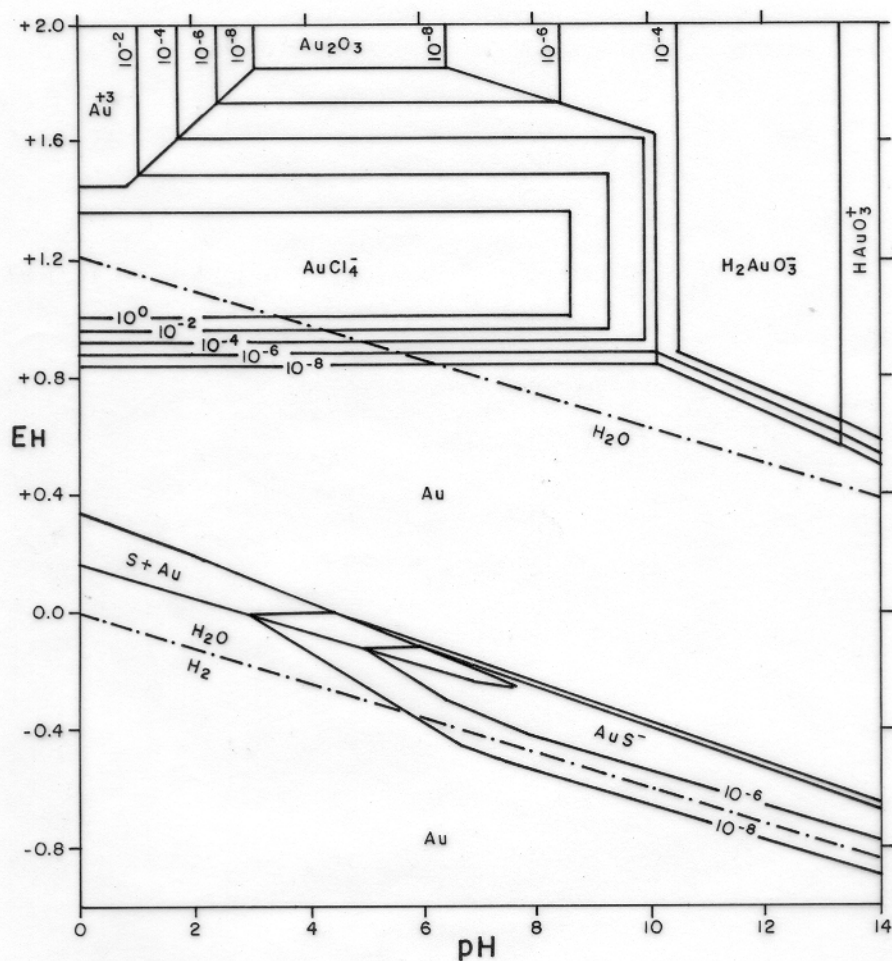
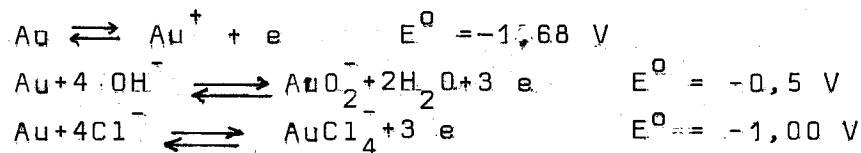


FIG. 7 - RELAÇÃO DE ESTABILIDADE ENTRE ALGUNS COMPOSTOS DE OURO EM ÁGUA A 25°C E PRESSÃO TOTAL DE 1atm. TOTAL DAS ESPÉCIES DE CLORETO DISSOLVIDO IGUAL A 10^0 ; TOTAL DAS ESPÉCIES DE ENXOFRE DISSOLVIDO IGUAL A 10^{-1} . (Fonte: Garrels e Christ, 1965).



Soluções oxidantes que podem afetar o ouro à temperatura ambiente são, por exemplo, MnO_2 , O_2 , Fe^{+3} e Cu^{+2} . H^+ e SO_4^{-2} não são suficientemente oxidantes para afetar o ouro nas mesmas condições.

Vários são os reagentes utilizados na decomposição do ouro metálico:

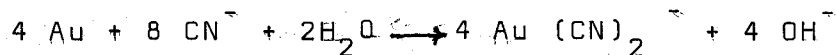
- a) água régia, o mais comum, que extrai de 90-95 % do ouro;
- b) água régia + ácidos ($\text{HF} + \text{HClO}_4$, por exemplo);
- c) $\text{Br}_2 + \text{éter}$;
- d) $\text{HCl-HBr} - \text{Na BrO}_3$;
- e) cianeto de sódio (Fletcher e Horsky, 1988);
- f) $\text{HCl} - \text{Br}_2 - \text{acetato de amila}$;
- g) HBr-Br_2 (muito usado em prospecção geoquímica já que é simples e rápida;
- h) fusão ("fire assay") seguida de outros reagentes.

Para adsorver ouro de cianetos de metais preciosos já é usado o carvão ativado. Grandes avanços nestes sistemas permitem que mais de 30000 ppm de ouro possam ser adsorvidos num complexo de cianeto, deixando apenas 0,005 ppm deste elemento como resíduo em solução (Lewis, 1983).

Linhares e Carvalho (1983) faz um resumo de cada um destes reagentes químicos e de alguns métodos de uso mais frequente de separação do ouro.

É o metal nobre comercialmente mais conhecido e forma com o cobre e a prata ligas usadas em moedas.

A extração do ouro é feita usando o Hg, com o qual forma uma amálgama, ou o cianeto, formando cianetos segundo a reação:



O ouro é então reduzido com zinco.

Mineralogia do Ouro

O ouro é encontrado mais freqüentemente no estado livre. Com a prata acima de 20%, forma uma liga chamada eletrum. O ouro pode formar ligas com o cobre e mais raramente com bismuto, antimônio, platina, paládio, rênio ou irídio. Também ocorre combinado com telúrio ou selênio. Eis alguns dos principais minerais auríferos (Bache, 1987):

Ouro	Au
Eletrum	Au-Ag
Silvanita	(Au, Ag) Te ₄
Calaverita	(Au, Ag) Te ₂
Crennerita	Au Te ₂
Petzita	Ag ₃ Au ₂ Te
Nagyagita	Pb ₃ Au (Te, Sb) ₄ S ₅₋₈
Fischesserita	Ag ₃ Au Se ₂
Maldonita	Au ₂ - Bi
Aurostibita	Au Sb ₂

O ouro pode ocorrer como grãos microscópicos discretos em sulfetos tais como pirita, arsenopirita, calcopirita e galena e menos freqüentemente, na pirrotita e esfalerita, em concentrações significativas de até 1000 ppm (Boyle, 1979).

A arsenopirita provou ser um excelente indicador para a mineralização do ouro na prospecção subterrânea em algumas minas de Zimbábue. Nas minas de Bar e Vubachikwe, o minério de pirrotita-arsenopirita, apresenta teores entre 3,5 e 10 ppm de Au. O ouro aparece junto aos sulfetos, somente na formação de ferro bandado, que contém carbonatos de cálcio, magnésio, ferro e manganês. Num dos corpos do minério, o ouro microscópico não foi detectado, embora estivesse em concentrações de 2-8 ppm. Assume-se que o ouro está presente na forma de inclusões submicroscópicas e/ou na rede cristalina dos sulfetos. Noutro corpo

de minério, de grãos pequenos (<10 µm), o ouro ocorre como inclusões na esfalerita associada com calcopirita e pirita. Em Yubachikwe, o ouro microscópico é comum e forma partículas acima de 60 µm em diâmetro aparecendo como ouro livre no quartzo ou nas fraturas com arsenopirita e menos freqüentemente associado à pirrotita (Saager et al., 1987).

Em Witwatersrand, virtualmente todo o ouro extraído vem de conglomerados piritosos e veios carboníferos. São depósitos de alto grau em ouro e facilmente exploráveis. Com técnicas de detecção melhores para teores muito baixos em ouro, como o INAA (limites de detecção de 0,1 ppb), outras litologias vão se tornando mais interessantes.

O ouro é um elemento litófilo e é mais siderófilo do que calcófilo. Ele aparece na crosta terrestre como elemento traço na concentração de 0,005 ppm. Como referência (os valores podem variar de autor para autor), a abundância do ouro em diversos tipos de rochas pode ser vista no quadro seguinte:

Tabela 1 - Abundância de ouro em diversos tipos de rochas (em ppb), segundo Rose et al., 1979.

Rochas ígneas ultramáficas	3,2	(5 a 10 ppb já é início de mineralização)
Rochas ígneas máficas	3,2	
Rochas ígneas graníticas	2,3	
Rochas sedimentares	4-5	
Crosta oceânica	3	
Solos	2	(5, segundo Boyle, 1979)
Cinzas de plantas	<0,7	(5, segundo Brooks, 1972)
Água dos rios	0,002	(0,006, segundo Ong e Swanson, 1969).
Regiões oceânicas profundas	0,4	

5 MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA DO OURO

5.1 Amostragem e Requisitos Analíticos

Devido à natureza muito particular do ouro e sua distribuição irregular, cuidados especiais devem ser seguidos durante a amostragem em materiais geológicos, como solos e sedimentos de corrente e processos analíticos, para que haja confiança nos resultados (Brown e Hilchey, 1975; Harris, 1982; Clifton et al., 1969). Os procedimentos convencionais, geralmente, não são adequados. Algumas etapas são fundamentais:

- 1) devem ser coletadas amostras de, no mínimo, 200 g de solos;
- 2) depois da secagem ao ar, as amostras devem ser peneiradas recolhendo a fração menor do que 80 mesh. Esta é a granulometria mais comum, mas existem trabalhos publicados com amostras de dimensão menor do que 120 mesh (ou ainda menor);
- 3) um dos métodos mais comuns de análise, é a digestão por ácidos de 5 g de amostra, seguida da extração com solvente e análise por absorção atômica. Em alguns laboratórios é feita, previamente, uma fusão de 10 g de material;
- 4) os valores que excedem o limiar para o ouro em solos, são considerados anômalos (Harris, 1982) e sua distribuição espacial é um guia para trabalhos futuros.

Para minimizar o erro no resultado originado pela quantidade de amostra a ser analisada, três caminhos podem ser seguidos:

- a) aumentar a porção de amostra a ser analisada;
- b) reduzir a granulometria de ouro;
- c) ou segregar o ouro mais grosseiro e tratá-lo separadamente. Harris (1982) também discute o problema da esparsidade da partícula e aponta caminhos para contornar e diminuir os possíveis erros.

Hoje em dia é muito usado o método de análise por ativação de nêutrons com detetores capazes de resolver adequadamente o espectro de raios-gama de amostras ativadas, sem necessidade de separações químicas (Parry, 1980; 1984). Este método reduz as chances de contaminação e perdas químicas inerentes às técnicas comuns que requerem a dissolução de amostras. Além disso todo o processo pode ser controlado por computador, além de se poder fazer a análise de 35 elementos, ainda que seja mais comum para 25. Qualquer material sólido, ou em pó, pode ser analisado, incluindo o material orgânico, rochas, solo e sedimentos, alguns concentrados de minérios e materiais biológicos. Este método permite uma análise rápida e limites de detecção mais baixos que os obtidos pelos métodos convencionais, além de ter a capacidade para analisar muitos elementos. Só não são possíveis de analisar os que não podem emitir raios-gama, ou aqueles cujos radioisótopos produzidos não têm conveniente meia-vida, ou ainda aqueles que não dão um rendimento satisfatório. O custo por análise é igual ou mais baixo que o de outras técnicas analíticas (Hoffman e Brooker, 1982). Por vezes a análise pode necessitar de uma prévia concentração.

5.2 Análises Sequenciais

Alguns investigadores, como Chao e Theobald (1976); Filipek e Theobald (1981) e Chester e Hughes (1967), realizaram trabalhos de extração sequencial para conhecer a distribuição de metais em vários compostos químicos naturais e minerais. Desses, dois apresentaram seqüência muito semelhante, um deles na análise de sedimentos (Engler et al., 1977) e outro na análise de solos (Gatehouse et al., 1977). Resumidamente, a rotina é a seguinte:

- 1) análise dos íons trocáveis, estimada pela extração com acetato de amônio 1M;
- 2) fração fracamente redutível, por meio de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) com ácido nítrico 0,01N (Engler) ou extraída depois com acetato de amônio. Por este processo liberam-se aqueles metais que estão associados com

- óxidos de manganês e com carbonatos, sulfetos, e alguns óxidos (amorfos) de ferro;
- 3) análise da fração orgânica realizada com uma solução de H_2O_2 a 30%; este tratamento extrai os metais complexados na matéria orgânica que é destruída; Gatehouse faz em seguida um tratamento com $Ac^- NH_4^+$ para evitar a adsorção desses metais pelas argilas; se houver sulfetos estes serão oxidados; calcipirita, esfalerita e pirita reagem fortemente com a água oxigenada;
 - 4) fração moderadamente redutível, com uma solução a 2% de ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) e citrato de sódio a 20% (Engler). Neste processo o ferro livre nos solos e sedimentos é normalmente reduzido, mas Gatehouse sugere a redução dos óxidos de ferro cristalinos, pelo uso da hidrazina em solução ácida, uma vez que o uso de altas concentrações do sal ditionito, trazem problemas na determinação por espectrofotometria de absorção atômica; Hoffman e Fletcher, 1979);
 - 5) fração residual: esta fração contém minerais secundários intemperizados que são a parte mais estável dos constituintes dos solos e sedimentos. Somente uma digestão com ácido extremamente forte (HF) quebrará esta fase (Engler et al., 1977 e Gatehouse et al., 1977).

Entre a primeira e a segunda etapas, uma outra fase pode ser introduzida, para separar metais ligados aos carbonatos, por exemplo, ácido acético 1M. Gatehouse usa, na 1a. etapa, uma combinação do sal acetato de amônio com o referido ácido.

Alguma coisa pode ser dita sobre cada um dos passos de análise. Antes da primeira extração da seqüência de Gatehouse é usada a água. O extrato aquoso contém cloretos e sulfatos naturais de metais alcalinos e alguns minerais de estrutura e composição complexa típicos de certos depósitos de sais. Sulfatos de magnésio, cobre e zinco, também se dissolvem em água. Algumas boratos são dissolvidos, mas a temperaturas elevadas. Cá-

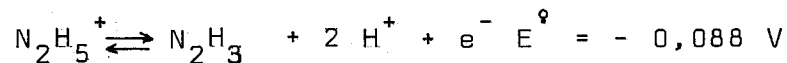
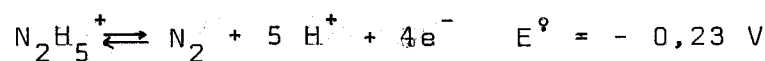
tions adsorvidos nos argilo-minerais não são extraídos.

O acetato de amônio extrai alguns cátions, incluindo, em geral, o manganês trocável.

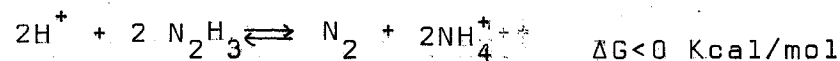
A hidroxilamina, tal como o ditionito, oxalato e a hidroquinona, atua como agente redutor seletivo para óxidos de ferro e manganês (Rose, 1975; Chao, 1984; Chao e Sanzalone, 1973; Chester e Hughes, 1967), mas é mais forte que a hidroquinona, que embora seja habitualmente usada, não é capaz de reduzir totalmente o MnO_2 . Carpenter et al. (1975) usaram esta técnica em levantamentos geoquímicos para calcular as razões Zn/Mn e Cu/Mn de revestimentos de óxidos de Fe e Mn.

A água oxigenada, tal como o hipoclorito, clorato e ácido nítrico, extrai os metais complexados na matéria orgânica (Fletcher, 1981).

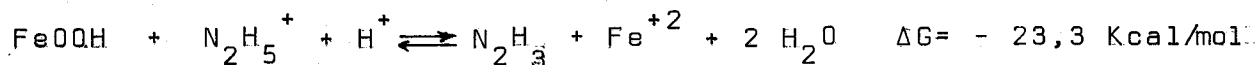
Normalmente o ferro livre em solos é reduzido pelo ditionito de sódio, mas pela razão já apontada, é preferível a hidrazina que também dissolve cloretos não voláteis de antimônio e arsênio pentavalentes, por redução destes (Gatehouse et al., 1977). As semi-reações a ela atribuídas são:



N_2H_3 diminui espontaneamente segundo



Como exemplo para a goethita temos a reação total



sendo portanto é uma reação espontânea e favorável em meio ácido.

O ácido fluorídrico é muito usado na decomposição de minerais para a determinação de elementos traços e tem um

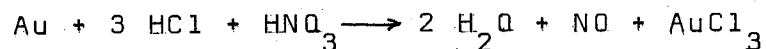
efeito que difere muito dos outros ácidos minerais. Segundo Groot e Zschuppe (1981), a estimativa das quantidades totais de metais nos sedimentos sempre envolve o uso deste ácido. Há o perigo de volatilização quando se faz a queima da amostra antes da digestão com o ácido fluorídrico. É o caso do cádmio, por exemplo. Este ácido reage com a sílica ou silicatos formando o tetrafluoreto de silício que é muito instável e volátil, por aquecimento, no que resulta uma amostra livre de silício. A desvantagem desta decomposição é a fácil formação de complexos de fluoretos estáveis. Estes são mais facilmente removidos por evaporação com um ácido mineral menos volátil. O fator tempo é importante na remoção completa dos fluoretos por sucessivas evaporações. A presença de pequenas quantidades de fluoretos, interfere na determinação fotométrica de alguns metais. Daí a necessidade da adição de um ácido mineral (Doležal et al, 1968). Alguns minerais são muito resistentes, mesmo quando ao ácido fluorídrico são adicionados ácido sulfúrico, ácido antrônico ou ácido perclórico.

A mistura ácido fluorídrico e ácido perclórico pode dissolver completamente alguns minerais como o quartzo, magnetita, epidoto, etc., se a temperatura e o tempo de digestão forem adequados. Na proporção de 1:1 podem dissolver minerais como o berilo, cianita, pirita e calcopirita.

A diminuição do tamanho de grão facilita o processo de dissolução. Como exemplo à escala industrial, temos o minério moído a -325 mesh antes da cianetação, ou a -200 mesh em minas diferentes de Zimbabwe (Saager et al., 1987). No ataque da amostra quatro fatores são portanto, muito importantes: proporção de cada ácido na mistura, tempo de digestão, temperatura e tamanho de grão.

O uso de HF e água régia mostrou resultados contraditórios em trabalhos de alguns autores.

A água régia tem um alto poder oxidante. Concentrada e a quente dissolve completamente a prata, ouro e platina. A equação química que mostra a dissolução do ouro (Leprevost, 1975) é a seguinte:



É um poderoso solvente para quase todos os sulfetos metálicos, sulfossais, arsenetos, teluretos, selenetos, minerais de cobre, zinco e chumbo e outros minérios de Fe e Mn. Como o HNO_3 forma nitratos básicos à superfície de muitos metais e óxidos, é aconselhável colocar primeiro o HCl e só depois da reação se ter iniciado, o HNO_3 . Alguns silicatos de ferro (sedimentares) são difíceis de decompor, mas outros como as zeólitas, do grupo da nefelina, leucita e aqueles contendo carbonatos são dissolvidos. O poder de dissolução desta mistura está no emprego de um ácido oxidante e outro com o poder de formar complexos.

Neste trabalho pretendemos verificar se o ouro está, ou não, complexado ou adsorvido nos diversos constituintes minerais, seguindo a análise sequencial proposta por Gatehouse et al. (1977). A granulometria usada (<120 mesh) inferior à usada pelo autor (<80 mesh) teve como finalidade evitar tanto quanto possível, a presença dos grãos maiores de ouro metálico e conseguir uma facilidade maior nos ataques sucessivos.

6 AMOSTRAGEM

6.1 Localização dos Pontos de Amostragem

O ponto de partida para este trabalho foram as amostras de solo coletadas onde, segundo trabalhos anteriores de Ramos (1985a) e Herrera (1985), existiam indicações do ouro em superfície.

Deste primeiro grupo de amostras fizeram parte:

- . seis amostras pertencentes ao perfil P3, obtidas de um perfil vertical amostrado no barranco da entrada da galeria G1, localizada na LB-00 (linha base do levantamento de solos da DOCEGEO) de 0 até 5 metros de profundidade;
- . doze amostras aos níveis 0-10 cm e a 50 cm de profundidade, localizadas a 75 m e 125 m a SW da galeria G1 e a 150 m, 175 m, 200 m e 225 m a NE da galeria G1 (distribuição horizontal) ao longo da linha transversal LT-00.

Um segundo grupo de amostras consiste naquelas dos poços PA-08 e PA-23, parede leste, coletadas e previamente analisadas (abertura com água régia) pela DOCEGEO. Estes poços foram cavados em áreas com valores anômalos em ouro (entre 1 e 70 ppm) e atingiram profundidades de 19 m e 9,5 m respectivamente.

A finalidade da segunda amostragem foi a de verificar se as diferentes fases analisadas sequencialmente apresentavam valores elevados para ouro, quando a concentração deste elemento (obtida por ataque da amostra com água régia) era reconhecidamente elevada.

Os poços PA-08 e PA-23 localizam-se nas linhas transversais 1000 e 1400 e, tal como a galeria G1, estão assinalados no mapa do Salobo 3A (Fig. 8).

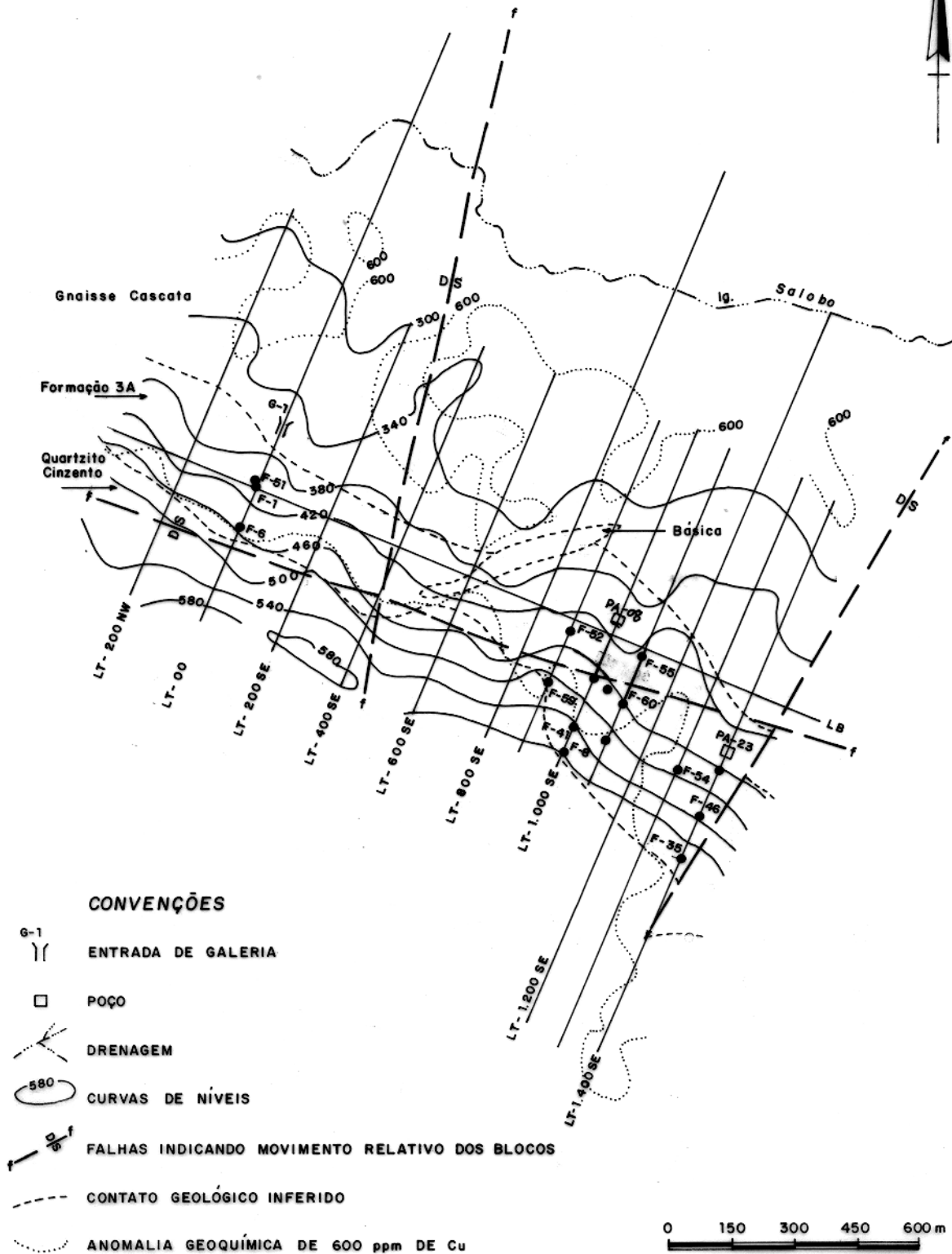


Fig. 8 — JAZIDA DE COBRE SALOBO 3A — LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS PA-23, PA-08 E GALERIA G1

(Extraído de Farias e Saueressig, 1982)

6.2 Preparação das Amostras

As amostras foram desintegradas (sem redução da granulometria) peneiradas e separada a fração menor do que 120 mesh. Foi utilizada esta última fração para análise, evitando-se assim grãos de ouro nativo maiores e também para facilitar as reações químicas no decorrer do processo de trabalho, como já foi referido antes.

De cada amostra, pesaram-se 5 gramas, quantidade muito usada nas análises de ouro e foram secas a baixa temperatura (40-50°C) para evitar a destruição da matéria orgânica, que é uma das fases submetidas à análise química.

7 ANÁLISES QUÍMICAS

O ouro combinado presente nas diferentes fases do solo foi analisado segundo a seqüência de Gatehouse et al (1977) para a determinação dos metais Fe, Mn, Cu, Zn e Pb.

Pretendeu-se saber da viabilidade deste tipo de análises para o ouro pois este elemento requer tratamentos especiais para a sua determinação por absorção atômica. Além disso sempre existem problemas de amostragem e no caso, possível volatilização de alguns de seus compostos, em certos passos de análise.

7.1 Resumo do Método de Análise Sequencial Para Ouro e outros Métodos Seguidos Neste Trabalho

Com o objetivo de facilitar a interpretação dos resultados obtidos através dos métodos analíticos descritos nas folhas seguintes, é mostrado primeiramente um resumo deles:

1) Análise Sequencial

- a) extração com água, partindo de 5 g da amostra <120 mesh;
- b) acetato de amônio 1M (tamponizada a pH 4,5 com ácido acético);
- c) cloreto de hidroxilamina;
- d) peróxido de hidrogênio. Extração com acetato de amônio 1M;
- e) cloreto de hidrazina. Extração com acetato de amônio 1M tamponizado a pH 4,5 com ácido acético;
- f) separação da argila do silte;
- g) tratamento da argila e do silte com a mistura de HF e de HClO_4 ;
- h) soluções obtidas nos cinco primeiros passos levadas à secura e os resíduos tratados com HCl 2N;
- i) os resíduos do sétimo passo tratados com HCl 2N;

- j) extração do ouro das soluções resultantes dos dois últimos itens, com MIBK;
- 1) leitura na absorção atômica com forno de grafite.
- 2) Outra porção de 5 gramas de amostra tratadas com $\text{HF} + \text{HClO}_4 / \text{HCl} 2\text{N} / \text{MIBK} / \text{AA}$.
- 3) Outra porção de 5 gramas de amostra tratadas com $\text{HF} + \text{HClO}_4 / \text{AR} / \text{HCl} 2\text{N} / \text{MIBK} / \text{AA}$;
- 4) Análise por ativação com nêutrons instrumental de 50 a 250 mg de amostra.

7.2 Método de Análise

7.2.1 Análise Sequencial Segundo Gatehouse et al. (1977)

a) Extração com água

5 g de amostra de solo previamente seco são colocadas em um tubo de centrífuga de 100 ml e adicionados 25 ml de água destilada. Após sua vedação e descanso por uma hora, procede-se a agitação por 20 min em agitador mecânico. Segue-se a centrifugação (5 min a 2500 rot/min) até ao clareamento da solução sobrenadante, que é decantada e filtrada para balões de 100 ml.

b) Extração com acetato de amônio

Ao resíduo do tubo de centrífuga adiciona-se 25 ml de uma solução de acetato de amônio 1M (tamponizada com ácido acético a $\text{pH} = 4,5$). Agita-se por 20 min e centrifuga-se. A solução decantada é transferida com filtração para um balão de 100 ml.

O processo deve ser repetido duas vezes.

c) Extração com cloridrato de hidroxilamina

Ao resíduo adiciona-se 25 ml de cloridrato de hidroxilamina 0,1M, numa solução de acetato de amônio 1M tamponiza

da para solu de pH= 4,5; agita-se por 20 min, contrifuga-se e decanta-se com filtração para um balão de 100 ml. Repete-se o processo mais duas vezes.

d) Extração com peróxido de hidrogênio

Adicionam-se 10 gotas de H_2O_2 a 30%. A reação inicial pode espumar violentamente, o que é evitado pela adição de algumas gotas de etanol. Aquece-se o tubo de contrifuga num bloco de alumínio a $60^{\circ}C$ até que a reação inicial cesse enquanto se coloca água oxigenada em pequenas quantidades. Esse processo dura de 8 a 12 horas. Colocam-se então mais 15 ml de H_2O_2 e deixa-se em repouso de um dia para o outro.

Agita-se e aquece-se a solução a $80^{\circ}C$, até toda a água oxigenada ser destruída, o que dura cerca de 10 min. Adiciona-se 25 ml de acetato de amônio 1M. Centrifuga-se até clarear a solução e decanta-se para um balão de 100 ml.

Repete-se a extração com acetato de amônio mais duas vezes.

e) Extração com cloreto de hidrazina

Adicionam-se 25 ml da solução estoque de cloreto de hidrazina (ver preparação no final) ao resíduo do tubo de centrifuga. Aquece-se a $90^{\circ}C$, em banho-maria. A solução é agitada periodicamente até ocorrer um certo branqueamento, característico do fim da reação atingido após várias horas. Adicionam-se mais 25 ml da solução estoque e aquece-se para assegurar uma reação completa, deixando-se em seguida de um dia para o outro.

Depois de contrifugada, a solução é decantada para um balão de 100 ml. Em seguida é feita a extração com acetato de amônio, como na etapa b), e repete-se o processo mais duas vezes.

A solução estoque é preparada com 100 g de hidrazina hidratada (99%) em 1,8 l de água destilada, levada a pH=4.5

com HCl concentrado e diluída para 2 litros.

f) Separação da fração argilosa do resíduo de silte

Com água destilada e centrifugando-se a uma velocidade de tempo experimentados (2 min a 1000 t/min) e separada a argila do silte, tendo-se o cuidado de usar um antifloculante e depois um floculante adequados, sempre que necessário.

Depois de secas as frações são tratadas como se segue:

g) Lixiviação das frações argilosa e de silte com a mistura de HF e HClO₄.

A cada um dos resíduos é adicionada a mistura HF+HClO₄ (10:1) em cadinhos de teflon e levados à secura em banho de areia. É repetido o processo. Em seguida, o resíduo é tratado com HCl 2N. Feita a centrifugação é feita a extração do ouro com MIBK.

h) Tratamento das soluções obtidas nos passos de a) a e)

Este passo não pertence à análise sequencial de Gatehouse, pois o elemento ouro requer um tratamento especial.

As soluções resultantes são levadas à secura e tratadas com HCl 2N, é feita a extração com MIBK. É feita uma lavagem com HCl 0,18N e se a solução ainda apresentar coloração amarela (devido ao ferro), faz-se uma nova lavagem.

i) Leitura no aparelho de absorção atômica (com forno de grafite).

Depois da extração as amostras e os padrões adequados tiverem suas concentrações de ouro determinadas por espectrofotometria de absorção atômica sob as seguintes condições instrumentais:

Comprimento de onda	=	242,8 mm
Fenda	=	0,7 mm
Sensibilidade do registro	=	10 mV
Velocidade do papel	=	10 mm/min
Corrente da lâmpada	=	8 mA
Corretor de Background	=	sim
Gás STOP	=	sim

Foi usado um aparelho de absorção atômica de marca Perkin-Elmer modelo 400, em conjugação com um forno de grafite HGA 74 e uma impressora Servogor modelo 210. Na leitura usaram-se alíquotas de 25 μ l de solução, no tubo de grafite, com atmosfera de argônio (Meier, 1980).

O programa temperatura-tempo usado neste trabalho, foi o indicado pelo professor Manoel Quaresma da Costa, chefe do Laboratório de Absorção Atômica do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Este programa foi o resultado de um estudo feito por este professor. É o seguinte:

PROGRAMA		TEMPERATURA - TEMPO					
SECAGEM	DESTRUIÇÃO	ATOMIZAÇÃO		LIMPEZA DO FORNO			
t(s)	Temp.($^{\circ}$ C)	t	T	t	T	t	T
30	125	30	550	10	2350	5	2600

Obtidos os primeiros resultados para o primeiro grupo de amostras e superados alguns problemas, como a falta de material adequados, condições de tempo e de velocidade nas centrifugações e digestões, dificuldades na secagem e extração com MIBK no tratamento com a hidrazina, ficou um pouco mais fácil o tratamento das amostras do segundo grupo, ou seja as dos poços PA-08 e PA-23. Nestes casos foram eliminados os passos a), b) e f) depois da análise dos resultados do primeiro grupo.

7.2.2 Outras Análises

Além do tratamento já citado feito em 5 gramas de

amostra, foram efetuadas análises não sequenciais em outras 5 gramas com apenas a mistura de HF e HClO_4 (10:1). Outras 5 gramas foram tratadas com esta mistura seguida de água régia. Feito o tratamento dos resíduos com HCl 2N, foram extraídas com MIBK, e levadas à absorção atômica. Com isto pretendeu-se comparar, por um lado, a soma dos resultados obtidos na análise sequencial com o tratamento único usando a mistura HF e HClO_4 e por outro, comparar os resultados desses dois últimos tratamentos entre si e com os obtidos pela ativação de nêutrons. Os padrões foram preparados segundo o procedimento apresentado no apêndice 1.

Os resultados da DOCEGEO (1987) são apresentados para comparação apesar das amostras utilizadas pela firma não terem sido exatamente as mesmas deste trabalho. As amostras da DOCEGEO foram coletadas em 1985 e as deste trabalho em 1987. Além disso a quantidade pesada, o tratamento para abertura das amostras e a diluição foram diferentes.

7.3 Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

A análise por ativação de nêutrons é hoje muito utilizada. Dezasseis amostras (8 do PA-08 e 8 do PA-23) foram analisadas por INAA no Laboratório de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear de São Paulo. Esta técnica que não pôde ser aplicada na análise sequencial, é descrita a seguir:

- Procedimento utilizado na análise de ouro em amostras de solo, pelo método de análise por ativação com nêutrons instrumental.

Alíquotas com massas variando entre 50 a 250 mg das amostras são irradiadas juntamente com os padrões por 30 minutos em uma estação pneumática de irradiação, sob um fluxo de nêutrons térmicos de cerca de 4×10^{11} n/cm².s.

Após um tempo de resfriamento (decaimento) da ordem de 15 horas, a radioatividade das amostras é medida em um multianalisador de 4096 canais, acoplado a um detector de radiação gama de Ge (Li), por períodos de tempo que variam de 30 min a 2 horas.

Os padrões são preparados pipetando-se volumes convenientes de uma solução obtida a partir da dissolução de ouro metálico com HNO_3 e HCl , sobre pedaços de papel de filtro Whatman nº 40 e secos sob uma lâmpada de raios infravermelho.

Para cada amostra são feitas 2 ou 3 determinações.

Os cálculos são feitos integrando-se as áreas dos picos de 411,8 KeV do ^{198}Au (meia-vida = 2,7 d), para amostra e padrão e utilizando-se a expressão:

$$C_a = (A_a \times m_p \times C_p / A_p \times m_a) \exp(\lambda \Delta t)$$

C_a = concentração do ouro na amostra

C_p = concentração do ouro no padrão

A_a = área do pico do ouro na amostra

A_p = área do pico do ouro do padrão

m_a = massa da amostra

m_p = massa do padrão

t = tempo de decaimento decorrido entre as medi-
das do padrão e da amostra

λ = constante de decaimento do ouro (^{198}Au).

8 RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

A seqüência de extrações iniciada com a análise de uma amostra de solo em duplicata mostrou, logo de início, a necessidade de um planejamento bem cuidadoso para tornar possível a análise de várias amostras concomitantemente, o que é necessário para que se possa considerar um número maior e mínimo de amostras requerido para um trabalho de pesquisa. Cada extração obrigou a várias centrifugações, além de muitas horas de digestão e várias adaptações em certos aparelhos. Da análise de duas amostras de cada vez passou-se ao limite de oito.

8.1 Perfis Horizontal e Vertical a Partir da Galeria G1

Começou-se por analisar amostras de solo do perfil horizontal, coletadas à superfície, na profundidade de 0-10 cm e a 50 cm da superfície. Testar a seqüência que foi usada para outros elementos como o Fe, Mn, Cu, Zn e Pb, para o caso do ouro era a princípio uma incógnita, mas os primeiros resultados mostraram a presença deste elemento em todas as frações em maior ou menor quantidade. Os valores obtidos aparecem nas tabelas 2 e 3.

Com base nos gráficos construídos com esses resultados (figs. 9 e 10) são feitas observações e discussões:

a) Sob ataque de água destilada, em amostras da superfície e ouro não foi detectado, enquanto a 50 cm valores de 2 ppb foram uma constante, com uma amostra indicando 11 ppb. Não havendo possibilidade de interferência ou erros que justifiquem este valor relativamente elevado, deduz-se que o ouro pode estar retido em compostos solúveis em água, como por exemplo sulfatos de magnésio, cobre e zinco. Da observação das tabelas 2, 3 e 4, constata-se uma nítida tendência a se encontrar ouro, ainda que em pequenas concentrações, em compostos solúveis em água à profundidade de 50 cm, nem à superfície nem abaixo desta cota.

b) Sob o ataque de ácido acético e acetado de amônio, os valores obtidos também foram baixos (máximo de 12 ppb) não seguindo a

Tabela 2 - Resultados da análise sequencial das amostras do perfil horizontal ao longo da LT-00, em pontos a SW e a NE do perfil vertical P3 da galeria G1. Concentrações de Au em ppb. Profundidade: 0-10 cm.

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	125m SW		75m SW		150m NE		200m NE		225m NE	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
5 g										
H ₂ O	0		0		0		0		0	
Ac ⁻ NH ₄ ⁺	6,7		5,5		2,0		4,7		7,0	
Cl ⁻ Hx	6,0	11,9	7,5	10,0	2,0	23,7	4,9	13,1	4,1	6,7
H ₂ O ₂	56,2	45,5	38,1	23,7	3,0	15,5	9,0	27,0	36,8	27,5
H ₂	1,4*	7,5	1,4*	10,2	1,0*	4,8	1,0*	7,5	1,0*	4,0
Arg.										
HF+HClO ₄	34,0		16,0		5,6		17,2		17,2	
Sil.										
HF+HClO ₄	136,2	4,0	15,0	31,2	18,2	0,0	52,5	30,0	79,0	16,0
Total	140,7	68,9	83,5	75,1	27,8	58,5	31,8	89,3	145,1	54,2
5 g										
HF+HClO ₄	194,0	90,0	181,0	30,0	122,0		275,0		328,0	
AR										

(a) Análise sequencial de 5 g de amostra iniciando-se pela extração com água

(b) Duplicata iniciando-se a análise pelo reagente correspondente ao indicado pelo primeiro valor, sem separação da argila do silte.

* Ver discussão dos resultados.

Tabela 3 - Resultados da análise sequencial das amostras do perfil horizontal ao longo da LT-00 em pontos a SW e a NE do perfil P3, da galeria G1. Concentrações de Au em ppb.

Profundidade: 50 cm

EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	125 SW	75m SW	P3-G1	150m NE	175m NE	200m NE	225m NE
5 g				(a) (b)			
H ₂ O	2,0	2,0		0	2,0	11,0	2,0
Ac NH ₄ ⁺⁺	2,0	2,0		0,0	2,0	7,5	12,0
Cl ⁻ Hx	30,7	50,8		2,2	30,0	34,0	20,0
H ₂ O ₂	67,0	35,4		4,0	22,2	30,9	36,7
HZ	22,3	44,2		1,0*	6,0	16,5	23,0
Arg.	30,9	51,2		12,6	21,0	11,7	26,0
HF+HClO ₄							
Si1.	23,4	52,0		16,0	16,6	26,0	35,0
HF+HClO ₄							
Total	178,3	237,6		36,9	99,8	137,6	154,7
5 g							
HF+HClO ₄ /	609,0	348,0		176,6	142,0	259,0	219,0
AR							

(a) Análise sequencial de 5 g de amostras iniciando-se pela extração com água

(b) Duplicata iniciando-se a análise pelo reagente correspondente ao indicado pelo primeiro valor, sem separação da argila do silte.

* Ver discussão dos resultados.

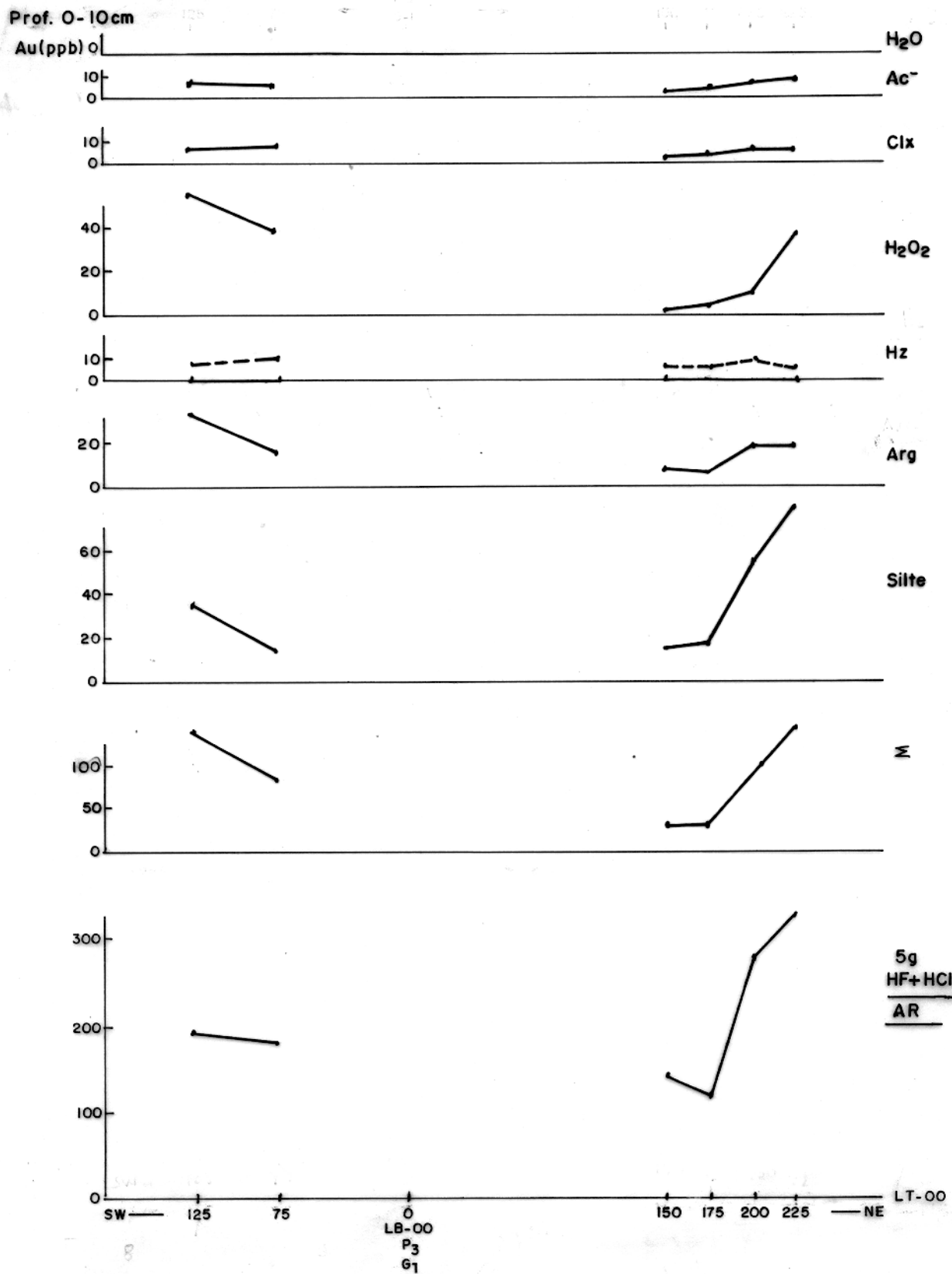


FIG.9 - VARIAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NO PERFIL HORIZONTAL NA LT-00 A SW E NE DA GALERIA G1, À PROFUNDIDADE DE 0-10cm. Au (ppb).

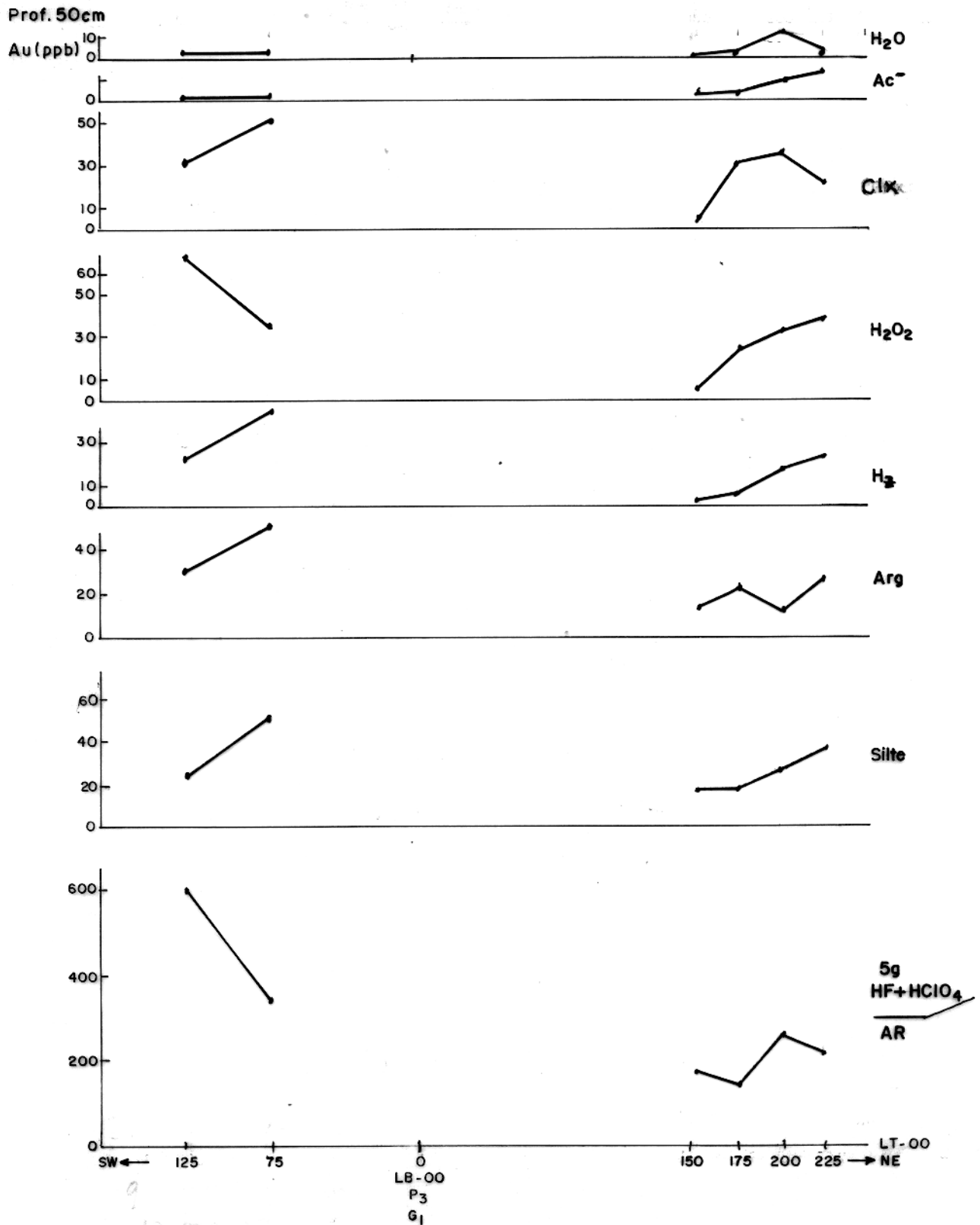


FIG. 10-VARIAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS NO PERFIL HORIZONTAL NA LT-00 A SW E A NE DA GALERIA G.1, À PROFUNDIDADE DE 50cm. Au EM ppb.

mesma variação dos valores determinados a partir da abertura total com os ácidos $\text{HF} + \text{HClO}_4$ seguido de água régia. Estas duas etapas foram eliminadas das análises de amostras dos dois poços PA-08 e PA-23 porque seus resultados não justificaram o trabalho investido.

- c) O ataque com o cloreto de hidroxilamina que abre os óxi-hidróxidos de ferro (amorfos) e de manganês produziu valores bem mais altos do que seus similares a partir da hidrazina que abre os óxidos de ferro bem cristalizados. Os resultados são mais significativos aos 50 cm, ainda que não se correlacionem com nenhum outro resultado.
- d) A matéria orgânica contém ouro na forma complexada e, embora não estando o ouro na sua forma metálica, a variação dos teores acompanha de perto a variação dos valores totais (VT), dados pela extração com a mistura $\text{HF} + \text{HClO}_4$ seguida de água régia (AR), que são de ouro metálico e não metálico. Um estudo mais detalhado neste campo pode ser de interesse na prospecção geoquímica do ouro.
- e) As dificuldades no uso da hidrazina foram grandes. A secagem das soluções depois desta reação, antes da colocação do $\text{HCl } 2\text{N}$, trouxe problemas, que mais tarde foram superados, como a difícil separação de fases na extração com MIBK. Secando-se bastante a solução, a separação torna-se fácil, mas o ouro diminui para 1 ppb; caso não se leve a solução à total secura, a concentração aumenta, mas em certos casos precisa-se de mais MIBK para conseguir a formação de fases.

De qualquer modo parece haver um limite para a entrada de ouro nas diversas frações, o que pode ser visto em todos os resultados, exceto para os silicatos onde os valores podem ser bem maiores. Pode acontecer que durante a secagem o ouro seja volatilizado em certa medida e/ou fixado no resíduo em compostos difíceis de destruir com a mistura de ácidos $\text{HF} + \text{HClO}_4$, ou ainda reabsorvido no resíduo durante o processo de centrifugação.

f) Os teores de ouro determinados nas frações argila e silte, se paradamente, não mostram uma correlação com os valores obtidos pela abertura concluída com água régia e por isso nas amostras dos poços PA-08 e PA-23 esta separação foi abolida (tabela 6 e fig.14).

Quando se ataca uma amostra com água régia, há a tendência em se pensar que toda a concentração de ouro é proveniente do ouro metálico (nativo ou no estado livre), mas neste trabalho se observa que sua maior parte está adsorvida ou complexada dentro da estrutura de silicatos ou outros minerais, ou ainda na matéria orgânica.

A idéia de se fazer uma análise em separado utilizando a mistura de $\text{HF} + \text{HClO}_4$ sem ataque posterior com água régia surgiu ao final da análise deste primeiro grupo de amostras, para se fazer a comparação com o somatório dos valores obtidos na análise sequencial.

No caso do perfil P3, no nível dos 3 m, valores de Au total estão relacionados com a maior frequência de fragmentos de quartzo. De 0 a 1 m de profundidade há uma boa correlação entre o ouro da matéria orgânica e o ouro total (com ácidos e água régia). Essa correlação é boa quando existe matéria orgânica no solo que possa reproduzir isso. No nível entre 4 e 5 m de profundidade notam-se raízes fininhas no solo e o valor é mais alto do que nos níveis acima onde elas não se fazem notar (figs. 10 e 11).

A quantidade de ouro na fração de matéria orgânica e na da soma das frações argila e silte são comparáveis com os valores totais em geral, mas a matéria orgânica tem a vantagem de ser mais regular, principalmente à profundidade de 0 a 10 cm, de haver uma maior facilidade de amostragem e tratamento com água oxigenada.

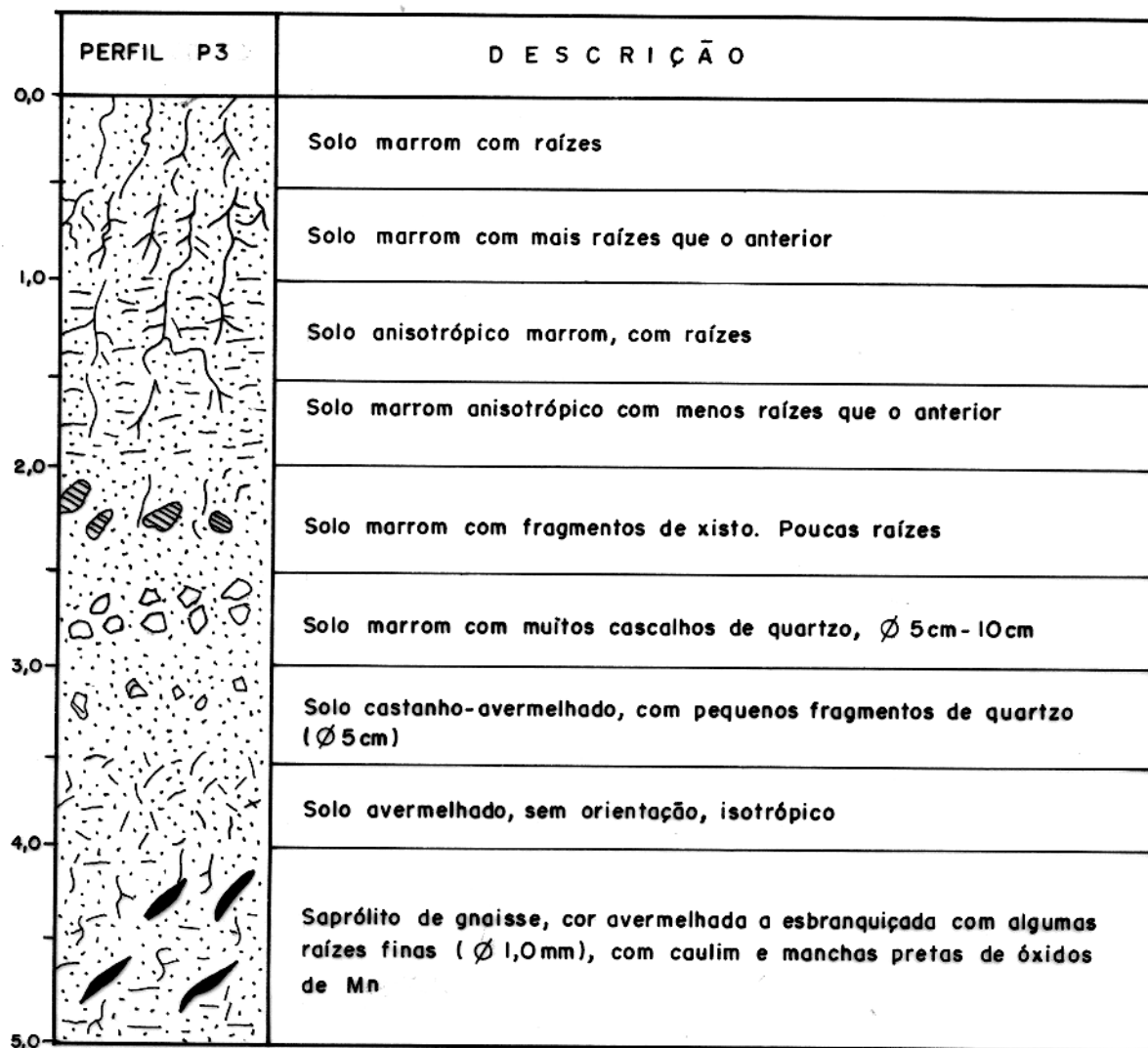


FIG. II - SECÇÃO PEDOLÓGICA VERTICAL DO PERFIL P3, NA ENTRADA DA GALERIA G1.

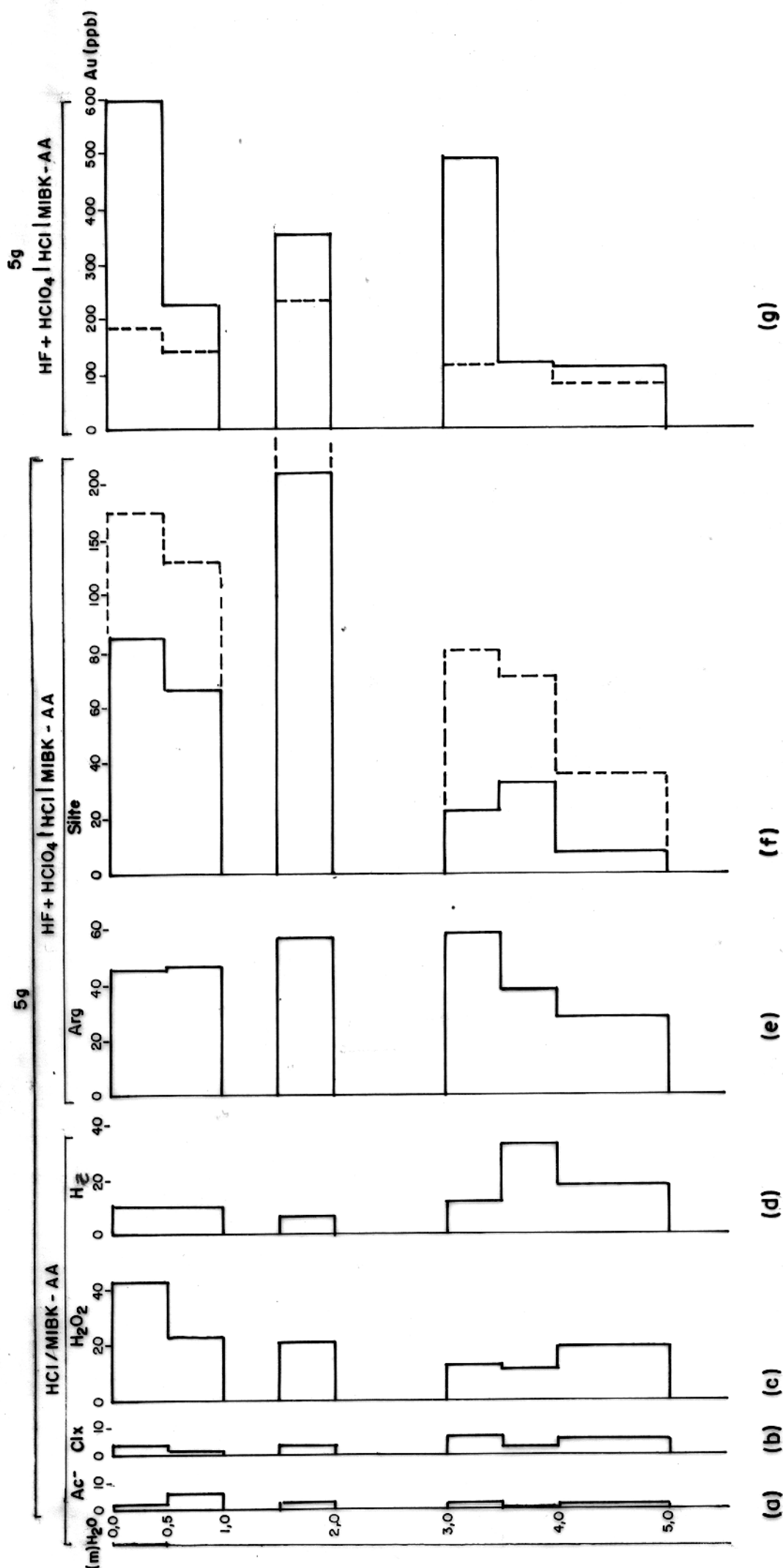
Tabela 4 - Resultado das análises sequenciais das 6 amostras do perfil P3, na entrada da galeria G1, Au em ppb.

EXTRAÇÃO 5 g	H ₂ O		Ac NH ₄ ⁺		ClHx		H ₂ O ₂		Hz		HF+HClO ₄ Arg.		HF+HClO ₄ Sil.		Total da seq.	HF+HClO ₄ /AR 5 g
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)		
0,0-0,5	1,0 0,0	0,5	1,5 2,0	2,0	3,0 4,0	3,5	52,0 33,2	42,6	10,0 10,0	10,0	44,2 47,0	45,6	108,8 61,6	85,2	187,7	595,0
0,5-1,0	0,0	0,0	6,0	6,0	1,6	23,0	1,0*	1,0*	1,0*	1,0*	46,2	46,2	66,5	144,4	220,8	
1,5-2,0	0,0 0,0	0,0	3,0 3,0	3,0	4,0 4,0	4,0	26,8 16,0	21,4	6,4 6,4	6,4	60,0 54,6	57,2	140,0 148,5	144,3	236,3	352,8
3,0-3,5	0,0	0,0	3,0	3,0	7,0	13,2	12,0	12,0	12,0	12,0	58,5	58,5	21,1	115,8	490,0	
3,5-4,0	0,0	0,0	1,0	1,0	2,7	12,2	32,3	32,3	32,3	32,3	38,0	38,0	36,6	119,8	121,0	
4,0-5,0	0,0	0,0	2,0	2,0	5,5	19,7	17,7	17,7	17,7	17,7	28,0	28,0	7,6	80,5	120,0	

(a) Duplicatas

(b) Média dos resultados analíticos

* Ver discussão dos resultados



(a) e (f) - HF + HClO₄ / HCl / MIBK - AA
 (g) - HF + HClO₄ / AR / HCl / MIBK - AA

----- argila+ silte
 ----- Σ da análise sequencial para comparações

FIG. 12 - ANÁLISE SEQUENCIAL DE ALÍQUOTAS DE 5g DAS AMOSTRAS DO PERFIL P3, NA ENTRADA DA GALERIA GT EM COMPARAÇÃO COM A ANÁLISE DE OUTRA ALÍQUOTA DE 5g COM ADIÇÃO DE ÁCIDOS (HF + HClO₄) SEGUIDO DE ÁGUA RÉGIA.

8.2 Poços PA-08 e PA-23

A partir do estudo de perfis horizontais e verticais rasos, evoluiu a idéia de se investigar a distribuição do ouro nas diversas fases do solo de perfis profundos em áreas enriquecidas no metal.

Dos poços PA-08 e PA-23 das operações da DOCEGEO cujos perfis geológicos são mostrados nas figuras 12 e 15 e resultados analíticos para Cu, Fe, Au e Ag nas tabelas 5 e 9, foram escolhidas oito amostras de cada para determinação do teor de ouro.

Das dezesseis amostras foram peneiradas as frações < 120 mesh e submetidas à análise sequencial, começando pela etapa do cloreto de hidroxilamaina (tabelas 6 e 7). Além de análise por ativação com nêutrons instrumental (ver página 50), um método preciso e exato aplicado através da especial colaboração do Laboratório de Radioquímica do Instituto de Pesquisa da CNEN de São Paulo. Resultados encontram-se na tabela 8.

Analisando os gráficos correspondentes, vemos que na análise sequencial as concentrações de ouro são semelhantes em valor aos dos perfis anteriormente estudados, mas relativamente baixos se comparados com os valores utilizando a mistura de ácidos (com ou sem a água régia). Apenas nos silicatos aparecem valores mais altos, mas sem estarem correlacionados.

No poço PA-08, comparando o total das concentrações obtidas na análise sequencial com os valores obtidos com a mistura $\text{HF} + \text{HClO}_4$ vê-se que existe uma diferença bem grande nos dois valores à profundidade de 12-12,5m (3,4 ppm e 39,2 ppm). Poderia pensar-se em perdas durante a análise sequencial, mas se olharmos os valores da tabela 6 e os da 10, pertencente ao poço PA-23, observa-se que diferenças muito grandes só acontecem para grandes valores na concentração total. Além disso, há casos em que os valores da análise sequencial ultrapassam os da mistura de ácidos.

POÇO. PA-08

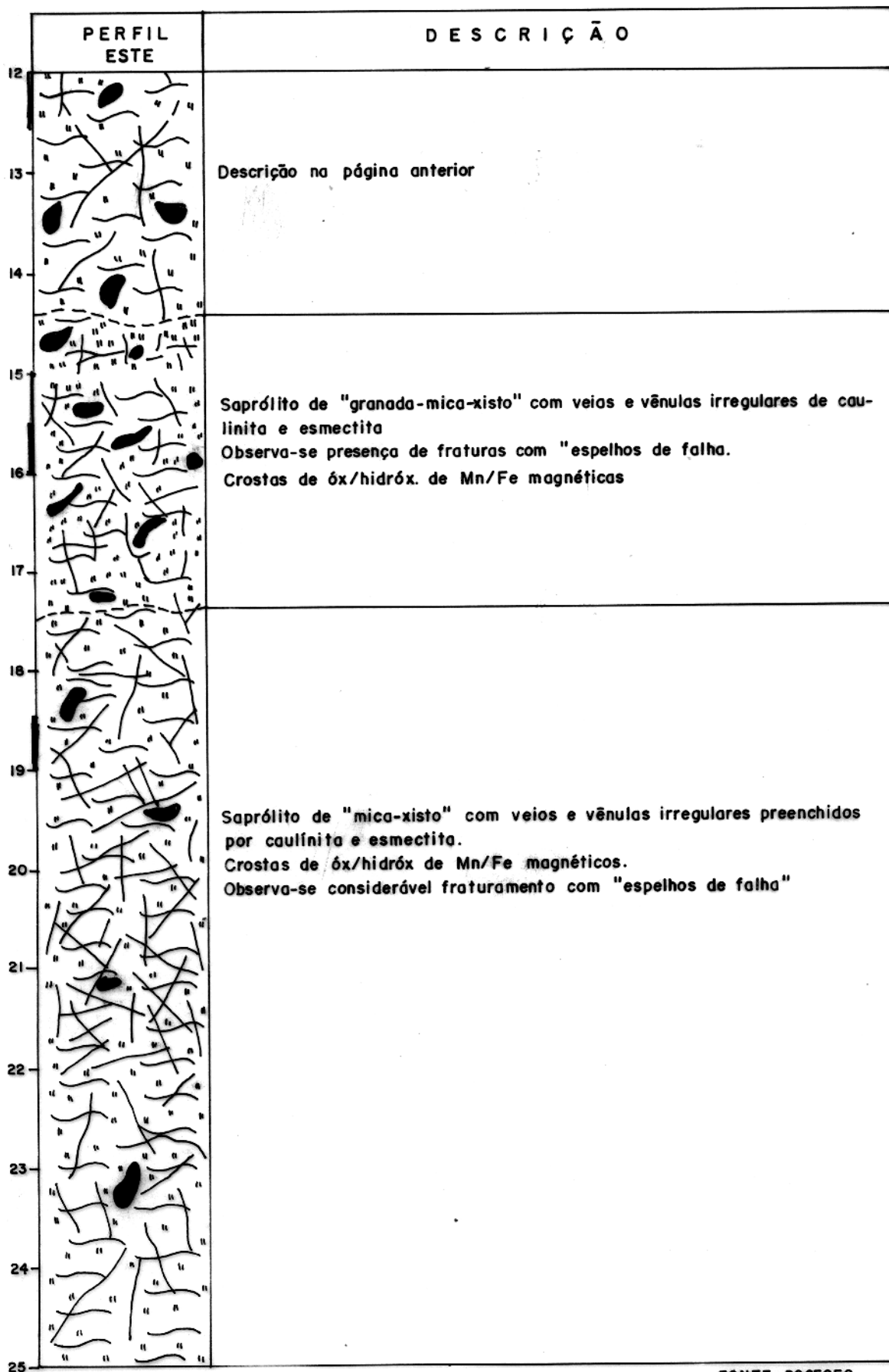
PERFIL ESTE	DESCRIÇÃO
0 1	Blocos dcm de "alteritos" constituídas essencialmente por óx/hidróx. de Mn/Fe (incluindo limonitos), estrutura tabular devido fraturamentos, matriz argilosa marrom-avermelhada com fragmentos e pequenos blocos de natureza coluvionar.
2	Alteritos com aspecto de "carapaça" ferruginosa; blocos e fragmentos em 10-20% de matriz argilosa marrom a levemente arroxeadada; observa-se nos blocos crostas limoníticas e certo magnetismo.
3 4 5 6	Alterito com aspecto de "carapaça laterítica" constituído de óxido/hidróx. de Mn/Fe com películas e crostas limoníticas, magnética, pouca porcentagem de argila. "Blocos" com estruturas tubulares (devido a fraturas).
7 8 9 10	Crosta semelhante intervalo anterior; neste intervalo podem-se observar vestígios originais da rocha (xistosidade). Presença constante de caulinita e pontuações esbranquiçadas (plagioclásio decomposto).
11 12	Saprolito de "sericita, xisto" cortado por veios irregulares e vênulas de plagioclásio ? já totalmente decompostos, caulinizados. Observa-se localizadamente crostas cinza-escuro/preto de óxido/hidróx de Mn/Fe.

(a)

FONTE: DOCEGEO

FIG. 13 - SECÇÃO GEOLÓGICA VERTICAL DO POÇO PA-08. (Continua)

POÇO. PA-08



(b)

FONTE: DOCEGEO

FIG. 13 - CONTINUAÇÃO DA SEÇÃO GEOLÓGICA VERTICAL DO POÇO PA-08.

Tabela 5 - Resultados analíticos da DOCEGEQ para o Cu, Au, Ag e Fe, em amostras do poço PA-08.

Prof. (m)	Cu tot%	Au ppm	Ag ppm	Fe tot%
0,0	0,48	1,20	22,0	51,0 (*)
0,5	0,21	6,00	0,6	56,0 (*)
1,0	0,17	3,60	0,4	56,0
1,5	0,47	1,91	2,2	52,0
2,0	0,44	1,24	6,0	53,0 (*)
2,5	0,48	2,25	5,0	53,0
3,0	0,62	2,70	8,0	52,0
3,5	0,64	4,00	9,0	51,0
4,0	0,70	5,30	5,4	54,0 (*)
4,5	0,69	2,13	11,2	52,0
5,0	0,50	1,55	15,2	53,0
5,5	0,45	1,51	12,0	53,0
6,0	0,57	1,25	8,0	54,0
6,5	0,43	1,76	8,4	54,0
7,0	0,33	2,01	4,8	55,0
7,5	0,41	2,60	3,4	48,0
8,0	0,33	4,10	5,0	56,0 (*)
8,5	0,42	3,30	3,4	56,0
9,0	0,27	3,00	9,0	55,0
9,5	0,50	1,76	6,4	54,0
10,0	0,88	2,04	37,0	51,0
10,5	0,16	1,38	1,6	40,0
11,0	0,18	10,00	0,8	39,0
11,5	0,47	0,66	0,6	37,0
12,0	0,49	14,60	4,2	45,0 (*)
12,5	0,36	0,78	5,2	35,0
13,0	0,49	7,20	3,0	37,0
13,5	0,85	6,10	13,6	41,0
14,0	1,14	1,10	37,0	32,0
14,5	0,85	0,52	2,8	34,0
15,0	0,65	0,89	3,2	38,0
15,5	0,95	1,02	15,6	39,0 (*)
16,0	1,03	0,71	18,6	41,0
16,5	0,62	0,82	2,0	42,0
17,0	0,63	0,79	1,8	34,0
17,5	1,40	0,17	18,0	35,0
18,0	0,54	0,60	3,4	42,0
18,5	0,31	0,84	1,6	42,0 (*)
19,0	0,51	0,16	9,6	26,0
19,5	2,40	0,12	4,4	29,0
20,0	3,00	0,09	9,6	27,0
20,5	3,20	0,17	1,4	24,0
21,0				

(*) Amostras escolhidas para análises sequenciais neste trabalho.

Tabela 6 - Resultados da análise sequencial das amostras de solo do poço PA-08.
Concentrações de Au em ppb.

REAGENTES	CIX	H ₂ O ₂	H ₂	HF + HClO ₄	total	HF + HClO ₄ 5 g
PROF. (m)						
0,0-0,5	57,2	10,5	10,5	553	631	1086
0,5-1,0	17,2	42,5	5,3	3218	3283	1784
2,0-2,5	36,5	14,2	7,3	99	157	466
4,0-4,5	73,2	56,0	3,0	174	316	1580
8,0-8,5	23,0	57,2	2,0	1107	1189	2728
12,0-12,5	12,2	89,6	11,5	3312	3425*	39213*
15,5-16,0	5,5	3,5	4,7	426	440	1415
18,5-19,0	2,0	3,5	2,0	125	132	786

* Ver texto, 8.2 Poços PA-08 e PA-23, pág.

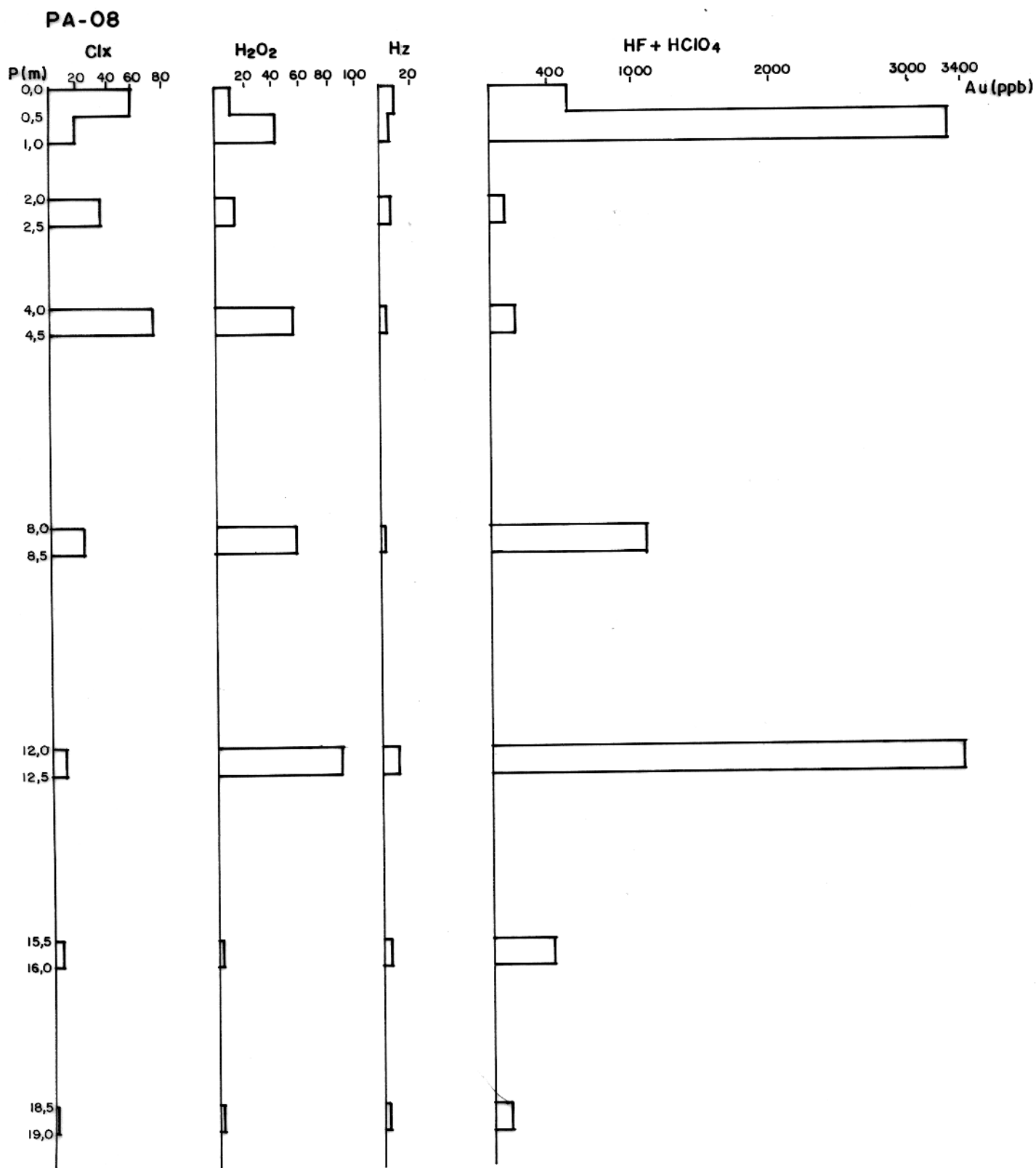


FIG.14 - CONCENTRAÇÕES DE Au EM ppb, OBTIDAS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM CLORETO DE HIDROXILAMINA (Clx), PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂), HIDRAZINA (Hz) E MISTURA DE ÁCIDOS FLUORÍDRICO E PERCLÓRICO (HF+HClO₄) DE SOLOS DO POÇO PA-08.

Tabela 7 - Resultados das análises das amostras de solo do poço PA-08 por diversos métodos. Concentrações de Au em ppb.

QUANTIDADE DE AMOSTRA REAGENTES OU MÉTODO	5 g		5 g		50-100 mg	20 g/80 ml
	HF + HClO ₄	HF + HClO ₄ /AR	HF + HClO ₄	HF + HClO ₄ /AR	INAA (1)	AR (2)
PROF. (m)	(a)	(b)	(a)	(b)		
0,0-0,5	1088	1086	6160	3682	1060	1200
	1083		1203			
0,5-1,0	1846	1784	14446	13128	11500	6000
	1723		11809			
2,0-2,5	704	466	2608	1654	1200	1240
	227		700			
4,0-4,5	1660	1580	5148	3901	4300	5300
	1500		2654			
6,0-8,5	3408	2728	6006	4857	3700	4100
	2049		3708			
12,0-12,5	40626	39213	39284	40877	34000	14600
	37800		42470			
15,5-16,0	1893	1415	990	887	860	1020
	937		784			
18-5,19,5	1024	786	919	834	740	810
	547		748			

(a) duplicatas

(b) média dos dois resultados analíticos

(1) Laboratório de Radioquímica CNEN/IPEN-SP

(2) Valores fornecidos pela DOCEGEO, de amostras obtidas e analisadas em 1985, aparecendo apenas para comparação.

Tabela 8 - Resultados das análises de ouro em solos, pelo método de análise por ativação com nêutrons instrumental (1).

AMOSTRA		CONCENTRAÇÃO (2)
		(ppm)
PA-08	0,00-0,50	1,06 \pm 0,06
PA-08	0,50-1,00	11,5 \pm 0,3
PA-08	2,00-2,50	1,20 \pm 0,08
PA-08	4,00-4,50	4,3 \pm 0,2
PA-08	8,00-8,50	3,72 \pm 0,09
PA-08	12,00-12,50	34 \pm 2
PA-08	15,50-16,00	0,86 \pm 0,13
PA-08	18,50-19,00	0,74 \pm 0,03
PA-23	0,00-0,50	0,632 \pm 0,008
PA-23	1,00-1,50	0,72 \pm 0,01
PA-23	3,00-3,50	0,79 \pm 0,03
PA-23	5,00-5,50	7,1 \pm 0,9
BA-PA 23	5,50-6,00	75,8 \pm 0,9
PA-23	6,00-6,50	15,9 \pm 0,5
PA-23	7,50-8,00	5,33 \pm 0,08
PA-23	9,00-9,50	4,4 \pm 0,2

(1) Análises fornecidas pelo Laboratório de Radioquímica da CNEN -IPEN-S.P.

(2) Média das duas determinações

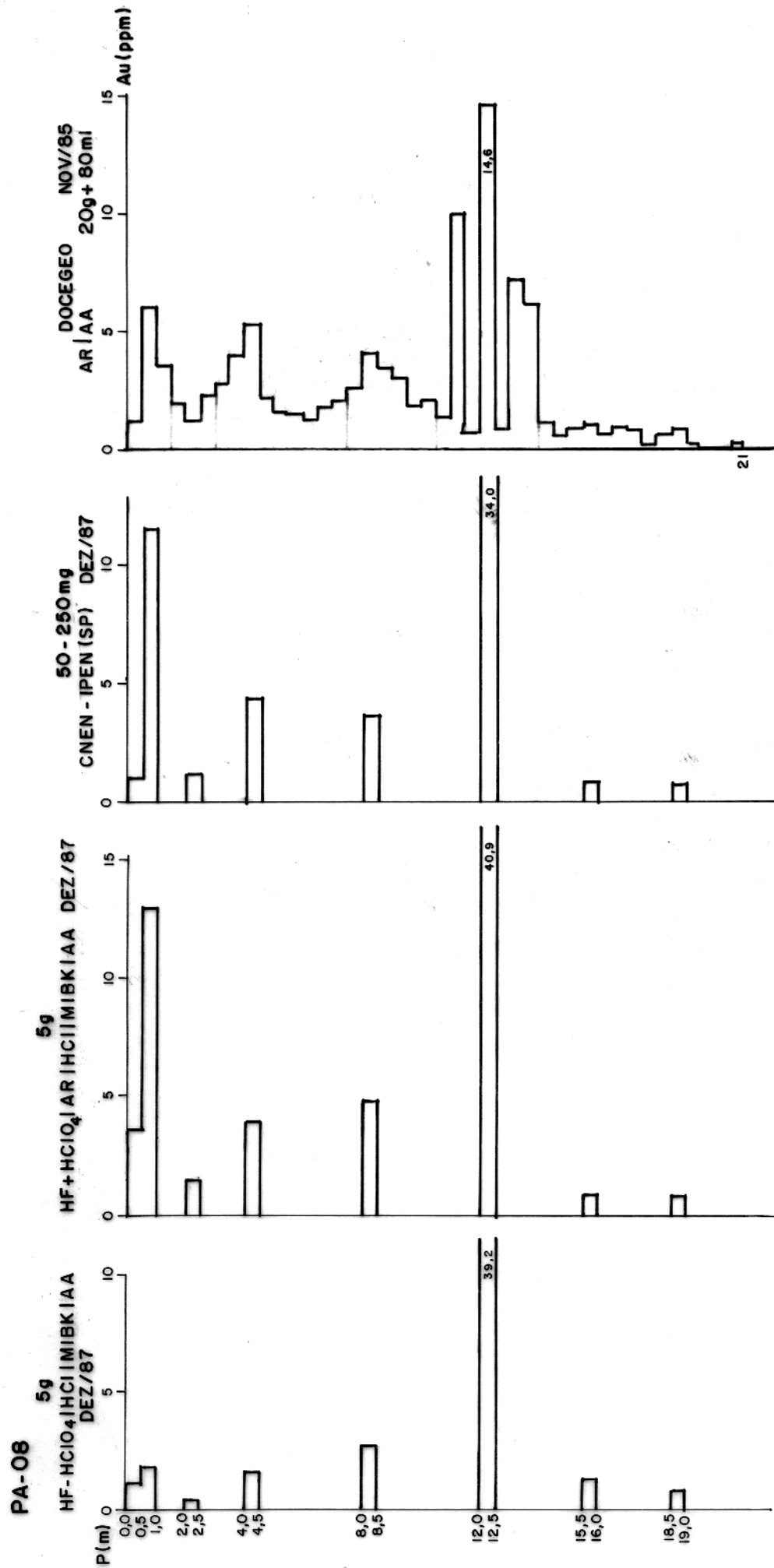
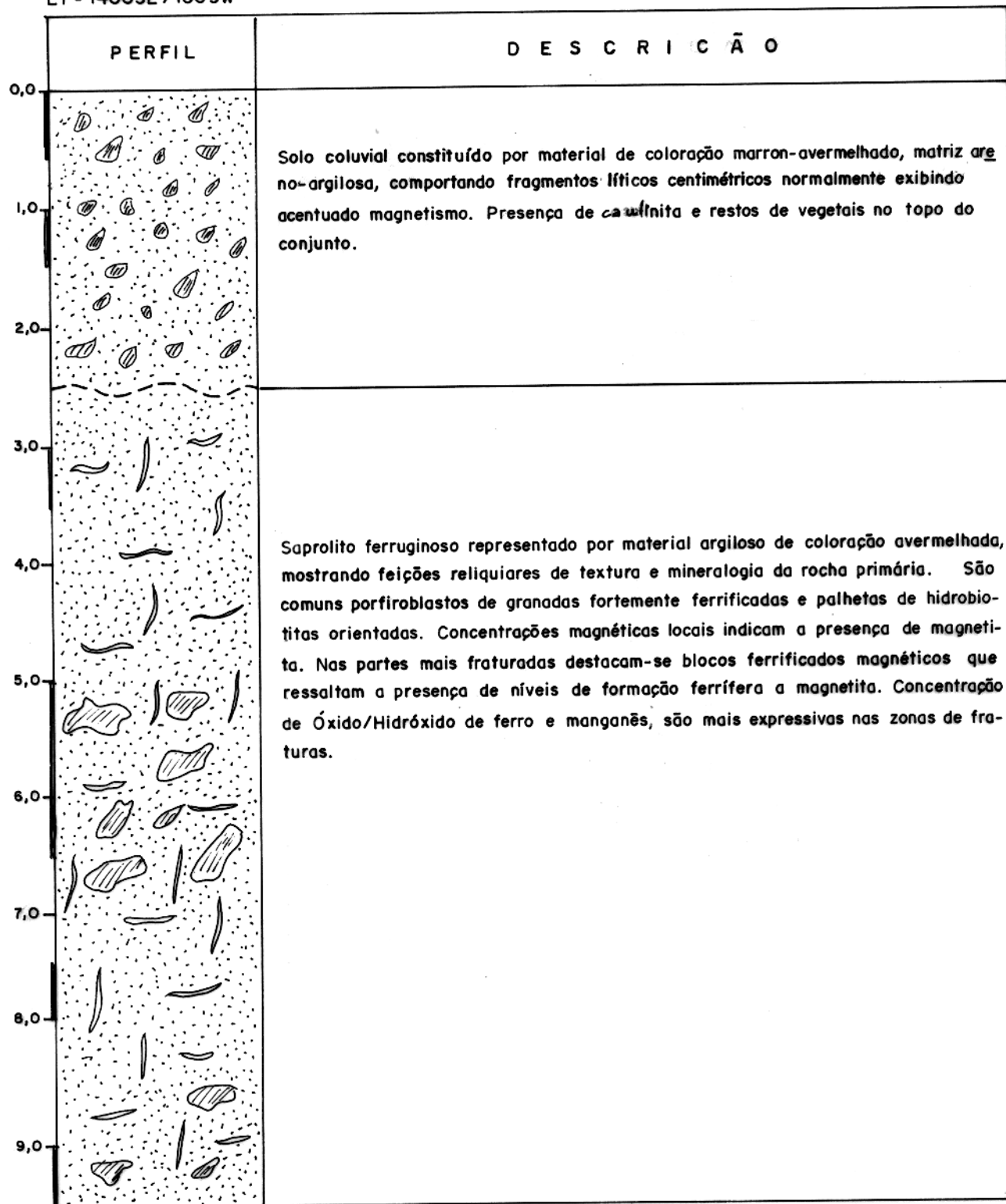


FIG. 15 - CONCENTRAÇÕES DE Au EM ppm, OBTIDAS POR DIVERSOS MÉTODOS DE ANÁLISE DE AMOSTRAS DO PA-08, EM COMPARAÇÃO COM OS OBTIDOS PELA DOCEGEO.

POÇO. PA-23
LT - 1400SE / 150SW



FONTE: DOCEGEO

FIG. 16 - SECÇÃO GEOLÓGICA VERTICAL DO POÇO PA-23.

Tabela 9 - Resultados analíticos da DQCEGEQ para o Cu, Mo, Au, Ag e Fe, em amostras do poço PA-23.

Prof. (m)	Cu tot %	Mo ppm	Au ppm	Ag ppm	Fe tot %	
0,0	0,31	70	1,58	9,0	36	*
0,5	0,32	54	1,30	4,6	36	
1,0	0,20	70	1,28	2,0	36	*
1,5	0,14	60	0,9	0,9	33	
2,0	0,27	70	1,34	5,8	37	
2,5	0,68	122	1,39	8,0	36	
3,0	0,78	160	1,54	2,4	39	*
3,5	0,87	182	3,50	7,2	42	
4,0	0,88	200	1,46	5,8	43	
4,5	1,08	260	1,30	8,0	42	
5,0	0,84	300	15,60	2,4	41	*
5,5	0,58	252	72,0	2,2	44	*
6,0	0,88	322	15,3	1,0	42	*
6,5	0,82	320	1,42	1,4	44	
7,0	0,45	306	1,22	0,0	48	
7,5	0,30	150	5,00	1,0	50	
8,0	0,05	122	0,80	0,0	52	*
8,5	0,03	102	1,97	0,0	52	
9,0	0,15	102	1,97	0,0	52	*
9,5						

* Amostras escolhidas para as análises sequenciais deste trabalho.

Tabela 10 - Resultados da análise sequencial das amostras de solo do poço PA-23.
Concentrações de ouro em ppb.

REAGENTES	Clx	H ₂ O ₂	HZ	HF + HClO ₄	total	HF + HClO ₄ (a) 5 g
PROF. (m)						
0,0-0,5	13,5	40,7	11,6	240	311	74
1,0-1,5	27,5	13,5	11,9	356	409	372
3,0-3,5	19,0	41,2	14,8	278	353	262
5,0-5,5	10,0	35,6	11,6	1242	1299	3562
5,5-6,0	11,3	83,5	6,7	197	298	54802
6,0-6,5	6,3	66,0	11,6	97	181	5124
7,5-8,0	20,0	26,0	17,3	488	561	320
9,0-9,5	11,3	48,2	10,0	357	426	692

(a) Estes valores não fazem parte da análise sequencial mas de uma análise isolada. Aparecem na tabela 11 e aparecem nesta para comparação.

Observação: Estes resultados foram obtidos nas mesmas condições do PA-08.

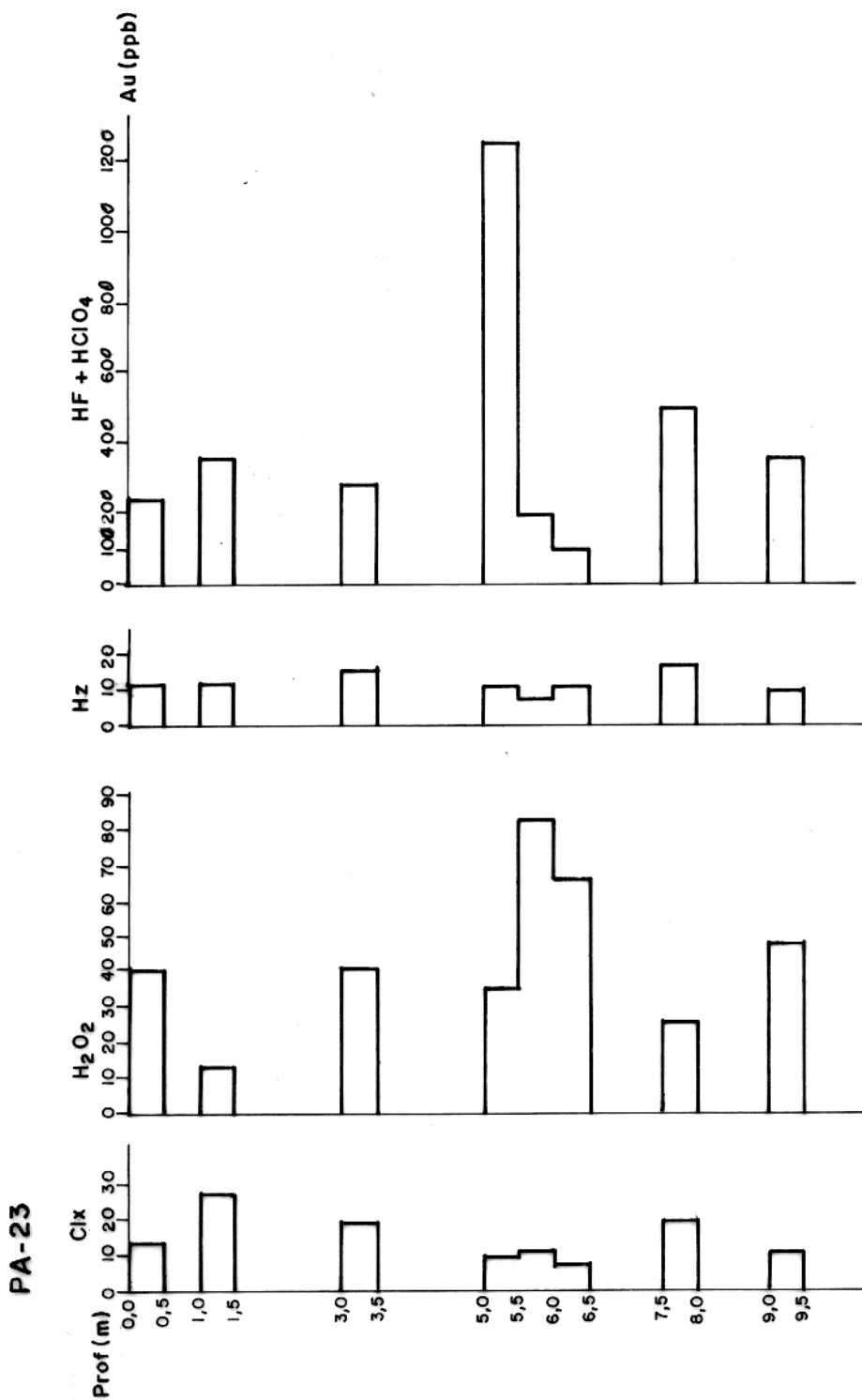


FIG. 17 - CONCENTRAÇÕES DE Au EM ppb, OBTIDAS POR EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COM CLORETO DE HIDROXILAMINA (Cix), PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂) HIDRAZINA (Hz) E MISTURA DE FLUORÍDICO E PERCLÓRICO (HF + HClO₄) DE SOLOS DO POÇO PA-23.

Tabela 11 - Resultados das análises das amostras de solo do poço PA-23 por diversos métodos. Concentrações de ouro em ppb.

QUANTIDADE DE AMOSTRA REAGENTES OU MÉTODOS	5 g HF + HClO ₄	5 g HF + HClO ₄ /AR	50-100 mg INAA (1)	20 g/80 ml AR (2)
PROF. (m)				
0,0-0,5	74	556	632	1580
1,0-1,5	372	708	720	1280
3,0-3,5	262	1952	790	1540
5,0-5,5	3562	7426	7100	15600
5,5-6,0	66222 (b)	84888 (b)		
	(a) 54802	(a) 81728	75800	72000
6,0-6,5	43383	78568		
	5124	12102	15900	15300
7,5-8,0	320	788	5330	5000
9,0-9,5	692	1865	4400	1970

(a) duplicatas

(b) média dos dois resultados analíticos

(1) Laboratório de Radioquímica - CNEN/IPEN-SP

(2) Valores fornecidos pela DOCEGEO, de amostras obtidas e analisadas em 1985 aparecem apenas para comparação.

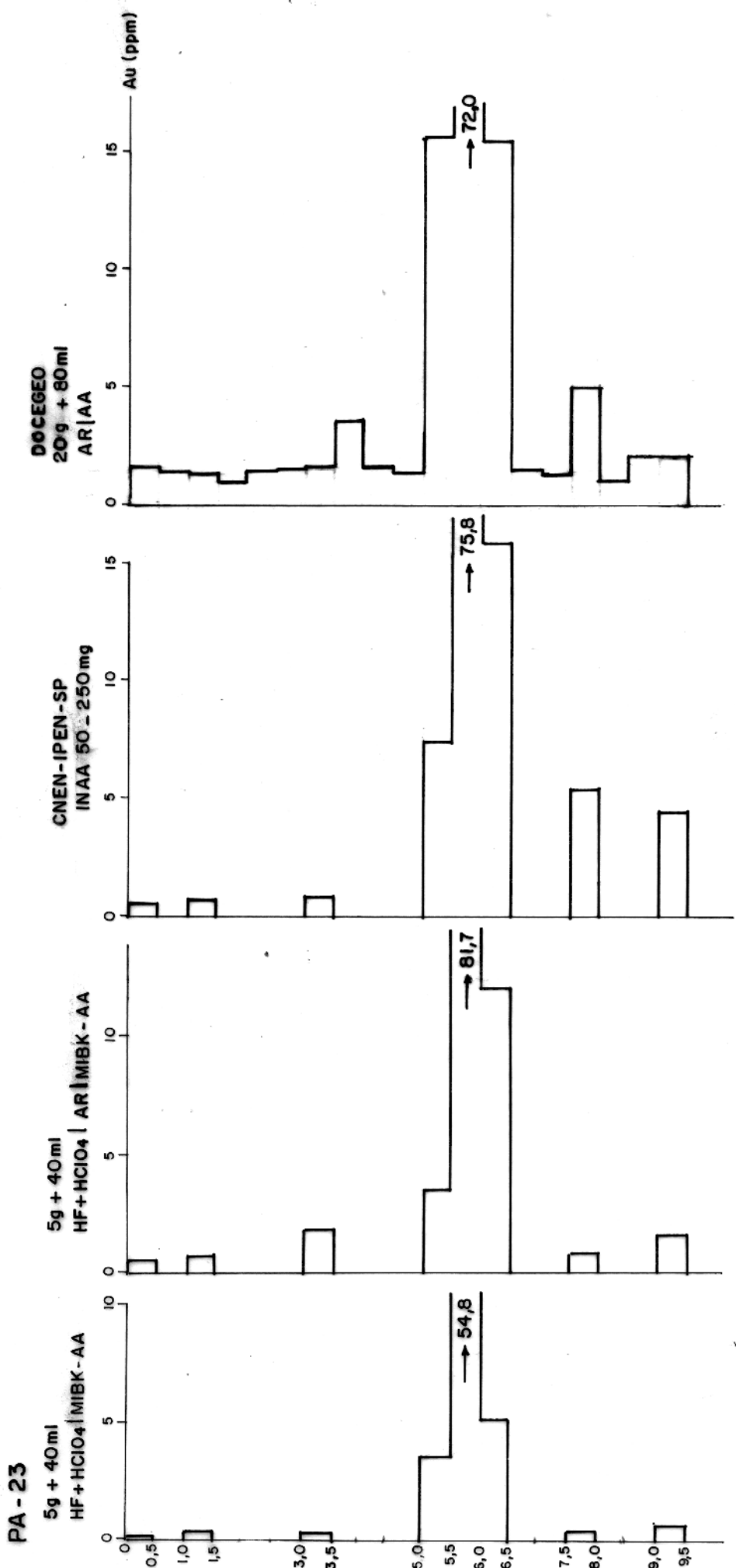


FIG. 18 - CONCENTRAÇÕES DE Au EM ppm, OBTIDAS POR DIVERSOS MÉTODOS DE ANÁLISE, PARA AMOSTRAS DO PA-23, EM COMPARAÇÃO COM OS OBTIDOS PELA DOCEGEO.

Da observação do gráfico da figura 15 (poço PA-08), é interessante notar-se a semelhança de valores, 40,9 e 34 ppm, com o da mistura HF + HClO₄, que é de 39,2 ppm. Comparando-os com o obtido apenas com AR, conclui-se que boa parte do ouro está ligado aos silicatos, sendo menos significativo no total o ouro metálico. Já a 0,5-1,0 m com HF + HClO₄/AR e INAA, os valores são de cerca de 12-13 ppm enquanto sem AR apenas cerca de 2 ppm. Então este ouro em grande parte é nativo (clástico ou neoformado). Pela figura 18 podemos ver que quase não existe caulinita apenas algum quartzo e provavelmente o ouro não metálico deve estar em outros minerais em menor quantidade ou em alguns minerais de ferro que não abriram com a hidrazina. Neste caso, a concentração na análise sequencial, é maior do que a da análise em separado (3,2 ppm e 1,8 ppm, respectivamente).

Nestes poços a variação das concentrações do ouro na matéria orgânica continua sendo muito semelhante à variação dos teores com a mistura de ácidos, o que não acontece com o ouro das outras frações (figs. 14, 15, 17 e 18).

No poço PA-23, entre 5 e 6,5 metros de profundidade há grande enriquecimento de ouro com até 82 ppm dando quantidades bem razoáveis de ouro não metálico. Observando o perfil geológico da figura 15, vê-se influência das fraturas no saprólito, que são canais para soluções, como determinantes no enriquecimento do ouro, no perfil vertical em detrimento de outros fatores como a distância da superfície e conseqüente gradiente de intemperização da rocha. Ou seja, parece ser um processo geoquímico de enriquecimento que ocorreu em zonas profundas, um hidrotermalismo, não guardando maior relação com os processos de intemperismo.

A amostra de mais alto teor de ouro, 70-80 ppm, a do poço PA-23 foi observada sob o microscópio eletrônico de varredura e nenhuma partícula deste metal foi identificada, motivo porque se conclui que o ouro deve estar incluso nos silicatos ou em outros minerais, ou ainda numa morfologia de difícil identificação.

8.3 Composição Mineralógica das Amostras dos Poços PA-08 e PA-23. Difração de Raios-X.

Obtidos os resultados analíticos, tornou-se necessário ter uma idéia dos principais componentes que compõem as frações do solo em estudo. Para isso foram escolhidas cinco das oito amostras (<120 mesh) que fazem parte dos poços PA-08 e PA-23. As condições usadas foram:

2 θ	Velocidade	Sensibilidade
4 $^{\circ}$ - 60 $^{\circ}$	2 $^{\circ}$ -2 / 1 cm / 1 min	2.10 3 c/s (ou 4.10 3)

Estes difratogramas apresentam uma mineralogia que é basicamente a mesma para todas as amostras dos dois poços, variando apenas a proporção dos minerais. Os minerais encontrados são a hematita, goethita, quartzo e argilo-minerais (Fig. 19 e 20). Aparece ainda a magnetita e/ou maghemita (representadas por M nas figuras).

Para uma melhor diferenciação dos argilo-minerais, seis amostras (três de cada poço PA-08 e PA-23) menores do que 120 mesh, foram tratadas segundo o método descrito no apêndice 2. Começou-se por separar a fração argilosa (<2 μ m) e preparadas as lâminas orientadas, estas foram levadas ao Raios-X. Foram depois glicolizadas e aquecidas (Brown, 1972; Santos, 1975).

Deste tratamento, três difratogramas foram obtidos para cada amostra:

- . um, da argila normal (Fig. 21);
- . outro, da mesma lâmina, depois de glicolizada (com etileno-glicol);
- . e outro, depois do aquecimento desta lâmina a 550 $^{\circ}$ por 2 horas.

Estes tratamentos ajudam a diferenciar os minerais

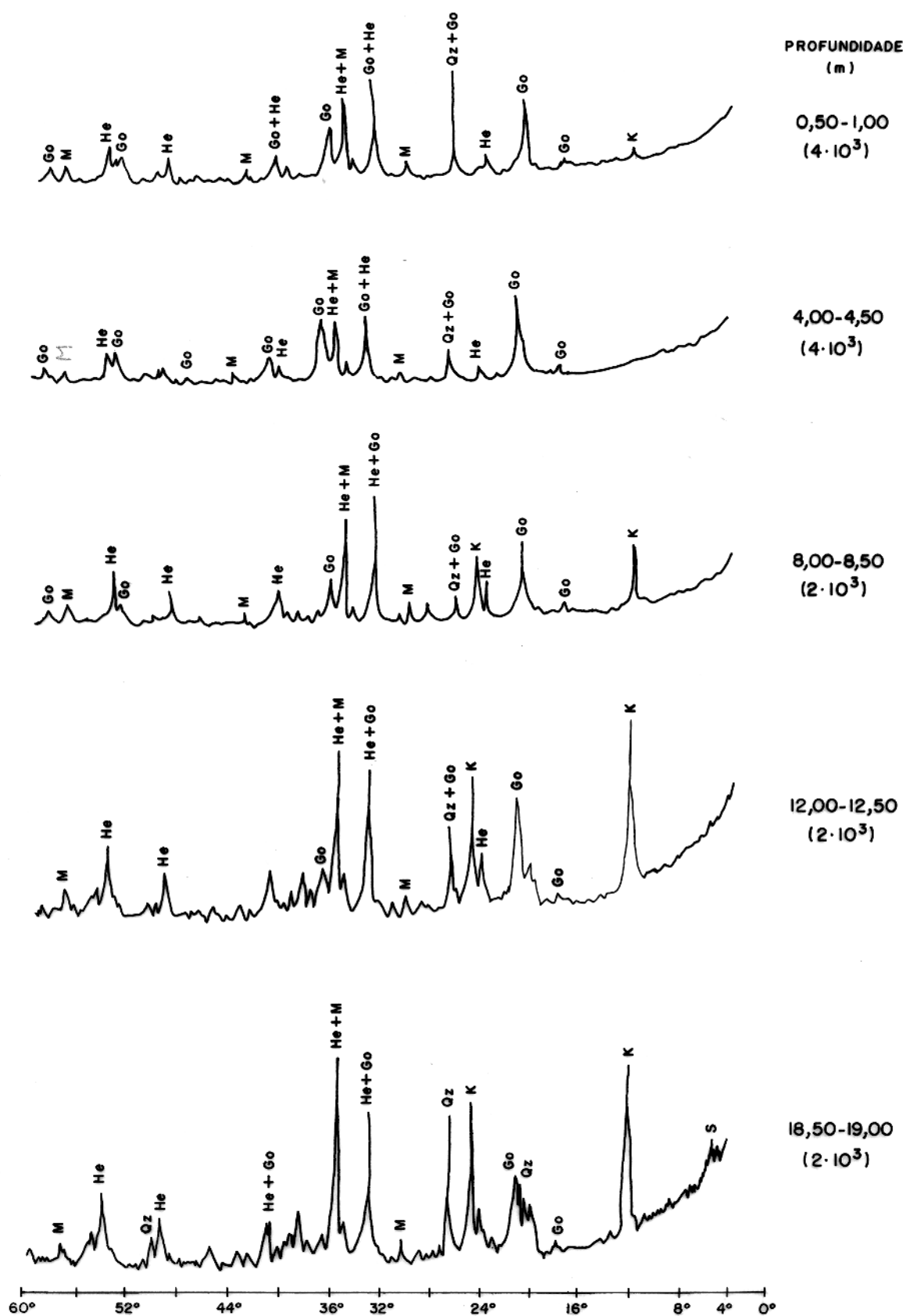


FIG. 19 - DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO POÇO PA-08. (<120 mesh.),
 He-Hematita; Go-Goethita; K-Caulinita; S-Smectita; Qz-Quartzo;
 M-Magnetita e/ou Maghemita.

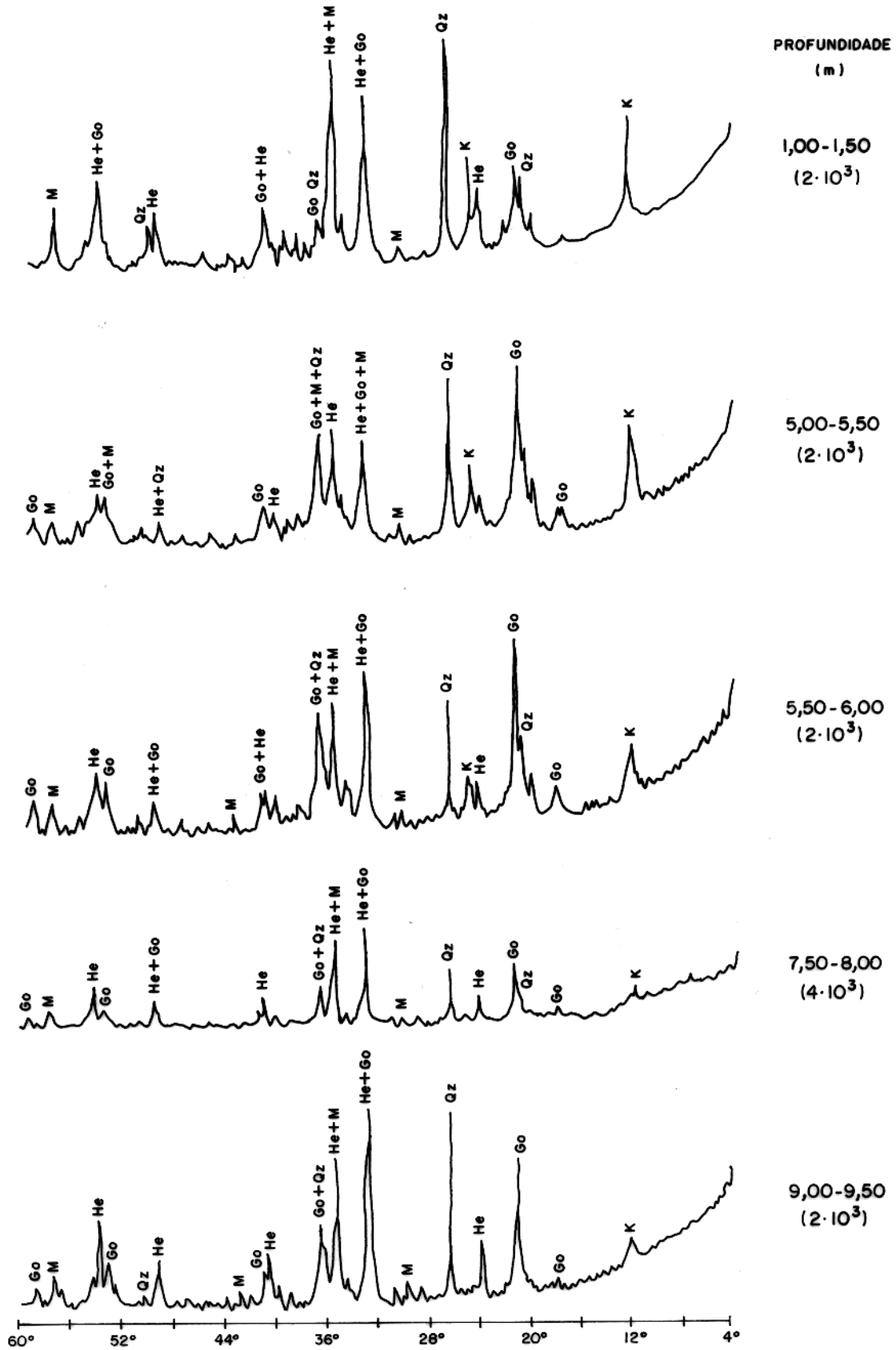


FIG.20- DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO POÇO PA-23. (<120mesh)

dos diferentes grupos das argilas, quer pela expansibilidade das camadas basais de algumas delas, quer pela destruição da caulinita, etc. (Santos, 1975).

No nosso caso, todos os difratogramas das amostras glicolizadas coincidiram com os da argila normal. Por isso, uma única amostra foi escolhida como exemplo, a de 1,0 - 1,5 m de profundidade, do poço PA-23 (Fig. 22 b e c). Nas aquecidas, todos os picos da argila desapareceram (Fig. 22 d), o que prova a presença da caulinita que é destruída pela alta temperatura. A amostra PA-08 de 18,5 m a 19 m de profundidade, é uma exceção. Ela apresenta um pico entre 15° e 16° que baixa para cerca de 10° no aquecimento e que revela a presença de esmectita, além da caulinita que também aparece em quantidade bem maior (Fig. 23 b, c e d). A cor da argila é rosada, o que é adequada à esmectita, enquanto nos níveis somente com caulinita essa cor não é observada.

Observando os diversos difratogramas, observa-se um crescimento da caulinita para níveis mais profundos, no poço PA-08, trazida provavelmente pelas águas de percolação para níveis imediatamente acima das camadas mais impermeáveis.

Existe grande quantidade de hematita, goethita e alguma magnetita e/ou maghemita. Estes óxidos de ferro e hidróxidos dissolvem-se muito fracamente na hidroxilamina. Isto, aliado à dificuldade na abertura com a hidrazina, pode ser a causa da baixa concentração de ouro encontrada nessas fases através da análise sequencial. A quantidade de quartzo aumenta em profundidade e a hematita e goethita estão distribuídas de maneira quase uniforme no perfil.

No poço PA-23 o quartzo aparece em grande quantidade por todo o perfil e a presença marcante de magnetita está de acordo com o acentuado magnetismo existente no perfil segundo a DOCEGEO. Aliás, no poço PA-08 aparece mais magnetita justamente nas amostras mais profundas como indicado na seção geológica vertical (Fig. 12).

Pela observação do difratograma e resultados analíti

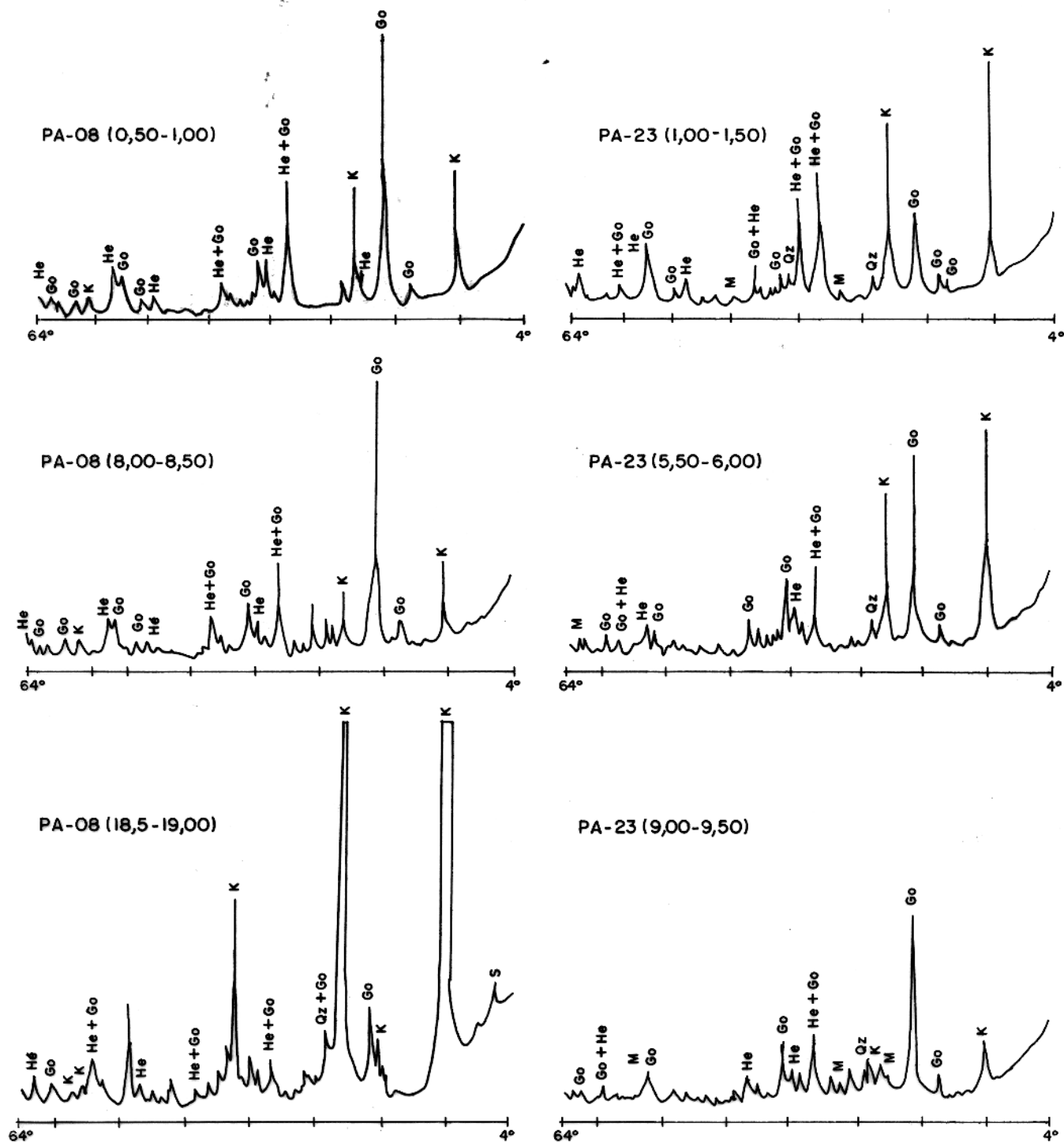


FIG. 21 - DIFRATOGRAMAS DE SEIS AMOSTRAS DO PA-08 E PA-23, COM GRANULOMETRIAS $< 2\mu\text{m}$ (Argila Normal).

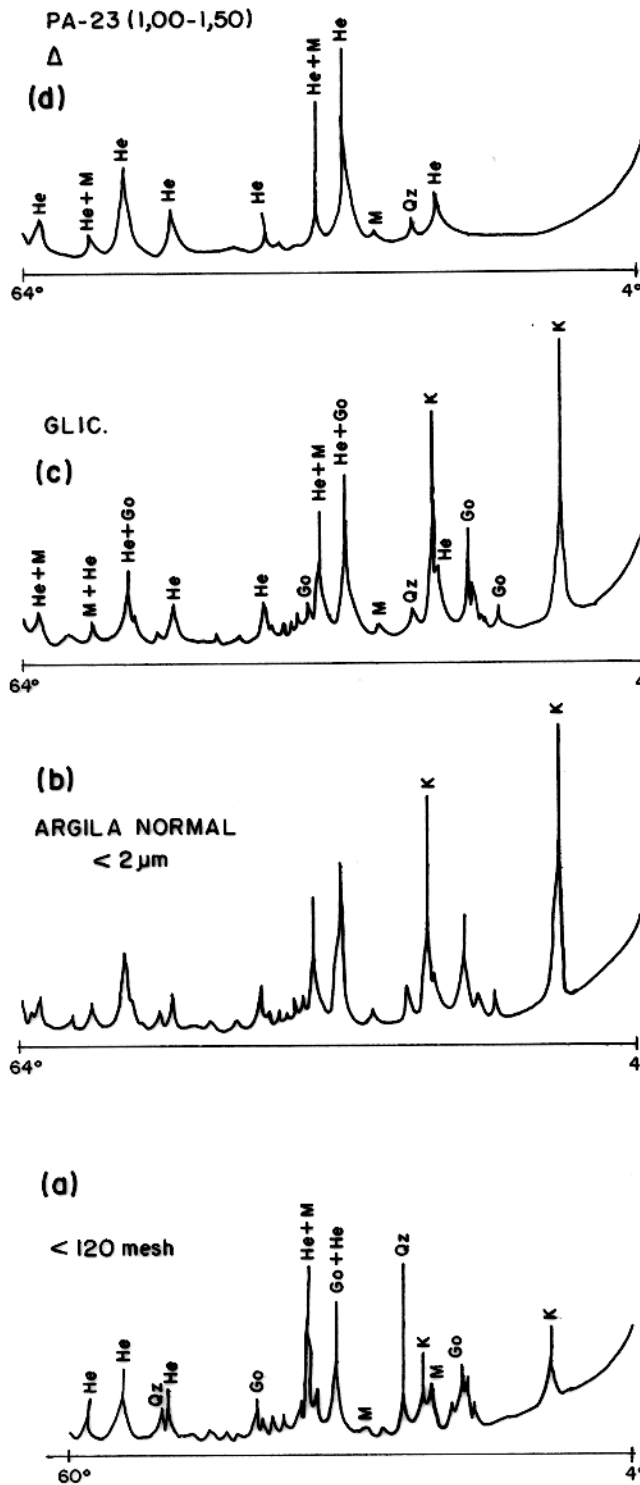


FIG. 22- DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA PA-23
(1,00-1,50m).

- (a) TOTAL < 120mesh
(b) ARGILA NORMAL (< 2μm)
(c) ARGILA GLICOLISADA
(d) ARGILA AQUECIDA A 550°

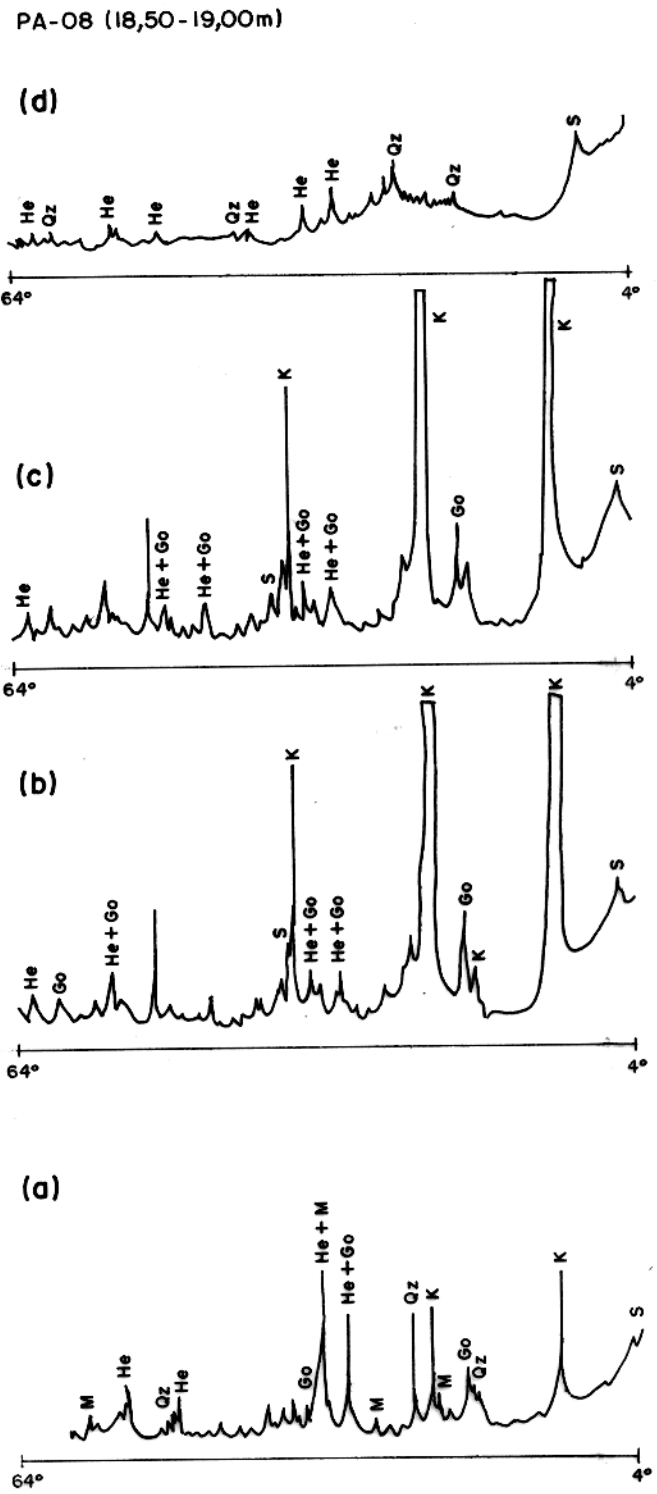


FIG. 23- DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA PA-08
(18,50-19,00m)

(Condições iguais às da figura 21)

cos não se pode estabelecer qualquer correlação entre a quantidade de argila e o ouro, ou entre qualquer dos minerais citados e este metal.

As cores do material argiloso (<2 μ m) como observado nas lâminas orientadas são:

PA-08	0,5 - 1,0	castanho avermelhado muito forte.
	8,0 - 8,5	castanho bem escuro.
	18,5 - 19,0	rosa muito claro.
PA-23	1,0 - 1,5	castanha avermelhado.
	5,5 - 6,0	rosa escuro.
	9,0 - 9,5	rosa escuro.

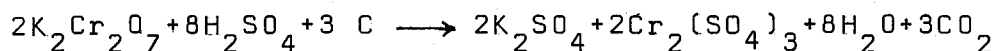
A argila a 18,5 - 19,0 m do poço PA-08, foi a única que gretou em alguns pontos o que mostrou a existência de esmectita. No perfil apresentado pela DOCEGEO aparece este mineral a partir do nível 14,5 m para baixo, o que aumenta a probabilidade da presença deste mineral aos 19 m, como nesse trabalho encontrado.

8.4 Carbono Orgânico

Havendo necessidade de correlacionar as quantidades de matéria orgânica existentes nos diversos níveis do solo com a concentração do ouro obtida durante a análise sequencial, pelo ataque com a água oxigenada, foi determinada a porcentagem de carbono orgânico nas 34 amostras que fazem parte deste trabalho.

8.4.1 Determinação da Porcentagem de Carbono Orgânico

O método analítico seguido neste trabalho baseia-se na reação oxidante do dicromato de potássio, em meio ácido, sobre a fração denominada carbono orgânico do solo (Guimarães et al., 1970). Esta reação é realizada a quente e em presença de um catalisador, o sulfato de prata.



O sulfato de prata além de catalisador, previne a interferência dos cloretos que porventura existam na amostra e que poderiam ser oxidados a dicromato. Geralmente a amostra libera o íon Fe^{+3} em solução, o que provoca o aparecimento de coloração amarela, dificultando a detecção do ponto final da titulação. Para eliminar este inconveniente adiciona-se ácido orto-fosfórico o qual forma através do íon PO_4^{-3} um complexo incolor com o ferro trivalente, $Fe(PO_4)_2^{-3}$. Um resumo do procedimento aparece no apêndice 3.

8.4.2 Resultados Analíticos Obtidos e Discussão

Todos os valores obtidos são a média de duplicatas, triplicatas ou até mais, para as diversas amostras dos perfis horizontal e verticais e são apresentadas nas tabelas 12 e 13. Com eles foram feitos gráficos (fig. 24 e 25) onde aparecem também as concentrações de ouro na fração destruída pela matéria orgânica, dentro da análise sequencial.

No perfil horizontal os valores de $C_{orgânico}$ são

Tabela 12 - Resultados analíticos para as amostras do perfil horizontal.
C orgânico em %.

Prof. (m)	125m SN G1	75m SwG1 ← G1 → 150m Ne G1	175m NE G1	200m NE G1	225m NE G1	
0 - 10cm	3,42	4,80	2,14	1,55	2,45	4,81
50cm	2,10	2,31	1,30	0,92	0,89	2,55

Tabela 13 - Resultados analíticos para as amostras dos perfis verticais P3, PA-08 e PA-23. C orgânico em %.

P3	PA-08		PA-23	
	Prof. (m)	%Corg.	Prof. (m)	%Corg.
0,0-0,5	1,39	0,0-0,5	0,0-0,5	0,32
0,5-1,0	1,04	0,5-1,0	1,0-1,5	1,40
1,5-2,0	0,43	2,0-2,5	3,0-3,5	0,40
3,0-3,5	0,36	4,0-4,5	5,0-5,5	0,36
3,5-4,0	0,28	8,0-8,5	5,5-6,0	0,82
4,0-5,0	0,42	12,0-12,5	6,0-6,5	0,64
		15,5-16,0	7,5-8,0	0,23
		18,5-19,0	9,0-9,5	0,76

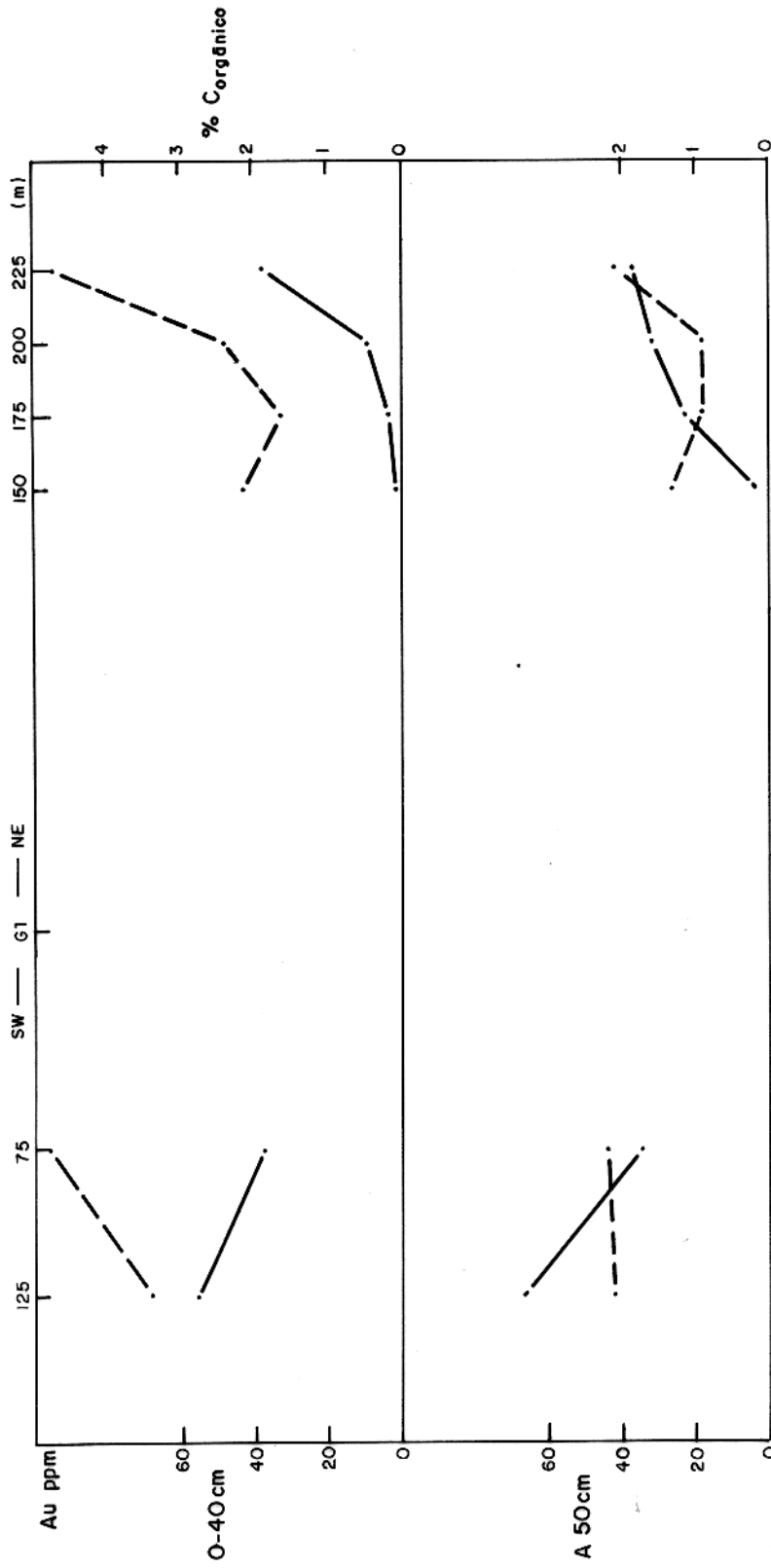


FIG.24- % C_{orgânico} COMPARADO COM A CONCENTRAÇÃO DE OURO NA FRAÇÃO OBTIDA PELO ATAQUE COM H₂O₂, DENTRO DA ANÁLISE SEQUENCIAL PARA AS AMOSTRAS DO PERFIL HORIZONTAL ÀS PROFUNDIDADES DE 0-10cm E 50cm.

-.-.- % C_{orgânico} - Au em ppb na matéria orgânica

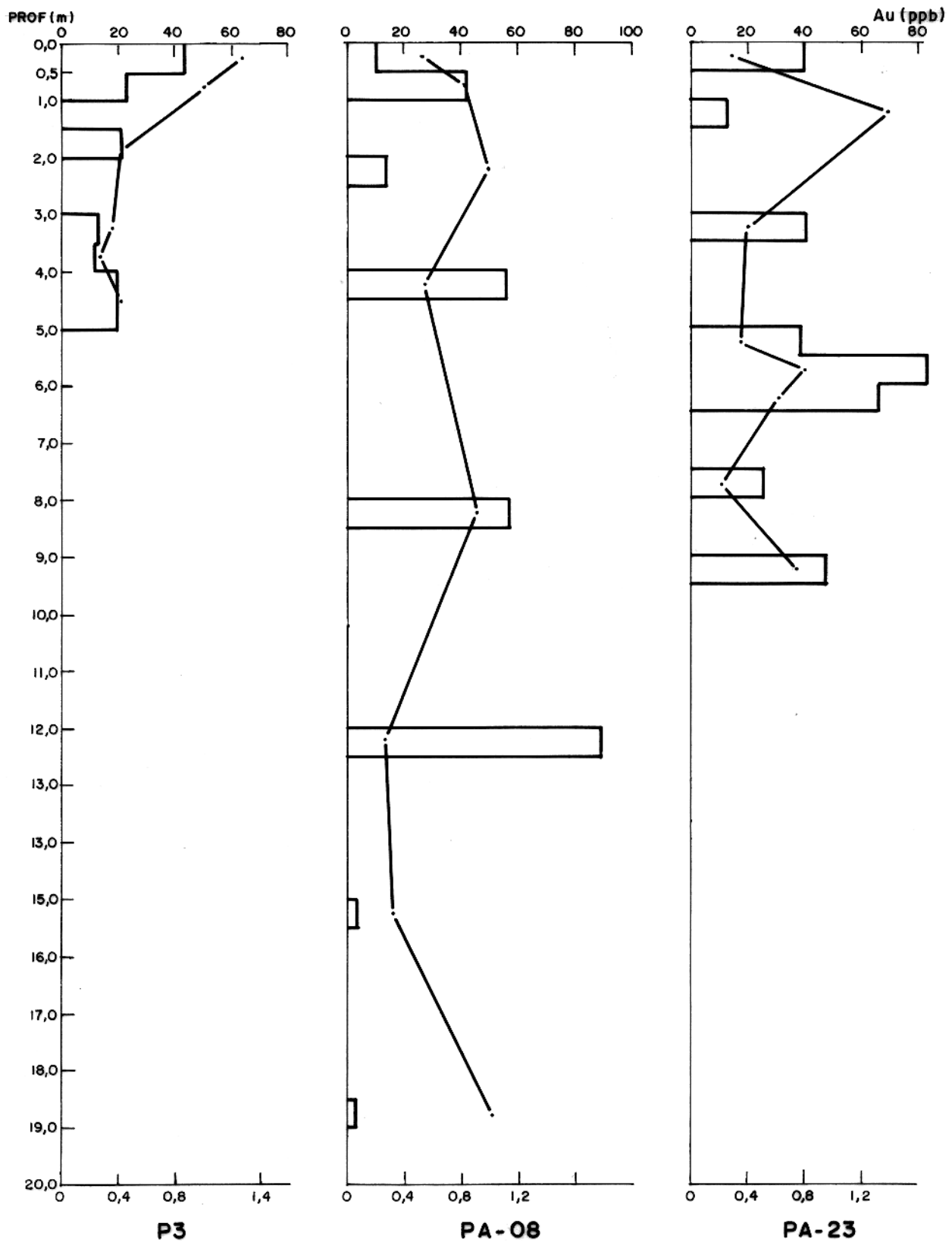


FIG.25- % C_{orgânico} EM COMPARAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE OURO NA FRAÇÃO OBTIDA PELO ATAQUE COM H₂O₂, DENTRO DA ANÁLISE SEQUÊNIAL, PARA AS AMOSTRAS DO PERFIL P3, PA-08 E PA-23.

sempre mais altos à superfície devido naturalmente à grande quantidade de resíduos de matéria orgânica como folhas e raízes de plantas. Não há qualquer correlação entre a % C_{orgânico} nas amostras e as concentrações de ouro obtidas por ataque com H₂O₂. Há até um aumento da concentração de ouro quando a matéria orgânica diminui. Apenas à superfície 3 pontos correlacionam. Estes pontos apresentam todos, concentrações totais de ouro muito baixas.

Observando os perfis verticais há uma boa correlação entre esses valores da matéria orgânica e o ouro nela retido. A profundidades razoáveis (abaixo dos 15 metros) a concentração de ouro complexado na matéria orgânica é muito baixa apesar dos valores de C estarem dentro da média do perfil. Isto pode explicar-se pela proximidade da rocha fresca (nestes níveis já não temos solo propriamente dito), onde os teores de ouro total ou nas diversas frações são bem menores. O ouro mobilizado encontra-se acima deste nível e portanto em concentrações suficientemente elevadas e em condições apropriadas à sua retenção pela matéria orgânica.

Parece haver ainda uma faixa entre 1,0 e 2,5 metros onde, talvez influenciado pela menor quantidade de água permanente no solo, o ouro não possa ser absorvido pelas substâncias orgânicas.

Foi aventada a hipótese de parte desse carbono orgânico ser carbono grafite presente em quase todo o perfil proveniente da rocha mãe. Fizeram-se testes em laboratório com grafite de uma amostra de rocha contendo bandas deste mineral e concluiu-se que nas mesmas condições de análise para obtenção do carbono orgânico, a grafite não era atacada.

9 CONCLUSÕES

Da observação dos resultados obtidos e respectivos gráficos, pode-se concluir o seguinte:

- a) pelo simples ataque com água, somente na profundidade de 50 cm foi detectado ouro, nem acima nem abaixo, em valores de 2 a 11 ppb. Isto não parece estar relacionado com o nível da água subterrânea mas sim com a percolação e posterior evaporação da água das chuvas com a conseqüente formação de compostos que retem o ouro mobilizado no solo;
- b) o ataque das amostras com acetato de amônio e ácido acético produziu resultados de no máximo 12 ppb, que não são correlacionáveis com o conteúdo de Au-total das amostras;
- c) o ataque com cloreto de hidroxilamina (apropriado a óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês) produziu resultados bem mais elevados do que os similares com hidrazina (abre óxidos de ferro bem cristalizados). Os valores maiores (30 a 50 ppb) pertencem a amostras de 50 cm de profundidade e não correlacionam com valores de outras frações ou os totais;
- d) o ataque com água oxigenada libera o Au complexado ou adsorvido na matéria orgânica. Maiores concentrações de Au aparecem nas amostras com maior teor de matéria orgânica, ou naquelas em que a concentração de Au-total é maior. Em geral há uma boa correlação entre o ouro ligado à matéria orgânica e o ouro total; nenhuma outra fase mostra correlação melhor do que esta com o Au-total;
- e) o ataque com hidrazina e posterior extração do ouro com MIBK deu resultados menores do que o esperado. Especula-se uma perda de ouro por volatilização nessa forma complexada durante o processo. Caso não ocorra esse problema, confirma-se a baixa concentração de ouro em óxidos e hidróxidos de ferro cristalizados, ou a ausência desses minerais nos solos;

- f) independente das concentrações totais no solo, de até 80 ppm, as frações em separado mostraram, no máximo, 90 ppb (matéria orgânica) a 3 ppm (silicatos);
- g) o ataque com $\text{HF} + \text{HClO}_4$ mostra que no solo, grande parte do ouro está retido nos silicatos (argilominerais e quartzo), numa forma não metálica. Os resultados são comparáveis com aqueles obtidos pela mistura desses ácidos mais água régia;
- h) o somatório dos resultados da análise sequencial é comparável com resultados obtidos por análises totais, como da abertura com $\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{AR}$ ou da análise por ativação com nêutrons;
- i) para efeito de prospecção de ouro em solo, do Salobo 3A, tanto o ataque com água régia, pura e simples, ou o ataque com água oxigenada, são adequados à indicação de tendências das concentrações relativas do metal. A eleição de um ou do outro ataque químico deve ser função da quantidade de matéria orgânica da amostra e das facilidades laboratoriais;
- j) a relação entre a matéria orgânica contida no solo e a quantidade de ouro nela retida, tal como foi observado, pode servir como base interessante de um trabalho mais aprofundado e estatístico para o estudo da mobilidade e transporte do ouro em ambiente supergênico;
- k) a extração sequencial de ouro, que indica em que fases do solo (ou saprólito) ele se encontra, deve ser importante para a escolha do método de uma possível metalurgia extrativa desse metal;
- l) o método de análise sequencial envolve um intenso manuseio da amostra e consome muito tempo, além de empregar substâncias altamente tóxicas (ácidos e MIBK). Esses aspectos limitam a aplicação do método a um pequeno número de amostras, que deve ser bem escolhido para efeito de estudo orientativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTWEILLER, J.C.; CAMPBELL, W.L. - 1982 - Gold in exploration geochemistry. In: Levinson, A.A. ed. Precious Metals in the Northern Cordillera. Calgary, Association of Exploration Ge^ochemists. p. 33-34.
- BACHE, J.J. - 1987 - World Gold Deposits - a quantitative classⁱfication. London, North. Oxford Academic, 179 p.
- BAKER, W.E. - 1978 - The role of humic acid in the transport of gold. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42(6): 645-649.
- BAUMANN, L. - 1976 - Introduction to ore deposits. New York, John Wiley & Sons. 131 p.
- BOYLE, R.W. - 1979 - The geochemistry of gold and its deposits. Geological Survey of Canada, Bull. 280. 584 p.
- BOWLES, J.F.W. - 1986 - The development of platinum-group minerals in laterites. Economic Geology, 81(5): 1278-1285.
- BRASIL. Ministério do Interior. SUDAM - 1984 - Atlas Climatol^ogⁱco da Amazônia Brasileira. Belém, 125 p.
- BROOKS, R.R. - 1972 - Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration. New York, Harper & Row Publishers. 290 p.
- BROWN, B.W.; HILCHEY, G.R. - 1975 - Sampling and analysis of geochemical materials for gold. In: Elliot, I.L.; Fletcher, W.K. (eds) Geochemical Exploration 1974. Amsterdam, Elsevier. p. 683-690. (Developments in Economic Geology, 1).
- BROWN, G. - 1972 - The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. London, Mineralogical Society. 544 p.
- CARPENTER, R.H.; POPE, T.A.; SMITH, R.L. - 1975 - Fe-Mn oxide coatings in stream sediment geochemical surveys. Journal of Geochemical Exploration, 4: 349-363.
- CHAO, T.T. - 1984 - Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration. Journal of Geochemical Exploration, 20 (2): 101-135.
- CHAO, T.T.; SANZOLONE, R.F. - 1973 - Atomic Absorption Spectrophotometric determination of microgram levels of Co, Ni, Cu, Pb and Zn in soil and sediment extracts containing large amounts of Mn and Fe. Journal Research U.S. Geological Survey, 1: 681-685.
- CHAO, T.T.; THEOBALD, P.K. - 1976 - The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical explora⁻

- tion. *Economic Geology*, 71(8): 1560-1569.
- CHESTER, R.; HUGHES, M.J. - 1967 - A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements for pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2(3): 249-262.
- CLIFTON, H.E.; HUNTER, R.E.; SWANSON, F.Y.; PHILIPS, R.L. - 1969 - Sample size and meaningful gold analysis. U.S.G.S. Prof. Paper. 625-C, 1-17.
- CORDANI, U.G. - 1980 - Fundamentos de Interpretação Geocronológica. In: XXXI Cong. Bras. Geol., Camboriú. Anais... Camboriú, SBG - v. 6, p. 1-22.
- DAVIES, T.C.; BLOXMAN, T.W. - 1979 - Heavy metals distribution in laterites, Southwest of Regent Freetown Igneous Complex, Sierra Leone. *Economic Geology*, 74(3): 638-644.
- DAVY, R.; EL-ANSARY, M. - 1986 - Geochemical patterns in the laterite profile at the Boddington Gold Deposit, Western Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 26(2): 119-144.
- DOCEGEO - 1987 - Resultados oferecidos pelo pesquisador Saueres sig. (Comunicação verbal)
- DOLEZÁL, J.; POVONDRA, P.; SULCEK, Z. - 1968 - Decomposition techniques in inorganic analysis. London, Iliffe Books: 224 p.
- ENGLER, R.M.; BRANNON, J.M.; ROSE, J.; BINGHAM, G. - 1977 - A practical selective procedure for sediment characterization. In: Yen, T.F. ed. *Chemistry in marine sediments*. Michigan, Ann Arbor Science Publishers. 265 p.
- EVANS, D.L.C. - 1981 - Laterisation as a possible contributor to gold placers. *Engineering and Mining Journal*, 182(8): 86-91.
- FARIAS, N.F.; SAUERESSIG, R. - 1982 - Jazida de cobre Salobo 3A. In: I Simp. Geo. Amaz., Belém. Anexo aos Anais. *Provincia Mineral de Carajás*, Belém, SBG. p. 75-86.
- FILIPEK, L.H.; THEOBALD, P.K. - 1981 - Sequential extraction techniques applied to a porphyry copper deposit in the Basin and Range Province. *Journal of Geochemical Exploration*, 14: 155-174.
- FLECTHER, W.K. - 1981 - *Handbook of Exploration Geochemistry - Analytical Methods in Geochemical Prospecting*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers. v. 1.
- FLETCHER, K.; HORSKY, S. - 1988 - Determination of gold by cyanidation and graphite furnace atomic spectroscopy. *Journal of Geo-*

- Chemical exploration, 30(1): 29-34.
- FOSTER, R.P. - 1986 - Archaean gold metallogeny and exploration . Belém, SBG, 125 p.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. - 1965 - Solutions, Minerals and Equilibria. New York, Harper & Row. 450 p.
- GATEHOUSE, S.; RUSSELL, D.W.; VAN MOORT, J.C. - 1977 - Sequential soil analysis in exploration geochemistry. Journal of Geochemical Exploration, 8: 483-494.
- GLASSON, M.J.; LEHNE, R.W.; WELLNER, F.W. - 1988 - Gold Exploration in the Callion Area, Eastern Goldfields, Western Australia. Journal of Geochemical Exploration, 31(1): 1-19.
- GOMES, D.R. - 1988 - Produção do ouro volta a crescer. Brasil Mineral, 52: 14-19.
- GROOT, A.J.; ZSCHUPPE, K.H. - 1981 - Contribution to the standardization of the methods of analysis for heavy metals in sediments. Réun. Cons. Int. Explor. Mer. 181: 111-122.
- GUIMARÃES, G.A.; BASTOS, J.B.; LOPES, E. de C. - 1970 - Métodos de Análise Física, Química e Instrumental de Solos. Belém, IPEAN. 108 p.
- HARRIS, J.F. - 1982 - Sampling and analytical requirements for effective use of geochemistry in exploration of gold. In: Levinson, A.A. ed. Precious Metals in The Northern Cordillera. Calgary, Association of Exploration Geochemists. p. 53-67.
- HERRERA, M.T.G. - 1985 - A distribuição dos elementos Cu, Au, Co, Zn, Ni, Mn e Fe em solos sobre o depósito de cobre de Salobo 3A - Serra dos Carajás. Tese de mestrado. Belém, UFPA/CG. 107 p.
- HOFFMAN, E.L.; BROOKER, E.J. - 1982 - The determination of gold by neutron activation analysis. In: Levinson, A.A. (ed.) Precious Metals in the Northern Cordillera. Calgary, Association of Exploration Geochemists. p. 69-77.
- HOFFMAN, S.J.; FLETCHER, W.K. - 1979 - Extraction of Cu, Zn, Mn, Fe and Mn from soils and sediments using a sequential procedure. In: Watterson, J.R. & Theobald, P.K. (ed.) Geochemical Exploration 1978. Ontário, Association Exploration Geochemists. p. 289-299.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1951 - The solubility of gold. Economic Geology, 46(8): 858-870.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1967 - Introduction of geochemistry. New York, McGraw-Hill. 721 p.

- LAKIN, H.W.; CURTIN, G.C.; HUBERT, A.E. - 1974 - Geochemistry of gold in the weathering cycle. U.S. Geological Survey, Bulletin n° 1330. 80 p.
- LEPREVOST, A. - 1975 - Química Analítica dos Minerais. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. 454 p.
- LESTRA, A.D.; NARDI, J.I.S. - 1982 - O ouro da Amazônia Oriental - o mito e a realidade. Belém, Grafisa. 395 p.
- LEWIS, A. - 1983 - Leaching and precipitation technology for gold and silver ores. Engineering and Mining Journal, 184(6): 48-55.
- LINHARES, P.S.; CARVALHO, I.G. - 1983 - Problemas de análise para ouro em materiais geológicos. Uma discussão. In: Simpósio sobre Mineralização Aurífera no Estado da Bahia-Salvador. Anais ... Salvador, SBG, p. 71-79.
- MANN, A.W. - 1984 - Mobility of gold and silver in lateritic weathering profiles: Some observations from Western Australia. Economic Geology, 79(1): 38-49.
- MARON, A.C.; SILVA, A.R.B. da; - 1984 - Perfil analítico do ouro. Brasília, Ministério das Minas e Energia - DNPM. 143 p.
- MARTINS, L.P.B.; SAUERESSIG, R.; VIEIRA, M.A.M. - 1982 - Aspectos petrográficos das principais litologias da seqüência Salobo: In: I Simp. Geol. da Amaz. - Belém. Anais... Belém, SBG. p. 253-258.
- MEIER, A.L. - 1980 - Flameless Atomic Absorption Determination of Gold in Geological Materials. Journal of Geochemical Exploration, 13(1): 77-85.
- MEYER, D.J.K.; GONÇALVES, R. - 1982 - A descoberta da jazida de cobre Salobo 3A através da geoquímica. In: XXXII Cong. Bras. Geol. - Salvador. Anais... Salvador, SBG - v.5, p. 1795-1800.
- NAIR, N.G.K.; NATOSH, H.; MAHADEVAN, R. - 1987 - Laterisation as a possible contributor to gold placers in Nilambur Valley, Southwest India. Chemical Geology, 60: 309-315.
- ONG, H.L.; SWANSON, V.E. - 1969 - Natural organic acids in the transportation, deposition and concentration of gold. Quart. Colo. School Mines, 64: 395-425.
- OURO puxa crescimento da produção mineral. Brasil Mineral, 55: 34-37, 1988.
- PARRY, S.J. - 1980 - Simultaneous determination of the noble metals in geological material by radiochemical neutron activation analysis. Analyst, 105: 1157-1162.
- PARRY, S.J. - 1984 - Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide minerals. Chemical Geology

- gy, 43: 115-125.
- PITUL'KO, V.M. - 1976 - The behaviour of gold in the oxidation zones of deposits in the Far North. *Geochemistry International*, 13(2): 157-163.
- PRECIOUS Metals - Gold. *Canadian Mining Journal*, 109: 31-35.
- RAMOS, J.F.F. - 1985a - Sobre os halos de dispersão de metais básicos em sedimentos de corrente das áreas Granja e Salobo 3A, Serra dos Carajás. In: II Simp. Geol. Amaz. Belém. Anais.... Belém. SBG-Núcleo Norte, v. 3: 274-285.
- RAMOS, J.F.F. - 1985b - A interpretação de dados geoquímicos de solos do Salobo 3A - Serra dos Carajás. In: II Simp. Geol. da Amaz. Belém. Anais.... Belém. SBG-Núcleo Norte, v. 3, p. 274-285.
- ROSE, A.W. - 1975 - The mode of occurrence of trace elements in soils and stream sediments applied to geochemical exploration. In: Elliot, I.L. & Fletcher, W.K., ed. *Geochemical Exploration 1974*. Amsterdam, Elsevier Scientific Publishing. p. 690-705.
- ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. - 1979 - *Geochemistry in Mineral Exploration*. New York, Academic Press. 657 p.
- ROSLYAKOV, N.A. - 1984 - Zonality of gold forms in the surficial environment as a criterion for buried gold deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 21(1-3): 333-340.
- SAAGER, R.; OBERTHÜR, T.; TOMSCHI, H. - 1987 - Geochemistry and Mineralogy of Banded Iron-Formation-Hosted Gold Mineralization in the Gwanda Greenstone Belt. Zimbabwe. *Economic Geology*, 82(8): 2017-2032.
- SANTOS, P. de S. - 1975 - *Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras - Fundamentos*. São Paulo, Edgar Blücher. v.1.
- SILVA, M.F.F.; ROSA, N.A. - (em preparação) - Análise da vegetação sobre jazida de cobre na Serra dos Carajás-PA. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*.
- VIEIRA, E.A.P.; SAUERESSIG, R.; SIQUEIRA, J.B.; SILVA, E. R.P. ; RÊGO, J.L. de; CASTRO, F.D.C. de; - 1988 - Caracterização geológica da jazida polimetálica do Salobo 3A - Reavaliação. In: XXXV Cong. Bras. Geol. Belém. Anexo aos Anais. *Província Mineral de Carajás - Litoestratigrafia e principais depósitos minerais*. Belém. SBG. CVRD. p. 97-111.
- VIEIRA, L.S.; SANTOS, P.C.T.C. - 1987 - *Amazônia - seus solos e outros recursos naturais*. São Paulo, Agronômica Ceres. 416 p.

- VORONIN, D.V.; GOLDBERG, I.S. - 1972 - Electrochemical processes in placer deposits of native metals. Acad. Sci USSR Studies Earth Sci., 27:193-195.
- WARREN, H.V. - 1982 - The significance of a discovery of gold crystals in overburden. In: Levinson, A.A. ed. Precious Metals in the Northern Cordillera. Calgary, Association of Exploration Chemists. p. 45-51.
- WEBSTER, J.G.; MANN, A.W. - 1984 - The influence of climate, geomorphology and primary geology of the supergene migration of gold and silver. Journal of Geochemical Exploration, 22: 21-42.
- ZEISSINK, H.E. - 1971 - Trace elements behavior in two nickeliferous laterite profiles. Chemical Geology, 7(1): 25-26.

APÊNDICE 1

Preparação de padrões de ouro em MIBK, para obtenção da curva de calibração:

1. A partir de uma ampola Tritisol da firma Merck, com 10000 ppm de Au, é preparada uma solução estoque com 10 ppm de Au;
2. Pipetar 1,0 ml da solução estoque (10 ppm) e diluir em HCl 2N em um balão volumétrico de 50 ml, obtendo-se uma solução auxiliar de 0,20 ppm de Au;
3. Para a obtenção de soluções padrões de 0,008; 0,016, 0,024 , 0,032 e 0,040 ppm de Au, pipetar respectivamente, 1,2,3,4, e 5 ml da solução de 0,20 ppm de Au e completar com HCl 2N em balões volumétricos de 25 ml;
4. Retirar 10 ml de cada padrão e fazer a extração de cada um de les separadamente com 5 ml de MIBK, em funil de decantação , com agitação de 2 min. Estes padrões estão prontos para serem lidas no espectrofotômetro de absorção atômica e corresponde rão às concentrações de 0,016, 0,032, 0,048, 0,064 e 0,080, ppm, respectivamente.

APÊNDICE 2

Metodologia para confecção de lâminas orientadas usadas na difração de raios-X, para estudo de argilas.

1. Pesam-se 15 gramas da amostra pulverizada;
2. Colocam-se em um becker com água destilada. Leva-se ao ultrassom para desagregar toda a amostra (10-15 min aproximadamente);
3. A amostra já desagregada é introduzida num cilindro de Atterberg completando com água destilada até uma altura de 10 cm. Agita-se o cilindro e deixa-se em repouso por 6 horas e 45 min (dependendo da temperatura);
4. Retira-se a fração em suspensão. Repete-se o processo pelo menos mais 2 vezes;
5. Em seguida leva-se ao centrifugador, separando-se a fração argilosa que vai à estufa para secar, a 50⁰C;
6. Depois da amostra seca pesam-se 200 mg e colocam-se num balão de 10 ml completando com água destilada. Desagrega-se no ultrassom;
7. Pipetam-se 2 ml desta suspensão para uma lâmina de vidro; aguardam-se 24 horas até que seque. A amostra está pronta para ser usada. Quando a amostra é posta no cilindro com água destilada e floclula, usa-se um anti-floclulante. Mas na preparação da lâmina esta terá que ser lavada 3 vezes com água destilada;
8. Obtidos os difratogramas destas lâminas, estas são colocadas em atmosfera de etileno-glicol por cerca de 32 horas e de novo são feitos os difratogramas;
9. As lâminas são aquecidas por 2 horas a 550⁰C e levadas de novo para leitura na difração. Deixa-se esfriar na mufla até ao dia seguinte.

10. Todas as leituras são feitas de 4^0 - 64^0 .

APÊNDICE 3

Determinação do carbono orgânico

1. Pesar $0,5 \pm 0,001$ g de solo e transferir para um erlenmeyer de 250-300 ml;
2. Juntar 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,4 N e uma pitada (aproximadamente 20 mg) de sulfato de prata em pó. Colocar em chapa aquecedora elétrica. Introduzir dentro do frasco um tubo de ensaio cheio de água e que atua como condensador;
3. Aquecer até à fervura branda, mantendo esse aquecimento durante 5 minutos;
4. Resfriar, juntar 80 ml de água destilada, 5,0 ml de H_3PO_4 1:1 e 5 gotas de solução do indicador difemilánina;
5. Titular com solução 0,1 N de sulfato ferroso amoniacal (com fator calculado) até que a cor azul da solução mude para verde neto.
6. Calcular a porcentagem $C_{orgânico}$ pela fórmula

$$\% C = 0,06.f. (40-V)$$

7. Se a amostra possuir um teor mais elevado de $C_{orgânico}$ aumenta a quantidade de $K_2Cr_2O_7$ e fazer a diluição adequada. Conforme a quantidade de $K_2Cr_2O_7$ usada assim a fórmula anterior vem multiplicada por 2, 3 ou mais.