



Universidade Federal do Pará
Centro de Geociências
Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**“CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E CRISTALOQUÍMICA DA
PRATA EM SULFETOS E SULFOSSAIS DO CENTRO MINERO SAN
JOSÉ (ORURO-BOLIVIA)”**

TESE APRESENTADA POR

OSCAR JESUS CHOQUE FERNANDEZ

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.

Data de Aprovação: 13.03.1998

Comitê de Tese:

MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)

HENRIQUE KAHN

in memoriam

WALTER KLAUS SCHUCKMANN

Belém

In memoriam da minha querida mãe
A meus irmãos Ana e Freddy
A minha esposa Fátima
e meu filho Daniel Bernardo,
obrigado querida família

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar os meus agradecimentos às seguintes pessoas e instituições que participaram, contribuindo direta ou indiretamente na realização deste trabalho de tese:

Ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD), em nome do Dr. Volker Geller e a Sra. Marília de La Cal, pela bolsa de estudos e auxílio financeiro para a execução da presente pesquisa;

A União de Universidades Amazônicas (UNAMAZ) e a Teresa Aura Barba, Secretária Executiva da UNAMAZ Bolívia;

Ao Centro de Geociências e Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA, pela utilização da infra-estrutura dos seus laboratórios em diferentes etapas deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa, pela orientação deste trabalho e ao apoio indispensável e permanente;

Ao Prof. Dr. Walter Schuckmann, pela atenção, críticas e sugestões apresentadas, além do apoio e incentivo indispensáveis à realização deste trabalho;

Ao *Centro Minero San José* pela permissão em trabalhar na área de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Henrique Khan e a geóloga Sandra Gabas, do Laboratório de Caracterização Tecnológica, da Escola Politécnica da USP, pelo apoio na realização das microanálises químicas por MEV-EDS;

A geóloga Walmeire, pelo apoio no Laboratório de Difração de Raios-x

Ao amigo Eng. Federico Garcia, pelo apoio logístico desinteressado na coleta de amostras, ao Prof. MSc. Antonio Vaquera pela atenção sempre disponível, ao Eng. Gregorio Perez pelo fornecimento de seções polidas de minerais padrões, ao Prof. Dr. Luis Sivila, Gerente de Funestaño e Eng. Daniel Quiñones, Gerente da empresa BAREMSA pelos dados metalúrgicos fornecidos.

Aos colegas Elias Leão, Adriana Horbe, Helmut Höhn, Cíntia Gaia, Héctor Palenque, Lucindo Fernandes, Daniel Souza, Newton Cunha, Carlos Cassini, Sergio

Coelho, Antonio Toro, Rosiney Araújo e Ana Resque pelo companheirismo e incentivo durante o trabalho.

Finalmente, aos funcionários do Centro de Geociências da UFPA, em especial aquele das seções da oficina de laminação, da secretaria de Pós-Graduação e da biblioteca e fotocópias pela atenção recebida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vi
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	4
1 - INTRODUÇÃO.....	6
1.1 - OBJETIVOS.....	8
1.2 - LOCALIZAÇÃO.....	8
1.3 - GEOLOGIA DA ÁREA.....	10
1.3.1 - Formações paleozóicas.....	10
1.3.2 - Sistema vulcânico Terciário.....	11
1.3.3 - Sedimentos do Quaternário.....	14
1.4 - ALTERAÇÃO E SISTEMA DE VEIOS.....	14
1.5 - RESUMO DE ESTUDOS REALIZADOS NO <i>CENTRO MINERO SAN JOSE</i>	16
2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1 - TRABALHOS DE AMOSTRAGEM.....	17
2.2 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	20
2.2.1 - Tratamento prévio.....	20
2.2.2 - Análises mineralógicas por microscopia de luz refletida.....	20
2.2.3 - Análises mineralógicas e cálculo da cela unitária por difração de raios-X (DRX)	21
2.2.4 - Microanálise química por microscópio eletrônico de varredura.....	21
3 - CARATERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA MINERAL.....	23
3.1 - MINERAIS DE MINÉRIO.....	24
3.2 - MINERAIS DE GANGA.....	50
3.3 - SUCESSÃO MINERALÓGICA.....	52
3.4 - DISTRIBUIÇÃO DA PRATA.....	54

4 -	CRISTALOQUÍMICA DA PRATA NOS SULFETOS E SULFOSSAIS.....	56
4.1 -	GALENA.....	56
4.1.1 -	Grupo 1. Substituição simples Pb-Ag.....	57
4.1.2 -	Grupo 2. Substituição acoplada $2\text{Pb}^{2+}=\text{Sb}^{3+}+\text{Ag}^{+}$	59
4.2 -	FRANCKEITA	62
4.3 -	ZINKENITA.....	66
4.4 -	ESTANITA-KESTERITA E BOURNONITA.....	67
4.5 -	PRATA EM SOLUÇÕES SOLIDAS E INCLUSÕES.....	68
4.5.1 -	Ag como soluções sólidas.....	68
4.5.2 -	Ag como inclusões.....	68
5 -	OS MINERAIS PORTADORES E NÃO PORTADORES DE PRATA E SUA CONOTAÇÃO METALÚRGICA: CAUSAS E PROBLEMAS.....	70
5.1 -	<i>LOCKING</i> QUÍMICO OU <i>LOCKING</i> SOLUÇÃO SÓLIDA NOS MINERAIS PORTADORES DE PRATA.....	70
5.1.1 -	Liberação granulométrica dos minerais portadores de Ag.....	71
5.1.2 -	Conotação metalúrgica.....	73
5.2 -	EXISTÊNCIA DE EMBAÇAMENTOS E REVESTIMENTOS DE ANGLESITA, MINERAL DE Pb-S-O E SULFOSSAIS COMPLEXOS TIPOS (b) E (c).....	74
5.2.1 -	Liberação granulométrica e conotação metalúrgica.....	75
5.3 -	PRESENÇA DE FERRO COMO SULFETOS E SULFETOS DE METAIS BASE.....	76
5.3.1 -	Liberação granulométrica e conotação metalúrgica.....	77
5.4 -	PRESENÇA ABUNDANTE DE MINERAIS DE Sb, As E Cd.....	78
5.4.1 -	Liberação granulométrica e conotação metalúrgica.....	79
6 -	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 -	Mapa de localização do <i>Centro Minero San José</i> e da cidade de Oruro-Bolívia.....	9
Figura 2 -	Coluna geológica da área de Oruro e do <i>Centro Minero San José</i>	11
Figura 3 -	Mapa geológico do <i>Centro Minero San José</i>	12
Figura 4 -	Seção horizontal do nível 200 m mostrando a brecha e mineralização do stock San José.....	13
Figura 5 -	Seção transversal mostrando alguns sistemas de veios e os <i>shafts</i> para auxiliar a lavra.....	15
Figura 6 -	Seção horizontal no nível -460 m, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (<i>blocks</i>) dos veios Grande e San José.....	18
Figura 7 -	Seção horizontal no nível -420 m, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (<i>blocks</i>) dos veios Grande e San José (até o <i>top level</i>).....	19
Figura 8 -	Seção horizontal no nível -380, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (<i>blocks</i>) dos veios Grande (até o <i>top level</i>) e San Isidro.....	19
Figura 9 -	Esquema de um corte transversal de veio mostrando a ocorrência do minério no veio principal, encaixante mineralizada e vênula mineralizada.....	20
Figura 10 -	Galena com lamelas retas e curvadas de <i>francckeita</i> , às vezes independentes dos seus planos da clivagem e <i>pits</i> . Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	26
Figura 11 -	Galena e <i>boulangerita</i> . Imagem de elétrons retroespalhados no MEV..	26
Figura 12 -	a) Galena com <i>marcassita</i> e <i>alunita</i> . b) Ampliação da área maior da figura anterior mostrando <i>esfalerita</i> reniforme e <i>xenoblastos</i> de <i>marcassita</i> e <i>alunita</i> . c) Ampliação da área menor da figura a, mostrando cristais de <i>alunita</i> em galena. d) Ampliação da área da figura c mostrando formas, tamanhos e zonação de cristais de <i>alunita</i> . Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	27

Figura 13 - Galena com esfalerita ao longo dos planos de clivagem e inclusões de arsenopirita hipidiomórfica e mineral de ganga (nicóis //, luz refletida).....	27
Figura 14 - Galena com inclusões de cassiterita e boulangerita. Dois cristais hexagonais de quartzo aparecem também inclusos na galena. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	28
Figura 15 - Galena com inclusões de estanita-kesterita e lamelas curvadas de franckeita e sulfossal complexo tipo (a), às vezes seguindo a clivagem. A anglesita e mineral de Pb-S-O preenchem os planos de clivagem. Se observam inclusões de minerais de ganga (cor preto). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	28
Figura 16 - Galena com inclusões lamelares de franckeita interceptando a sua clivagem. Na parte superior mineral de Pb-S-O (pox). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	29
Figura 17 - Galena com inclusões lamelares e irregulares de franckeita de tamanhos pequenos, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	29
Figura 18 - Galena com inclusões de boulangerita, às vezes orientadas segundo os planos de clivagem ou distribuídas caoticamente. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	30
Figura 19 - a) Galena e franckeita b) Detalhe da figura anterior mostrando galena com inclusões lamelares (exsolução) de boulangerita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	30
Figura 20 - a) Esfalerita com inclusões de franckeita. Bordejando a esfalerita ocorrem franckeita, galena e quartzo. b) A mesma imagem anterior com outro contraste de imagem para enaltecer franckeita e esfalerita; aqui a galena se confunde com a franckeita. No interior da esfalerita ocorrem também inclusões de quartzo. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	33
Figura 21 - Cristal de esfalerita substituindo pirita. A boulangerita se apresenta inclusa e bordejando a esfalerita, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	33
Figura 22 - Esfalerita reniforme com <i>blebs</i> exsolvidos de calcopirita. Também é observado mineral de ganga com inclusão de pirita (parte central da fotografia) e galena intercrescida com esfalerita (direita da fotografia) (nicóis //, luz refletida).....	34

Figura 23 - Cristais idiomórficos a hipidiomórficos de arsenopirita e pirita inclusos nos minerais de ganga (nicóis //, luz refletida).....	35
Figura 24 - Pirita com inclusão irregular de pirrotita (nicóis //, luz refletida).....	37
Figura 25 - Franckeita fibrosa corrugada com inclusões de galena e anglesita. Entre as fibras se observam espaços vazios. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	39
Figura 26 - a) Textura tipo roseta e agregados prismáticos de franckeita em íntima associação com galena e anglesita. b) Ampliação do quadro da figura anterior mostrando entre as fibras de franckeita e anglesita os sulfossais complexos tipos (b) (ssc b) e (c) (ssc c). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	39
Figura 27 - Franckeita com estanita-kesterita e inclusões de galena. O tom negro representa espaço vazio. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	40
Figura 28 - Intercrescimento tipo gráfico de boulangerita e galena, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	42
Figura 29 - a) Boulangerita (com cristal de quartzo incluído), pirita e mineral de ganga. b) Detalhe da imagem anterior com boulangerita com inclusões de galena. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	42
Figura 30 - Boulangerita com inclusões de galena, cassiterita e anglesita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	43
Figura 31 - Estanita-kesterita associada com galena e jamesonita. Inclusões lenticulares de bournonita são observáveis na estanita-kesterita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	45
Figura 32 - a) Galena e boulangerita intercrescida graficamente e com inclusões irregulares de estanita-kesterita. b) Em detalhe, a estanita-kesterita intercrescida mirmequíticamente com boulangerita e galena. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	45
Figura 33 - Galena com inclusão de zinkenita, mineral de ganga e espaços vazios (parte superior direita). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	47
Figura 34 - Microfotografia da anglesita nos planos da clivagem e nos limites zonais dos cristais de galena. Na parte inferior observa-se esfalerita (nicóis //, luz refletida).....	50

Figura 35 - Sucessão mineralógica nos veios hidrotermais do <i>Centro Minero San José</i>	53
Figura 36 - Diagrama ternário $\text{Ag}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$, com as fases minerais identificadas neste estudo além de outras fases conhecidas.....	58
Figura 37 - Diagrama de dispersão Ag vs. Cd para galena (grupo 1) em % peso...	58
Figura 38 - a) Diagrama ternário $\text{Ag}_2\text{S-PbS-Sb}_{0,67}\text{S}$, normalizado para 1 átomo de S. b)Ampliação do vértice da fase PbS do diagrama ternário da figura a) mostrando os valores ao longo da linha de substituição acoplada.....	60
Figura 39 - Diagrama de dispersão Ag vs. Cd na galena (grupo 2) em % peso	61
Figura 40 - Difrátograma da fase mineral franckeita, mostrando a orientação preferencial (00/) e a diferença de tamanho de grão. Difrátograma de cor azul, representa franckeita fina e a vermelha a grossa. Na parte superior direita, a comparação entre a ficha JPDCS: 43-1480 com a franckeita do <i>Centro Minero San José</i> (C.M.S.J.) em função da distância interplanar d.....	64
Figura 41 - Projeção da estrutura da franckeita [100] em camadas (H=pseudo-hexagonal e T=pseudotetragonal) e onde ocorreria as prováveis substituições do íon Ag.....	65
Figura 42 - Classificação textural das soluções sólidas do tipo 1a e 1b, sem conotação genética. À direita ilustram-se estes tipos.....	71
Figura 43 - Classificação textural das inclusões franckeita, estanita-kesterita, bournonita e boulangerita do tipo 1d, sem conotação genética. Na parte inferior ilustra-se este tipo.....	72
Figura 44 - Classificação textural da galena, boulangerita e estanita-kesterita mirmequíticos do tipo 1c, sem conotação genética. À direita ilustra-se este tipo.....	73
Figura 45 - Classificação textural dos embaçamentos e revestimentos de anglesita e mineral de Pb-S-O e sulfossais tipos (b) e (c) do tipo 2 ^a , sem conotação genética. À direita da parte inferior visualiza-se este tipo 2a.....	75
Figura 46 - Classificação de texturas de alguns sulfetos não portadores de Ag do tipo 1a, 1b e 1d, sem conotação genética. Notar o tamanho da pirita na figura superior à esquerda encapsulando galena.....	77

TABELAS

Tabela 1 -	Distribuição das amostras coletadas seguindo os veios Grande, San José e San Isidro nos seus diferentes níveis e modo de ocorrência.....	18
Tabela 2 -	Minerais presentes nos veios Grande, San José e San Isidro do <i>Centro Minero San José</i>	23
Tabela 3 -	Composição química da galena dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.....	31
Tabela 4 -	Composição química da esfalerita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.....	32
Tabela 5 -	Composição química da arsenopirita, pirita e marcassita dos veios San José e Grande obtida por MEV-EDS.....	35
Tabela 6 -	Composição química da franckeita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.....	38
Tabela 7 -	Composição química da boulangerita dos veios Grande e San José, obtida por MEV-EDS.....	41
Tabela 8 -	Composição química da estanita-kesterita e jamesonita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.....	44
Tabela 9 -	Composição química da zinkenita (znk), bournonita e sulfossais complexos tipos (a), (b) e (c) dos veios San José e Grande obtida por MEV-EDS.....	47
Tabela 10 -	Composição química da cassiterita, anglesita e mineral de Pb-S-O dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.....	49
Tabela 11 -	Análises químicas e proporções atômicas da galena segundo os dois grupos.....	56
Tabela 12 -	Parâmetros de cela unitária da galena.....	61
Tabela 13 -	Parâmetros de cela unitária da franckeita (frk).....	64
Tabela 14 -	Parâmetros de cela unitária da zinkenita (znk).....	67

RESUMO

O *Centro Minero San José* localiza-se no Cinturão Estanífero da Bolívia num grupo de colinas conhecidas como *Serranía* de Oruro, que erguem-se isoladamente no Altiplano central, a 8 km da cordilheira Oriental dos Andes. O Centro é formado por jazidas polimetálicas (Ag, Sn, Pb, Sb, Zn), que tinham no momento da sua paralisação em 1990, uma capacidade produtiva de 400 t/dia com teores médios de 360 g de Ag/t e 2,0 % de Pb, e produzia concentrados de 19,10 % Pb, 6275 g/t Ag, 12,80 % Sb e 2,76 g/t de Au, que não podiam ser mais comercializados devido à multa imposta pela presença de Sb. Diversos processos metalúrgicos procuraram a obtenção do metal Ag, mas devido à complexidade do minério, todos eles se mostraram inviáveis.

Não há referências sobre trabalhos mineralógicos, especialmente de microcomposição química realizados sobre a Ag neste Centro Minero, por esses motivos este trabalho teve como finalidade estudar as características mineralógicas e cristal químicas da prata neste Centro, procurando identificar as possíveis causas dos problemas encontrados nos processos metalúrgicos.

Os estudos mineralógicos efetuados por microscopia de luz refletida, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura, permitiram caracterizar galena e franckeita como os principais portadores de Ag (médias de 0,54 e 0,48 % respectivamente). Estanita-kesterita (média de 0,33 %), zinkenita (0,47 %), bournonita (média de 0,43 %) e sulfossais tipos (a) (1,08 %), (b) (1,56 %) e (c) (0,43 %) também são portadores de Ag, porém ocorrem em pequenas quantidades no minério. Pirita, arsenopirita, esfalerita, wurtzita, calcopirita, marcassita e pirrotita como sulfetos, boulangerita e jamesonita como sulfossais, são minerais associados e que não contém Ag.

Os estudos cristal químicos da galena, franckeita, zinkenita, estanita-kesterita e bournonita sugerem a existência de substituição iônica simples de chumbo por prata nos três primeiros (com influência de Cd, As e teores Sb não detectadas por MEV-EDS ou a ocorrência de sítios intersticiais) e $\text{Ag}^+ = \text{Cu}^+$ nos dois últimos. Na galena também deve ocorrer substituição acoplada do tipo $\text{Ag}^+ + (\text{Sb})^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$ já que as concentrações de Ag são quase similares à de Sb.

Os parâmetros da cela unitária da galena, franckeita e zinkenita são a ($5,933 \pm 0,001 \text{ \AA}$); a ($5,86 \text{ \AA}$), b ($5,86 \text{ \AA}$) e c ($17,35 \text{ \AA}$), e a ($22,111 \pm 0,004 \text{ \AA}$) e c ($4,322 \pm 0,001 \text{ \AA}$), respectivamente. Provavelmente o parâmetro a da galena esteja influenciado pela presença de Ag e Sb na sua estrutura, já que está ligeiramente menor que a reportado na literatura para galenas consideradas padrões ($5,936$ - $5,94 \text{ \AA}$).

As características micromorfológicas da galena, franckeita, zinkenita e estanita-kesterita, observadas em escala de microns mostram ausência de inclusões, sugerindo que a prata encontra-se como soluções sólidas complexas sendo coerente com as substituições iônicas acima indicadas.

Prata é encontrada também em galena como inclusões de franckeita (como agulhas e agregados prismáticos retos ou curvados) e zinkenita (agulhas e poligonal). Estas inclusões ocorrem às vezes com orientação ortogonal e em outras caoticamente, elas tem ainda distribuição homogênea e são semelhantes às relações topoaxiais da galena, mostrando assim forte evidência de exsolução. Inclusões de estanita de aspecto irregular na galena, e bournonita na forma de *blebs* na estanita, também são devidas à exsolução.

Os estudos mineralógicos permitiram identificar também outros problemas que podem influenciar o tratamento metalúrgico dos minerais de Ag, como:

- Existência de embaçamentos ou revestimentos de anglesita e mineral Pb-S-O junto à galena e franckeita, que podem causar comportamento hidrofóbico.

- Abundância de pirita no minério, além de pequena quantidade de arsenopirita, marcassita e pirrotita exsolvida e outros sulfetos como esfalerita, wurtzita e calcopirita exsolvida, que podem causar alto consumo de reagentes, inibição nos processos de cianetação, além de poderem constituir impurezas de difícil remoção no refinamento.

- Presença de minerais de Sb e de Sb, Cd e As. Ao lado da franckeita, zinkenita e bournonita, a boulangerita e jamesonita são os principais minerais de Sb. Antimônio encontra-se também na estrutura da galena, estanita-kesterita, pirita, arsenopirita e sulfossais tipos (a), (b) e (c). Cádmio está usualmente presente nos sulfetos galena e esfalerita bem como em todos os sulfossais identificados. Arsênio está restrito a galena, pirita, franckeita, boulangerita e sulfossal complexo tipo (a). Os minerais de Sb

e destes outros metais são nocivos aos diferentes processos metalúrgicos. A cianetação da Ag com estes metais seria praticamente impossível e nos processos pirometalúrgicos podem causar problemas de fusão parcial da carga e tampar os fornos. Em ambos casos podem formar gases tóxicos.

Do ponto de vista da liberação de grãos todos os minerais portadores ou não portadores de Ag, são considerados de fácil liberação, à exceção das fases exsolvidas e mirmequíticas consideradas difíceis ou praticamente impossíveis de liberação.

Todos estes aspectos nos permitem concluir que:

- É grande o número de espécies minerais identificadas no minério do Centro Minero San José. Entre estas espécies os sulfetos e sulfossais representam a principal fonte de Ag, Sb, Sn e Pb.

- Ag encontra-se como soluções sólidas na galena, franckeita, zinkenita e estanita-kesterita, sendo assim *locking* químico ou *locking* solução sólida. Os limites de solubilidade da Ag nestas soluções sólidas são de 0,5 % aproximadamente.

- Ag também encontra-se como exsoluções de franckeita, zinkenita e estanita-kesterita na galena, e de bournonita na estanita-kesterita.

- A extração da Ag deve ser feita a partir dos minerais galena e franckeita principalmente, e seu tratamento deve ser como minerais de metais base.

- Os minerais não portadores de Ag podem dificultar e encarecer os processos de tratamento metalúrgico da Ag.

ABSTRACT

The San Jose Mining Center is located in the Tin Belt of Bolivia and is formed by a group of hills known as *Serranía de Oruro*, which stand isolated in the Central Altiplano, 8 km from the Andes Eastern Cordillera. The Center is a polymetallic mine (Ag-Sn-Pb-Sb-Zn), with a production capacity of 400 t/day with average content of 360 g/t Ag and 2.0 % Pb. When mining was paralyzed in 1990, the Center was producing concentrates of 19.12 % Pb, 6275 g/t Ag, 12.80 % Sb and 2.76 g/t Au. However, the concentrates could not be commercialized as the extraction of Ag in the presence of Sb is a complicated metallurgical process which is uneconomical.

In this work we give the result of the study of the mineralogical and crystallochemical characteristics of silver in San José Mining Center, and identify the possible causes of the problems of the metallurgical processes.

The mineralogical study was realized by reflected light microscopy, x-ray diffraction and scanner electron microscopy and shows that galena and franckeite are the main Ag-bearings with contents of 0.54 and 0.48 % respectively. Small quantities also occur in stannite-kesterite (0.33%), zinkenite (0.47 %), bournonite (0.43 %) and sulfosalts types (a) (1.08 %), (b) (1.56 %) and (c) (0.43 %). The sulfides pyrite, arsenopyrite, sphalerite, wurtzite, chalcopyrite, marcasite and pyrrhotite and the sulfosalts boulangerite and jamesonite do not contain Ag.

The crystal chemistry study of galena, franckeite, zinkenite, stannite-kesterite and bournonite suggest the existence of simple ionic substitution of lead by silver in the first three minerals and $\text{Ag}^+ = \text{Cu}^+$ in the last two minerals. In galena probably occurs a coupled substitution $\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$ as the concentrations of Ag and Sb are similar.

The parameters of the unit cell are: galena - *a* ($5.933 \pm 0.001 \text{ \AA}$); franckeite - *a* ($5.86 \text{ \AA}$)/ *b* ($5.86 \text{ \AA}$)/ *c* ($17.35 \text{ \AA}$); zinkenite - *a* ($22.111 \pm 0.004 \text{ \AA}$)/ *c* ($4.322 \pm 0.001 \text{ \AA}$). Probably the parameter *a* of galena is influenced by the presence of Ag and Sb into the structure, since it is slightly smaller than the parameter *a* for pattern galena reported in the literature i.e. $5.936\text{-}5.94 \text{ \AA}$.

The micromorphological characteristics of galena, franckeite, zinkenite and stannite-kesterite at the micron scale show absence of inclusions, suggesting that silver is found as complex solid solutions, coherent with the ionic substitutions above indicated.

Ag is also found in galena as inclusions of franckeite (with needles and prismatic straight or curved aggregates) and zinkenite (needles and polygonal shapes). These inclusions sometimes occur with orthogonal orientation or chaotic orientation, with homogeneous distributions and have similarity with the topoaxial relations of galena.

All these factors show strong evidence for exsolution. Inclusions of irregular aspect of stannite in galena and blebs of bournonite in stannite are due to exsolution too.

The mineralogical studies help in the identifications of problems which influence the metallurgical treatment of minerals of Ag. These are:

- Existence of tarnish or coatings of anglesite and mineral Pb-S-O, along with galena and franckeite, may cause hydrophobic behavior.

- Abundance of pyrite besides small quantities of arsenopyrite, marcasite and exsolved pyrrhotite and other base metal sulfides as sphalerite, wurtzite and exsolved chalcopyrite, can cause high consumption of reagents, inhibit cyanidation processes, and can constitute impurities that are difficult to remove in the refinement state.

- Presence of Sb minerals, Sb, Cd and As. The principal Sb minerals are franckeite, zinkenite, bournonite, boulangerite and jamesonite. Sb is present also in galena, stannite-kesterite, pyrite, arsenopyrite and sulfosalts types (a), (b) and (c). Cd is present usually in galena and sphalerite and in all sulfosalts. As is restricted to galena, pyrite, franckeite, boulangerite and complex sulfosalts type (a). The Sb minerals and these other metals cause problems in various metallurgical processes. The Ag cyanidation with these metals is practically impossible and can cause partial fusion problems in concentrates and tamp the furnace in the pyrometallurgical processes. In both cases toxic gases are generated.

The liberation of grains Ag-bearings and those free of Ag are considered easy for liberation, except the exsolved and myrmekitic phases which are considered difficult or impossible for liberation.

All these aspects permit us to conclude that:

- A great number of mineral species was identified in the ore of San José. Among these species the sulfides and sulfosalts represent the principal source of Ag, Sb, Sn e Pb;

- Ag is found as solid solution in galena, franckeite, zinkenite and stannite-kesterite, denominated chemical locking or solid solution locking. The solubility limits of Ag in these solid solutions are approximately 0.5 %;

- Ag is also present in franckeite, zinkenite and stannite exsolutions in the galena and bournonite exsolution in the stannite;

- Extraction treatment of Ag should be made mostly from galena and franckeite and should be treated in similar fashion to base metal minerals;

- The presence of silver-free minerals cause problems and the metallurgical processes became more expensive.

1 - INTRODUÇÃO

A prata é conhecida desde os tempos antigos, mas o auge da produção mundial deste metal ocorreu depois da descoberta do continente americano, quando imensos e ricos depósitos de prata foram explorados pelos primeiros conquistadores. Entre as famosas jazidas de prata descobertas e trabalhadas no início do século XVI se acham as de Cerro Rico de Potosí (Bolívia) e as de Pachuca e Guanajuato (México) (LINDGREN & ABBOT, 1931).

Em 1995 o mercado mundial da Ag produziu um total 14.580 t (produção das minas), provenientes do México (2.323 t), Peru (1.910 t), EUA (1.549 t), CEI (1.406 t), Canadá (1.207 t), Chile (1.042 t), Polônia (983 t), Austrália (921 t), China (840 t), Bolívia (370 t) e outros (2.029 t) (CHRISTIAN, 1995; STOTT, 1995; SILVER shines on. Focus and Comment, 1996). A maior fonte da produção mundial (80 %) vem de subprodutos ou co-produtos de operações que processam cobre, ouro, chumbo e zinco (STOTT, 1995). A exploração atualmente concentra-se em jazidas de baixo teor devido à exaustão daquelas de alto teor. Os preços elevados da Ag em 1995, média de \$US 5,20/onça troy (0,17 \$US/g), estão incentivando a exploração e reabertura de minas no mundo inteiro. Esperava-se para 1996 um crescimento do 1,7 % no consumo mundial da Ag (SILVER shines on. Focus and Comment, 1996). O uso industrial da prata em 1995 destinou-se principalmente a produtos industriais e de decoração (9.057 t), fotografia (6.908 t), joalheria (7.098 t) e moedas (711 t).

A história da Bolívia está estreitamente ligada à produção de prata. A prata na Bolívia foi descoberta em 1545 no Cerro Rico de Potosí (estima-se uma produção total de 60.000 t até hoje) e em 1595 em Oruro (CHACE, 1948 e IRSA, 1991). A produção da prata influenciou em muito a economia boliviana até princípios deste século XX; foi seguida pela produção de estanho que colocou-se como principal produto boliviano de exportação, até 1985, ano do colapso nos preços deste metal. A crise da década de 80, o surgimento de novos concorrentes no mercado mundial e o esgotamento das jazidas de estanho, fizeram com que a Bolívia procurasse diversificar sua economia, até então dependente deste metal. Zn, Pb, Sb e principalmente Au e a Ag, surgiram como metais alternativos. Na atualidade, no quadro de valores da mineração

tradicional, o ouro, com 34 %, representa o principal produto mineral, o zinco com 27 % em segundo lugar, estanho e prata com 17 e 14 %, terceiro e quarto lugares, respectivamente (ASOCIACION NACIONAL DE MINEROS MEDIANOS, 1996).

No Cinturão Estanífero da Bolívia, encontra-se o *Centro Minero San José*, uma jazida polimetálica de Ag, Sn, Pb, Sb e Zn, produzindo até o momento de sua paralisação em 1990, 400 t/dia de minério com teores de 360 g/t de Ag e 2,0 % de Pb. Produzia concentrado com 19,10 % Pb, 6275 g/t Ag, 12,80 % Sb e 2,76 g/t de Au (COMIBOL, 1992).

Na jazida San José, como na maioria das jazidas bolivianas, o minério está associado a minerais complexos e a recuperação da Ag, é dificultada pela presença de conteúdos elevados de Sb e As no minério. Os concentrados de 6.000 g/t de Ag, provenientes da Planta de beneficiamento de Itos (COMIBOL, 1992), não podem mais ser comercializados devido à multa que lhe são infligidas em decorrência da presença do 13 % de Sb. Este metal é multado com US\$ 1,50 para cada 0,1 % de Sb contido (PRODECO, 1996); o máximo permitido é 0,6 %. Isto significa que: 12,4 % de Sb (diferença de 13,0 - 0,6) correspondem a 186,00 US\$ de multa. O valor total do concentrado de Pb, Ag e Au é 855,73 US\$ e essa multa representa, portanto, 22 % desse total, tornando inviável o processamento do minério e levando à paralisação da mina.

Nas plantas de beneficiamento, o tratamento por moagem e flotação não consegue reduzir os conteúdos de Sb para menos de 13 %. A moagem representa altos custos. No processo pirometalúrgico, a Ag deve representar recuperações de ordem de 88 %, para que isto ocorra é necessário oxidar o Sb totalmente (0,6 % no *bullion*), processo esse muito caro; por exemplo na etapa de calcinação espera-se conteúdos menores a 6 % de Sb, mas isto é muito difícil de alcançar; duas empresas trataram destes problemas: *Empresa Metalúrgica Oruro* e *Hormet* (L. Sivila, informação verbal, 1996). Finalmente no processo hidrometalúrgico de lixiviação tratado pela *Corporación Minera de Bolívia* (COMIBOL, 1992) a Ag permaneceu sempre associada ao Sb. Devido a estes processos serem inviáveis, não se dispõe de um esquema alternativo na recuperação do metal Ag.

Excetuando o informe metalúrgico da empresa BAREMSA (1993), a qual está tratando exclusivamente rejeitos da jazida de San José acumulados durante décadas de exploração (1,8 milhões de toneladas com 200 g/t de Ag) (KAPPES & QUIÑONES, 1995), poucas são as referências a estudos sobre a microcomposição e mineralogia aplicada do minério beneficiado. Resulta que cada empresa em particular, conserva cuidadosamente seu *know how*, e pouco ou nada é publicado, e as conclusões dessas empresas são geralmente tratadas com extrema reserva (A. Quiñones, informação verbal, 1996).

1.1 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como finalidade estudar as características mineralógicas e cristal químicas do depósito de prata hidrotermal, do *Centro Minero San José-Oruro*, procurando identificar as possíveis causas dos problemas encontrados nos processos metalúrgicos.

1.2 - LOCALIZAÇÃO

O *Centro Minero San José*, pertence a um grupo de colinas com 6 km de comprimento por 3 km de largura, conhecidas como *Serranía de Oruro*, que erguem-se isoladamente no Altiplano central da Bolívia. Suas coordenadas geográficas centrais são 67°09' de longitude e 17°58' de latitude (Figura 1). O Centro Minero está aproximadamente a 8 km da Cordilheira Oriental dos Andes e tem 4.100 m de altitude. O Centro corresponde à paisagem vulcânica modelada pela erosão fluvial e eólica, à qual se associam depósitos lacustres modernos e alguns terraços com calcários e algas pertencentes ao lago Minchin, antecessor Pleistocênico do atual lago Poopó (AVILAS-SALINAS, 1993).

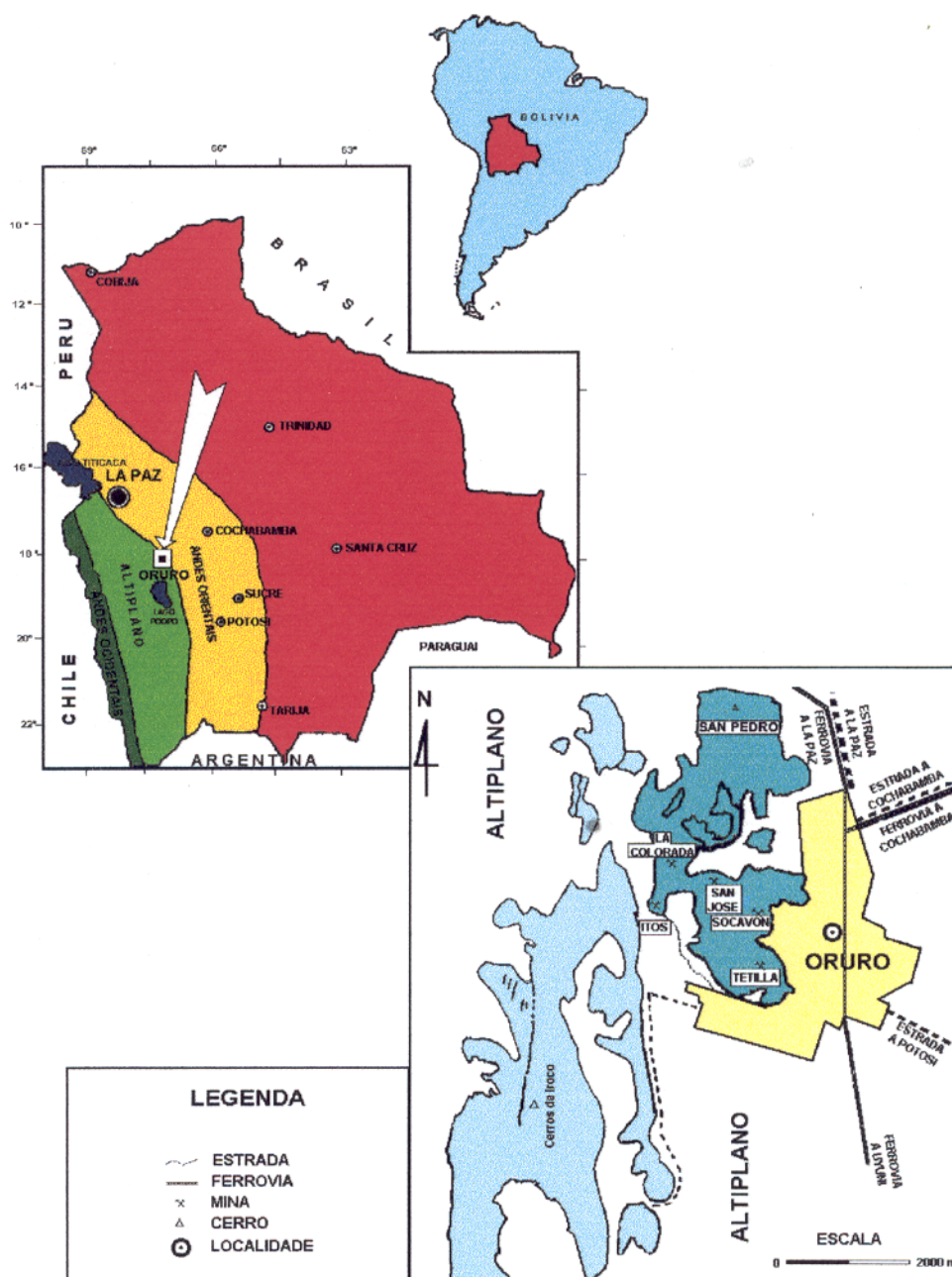


Figura 1 - Mapa de localização do *Centro Minero San José* e da cidade de Oruro - Bolívia (modificado de CHACE, 1948, FERNANDEZ E., 1988 e SERVICIO GEOLOGICO DE BOLIVIA, 1992)

A 3816 m de altitude, nas margens das colinas do *Centro Minero San José*, se encontra a cidade de Oruro, situada ao longo das principais vias rodoviárias da Bolívia. Estrada N-S interliga-a com La Paz (225 km ao noroeste) e Potosí (344 km a sudeste); a estrada E-W, liga-a a Cochabamba e Santa Cruz e com o país vizinho Chile. Por ferrovia, está interligada com La Paz e Cochabamba; Chile e Argentina através das linhas Oruro-Uyuni-Antofagasta e Oruro-Uyuni-Villazón-Buenos Aires, respectivamente; e com o Peru através da linha Oruro-Viacha-Arica.

O clima da região é frio, sendo que as temperaturas no verão são de 24° como máximo e no inverno - 10° como mínimo. A precipitação pluvial alcança um máximo de 425 mm/ano, considerada como zona seca a semi-úmida (COMIBOL, 1992 e SERVICIO GEOLOGICO DE BOLIVIA, 1992).

1.3 - GEOLOGIA DA ÁREA

Conforme CAMPBELL (1942), CHACE (1948), FERNANDEZ E. (1988), COMIBOL (1992) e Fernandez A. citado por AVILA-SALINAS (1993), o *Centro Minero San José* é formado por rochas do Paleozóico junto com um sistema vulcânico do Terciário além de sedimentos do Quaternário (Figuras 2 e 3).

1.3.1 - Formações paleozóicas

As rochas do Paleozóico são representadas pelas Formações Llallagua e Uncía principalmente, as quais se superpõem à Formação Cancañiri, composta por uma alternância de arenitos e pelitos com fragmentos de pelitos e quartzitos e grauvacas contendo fragmentos de pelitos e quartzitos. A Formação Llallagua consiste de filitos (segundo AVILA-SALINAS, 1993, Formação Huanuni) na parte inferior e uma alternância de arenitos, quartzitos e ardósias predominantes na parte superior. Esta formação é importante para muitos depósitos tipo veios da região. A Formação Uncía é composta principalmente por ardósias com intercalação de arenitos. CHACE (1948) denominou-a Formação Oruro, embora incluindo também as outras formações. Na parte superior do Siluriano encontra-se a Formação Catavi. Consiste de arenitos com intercalações finas de ardósias.

ERA		FORMAÇÃO	ESPESSURA (m)	COLUNA	ROCHAS
CENOZÓICA	QUATERNÁRIO	ALUVIAL-LACUSTRE			AREIAS e SILTE
	TERCIÁRIO	F. MOROCOCALÁ	≥ 150		DACITOS e TUFO DACITOS INTRUSIVAS ÁCIDAS
P A L E O Z Ó I C A	S I L U R I A N O	F. CATAVI	> 700		ARENITO COM INTERCALAÇÕES FINAS DE ARDÓSIAS
		F. UNCIA	± 1800		ARDÓSIAS COM INTERCALAÇÃO DE ARENITOS
		F. LLALLAGUA	± 1100		ALTERNÂNCIA DE ARENITO, QUARTZITO E ARDÓSIA FILITOS
		F. CANCAÑIRI	> 400		GRAUVACAS CONTENDO FRAGMENTOS DE PELITO E QUARTZITO ALTERNÂNCIA DE ARENITO E PELITO COM FRAGMENTOS DE QUARTZITO E PELITO

Figura 2 - Coluna geológica da área de Oruro e do *Centro Minero San José* (FERNANDEZ E., 1988)

1.3.2 - Sistema vulcânico Terciário

O *Centro Minero San José* é formado por rochas da Formação Uncía, seccionados por três stocks vulcânicos: San Pedro, San José e Itos. A maior parte da mineralização esta associada aos dois últimos (Figura 3). Os stocks tem contornos cônicos, irregulares, que se adelgaçam em profundidade. As rochas intrusivas com idade média de 16,1 Ma (REEDWOOD & MACYNTIRE, 1989) são porfiríticas e contém 35-40 % andesina, 25-30 % sanidina, 20 % quartzo e 15 % de biotita, denominada por CHACE (1948) de quartzo pórfiro latito, embora esteja alterada hidrotermalmente.

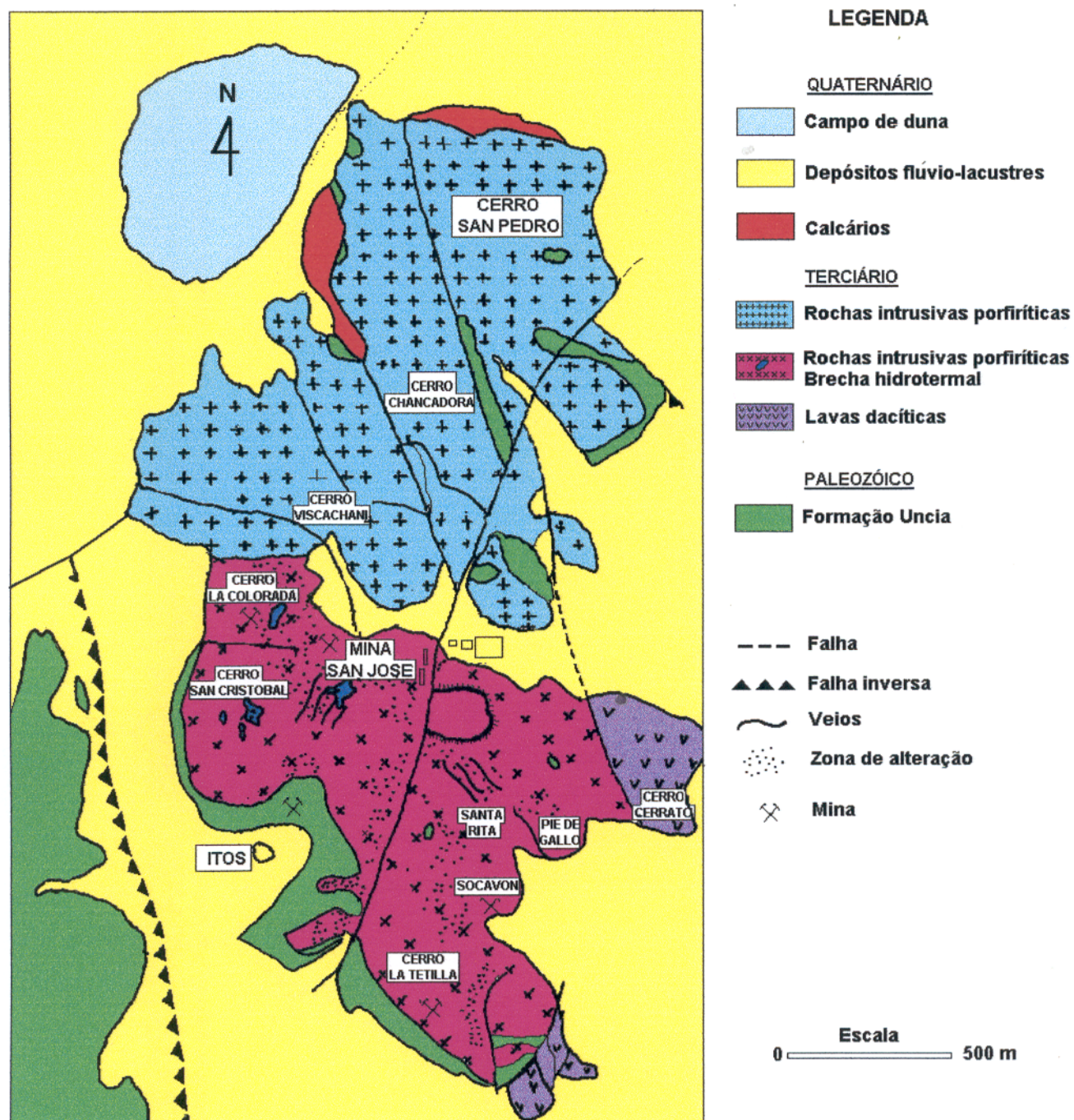


Figura 3 - Mapa geológico do Centro Minero San José (SAAVEDRA & BECCAR, 1985)

AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA (1964) mostram que a formação Uncia ao longo do contato com as rochas ígneas foi transformada em xistos com andaluzita (*knotenschiefer*) ou ardósias mosqueadas segundo AVILA-SALINAS (1993).

Na mina San José, junto aos stocks e ardósias ocorrem diques e corpos irregulares formados por fragmentos subangulares de rochas porfíricas e ardósias, todos em uma matriz de ardósia cisalhada (cominuida), denominada de brecha hidrotermal (CHACE, 1948 e AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA, 1964) (Figura 4). A brecha é pliocênica posterior à intrusão e anterior à deposição das mineralizações nas fissuras.

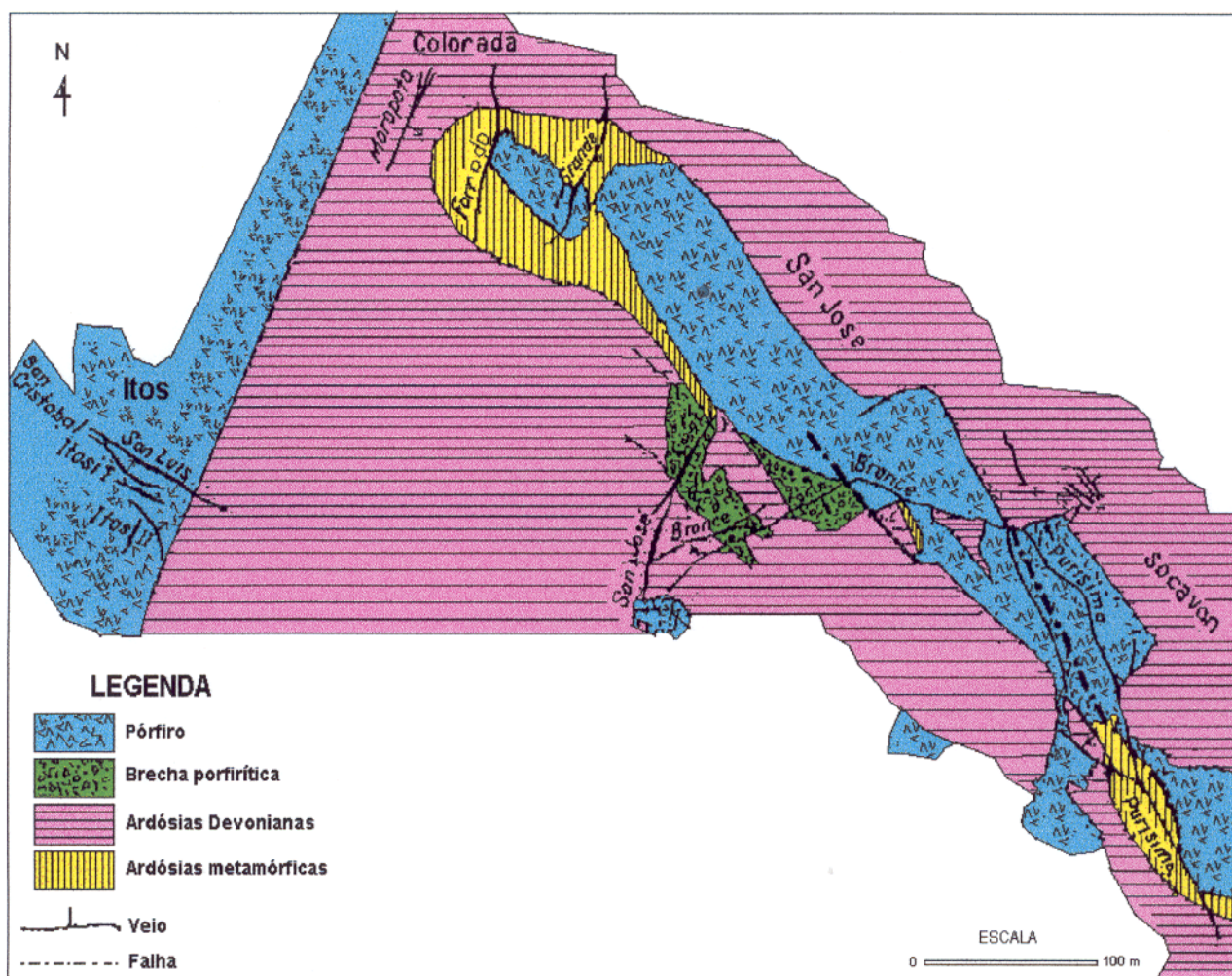


Figura 4 - Seção horizontal do nível 200 m mostrando a brecha e mineralização do stock San José (AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA, 1964).

Lavas e tufos dacíticos pliocênicos da Formação Morococala (6,3 Ma, segundo GRANT et al. 1979), embora não relacionados com a mineralização (CHACE, 1948), são geralmente maciços ou estratificados. As lavas dacíticas (Figura 3) apresentam juntas colunares e estruturas de fluxo e são compostas de quartzo, plagioclásios, biotita e pequenas quantidades de hornblenda como fenocristais (FERNANDEZ E., 1988). Essas lavas estão pouco alteradas e variam de quartzo latito a dacito pórfiro (SILLITOE et al. 1975).

1.3.3 - Sedimentos do Quaternário

O Quaternário consiste de depósitos glaciais, aluviais e sedimentos químicos (halita, calcário e gesso) distribuídos irregularmente (Figura 3).

1.4 - ALTERAÇÃO E SISTEMA DE VEIOS

Os stocks e as brechas foram afetadas por diversos tipos de alteração metassomática (AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA, 1964 e SILLITOE et al. 1975), promovida pela ação vulcânica e soluções hipogênicas e meteóricas. CHACE (1948) e SILLITOE et al. (1975), reconheceram as seguintes fácies de alteração hidrotermal: seritização, propilitização, argilização, quartzo-turmalínica e silicificação (AVILA-SALINAS, 1993). Os quartzo latitos pórfiros numa primeira fase foram alterados por propilitização. Os plagioclásios foram transformados em sericita, clorita e calcita e as biotitas em clorita e hematita. Uma segunda fase consistiu de seritização e piritização intensa. Em outra fase posterior, limitada à rocha adjacente aos veios, ocorreu a formação de quartzo, caolinita e pirita. A turmalina é contemporânea com a cassiterita, sendo limitada aos níveis mais profundos. A silicificação foi restrita e é representada por quartzo e ainda disseminação de pirita.

A faixa mineralizada que cruza a *Serranía* na direção ESE-WNW, tem 2000 m de comprimento e 1200 m de largura (COMIBOL, 1992). O Centro Minero compreende os sistemas filonianos, San José, Colorada e Itos. Os veios são contorcidos, pequenos e irregulares. A mineralização mais rica encontra-se nas zonas de contato entre o quartzo pórfiro latito e a ardósia como também nas brechas. Ao penetrar na ardósia, os

veios se ramificam e são mais pobres. A mineralogia varia à medida que se aprofunda no sistema de veios (AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA, 1964).

A jazida apresenta muitos veios agrupados em formas paralelas e com preferência em duas direções. Os principais sistemas mineralizados no sistema San José tem um rumo predominante NE, existindo no sistema de Itos outras direções com rumos N45°W e E-W. Os mergulhos variam de E a W tendendo a formar juntas em profundidade (perto do nível 380), onde podem ser encontrados corpos mineralizados para avaliação de maciços (mineralização tipo disseminado). No sistema NE, estão os veios Grande, Ramos Grande, Carnaval, Amarilla, San Isidro e San José; no sistema NW, os veios San Luis, Crucero Grande, Remedios, Esperada, Bamin, Itos I e Itos II; e no E-W, veios Bronze e Purísima. Alguns deles estão apresentados nas figuras 4 e 5.

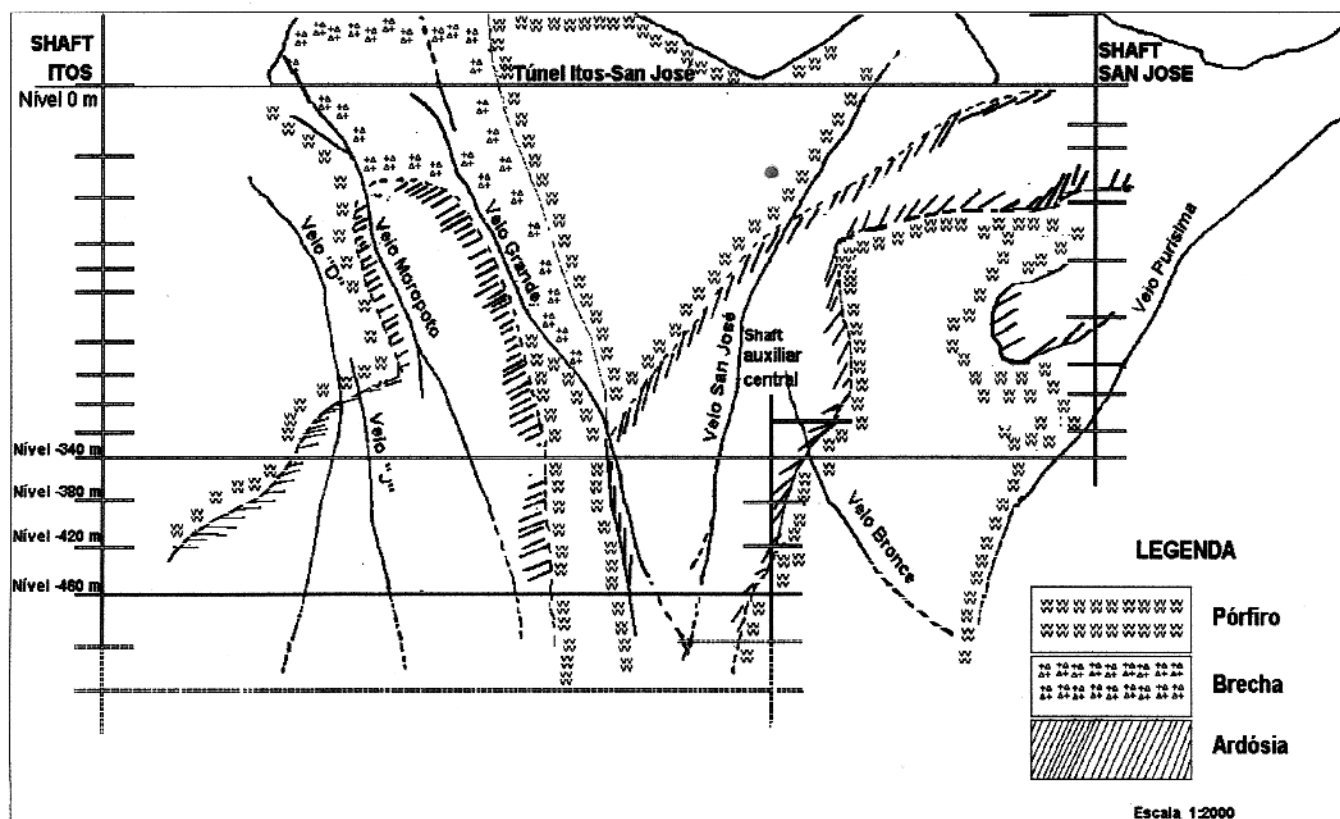


Figura 5 - Seção transversal mostrando alguns sistemas de veios e os shafts para auxiliar a lavra (COMIBOL, 1992)

O comprimento dos veios varia entre 150 a 600 m, na profundidade de 300 a 700 m (COMIBOL, 1992), com possibilidades de continuidade na bonança de minerais de Ag (COMISION GEOLÓGICA ALEMANA, 1960). A largura dos veios varia de 0,1 m até 5 m.

1.5 - RESUMO DE ESTUDOS REALIZADOS NO CENTRO MINERO SAN JOSE

As jazidas do *Centro Minero San José*, conhecidas por mais de 400 anos, foram estudadas em diferentes épocas. Aos estudos preliminares de Lincoln e Kittl ambos citados por CHACE (1948), seguiram trabalhos de LINDGREN & ABBOTT (1931) sobre mineralogia dos veios; posteriormente Kozlowsky & Jazlowsky citados por CHACE (1948) sobre geologia e mineralogia, com pouca atenção sobre o sistema de veios; CAMPBELL (1942) e CHACE (1948), dão ampla cobertura geológica, sendo o estudo deste último, detalhado, incluindo referências de geologia da área, dos sistemas de veios, das mineralizações associadas, além de compilação da mineralogia conhecida até esse tempo.

Mais adiante, ALHFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA (1964) e SILLITOE et al. (1975), fizeram recompilações do principal trabalho de CHACE (1948), incluindo toda a informação disponível até essa época. SILLITOE et al. (1975), atribui *status* de estanho porfirítico à jazida. SAAVEDRA & BECCAR (1985), fazem apreciações petrológicas do setor Itos. REDWOOD & MACINTYRE (1989), realizam datação K-Ar nas colinas de Oruro.

Mais recentemente, FERNANDEZ, E. (1988) e AVILA-SALINAS (1993) publicaram dados sobre o *Centro Minero San José*. O primeiro sobre a mineralogia e sua paragênese e o segundo sobre a história eruptiva da jazida. Todos os trabalhos publicados se referem a estudos dos níveis superiores a 380 m. Recentemente a empresa BAREMSA (1993), desenvolveu estudos metalúrgicos, ainda reservados, sobre tratamento de rejeitos da Planta de beneficiamento de Itos.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - TRABALHOS DE AMOSTRAGEM

Foram coletadas 43 amostras no *Centro Minero San José*-Seção San José. Três amostras de propriedade do Museu de Geociências da Universidade Federal do Pará e 4 seções polidas com minerais padrões cedidos pelo Eng. Gregorio Perez (*Instituto de Investigaciones Minero Metalúrgicos-Bolívia*) também foram utilizadas neste trabalho.

O Centro está apenas com atividades de manutenção restritas aos veios Grande, San José e San Isidro nos níveis -460, -420 e -380 m. Os demais níveis, acima e abaixo, são atualmente inacessíveis. O intervalo de minério mais rico, segundo engenheiros da mina esta na profundidade abaixo do nível -340 m.

Foram amostrados os veios Grande (níveis -460, -420 e -380 m), San José (níveis -460 e -420 m) e San Isidro (nível -380 m). Os locais de amostragem são apresentados e estão expostos nas Figuras 6, 7 e 8.

As amostras foram coletadas manualmente e pontualmente no centro e nas margens de *blocks* numerados (denominativo dado a um intervalo longitudinal de veio, marcado pela *Corporación Minera de Bolivia*, para a realização de avaliação econômica da jazida) ao longo dos veios, no teto das galerias. Os veios em corte transversal apresentam larguras de 0,5 a 1,3 m. Para a coleta destas amostras foi considerada a ocorrência do minério, não somente no veio principal, também aquelas em vênulas mineralizadas e a encaixante mineralizada. Também foram coletadas amostras da encaixante não mineralizada (ocorrente nas margens dos veios) (Figura 9). As distribuição destas amostras seguindo os veios e níveis, esta indicada na Tabela 1.

A quantidade de cada amostra coletada variou de 1 a 5 kg.

Tabela 1 - Distribuição das amostras coletadas seguindo os veios Grande, San José e San Isidro nos seus diferentes níveis e modo de ocorrência.

	Veio grande							Veio San José			Veio San Isidro
	Nível							Nível			Nível
Ocorrência	- 460		- 420		- 380		top level	- 460	- 420		-380
	B 89006	B 90068	B 89036	B 90079	B 71277	B 86031	top level	B 90039	B 83153	top level	B 83073
Veio principal	OCH1 OCH2	OCH6 OCH8	OCH14	OCH16 OCH17	OCH28 OCH30	OCH35	OCH37	OCH11	OCH20 OCH23	OCH24 OCH25 OCH26	
Encaixante mineralizada	OCH3	OCH7		OCH18	OCH29	OCH34	OCH36	OCH10 OCH12			OCH39 OCH40
Vênula mineralizada	OCH4		OCH15		OCH27 OCH32 OCH31	OCH33					OCH41 OCH42 OCH43
Encaixante		OCH5	OCH13				OCH38	OCH9	OCH19 OCH21 OCH22		
TOTAL	4	4	3	3	6	3	3	4	5	3	5

B = block, intervalo longitudinal de veio marcado pela *Corporación Minera de Bolivia*, para a realização da avaliação econômica da jazida.

Neste trabalho o número da amostra corresponde ao block amostrado.

Top level = local onde a lavra foi paralizada.

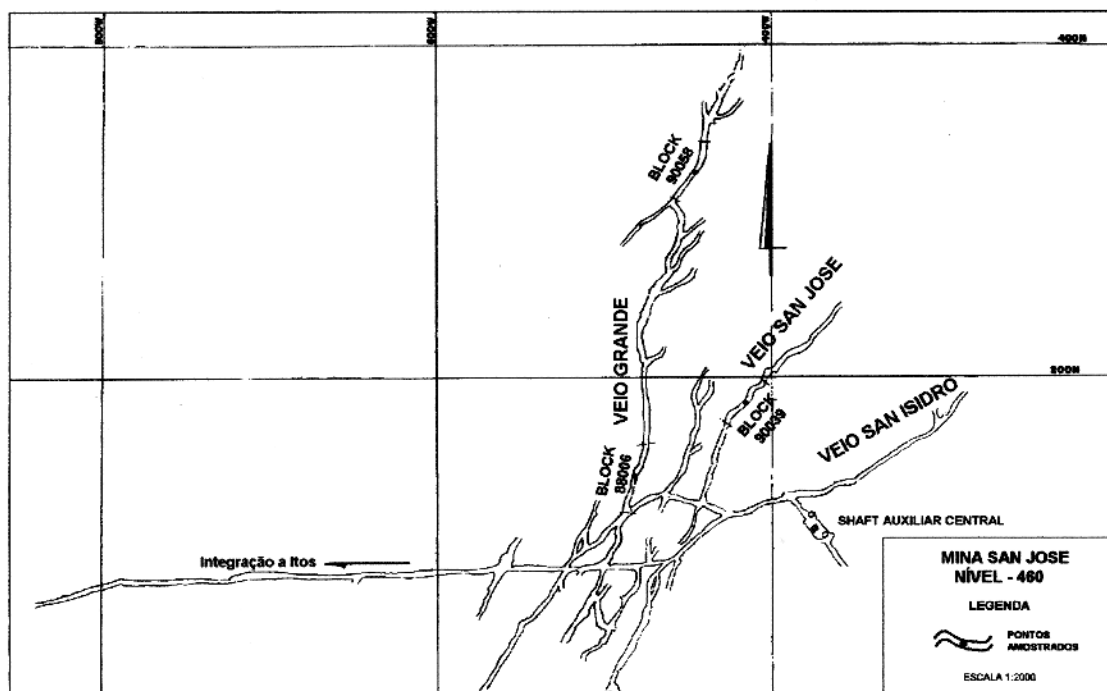


Figura 6 - Seção horizontal no nível -460 m, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (blocks) dos veios Grande e San José (COMIBOL, 1992).

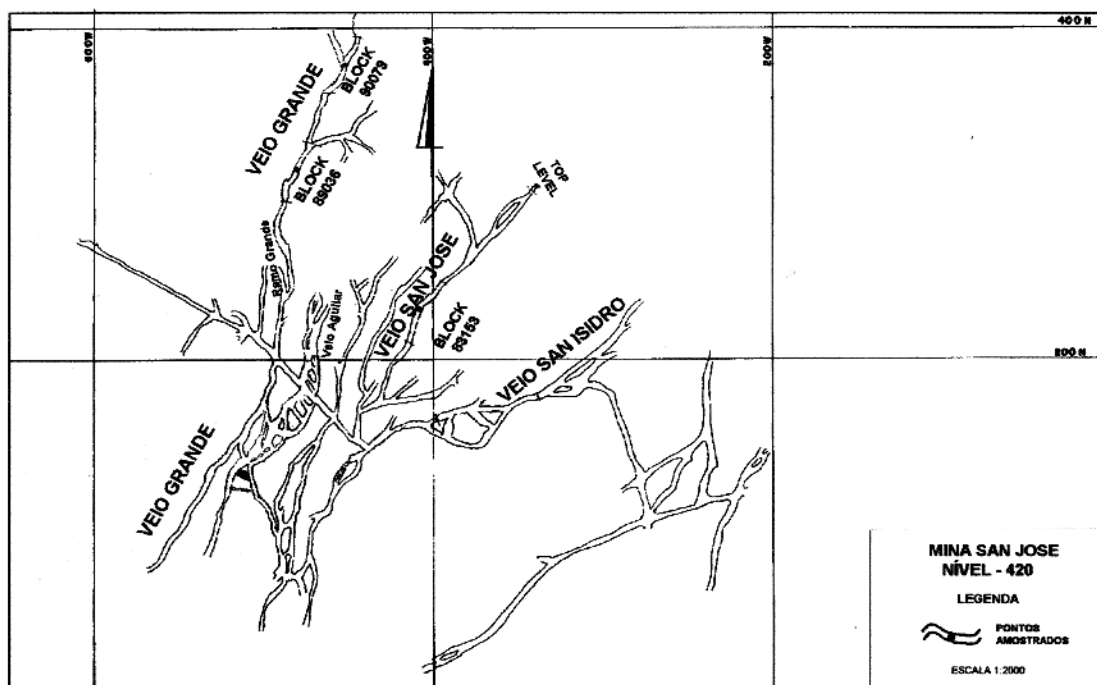


Figura 7 - Seção horizontal no nível -420 m, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (*blocks*) dos veios Grande e San José (até o *top level*) (COMIBOL, 1992).

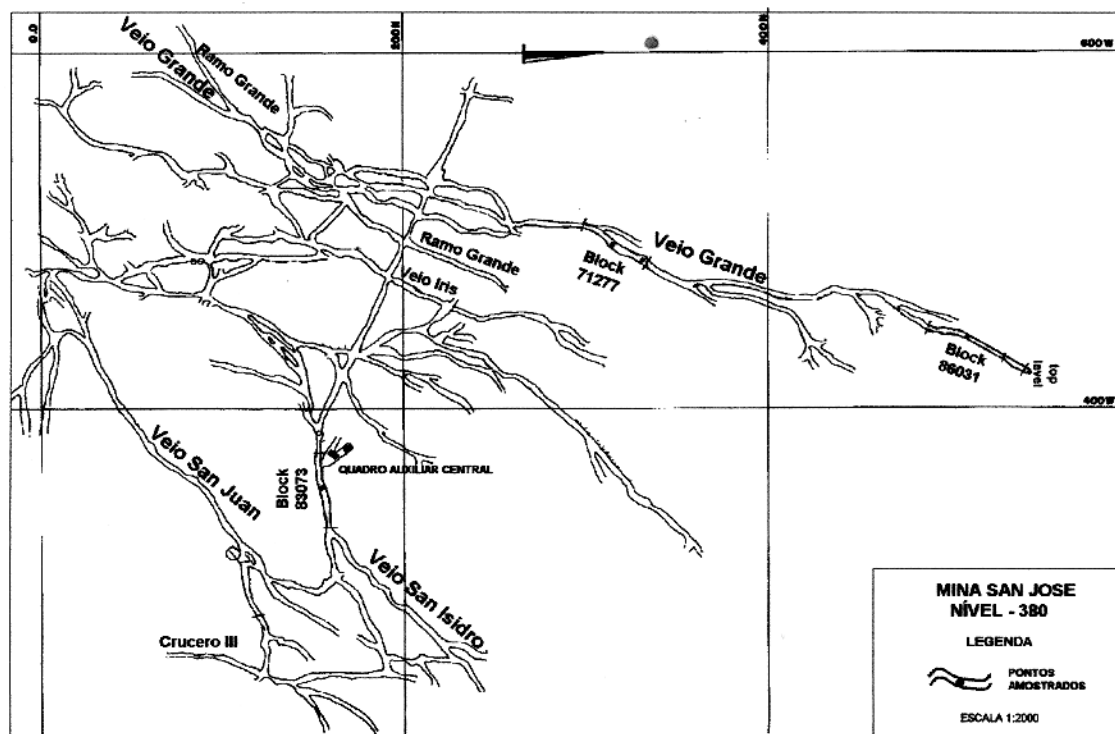


Figura 8 - Seção horizontal no nível -380 m, indicando os pontos de amostragem ao longo de intervalos (*blocks*) dos veios Grande (até o *top level*) e San Isidro (COMIBOL, 1992).

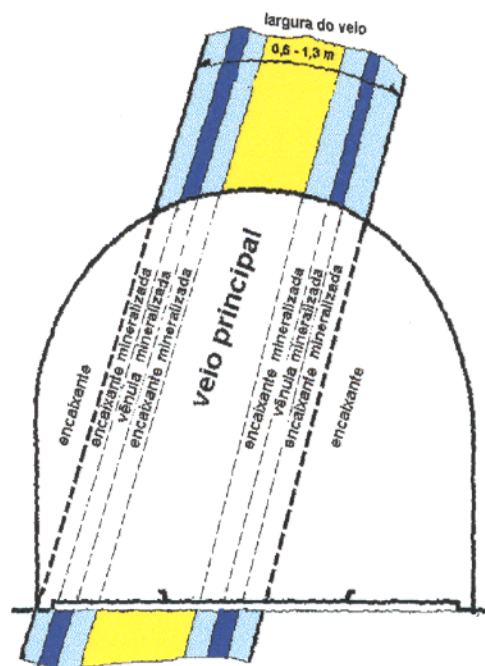


Figura 9 - Esquema de um corte transversal de veio mostrando a ocorrência do minério no veio principal, encaixante mineralizada e vênula mineralizada.

2.2 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

2.2.1 - Tratamento prévio

As amostras inicialmente foram quarteadas e posteriormente observadas macroscopicamente e microscopicamente com auxílio do estereomicroscópio para identificar os principais aspectos gerais dos sulfetos e sulfossais, só então foram extraídas das mesmas amostras para análises por difração de raios-X. Outra porção foi utilizada para confecção de 43 seções polidas para análises em microscopia de luz refletida. Entre estas foram selecionadas 23 para análises por microscopia eletrônica de varredura.

2.2.2 - Análises mineralógicas por microscopia de luz refletida

Essas análises foram realizadas no Centro de Geociências da UFPA a partir de seções polidas e usando-se um microscópio de polarização por luz refletida Zeiss H-PI-Pol. Observou-se as relações texturais entre as fases minerais presentes, tamanho, estruturas internas e outras características mineralógicas, com base nos trabalhos de UYTENBOGART & BURKE (1971), RAMDOHR (1980), CRAIG & VAUGHAN (1981) e PICOT & JOHAN (1982).

2.2.3 - Análises mineralógicas e cálculo da cela unitária por difração de raios-X (DRX)

Foram feitas análises de amostras totais e de monominerais. Foram efetuadas 90 análises no laboratório de raios-X do Centro de Geociências da UFPA. Os parâmetros instrumentais nas análises por difração de raios-X foram: goniómetro PHILIPS PW 3020 com fenda de divergência automática e monocromador de grafite; tubo de raios-X com ânodo de cobre operando a 45 kV e 40 mA com varredura contínua de $0,04^\circ 2\theta/\text{Seg}$ e amostragem a cada $0,02 2\theta$; controle automático PHILIPS PW 3710 acoplado a microcomputador. Os difratogramas foram interpretados com o software APD (*Automated Powder Diffraction*) e as fichas PDF do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*)

A determinação dos parâmetros de cela unitária, foi feita a partir de amostra monomineral selecionada sob o microscópio e seguido de micropreparação. O intervalo 2θ (dependendo dos valores d segundo as fichas PDF) variou para cada mineral analisado, sendo de $20-120^\circ$ para galena, $5-60^\circ$ para zinkenita e, $5-75^\circ$ para franckeita. Os passos foram de $0,02^\circ$. Os cálculos de refinamento seguiram o método de mínimos quadrados.

2.2.4 - Microanálise química por microscópio eletrônico de varredura

As microanálises químicas em 23 seções polidas, assim como as imagens dos minerais, foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, usando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) STEREOSCAN 440 da Leica-Cambridge, com detetor de Ge, acoplado a um Sistema de Energia Dispersiva (EDS) modelo eXLII da Link Analytical e software ZAF4/FLS.

As análises químicas foram feitas em partículas com dimensões superiores a $5\mu\text{m}$. Efetuou-se 163 análises, das quais foram consideradas quantitativas aquelas com *fit index* (F.I.) < 5 e erro estatístico $< 1/3$ sob o total do elemento analisado, foram consideradas semiquantitativas aquelas análises com *fit index* (F.I.) > 5 . O F.I. é um índice matemático calculado pelo aparelho, que depende das condições instrumentais

(diferentes ajustes do aparelho) e das condições da amostra (qualidade de polimento, volume das partículas, tamanho de grão entre outras). Cada valor do elemento analisado tem o seu valor de erro estatístico. Quando o valor deste erro estatístico dividido pelo valor do elemento analisado é $< 1/3$, então a análise deste elemento é considerado analiticamente aceitável, se for $> 1/3$ é desprezada.

O limite de detecção do MEV-EDS, depende do elemento analisado. Esse limite normalmente é de $\sim 0,1 \%$ (KAHN, 1996). No presente estudo os teores mínimos detectados para Ag, Sb, Cd e Fe foram $\sim 0,35$; $0,50$; $0,45$ e $0,1 \%$, respectivamente.

3 - CARATERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA MINERAL

Na Tabela 2 estão apresentados os minerais portadores e não portadores de Ag identificados no *Centro Minero San José*. Esta divisão foi efetuada em função dos conteúdos de Ag que apresentam estes minerais.

Dos minerais portadores de Ag, galena (PbS) é o principal entre os sulfetos, sendo alguns veios formados inteiramente deste mineral. Franckeita ($(\text{PbSn}^{+2})_6\text{Fe}^{2+}\text{Sn}_4^{2+}\text{Sb}_2\text{S}_{14}$) é o principal sulfossal portador de Ag no minério, mas também estanita-kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$), zinkenita ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$), bournonita (CuPbSbS_3) e sulfossais complexos tipos (a) (Pb-Sb-Sb-ZnAs-S), (b) (Pb-Sb-Sn-S-O) e (c) (Pb-Sb-Sn-S-O), estão presentes em menores quantidades.

Tabela 2 - Minerais presentes nos veios Grande, San José e San Isidro do *Centro Minero San José*

	Minerais de minério		Minerais ganga	
	principais	acessórios	minerais de oxidação	silicatos
Portadores de Ag	galena franckeita	estanita-kesterita zinkenita bournonita sulfossais complexos: tipos (a)*, (b)**, (c)**		
Não portadores de Ag	esfalerita boulangerita jamesonita	pirita arsenopirita calcopirita wurtzita pirrotita marcassita cassiterita	anglesita alunita gipso jarosita natrojarosita melanterita rozenita halotrichita escorodita mineral de pb-s-o	quartzo turmalina: schörlita olenita caolinita dickita

* a = sulfossal complexo tipo (a)

** b-c= sulfossais complexos com conteúdos de oxigênio tipos (b) e (c)

Entre os minerais não portadores de Ag, a pirita é o principal sulfeto do minério. Esfalerita (ZnS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita (CuFeS_2), wurtzita (ZnS), pirrotita (Fe_{1-x}S) e marcassita (FeS_2) são os outros sulfetos presentes, embora, em menor abundância. Os sulfossais boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) e jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) também não contém Ag, sendo o primeiro mais abundante que o segundo. Cassiterita (SnO_2) é o único óxido identificado no minério. Quartzo (SiO_2) é o mineral de ganga encontrado em maior quantidade, sendo que outros, como turmalina (schrolita: $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ e olenita: $\text{Na}(\text{Al,Mn,Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) estão presentes, em menor quantidade. Entre os minerais de oxidação, a anglesita (PbSO_4) é o principal sulfato, produto de alteração da galena; outro menos importante é o mineral de Pb-S-O. Outros minerais de oxidação menos abundantes são: alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{12}$), gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jarosita ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), natrojarosita ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), halotrichita ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Estes se encontram inseridos nos veios e frequentemente em superfícies próximas onde os veios afloram. Escorodita e rozenita são espécies minerais identificadas pela primeira vez no *Centro Minero San José*.

3.1 - MINERAIS DE MINÉRIO

Galena (PbS). É o principal sulfeto portador de Ag. Usualmente os cristais de galena encontram-se formando massas compactas de 15 cm e agregados granulares finos. As vezes a galena ocorre disseminada na rocha encaixante e sob a forma de vênulas finas com 1 a 2 mm de espessura, e ainda como vênulas na matriz piritosa do minério.

Por vezes apresenta-se livre de inclusões e os seus cristais isolados, apresentam tamanhos de 5 até 500 μm . Este sulfeto encontra-se associado com a franckeita (Figura 10), boulangerita (Figura 11), zinkenita e estanita-kesterita, de vez em quando como intercrescimento gráfico e outras texturas de substituição. O intercrescimento sugere que houve precipitação simultânea. As texturas indicam que a

galena antecedeu aos sulfossais. Pode ser também encontrada associada intimamente com a esfalerita, marcassita e alunita (Figura 12).

A galena apresenta inclusões idiomórficas a hipidiomórficas frequentes de quartzo, pirita, arsenopirita (Figura 13) e cassiterita (Figura 14). Nos seus planos de clivagem podem ocorrer inclusões irregulares de esfalerita (Figura 13) e estanita (Figura 15). Na galena as vezes encontram-se inclusões de zinkenita com textura poligonal.

As inclusões de anglesita e outros de composição variável de Pb-S-O (Figuras 15 e 16) ocorrem ao longo dos planos de clivagem da galena, como produtos de oxidação, em cor marrom.

A galena pode apresentar também lamelas curtas e alongadas ou curvas de mineral, com cores variando de branca a esverdeada a cinza esverdeada, orientadas paralelamente ou mesmo caoticamente, alta refletividade e medianamente pleocróicas. Podem ocupar planos de clivagem ou se apresentar como manchas dispersas ou em forma de lentes, virgulas, agulhas ou cometas. Essas lamelas segundo análises por MEV correspondem a boulangerita e franckeita, ou ainda sulfossais complexos de Ag com Pb, Sb, Fe, Zn, Sn, As e Cu (Figuras 14, 15, 16, 17, 18 e 19).

As análises de MEV-EDS mostram galena com até 0,94 % Ag (média de 0,54 %) com Sb (média de 2,04 %), As (1,96 %) e Cd (1,11%) e ainda quantidades menores de Zn, Fe e Sn (Tabela 3).

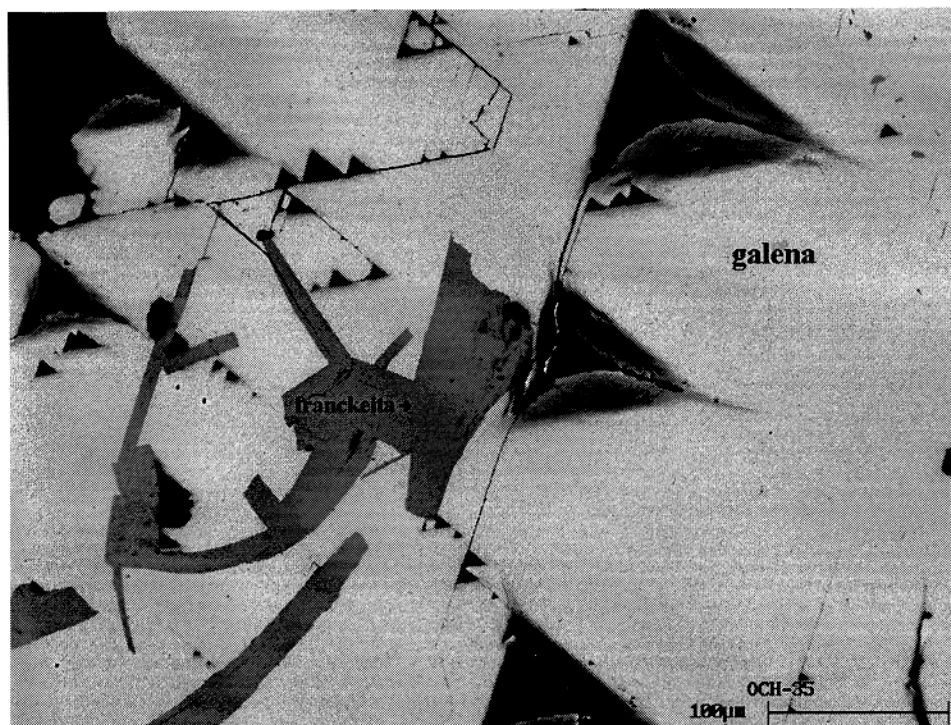


Figura 10 - Galena com lamelas retas e curvadas de franckeite, às vezes independentes dos seus planos da clivagem e *pits*. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

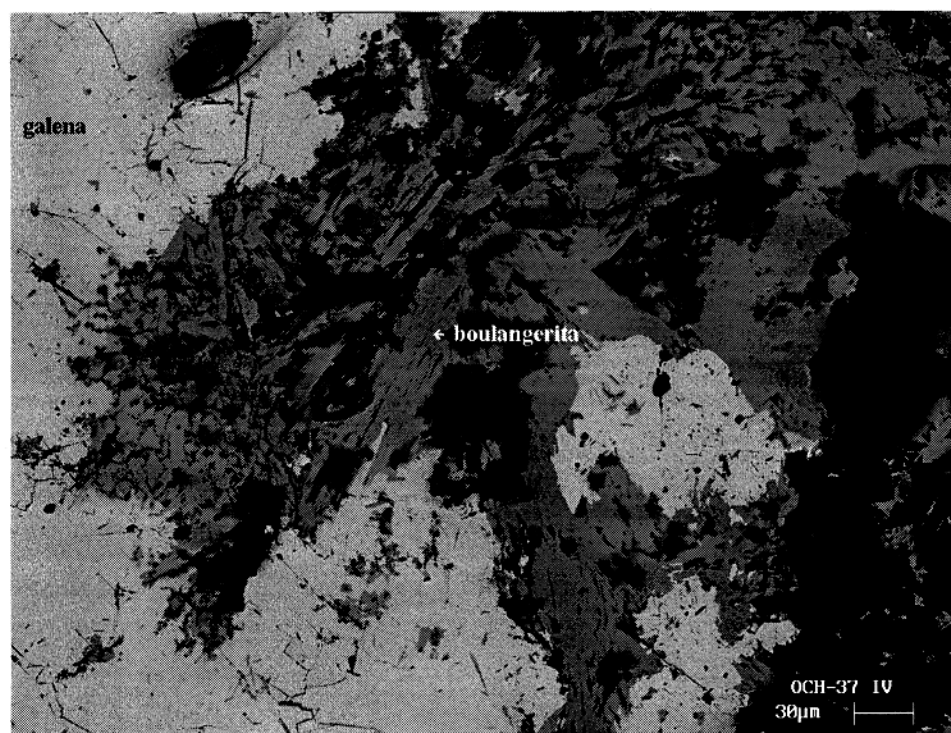


Figura 11 - Galena e boulangerite. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

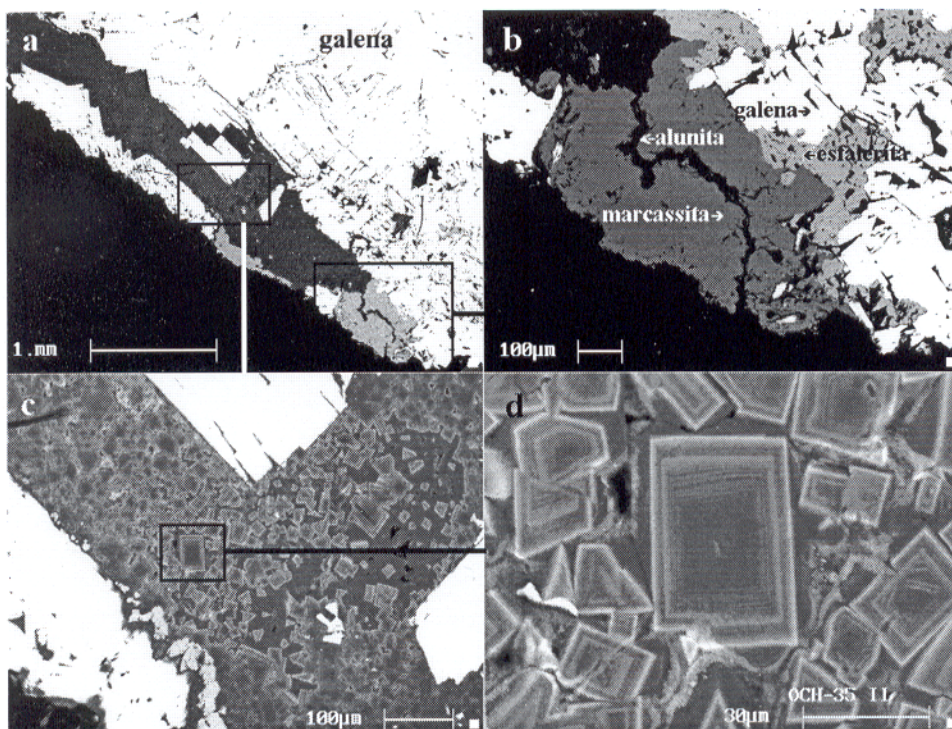


Figura 12 - a) Galena com marcasita e alunita. b) Ampliação da área maior da figura anterior mostrando esfalerita reniforme e xenoblastos de marcasita e alunita. c) Ampliação da área menor da figura a, mostrando cristais de alunita em galena. d) Ampliação da área da figura c mostrando formas, tamanhos e zonação de cristais de alunita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

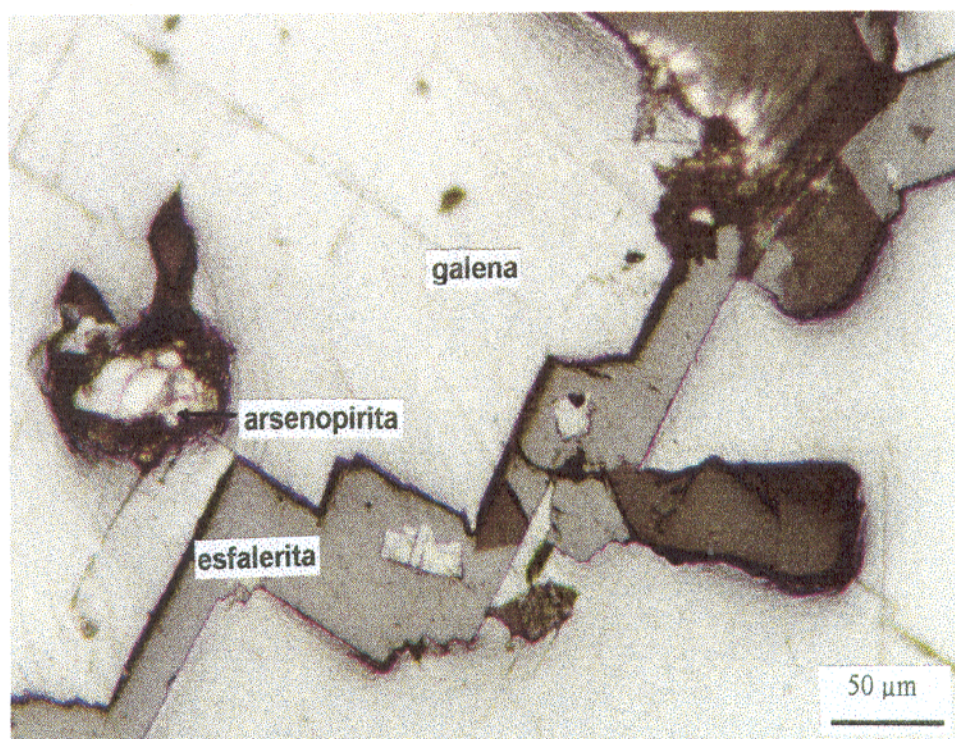


Figura 13. Galena com esfalerita ao longo dos planos de clivagem e inclusões de arsenopirita hipidiomórfica e mineral de ganga (nicóis //, luz refletida).

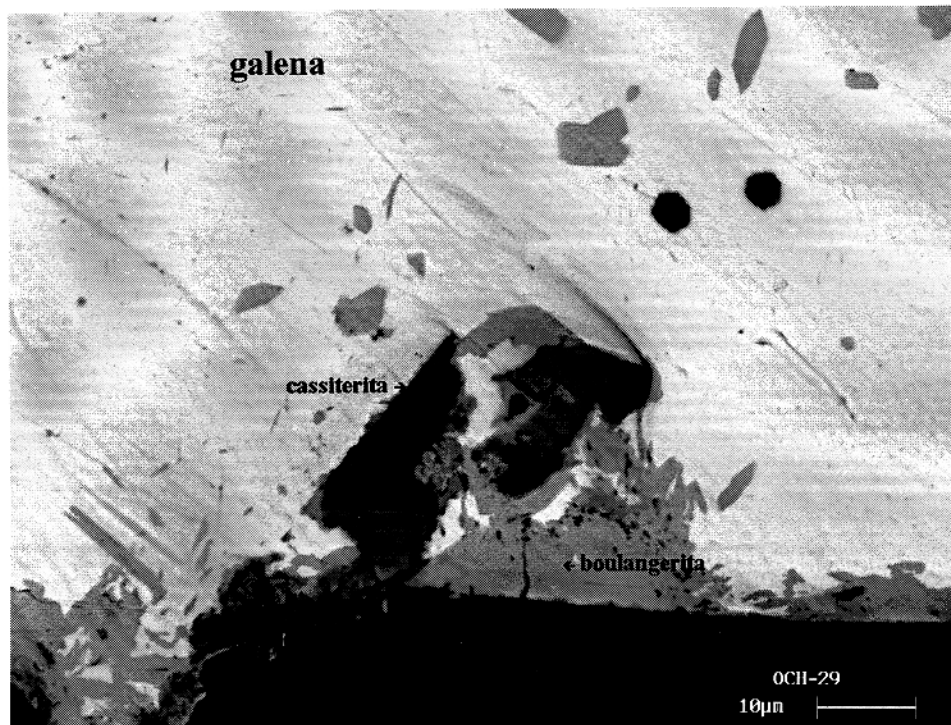


Figura 14 - Galena com inclusões de cassiterita e boulangerita. Dois cristais hexagonais de quartzo aparecem também inclusos na galena. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

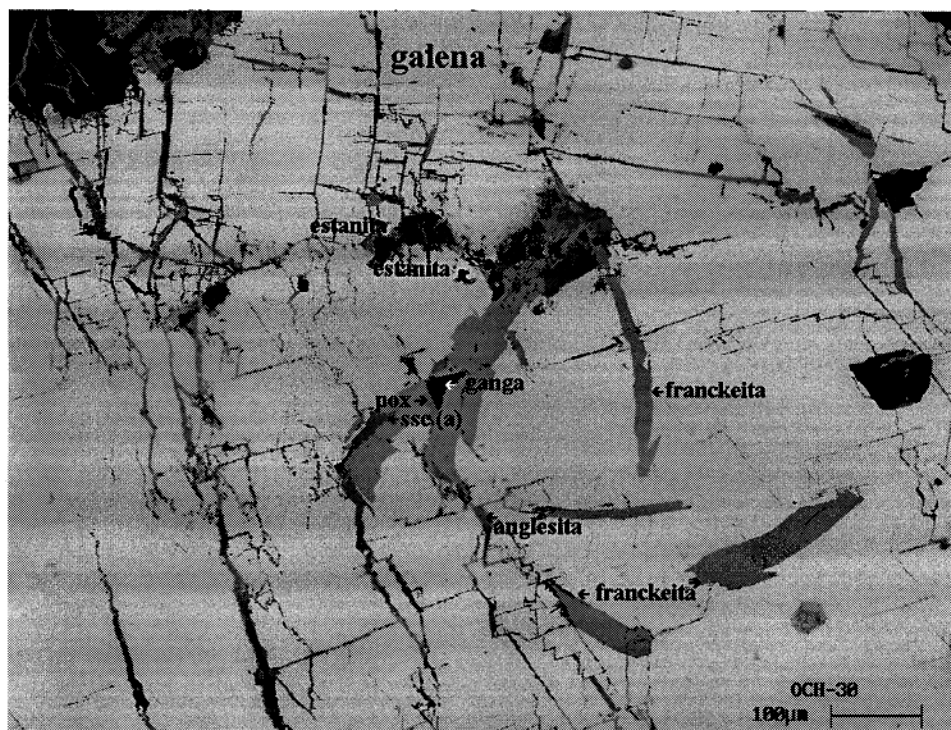


Figura 15 - Galena com inclusões de estanita-kesterita e lamelas curvadas de franckeita e sulfossal complexo tipo (a), às vezes seguindo a clivagem. A anglesita e mineral de Pb-S-O preenchem os planos de clivagem. Se observam inclusões de minerais de ganga (cor preto). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

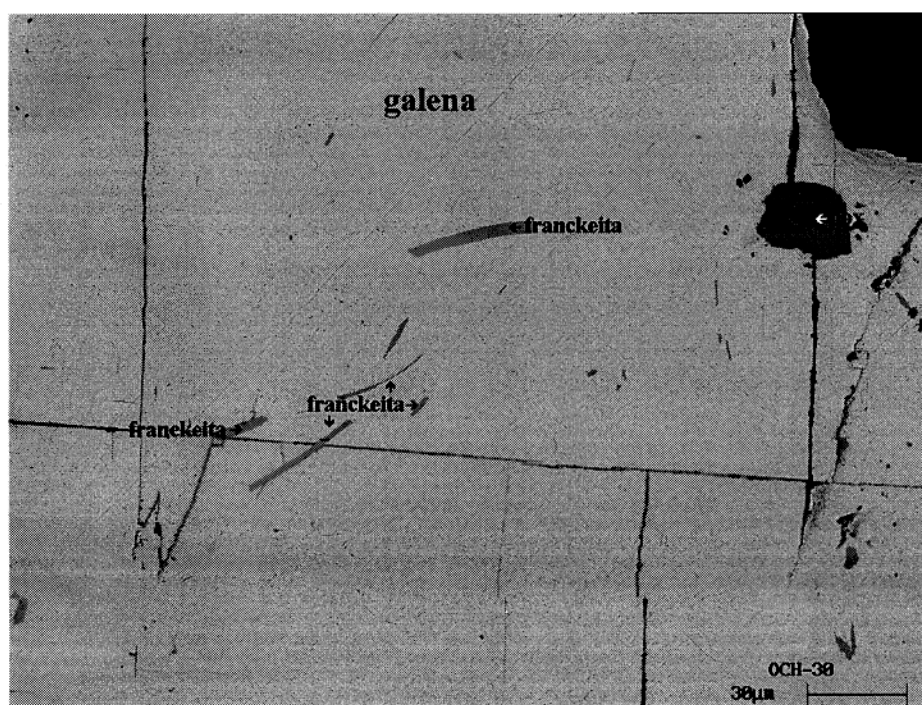


Figura 16 - Galena com inclusões lamelares de frambesite interceptando a sua clivagem. Na parte superior mineral de Pb-S-O (pox). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

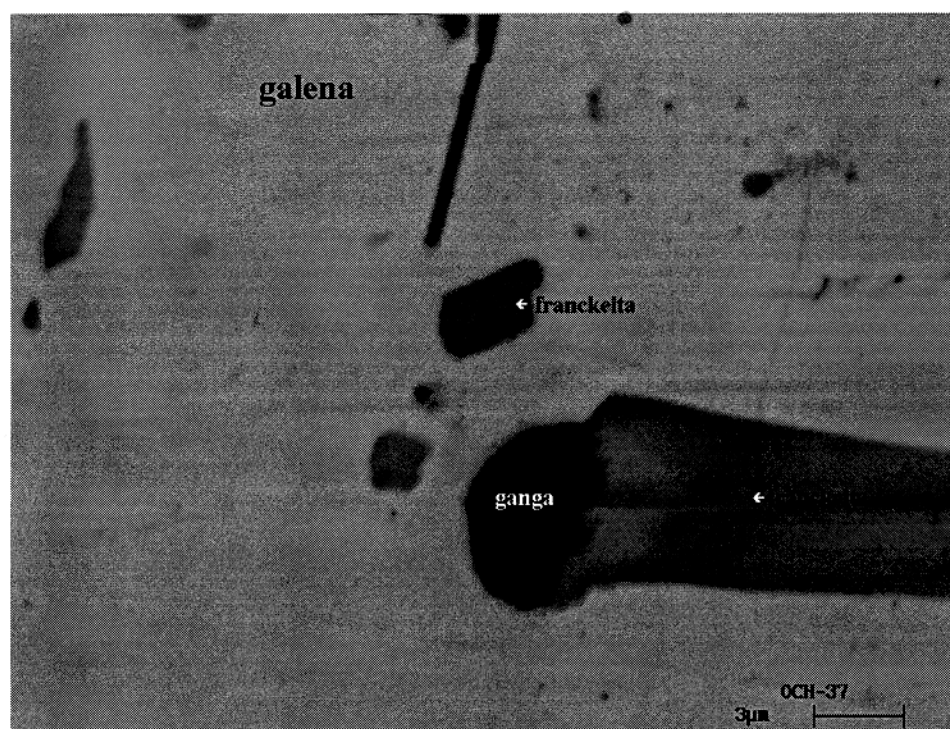


Figura 17 - Galena com inclusões lamelares e irregulares de frambesite de tamanhos pequenos, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

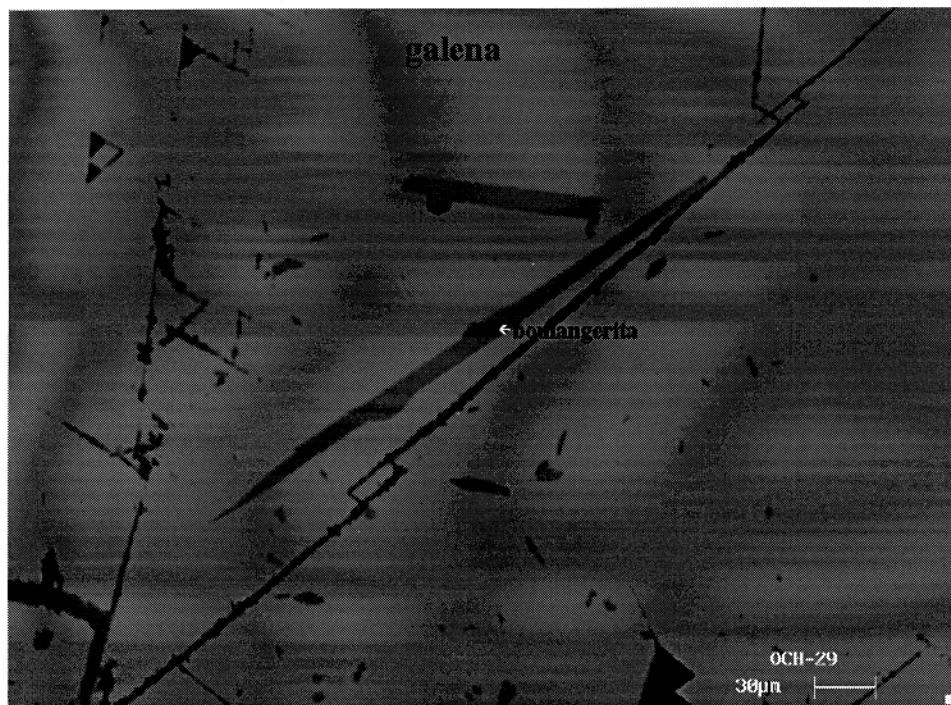


Figura 18 - Galena com inclusões de boulangerita, às vezes orientadas segundo os planos de clivagem ou distribuídas caoticamente. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

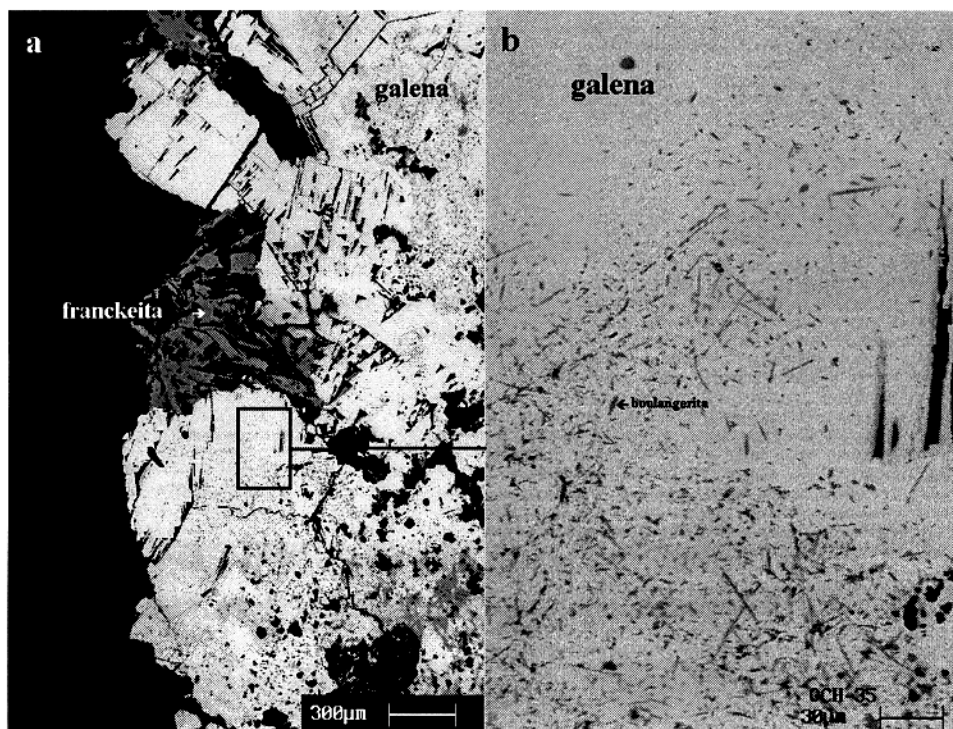


Figura 19 - a) Galena e franckeita b) Detalhe da figura anterior mostrando galena com inclusões lamelares (exsolução) de boulangerita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 3 - Composição química da galena dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	och17	och17	och29	och29	och30	och30	och30	och30	och33	och33	och33
Cu	nd	de	de	nd	nd	nd	nd	de	nd	nd	de
As	nd	nd	2,82	de	de	de	4,88	3,50	de	de	de
Pb	78,70	79,80	77,80	81,50	83,90	64,00	68,50	70,20	79,90	84,10	84,80
Ag	de	nd	0,55	nd	de	0,67	0,85	0,94	de	de	de
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sb	5,39	5,32	0,76	de	0,49	7,59	0,75	de	3,30	de	de
Cd	1,05	0,80	0,93	0,55	1,02	0,58	1,80	1,55	0,92	1,35	0,97
S	14,30	13,60	16,60	17,90	14,10	17,90	23,30	23,80	14,90	14,50	14,20
Fe	de	de	nd	nd	de	1,43	nd	de	de	de	de
Sn	0,55	0,4	0,48	de	0,56	7,85	de	de	0,94	de	de
Total	99,99	99,92	99,94	99,95	100,07	100,02	100,08	99,99	99,96	99,95	99,97
FI	1,61	2,14	0,99	1,21	1,63	1,58	1,51	1,35	3,55	5,27	1,38

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	och33	och35	och35	och35	och35	och37	och37	och37	och27	och27	och23
Cu	nd	nd	de	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,74	de
As	de	de	de	de	de	nd	de	nd	1,88	de	nd
Pb	84,00	82,70	81,70	80,70	81,60	86,30	85,60	85,60	81,20	82,20	84,10
Ag	de	de	nd	0,75	de	de	de	de	de	de	de
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Sb	de	de	de	nd	de	de	de	de	0,55	0,56	de
Cd	1,15	1,11	1,10	1,31	1,27	0,78	0,94	1,04	0,93	1,04	0,71
S	14,10	16,20	17,20	17,20	17,20	13,00	13,50	12,70	15,00	15,00	14,70
Fe	de	nd	nd	de	nd	nd	nd	de	de	de	nd
Sn	0,74	de	de	de	de	de	nd	0,67	0,42	0,48	0,51
Total	99,99	100,01	100,00	99,96	100,07	100,08	100,04	100,01	99,98	100,02	100,02
FI	4,26	1,79	1,76	3,62	2,94	3,19	2,88	2,07	2,47	2,14	1,42

	23	24	25	26	27	28	
	och24	och24	och24	och24	och24	och26	média
Cu	de	de	nd	nd	de	nd	0,04
As	2,4	4,13	2,39	2,21	de	3,28	1,96
Pb	75,40	75,10	76,60	76,00	82,70	77,20	79,70
Ag	0,58	de	0,71	0,74	0,41	0,79	0,54
Zn	nd	nd	de	nd	nd	nd	
Sb	0,55	de	0,57	0,67	de	de	2,04
Cd	1,29	1,30	1,37	1,49	0,98	1,69	1,11
S	19,30	19,00	18,40	18,40	15,00	17,00	16,40
Fe	nd	de	de	nd	0,62	de	0,16
Sn	0,52	0,51	de	0,49	0,32	de	0,97
Total	100,04	100,04	100,04	100,00	100,03	99,96	102,92
FI	6,70	6,17	3,75	5,32	2,55	3,02	

1 - 21 Veio Grande 22-28 Veio San José FI=fit index

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

Esfalerita (ZnS). Os cristais de esfalerita ocorrem como agregados granulares e arredondados e disseminados na pirita. Também na forma de colóides como microestalactíticos e botroidal nas cavidades (1 cm) na matriz galena. Apresenta-se também associada com cassiterita e quartzo, bem como com crostas de wurtzita; com este último também se confunde.

Ao microscópio a esfalerita é xenoblástica e forma agregados reniformes (Figura 20), apresentando cavidades preenchidas com minerais de ganga. Também ocorre nos planos da clivagem da galena (Figura 13). O contato com os demais minerais é geralmente curvo e corroído, sugerindo que esfalerita foi depositada posteriormente à pirita e anteriormente a galena e aos sulfossais (Figuras 20 e 21). A esfalerita contém exsoluções irregulares e disseminadas de calcopirita como tipo *blebs* (Figura 22) e inclusões irregulares de franckeita (Figura 20), galena boulangerita e cristais hipidiomórficos de pirita (Figura 21) e cassiterita.

É íntima sua associação com a galena, franckeita, cassiterita e boulangerita (Figuras 20 e 21). Às vezes é observada também associada com alunita e marcassita.

A esfalerita contém Fe entre 2,60 % e 10,40 % sugerindo uma ampla substituição de Zn por Fe. Este sulfeto ainda contém quantidades menores de Cd, Cu, Pb, Sb e Sn. Não foi detectada Ag, exceto a análises n°3 (2,84 % de Ag) (Tabela 4).

Tabela 4 - Composição química da esfalerita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.

	1	2	3	4	5	6	
	och17	och17	och17	och17	och33	och20	média
Cu	1,24	1,54	de	0,64	de	2,17	1,40
As	nd	de	de	nd	de	de	
Pb	de	nd	6,05	de	de	nd	2,02
Ag	nd	nd	2,84	nd	nd	nd	0,47
Zn	60,70	60,60	50,30	64,40	65,70	54,60	59,40
Sb	nd	nd	7,68	nd	de	nd	1,54
Cd	0,97	1,20	1,15	0,46	1,69	nd	0,91
S	30,40	30,20	27,10	30,50	30,00	32,80	30,20
Fe	5,50	5,28	4,95	4,00	2,60	10,40	5,45
Sn	1,15	1,23	de	de	de	nd	0,79
Total	99,96	100,05	100,07	100,00	99,99	99,97	102,18
FI	1,50	1,64	1,14	1,41	7,38	1,32	

1-5 veio Grande

6 veio San José

FI=fit index

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

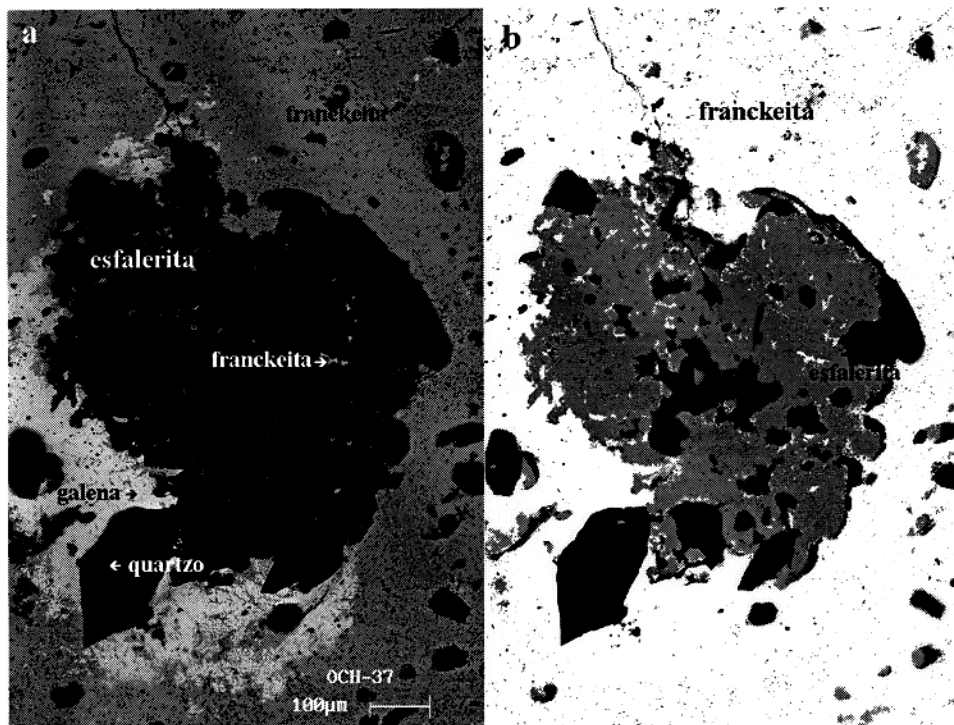


Figura 20 - a) Esfalerita com inclusões de franckeita. Bordejando à esfalerita ocorrem franckeita, galena e quartzo. b) A mesma imagem anterior com outro contraste de imagem para enaltecer franckeita e esfalerita; aqui a galena se confunde com a franckeita. No interior da esfalerita ocorrem também inclusões de quartzo. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

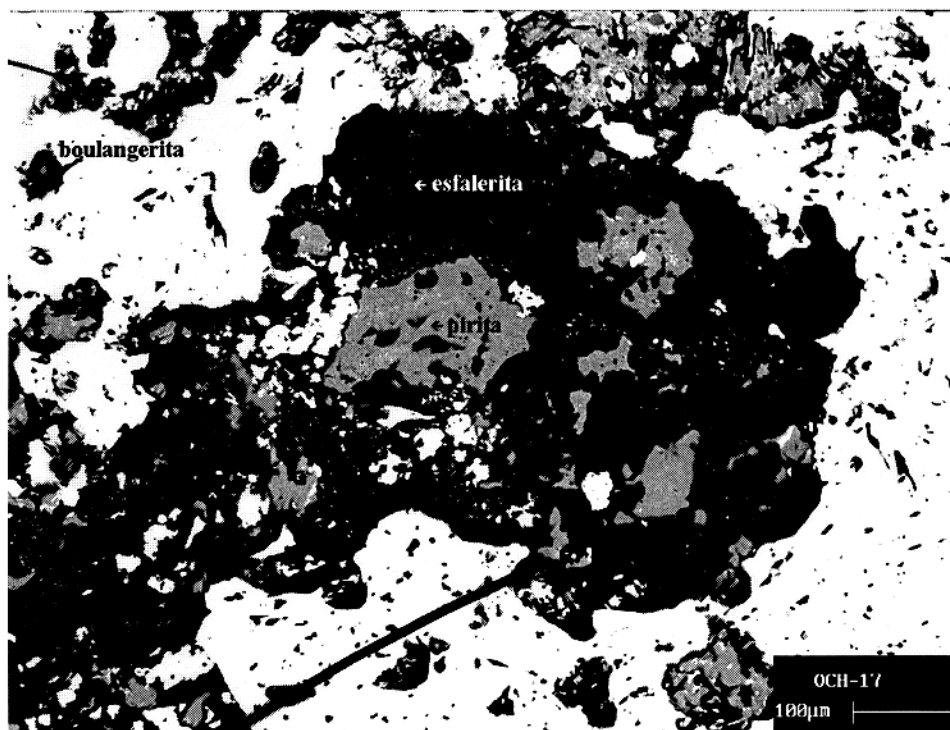


Figura 21 - Cristal de esfalerita substituindo pirita. A boulangerita se apresenta inclusa e bordejando a esfalerita, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

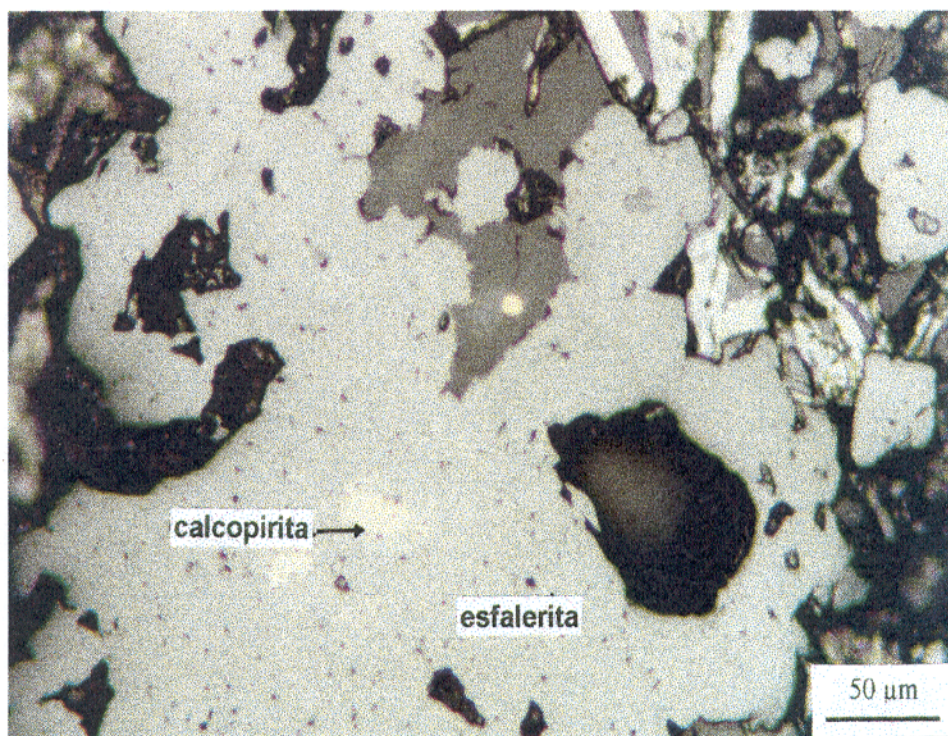


Figura 22 - Esfalerita reniforme com *blebs* exsolvidos de calcopirita. Também é observado mineral de ganga com inclusão de pirita (parte central da fotografia) e galena intercrescida com esfalerita (direita da fotografia) (nicóis //, luz refletida).

Arsenopirita (FeAsS). A arsenopirita ocorre em todos os veios do *Centro Minero San José*. Seus cristais são prismáticos estriados, formando aglomerados e bandas finas (espessura aproximada 1 a 2 mm) dentro da rocha encaixante.

Cristais idiomórficos a hipidiomórficos de arsenopirita formam agregados em mosaicos, o que sugere o caráter primário da sua formação (Figura 23). O tamanho desses cristais varia de $\sim 5 \mu\text{m}$ até 0,4 mm. Encontra-se associada com a pirita, franckeita, galena e esfalerita. A arsenopirita também pode ser encontrada como inclusões na galena.

Este sulfeto contém Sb (média de 1,33 %) provavelmente substituindo As, sugerido pelo empobrecimento em As (média de 37,20 %) da arsenopirita do *Centro Minero San José* com relação ao As teórico (47,60 %) (Tabela 5).

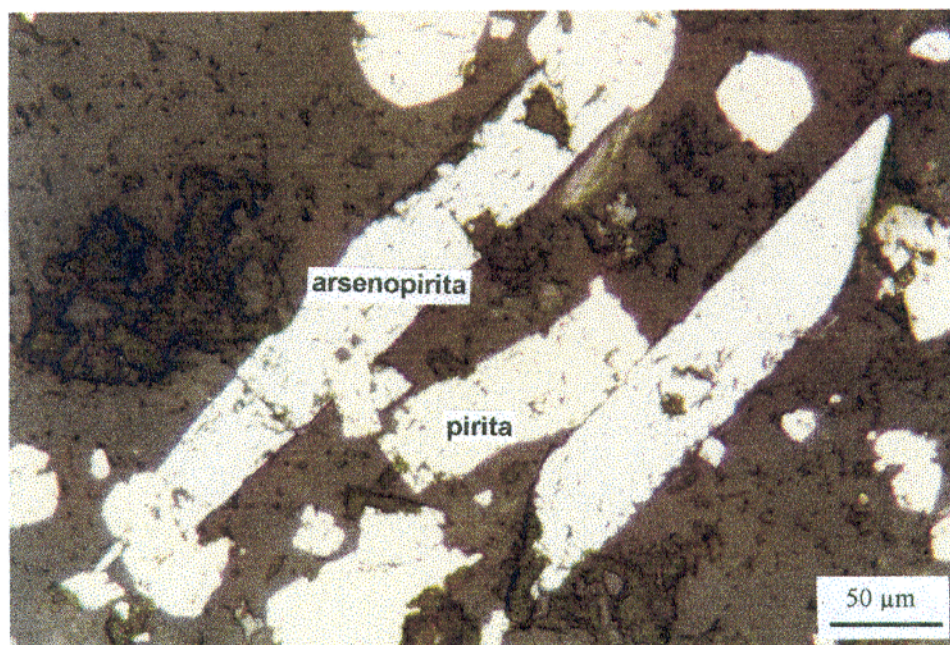


Figura 23 - Cristais idiomórficos a hipidiomórficos de arsenopirita e pirita incluídos nos minerais de ganga (nicóis //, luz refletida).

Tabela 5 - Composição química da arsenopirita, pirita e marcassita dos veios San José e Grande obtida por MEV-EDS.

	ARSENOPIRITA					média	PIRITA		média	MARCASSITA
	1	2	3	4	5		6	7		
	och11	och30	och39	och30	och30		och17	och30		och35
Cu	de	de	de	de	nd		de	nd		nd
As	38,70	35,70	37,20	38,00	36,50	37,20	2,50	0,94	1,72	de
Pb	de	nd	nd	de	nd		nd	de		de
Ag	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd		nd
Zn	nd	nd	de	nd	de		de	nd		nd
Sb	1,46	nd	1,56	2,00	1,62	1,33	de	nd		de
Cd	de	nd	de	nd	nd		nd	de		nd
S	22,80	26,40	24,40	23,10	24,30	24,20	50,70	55,90	53,30	54,60
Fe	37,00	37,50	36,90	36,90	37,60	37,20	46,80	43,20	45,00	45,40
Sn	de	nd	nd	nd	nd		de	nd		de
Total	99,96	99,60	100,06	100,00	100,02	99,93	100,00	99,94	100,02	100,00
FI	3,64	1,88	2,23	2,11	2,53		2,35	2,33		1,48

1 veio San José

2-8 veio Grande

FI = fit index

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

Calcopirita (CuFeS_2). Calcopirita não é comum na área estudada. Foi encontrada com galena e franckeita como embaçamentos (películas finas) de cor amarelo latão a iridiscente. Ao microscópio apresenta-se como corpos irregulares ou como *blebs* de exsolução na esfalerita (Figura 22). Os *blebs*, sob nicóis cruzados, mostram maclamento em forma de lamelas de cor marrom a cinza azulado, claramente influenciado pelo hospedeiro, a esfalerita rica em Fe (UYTENBOGART & BURKE, 1971). Os tamanhos dos *blebs* alcançam até 0,05 mm (tamanho médio de 30 μm).

Wurtzita (ZnS). Foi encontrada no nível -380 do veio Grande como crosta envolvendo a forma microestalactítica e botroidal da esfalerita em pequenas cavidades (1 cm) da matriz galena. A wurtzita é rara.

Pirita (FeS_2). A pirita é o sulfeto mais abundante dos veios. Encontra-se associada principalmente com quartzo, cassiterita e arsenopirita, além de galena, boulangerita, jamesonita, franckeita, estanita-kesterita e esfalerita. Ocorre como agregados granulares e massas compactas de aproximadamente 10 cm de espessura ou como vênulas preenchendo fissuras da rocha encaixante, às vezes em hábito drúsico. Os cristais podem ser cúbicos, octaédricos a piritoédricos, isolados ou combinações destes.

Ao microscópio, a pirita é idiomórfica a hipidiomórfica (tamanhos de 1 até 500 μm) (Figura 23), às vezes encontra-se zonada. A pirita hospeda inclusões de cassiterita, arsenopirita, galena e cristais irregulares de pirrotita (Figura 24).

A pirita pode conter quantidade significativa de As (1,72 %) (Tabela 5).

Pirrotita (Fe_{1-x}S). Ocorre associada à pirita e ocasionalmente com a franckeita em todos os níveis amostrados. Apresenta-se como inclusão irregular e lenticular de até 0,1 mm (tamanho médio de 50 μm) na pirita (Figura 24).

Marcassita (FeS_2). Encontra-se no nível -380 do veio Grande com a esfalerita, galena e por vezes com franckeita, arsenopirita, pirita e alunita. Sob o microscópio é xenoblástica, porosa e levemente pleocróica. Sob nicóis cruzados os xenoblastos mostram-se como rosetas formando mosaicos multicoloridos e equigranulares sendo fortemente anisotrópicos.

A marcassita tem composição química (Tabela 5) praticamente similar à teórica (Fe:46,60 %; S:53,50 %).

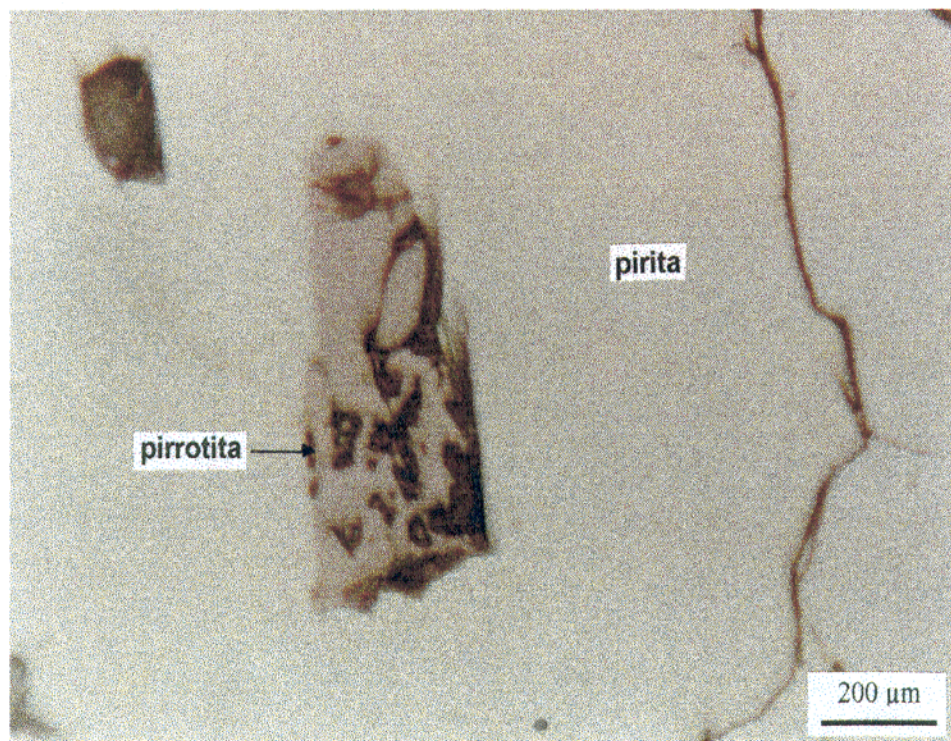


Figura 24 - Pirita com inclusão irregular de pirrotita (nicóis //, luz refletida).

Franckeita ($(\text{Pb}, \text{Sn}^{+2})_6\text{Fe}^{2+}\text{Sn}_4^{2+}\text{Sb}_2\text{S}_{14}$). Ocorre em abundância no veio Grande e esporadicamente nos veios San José (nível -420) e San Isidro (nível -380) formando vênulas na galena e na pirita da rocha encaixante. Cristais tabulares usualmente agrupam-se em massas esféricas com diâmetros < 2 cm. A franckeita tem clivagem perfeita e é maleável.

Sob o microscópio a franckeita é levemente pleocróica e quando cruzados os nicóis é anisótropa, com cores que variam de cinza claro a branco e marrom escuro. Forma agregados prismáticos retos e curvados ou rosetas (lamelas de corrugação segundo RAMDOHR, 1980) (Figuras 25 e 26). O tamanho dos cristais de franckeita varia de 5 a 500 μm . A franckeita contém inclusões de pirita e galena lamelar (Figura 27). Também forma intercrescimentos com a galena e é embaçada pela anglesita.

Entre as fibras de franckeita e anglesita ocorrem sulfossais complexos tipos (b) e (c) (Figura 26). É usual encontrar lamelas retas ou curvadas inclusas na galena (Figuras 10, 15, 16 e 17), cujos tamanhos variam de 3 µm até 150 µm de comprimento, com um tamanho médio aproximado de 30 µm.

A franckeita dos veios Grande e San José contém teores de 0,41 a 0,86 % de Ag (média de 0,48 %). Quando comparada com a composição química da franckeita teórica (Tabela 6), a do *Centro Minero San José* é mais rica em prata. Os teores de Pb, Fe, Sn, Sb e S são similares ao da composição teórica. A franckeita contém também quantidades menores de Cd, As e Cu, embora não em todas as amostras. Sua fórmula estrutural com base aos 25 átomos (M:S=11:14) é $Pb_{4,71}Fe_{0,83}Sn_{2,19}Sb_{1,98}S_{14,50}$.

Tabela 6 - Composição química da franckeita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	och14	och30	och30	och30	och30	och30	och30	och30	och30	och30	och30	och33
Cu	de	nd	nd	de	nd	nd	de	nd	nd	de	nd	de
As	nd	de	de	de	2,27	2,31	de	de	2,78	4,09	de	de
Pb	54,10	46,50	52,30	54,20	37,00	36,10	37,80	39,00	54,50	48,90	47,60	53,80
Ag	0,81	de	0,81	0,41	de	de	de	0,74	de	de	0,86	de
Zn	nd	nd	de	de	nd	nd	nd	de	nd	de	nd	nd
Sb	10,80	10,00	12,01	11,20	14,80	14,80	14,80	14,20	7,75	8,66	10,90	11,60
Cd	0,84	1,26	0,64	de	0,86	0,88	0,92	1,27	1,18	1,17	1,31	0,67
S	19,20	28,90	20,30	19,90	26,60	27,10	27,10	26,20	25,10	26,50	25,90	19,10
Fe	2,46	1,43	2,05	2,25	2,73	2,85	2,84	2,61	1,38	1,85	1,94	2,35
Sn	11,80	12,00	11,90	12,00	15,70	15,90	16,50	16,00	7,35	8,88	11,50	12,50
Total	100,01	100,09	100,01	99,96	99,96	99,94	99,96	100,02	100,04	100,05	100,01	100,02
FI	4,62	1,22	1,72	1,94	1,74	1,74	1,58	1,95	1,67	1,11	3,47	0,69

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	frk-teórica
	och35	och35	och37	och37	och37	och23	och23	och23	och23	och23	média
Cu	nd	de	nd	nd	de	nd	0,75	nd	de	de	0,06
As	de	de	de	nd	de	de	de	de	de	de	1,91
Pb	45,10	46,30	52,70	55,30	53,60	50,20	48,00	51,20	51,00	49,50	48,40 49,70
Ag	de	de	0,61	0,74	de	de	de	de	de	0,64	0,48
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	de	nd	nd	nd	
Sb	13,70	12,70	11,50	10,90	12,00	12,60	12,10	12,80	11,50	11,70	12,00 11,70
Cd		de	de	de	de	de	0,61	de	de	0,61	0,87
S	23,90	24,10	20,00	19,50	19,50	21,80	22,00	20,90	21,80	21,90	23,10 21,50
Fe	2,47	2,22	2,29	2,29	2,52	2,60	2,72	2,37	2,33	2,33	2,31
Sn	14,90	14,70	12,00	11,40	12,30	12,90	13,80	12,80	13,30	13,30	12,90 11,50
Total	100,07	100,02	99,10	100,13	99,92	100,01	99,98	100,07	99,93	99,98	100,03 100,05
FI	2,10	2,47	1,33	1,46	3,82	1,61	5,95	1,83	1,36	1,51	

1-17 veio Grande 18-22 veio San José frk-teórica = franckeita teórica FI = fit index
nd = não detectado de = desprezado pelo erro estatístico

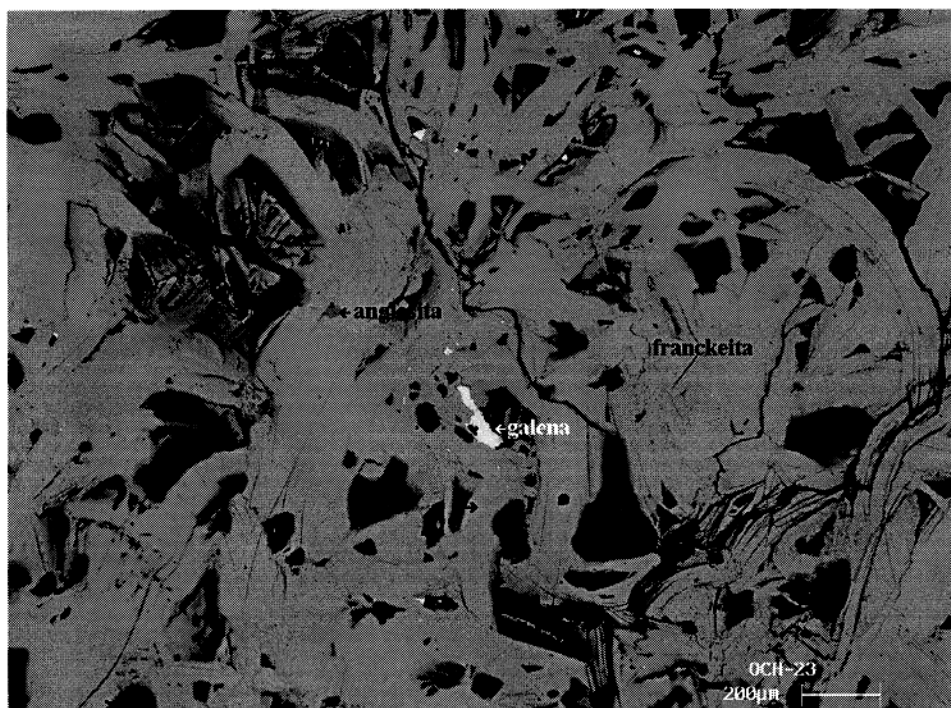


Figura 25 - Franckeita fibrosa corrugada com inclusões de galena e anglesita. Entre as fibras se observam espaços vazios. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

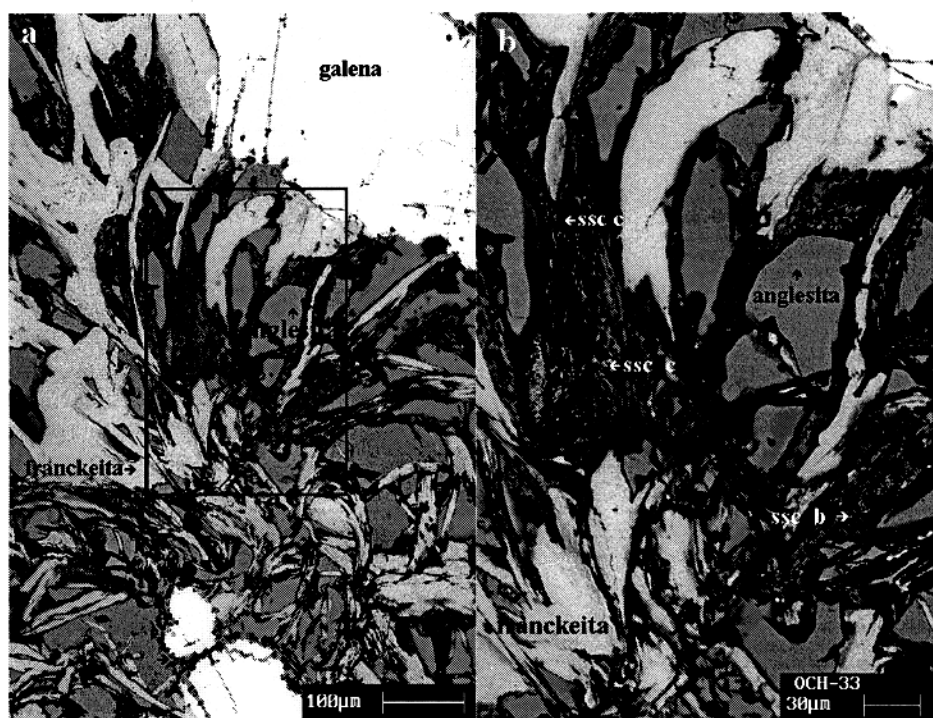


Figura 26 - a) Textura tipo roseta e agregados prismáticos de franckeita em íntima associação com galena e anglesita. b) Ampliação do quadro da figura anterior mostrando entre as fibras de franckeita e anglesita os sulfossais complexos tipos (b) (ssc b) e (c) (ssc c). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

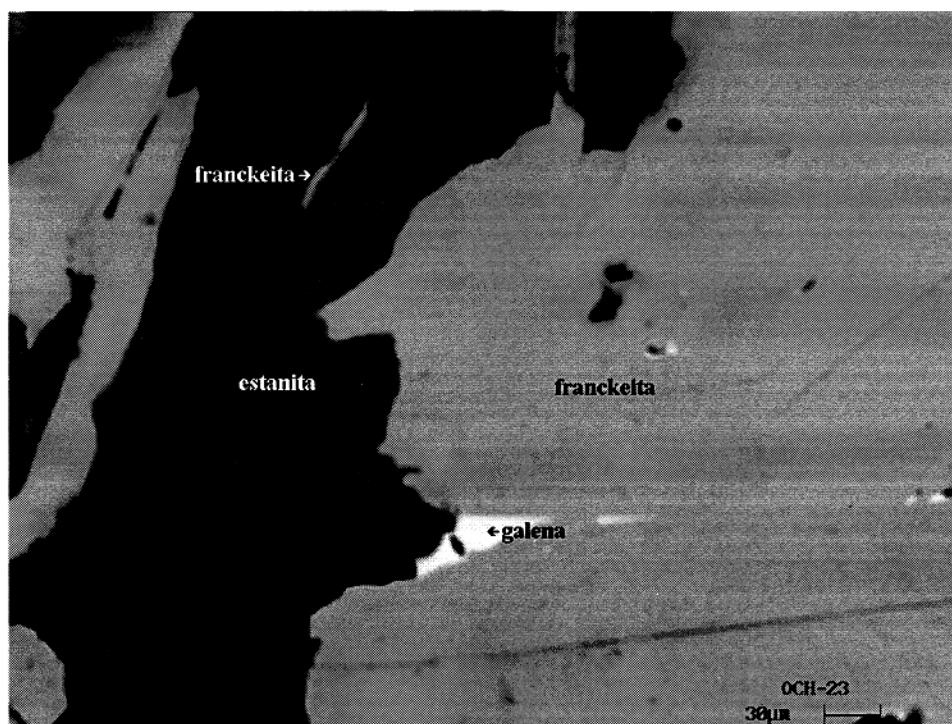


Figura 27 - Frankeita com estanita-kesterita e inclusões de galena. O tom negro representa espaço vazio. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$). É um sulfossal abundante nos veios Grande e San José. Ocorre associada à jamesonita como vênulas dentro da galena. Também em associação com pirita preenchem fissuras de espessura de 1 a 3 mm da rocha encaixante. São cristais aciculares, de tamanhos < 2 cm formando massas fibrosas e hábito plumoso, disseminados na matriz de galena ou em pequenas cavidades dentro desta.

Embora a textura fibrosa seja majoritária na boulangerita (Figuras 11 e 28), esta também ocorre como formas tabulares delimitadas por cristais de pirita e quartzo (Figura 29). A boulangerita se apresenta como inclusões em forma de agulhas, lentes e corpos irregulares dentro da galena (Figuras 14, 18 e 19), cujos tamanhos variam de 1 μm a 150 μm de comprimento, tendo um tamanho médio aproximado de 15 μm .

Neste sulfossal ocorrem inclusões de estanita-kesterita, pirita, cassiterita (Figura 30) e galena. Ocasionalmente sob a boulangerita ocorrem embaçamentos de anglesita, provavelmente como produtos de oxidação da galena (Figura 30).

A boulangerita do *Centro Minero San José* contém menos Pb (53,20 %) do que o teórico Pb (55,20 %). Cd está presente em praticamente todas as análises obtidas com cerca de 0,7 %. As e Fe são encontrados esporadicamente e Ag em apenas uma determinação (n° 3) com 0,36 % (Tabela 7). Mesmo assim a boulangerita do Centro Minero tem composição próxima a da composição teórica. A fórmula estrutural obtida é: $Pb_{4,75}Sb_{4,07}S_{10,80}$

Tabela 7 - Composição química da boulangerita dos veios Grande e San José, obtida por MEV-EDS.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	och8	och8	och8	och17	och17	och17	och17	och8	och29	och29	och33	och33	och33	och35
Cu	nd	nd	nd	nd	de	de	nd	de	nd	de	de	nd	de	nd
As	de	de	nd	nd	nd	nd	de	de	1,91	nd	de	nd	de	nd
Pb	53,30	57,90	56,90	54,90	55,70	55,50	53,40	54,60	50,20	54,70	52,30	52,80	54,50	57,70
Ag	de	nd	0,36	de	nd	de	nd	de	de	de	de	de	de	nd
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	de	nd	nd	nd	nd	nd	de	de	nd
Sb	27,50	24,70	24,60	26,70	25,90	26,20	27,40	26,70	26,90	26,50	27,80	27,20	26,90	23,80
Cd	0,63	de	0,82	0,72	0,48	0,44	0,60	0,80	0,86	0,68	0,74	0,82	de	de
S	18,60	17,40	17,30	17,80	17,40	17,90	17,90	18,00	19,40	18,20	19,10	18,20	18,70	18,50
Fe	nd	nd	nd	de	de	de	0,27	nd	de	nd	nd	de	de	de
Sn	nd	nd	nd	de	0,49	de	0,50	de	0,80	de	de	0,98	de	de
Total	100,03	100,00	99,98	100,12	99,97	100,04	100,07	100,10	100,07	100,08	99,94	100,00	100,10	100,00
FI	1,39	2,21	2,42	2,84	2,62	2,85	2,50	1,99	1,66	1,12	4,04	4,65	3,54	2,02

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	blg-teórica
	och35	och37	och37	och37	och27	och27	och27	och27	och28	och28	och20	média
Cu	nd	de	nd	nd	de	de	nd	0,68	de	nd	nd	0,05
As	4,94	nd	nd	de	nd	de	de	2,03	de	de	de	0,68
Pb	47,40	57,10	55,50	53,40	56,80	49,10	50,50	48,50	48,60	48,50	50,50	53,20 55,20
Ag	nd	de	nd	de	de	de	nd	de	de	de	de	0,05
Zn	nd	nd	nd	de	de	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Sb	25,60	25,10	26,50	26,50	23,50	29,10	28,70	27,40	29,00	29,70	29,20	26,80 26,00
Cd	0,71	0,61	de	0,78	0,62	0,85	0,67	0,61	nd	1,01	0,72	0,67
S	21,40	17,10	18,00	18,60	17,90	20,20	20,20	19,70	22,10	20,90	18,70	18,80 18,80
Fe	nd	de	nd	de	0,66	0,26	nd	0,21	0,32	de	de	0,12
Sn	de	de	de	0,71	0,53	0,54	de	0,82	de	de	0,76	0,51
Total	100,05	99,91	100,00	99,99	100,01	100,05	100,07	99,95	100,02	100,11	99,88	100,88 100,00
FI	1,71	1,65	3,00	1,41	2,62	5,16	2,58	2,83	2,01	4,11	2,67	

1-24 veio Grande

25 veio San José

blg-teórica = boulangerita teórica

FI = fit index

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

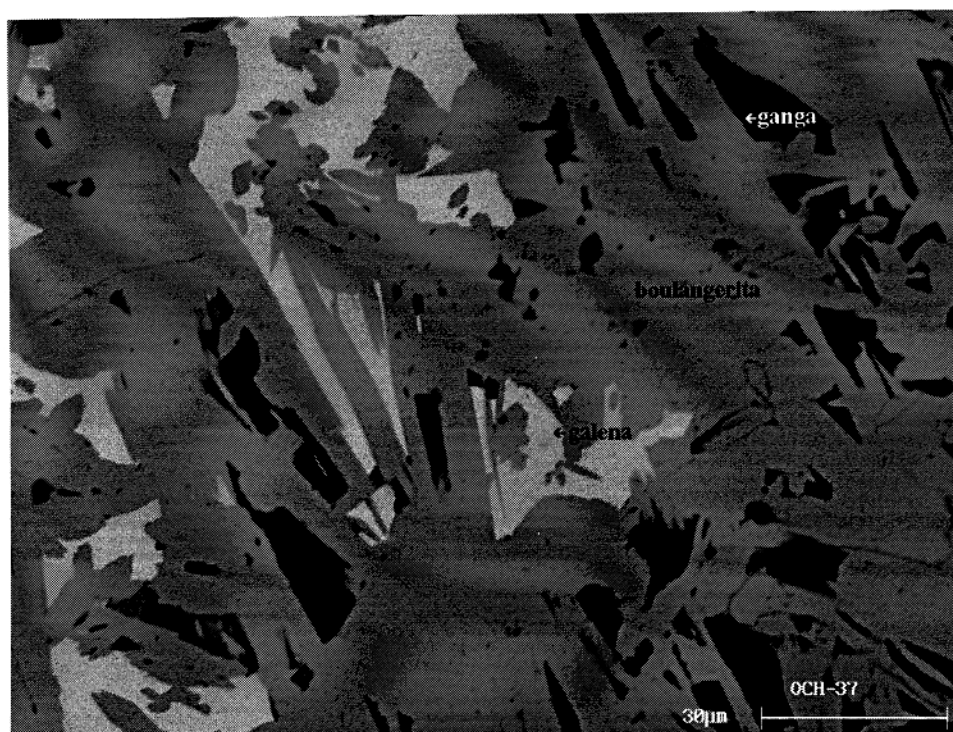


Figura 28 - Intercrescimento tipo gráfico de boulangerita e galena, além de mineral de ganga. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

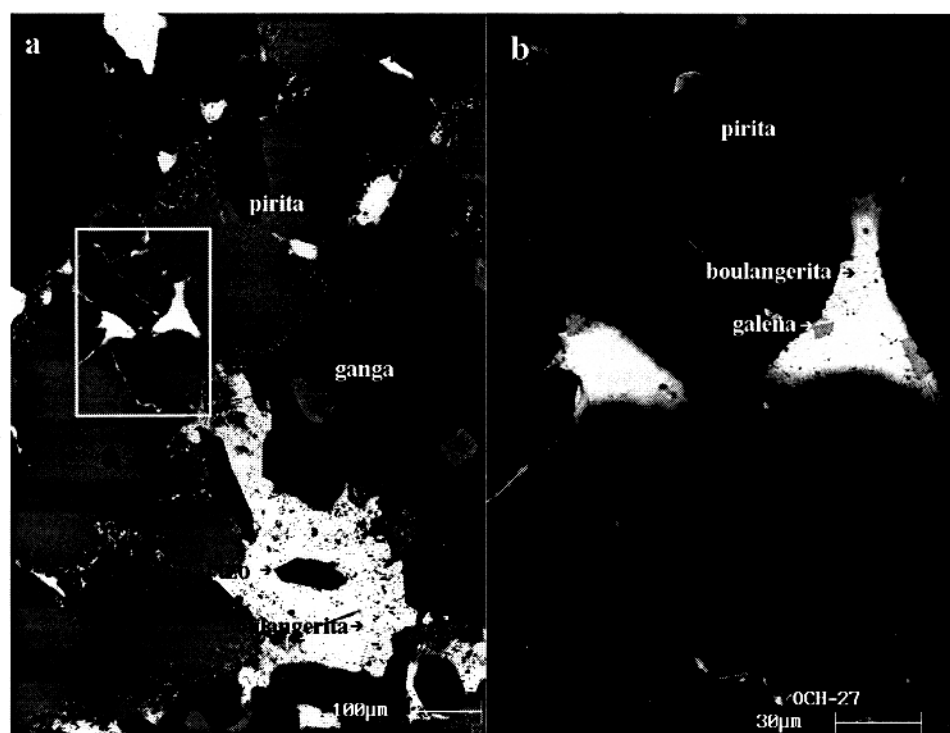


Figura 29 - a) Boulangerita (com cristal de quartzo incluído), pirita e mineral de ganga.
b) Detalhe da imagem anterior com boulangerita com inclusões de galena.
Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

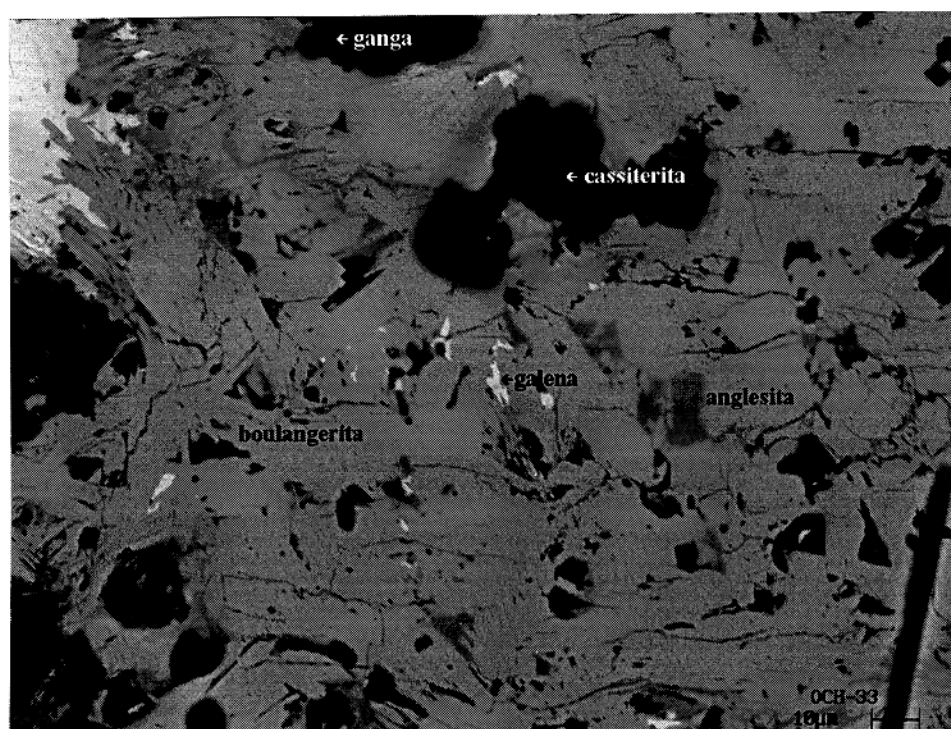


Figura 30 - Boulangerita com inclusões de galena, cassiterita e anglesita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Estanita-kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Encontra-se em todos os níveis do *Centro Minero San José* associada com cassiterita, galena, esfalerita, pirita, boulangerita, jamesonita e franckeita.

É geralmente porosa com maclas polissintéticas de inversão e com formas poligonais irregulares. Os cristais alcançam até 0,3 mm (Figura 31).

Usualmente a estanita-kesterita é observada como inclusões irregulares em galena (Figura 15), em tamanhos de 30-50 μm de difícil determinação, devida à forma irregular de suas texturas. Em partículas de 100 μm (Figura 32a) algumas texturas da estanita-kesterita parecem ser fase de exsolução da galena e boulangerita, mas quando elas são detalhadamente observadas (10 μm) (Figura 32b), nota-se intercrescimento mirmequítico destes três componentes. Devido à ausência de hábito

cristalino e ao tamanho deste intercrescimento, é difícil explicar sua ocorrência, porém sugere-se que seja produto de cristalização simultânea.

A estanita-kesterita, assim denominada pelos seus conteúdos variáveis de Zn (entre 0,98 e 5,00 %) e Fe (entre 8,71 e 12,60 %), contém Ag entre 0,33 e 0,50 % (média 0,33 %) sendo assim importante portador deste metal precioso (Tabela 8), o segundo em importância após a franckeita no Centro Minero. A estanita-kesterita deste Centro é mais pobre em Cu (26,10 %) e S (27,90) e ligeiramente mais rica em Sn (29,40 %) do que a teórica (Cu:29,60 %; Fe:13,00 %; Sn:27,60 %; S:29,80 %; Cu:28,90 %; Zn:14,90 %; Sn:27,00 %; S:29,20 %); pode conter quantidades significativas de Pb, além de Sb e Cd. A fórmula estrutural recalculada é a seguinte: $Cu_{1,84}(Zn,Fe)_{1,04}Sn_{1,09}S_{3,85}$.

Tabela 8 - Composição química da estanita-kesterita e jamesonita dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.

	ESTANITA-KESTERITA									JAMESONITA		
	1	2	3	4	5	6	7	8		1	2	jam-teórica
	och11	och23	och14	och30	och30	och30	och30	och27	média	och11	och11	média
Cu	28,40	28,20	27,50	20,60	23,80	27,00	27,00	26,50	26,10	nd	de	
As	de	nd	nd	de	de	de	nd	de		de	nd	
Pb	nd	de	de	de	de	7,88	8,19	de	5,36	36,40	42,00	39,20 42,90
Ag	nd	de	0,34	0,49	de	de	de	0,50	0,33	de	nd	
Zn	3,41	1,46	4,93	2,20	2,14	0,98	1,63	5,00	2,72	nd	nd	
Sb	de	nd	de	de	de	1,13	0,87	0,92	0,73	38,00	35,90	37,00 33,80
Cd	de	nd	de	0,54	nd	0,72	0,82	1,35	0,57	0,56	de	0,56
S	27,70	28,80	28,00	33,80	31,90	22,50	22,60	28,20	27,90	22,00	19,40	20,70 20,70
Fe	11,10	12,60	9,83	10,50	11,30	11,80	11,20	8,71	10,90	2,95	2,64	2,80 2,58
Sn	29,40	28,90	29,30	31,90	31,00	27,90	27,50	28,90	29,40	de	de	
Total	100,01	99,96	99,90	100,03	100,14	99,91	99,81	100,08	104,01	99,91	99,94	100,26 99,98
FI	2,80	4,80	5,74	3,02	1,45	1,74	3,54	5,16		1,78	2,22	

1-2 veio San José

FI = fit index

3-8 veio Grande

jam-teórica = jamesonita teórica

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

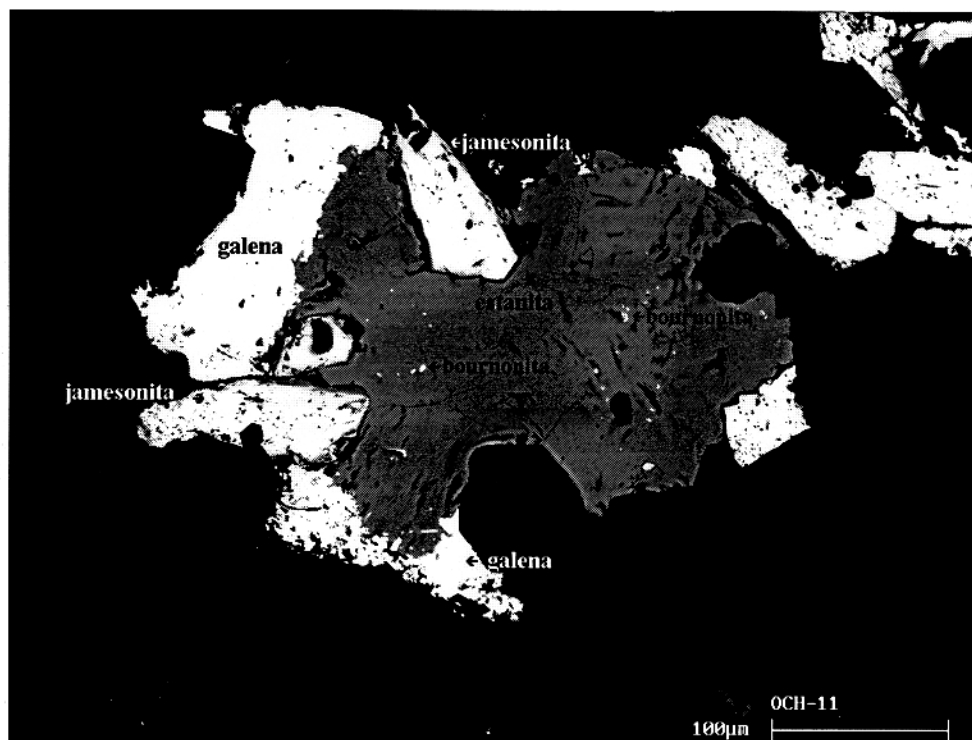


Figura 31- Estanita-kesterita associada com galena e jamesonita. Inclusões lenticulares de bournonita são observáveis na estanita-kesterita. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

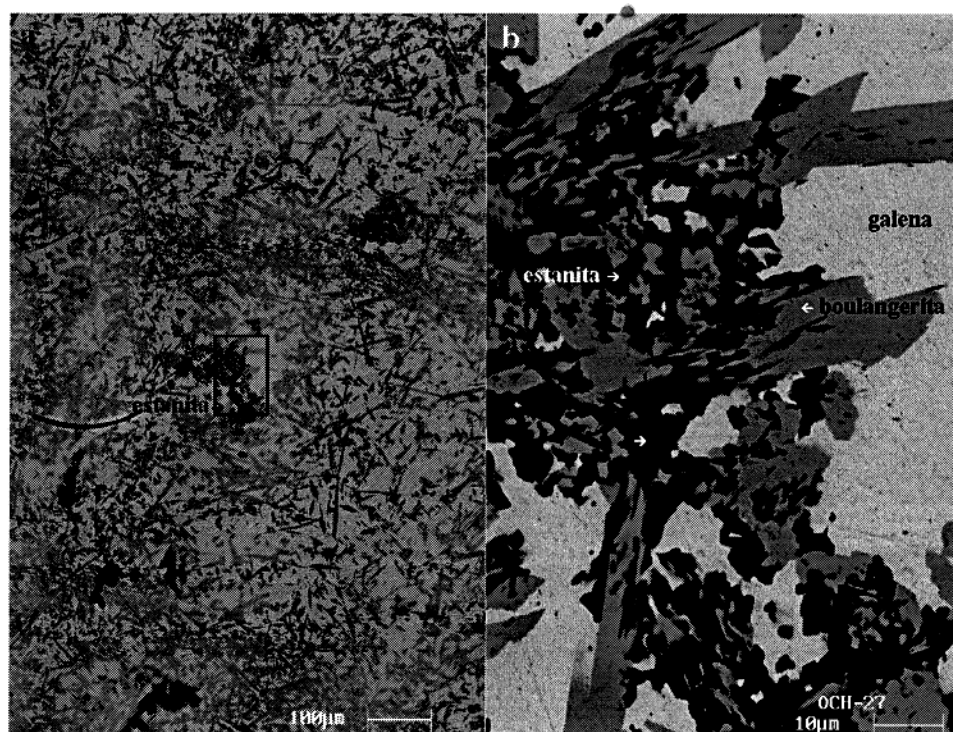


Figura 32 - a) Galena e boulangerita intercrescida graficamente e com inclusões irregulares de estanita-kesterita. b) Em detalhe, a estanita-kesterita intercrescida mirmequiticamente com boulangerita e galena. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$). Ocorre como vênulas de 1 a 3 mm de espessura dentro da pirita e galena, nesta última às vezes em pequenas cavidades sob a forma de agulhas entrecruzadas. Os cristais aciculares estriados ao longo da sua elongação, formam massas fibrosas e plumosas, confundindo-se com a boulangerita.

Ao microscópio de luz refletida os cristais aciculares de jamesonita mostram-se maclados e as massas fibrosas reticuladas. Os tamanhos destes cristais são de 30 a 150 μm , raramente alcança 0,5 mm. A jamesonita também se apresenta como cristais tabulares em contato com estanita, pirita e galena (Figura 31).

A jamesonita do *Centro Minero San José* tem sua fórmula estrutural $\text{Pb}_{3,98}\text{Fe}_{1,05}\text{Sb}_{6,38}\text{S}_{13,60}$, similar à jamesonita teórica. As duas únicas análises não apresentam Ag, uma apenas Cd (Tabela 8).

Zinkenita ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$). É encontrada esporadicamente nos veios Grande e San José como vênulas e fissuras em cristais de pirita da rocha encaixante. Devido à forma acicular do seus cristais, confunde-se facilmente com a galena, jamesonita e boulangerita. Também ocorre usualmente como inclusões na galena, sendo que uma microfotografia mostrou inclusão de zinkenita de aspecto poligonal, aparentemente seccionado transversalmente (Figura 33). Sob nicóis cruzados apresenta-se fortemente anisótropa.

Uma análise química da zinkenita apresenta 0,47 % de Ag e Cd (0,61 %) (Tabela 9). Sua fórmula estrutural recalculada é: $\text{Pb}_{7,52}\text{Sb}_{21,30}\text{S}_{43,80}$, divergindo parcialmente da teórica.

Bournonita (CuPbSbS_3). É um mineral raro, encontrado apenas no nível -460 do veio San José, ocorrendo como inclusões lenticulares de 5 μm na estanita-kesterita (Figura 31). Ela contém Ag (0,43 %), Sn (5,66 %), Fe (1,88 %) e Zn (1,07 %), (Tabela 9). Sua fórmula estrutural apresenta deficiência de cobre (2 análises): $\text{Cu}_{0,37}\text{Pb}_{0,98}\text{Sb}_{0,97}\text{S}_{3,17}$.



Figura 33 - Galena com inclusão de zinkenita, mineral de ganga e espaços vazios (parte superior direita). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 9 - Composição química da zinkenita (znk), bournonita e sulfossais complexos tipos (a) ssa, (b) ssb e (c) ssc dos veios San José e Grande obtida por MEV-EDS.

	znk			bournonita		ssc a	ssc b	ssc c	
	1	2	3		4	5	6	7	
	och24	och11	och11	média	och30	och33	och33	och33	média
Cu	nd	3,36	6,30	4,83	nd	nd	de	de	
As	de	de	de	de	3,70	de	de	nd	
Pb	27,80	44,90	37,30	41,10	54,00	19,40	38,30	29,30	33,80
Ag	0,47	0,43	0,42	0,43	1,08	1,56	de	0,85	0,43
Zn	nd	0,86	1,28	1,07	nd	3,21	1,08	1,65	1,37
Sb	46,20	25,70	22,20	23,90	4,01	21,50	20,30	19,20	19,80
Cd	0,61	de	0,89	0,89	2,26	de	de	de	
S	25,00	19,90	21,40	20,70	28,40	5,40	4,46	6,01	5,24
Fe	de	1,27	2,48	1,88	0,71	0,69	0,48	0,79	0,64
Sn	de	3,55	7,77	5,66	5,88	23,40	22,00	21,20	21,60
O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,80	13,40	21,00	17,20
Total	100,08	99,97	100,04	100,46	100,04	99,96	100,02	100,00	100,08
FI	3,32	2,60	3,27		1,62	2,49	1,17	1,78	

1- 3 veio San José

4-7 veio Grande

FI = fit index

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

ssc a = sulfossal complexo tipo (a)

ssc b = sulfossal oxidada complexa tipo (b)

ssc c = sulfossal oxidada complexa tipo (c)

Sulfossal tipo (a): Pb-Sn-Sb-Zn-As-S. Ocorre localmente como lamelas (40 μ m de comprimento, aproximadamente) com formas variadas dentro da galena (Figura 15) e junto à franckeita. É formada de Pb (54,00 %), S (28,40 %), Sn (5,88 %), Sb (4,01 %), Zn (4,09 %) e As (3,70 %) (Tabela 9). Em razão do reduzido tamanho da partícula analisada, é provável que a análise de Pb, S, Sn e Sb esteja influenciada pela proximidade dos minerais galena e franckeita. Contém 1,08 % de Ag muito acima da média de 0,54 % de Ag da galena; contém ainda Cd (2,26 %) e Fe (0,71 %).

Sulfossais tipos (b) e (c): Pb-Sb-Sn-S-O. Foram encontrados no nível -380 do veio Grande como cristais irregulares entre as fibras de franckeita e cristais de anglesita (Figura 26).

O sulfossal tipo (b) é formado principalmente de Pb (19,40 %), Sb (21,50 %), Sn (23,40 %) e de quantidades menores de S (5,40 %), Zn (3,21 %) e Fe (0,69 %). É notável a presença de O (24,80 %). Essa única análise mostra também conteúdo significativo de Ag (1,56 %) (Tabela 9).

O sulfossal tipo (c) é formado de Pb (33,80 %), Sb (19,80 %), Sn (21,60 %), S (5,24 %) e O (17,20 %). Também contém Ag (0,43 %) e Zn (1,37 %) (Tabela 9)

Os teores de oxigênio de ambos sulfossais provavelmente estão influenciados pela presença de anglesita e, os teores de Pb, Sb e Sn pelo mineral hospedeiro, franckeita, constituído por esses metais.

É de se notar que, praticamente, não existe diferença na forma de apresentação dos sulfossais tipos (b) e (c), embora estes tenham distinta composição química estando intimamente associados.

As formas apresentadas pelos sulfossais tipos (b) e (c), sugerem que os mesmos estão substituindo franckeita, portanto com formação posterior a este mineral. Seus cristais apresentam tamanhos de 100 μ m e 60 μ m respectivamente, sendo difícil a determinação do tamanho mínimo. Devido o hábito com esses tamanhos, não foi possível obter as propriedades físicas e ópticas dessas espécies.

Quando se compara o sulfossal tipo (a) com os sulfossais tipos (b) e (c), se observa que o primeiro não contém oxigênio, enquanto nos outros dois o oxigênio é elemento notável, sugerindo ambientes de formação diferentes.

Cassiterita (SnO_2). Ocorre em ampla associação com a pirita, quartzo e turmalina, e, ocasionalmente, com a esfalerita, estanita, boulangerita, jamesonita, franckeita e galena. Apresenta-se como prismas tetragonais, agregados granulares bandados dentro da pirita da rocha encaixante. A cassiterita também forma inclusões idiomórficas e hipidiomórficas em pirita, galena, esfalerita e boulangerita (Figuras 14 e 30).

As análises químicas da cassiterita mostram que ela pode conter pequenas quantidades de Sb, Pb e Fe (Tabela 10), mas sua fórmula estrutural é praticamente estequiométrica: $\text{Sn}_{1,01}\text{O}_{1,97}$.

Tabela 10 - Composição química da cassiterita, anglesita e mineral de Pb-S-O dos veios Grande e San José obtida por MEV-EDS.

	CASSITERITA					ANGLESITA				Mineral de Pb-S-O			
	1	2	3	4		5	6	7		8	9	10	
	och11	och17	och17	och29	média	och23	och33	och33	média	och30	och30	och30	média
Cu	de	de	nd	de		de	nd	nd		nd	de	nd	
As	nd	nd	nd	nd		de	de	nd		de	3,87	4,05	3,96
Pb	de	de	de	2,71	2,71	65,60	68,70	66,60	67,00	41,50	41,50	44,30	42,40
Ag	de	nd	nd	nd		de	de	nd		de	de	de	
Zn	nd	de	de	nd		nd	1,14	nd	0,38	nd	nd	nd	
Sb	1,20	1,92	1,04	0,74	1,23	nd	de	de		2,81	nd	nd	0,94
Cd	nd	nd	nd	de		0,80	1,13	0,91	0,95	1,18	1,56	1,03	1,26
S	de	de	de	de		12,40	12,80	10,90	12,10	18,70	17,00	16,00	17,20
Fe	0,26	de	0,10	0,15	0,13	nd	de	de		0,30	de	de	0,30
Sn	79,90	77,10	77,70	75,20	77,50	0,42	0,48	de	0,45	3,29	de	de	3,29
O	18,60	21,00	20,90	21,20	20,40	20,80	15,70	21,60	19,40	32,20	36,00	34,60	34,30
Total	99,96	100,02	99,74	100,00	101,97	100,02	99,95	100,01	100,28	99,98	99,93	99,98	103,65
FI	3,98	8,44	7,15	5,10		1,29	5,41	1,25		1,39	1,43	1,25	

1 e 5 veio San José FI = fit index

2-4 e 6-10 veio Grande

nd = não detectado

de = desprezado pelo erro estatístico

3.2 - MINERAIS DE GANGA

Anglesita (PbSO_4) e **mineral de Pb-O-S**. A anglesita usualmente se apresenta alojada junto aos planos de clivagem da galena (Figuras 15 e 34), às vezes formando atóis; também se encontra como manchas na galena e boulangerita (Figura 30) e, entre as fibras de franckeita (Figuras 25 e 26). A sua distribuição é irregular com tamanho variando de 1 a 100 μm ; as formas que seguem as clivagens da galena e franckeita são alongadas.

Já o mineral de Pb-O-S está apenas nos planos de clivagens da galena (Figuras 15 e 16) e tem um tamanho médio de 25 μm .

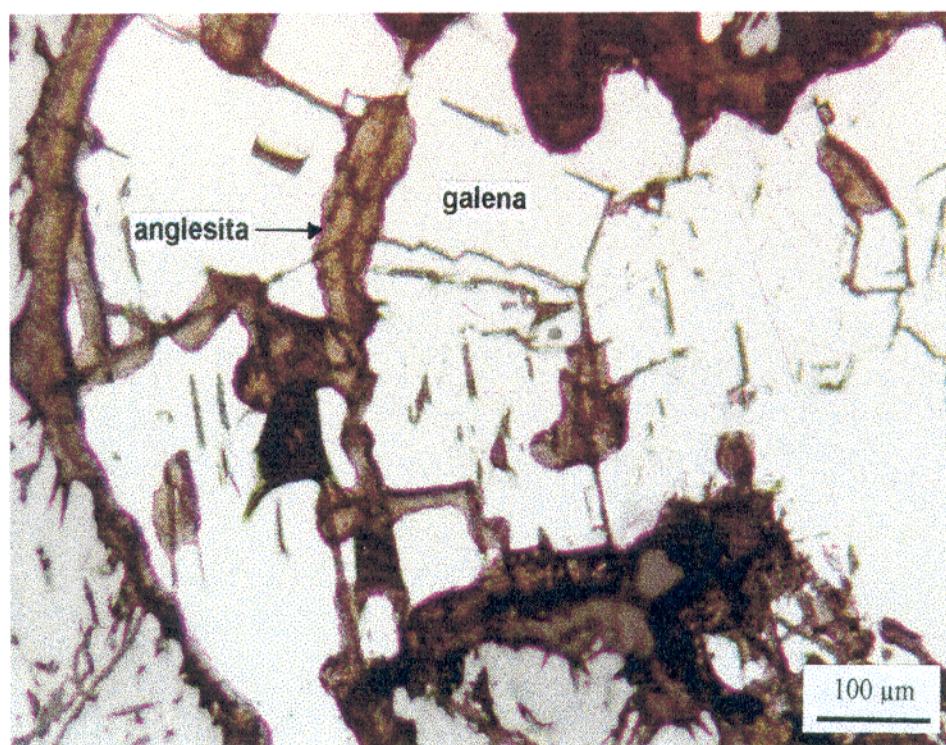


Figura 34 - Microfotografia da anglesita nos planos da clivagem e nos limites zonais dos cristais de galena. Na parte inferior observa-se esfalerita (nicóis //, luz refletida).

A anglesita contém quantidades menores de Pb (67,00 %) e O (19,40 %), e maiores de S (12,10 %) com relação a anglesita teórica (Pb:68,30 %; O:21,10 %;

S:10,60) (Tabela 10), provavelmente em decorrência das pequenas quantidades de Zn, Cd, Fe e Sn ou pode ser erro da própria análise.

O mineral de Pb-S-O contém Pb (42,40 %), O (34,30 %) e S (17,20 %) (Tabela 10) distinta, portanto da anglesita. Também contém As, Sb, Cd, Fe e Sn em proporções menores. Não foi possível identificar a fase mineral.

As texturas que apresentam estes minerais, típicas de substituição, mostram que derivaram da galena do *Centro Minero San José*.

Alunita ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_{12}$). Ocorre como lentes de 1 a 4 mm na galena e raramente na pirita e como crostas recobrimdo os cristais de pirita. Sob o MEV, a alunita se apresenta como aglomerados retangulares e trapezoidais (Figura 12) associada intimamente à galena, esfalerita e marcassita.

Gipso ($CaSO_4 \cdot H_2O$). Ocorre associado com outros sulfatos como melanterita, rozenita, jarosita, natrojarosita e halotrichita, formando camadas pulverulentas envolvendo superficialmente a turmalina, quartzo, pirita, galena e franckeita. Às vezes os agregados de cristais do gipso apresentam-se como rosetas.

Jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), **Natrojarosita** ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) e **Halotrichita** ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$) ocorrem como massas terrosas e geralmente envolvendo a pirita, turmalina, quartzo e ainda a galena, boulangerita e franckeita.

Melanterita ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e **Rozenita** ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$) encontram-se intimamente associadas, a primeira como cristais tabulares estriados formando crostas (espessura até 0,5 cm) sobre a turmalina, quartzo e pirita. Cristais de melanterita também formam estalactites nas atuais galerias do *Centro Minero San José*. A rozenita é microcristalina, sendo esta a primeira vez que se faz referência a este mineral no *Centro Minero San José*. ROBERTS et al. (1990) descrevem rozenita como eflorescência sobre gnaisses com pirita intemperizados.

Escorodita ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$). Foi encontrada no nível -460 do veio San José, como crosta dura e fina sobre a turmalina, principalmente. Da mesma forma que a rozenita, este é a primeira citação deste mineral no *Centro Minero San José*.

Quartzo (SiO_2) e **turmalina** (schrolita: $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ e olenita: $\text{Na}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Li})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Quartzto é o principal mineral de ganga no *Centro Minero San José*. Ocorre associado à pirita e a quantidades menores de cassiterita, como agregados granulares e maciços preenchendo cavidades da rocha encaixante e vênulas bem definidas. O quartzo ocorre também como drusas e como microcristais idiomórficos a hipidiomórficos.

Turmalina é outro mineral de ganga, embora em menor quantidade, ocorrendo como agregados microcristalinos e disseminados na rocha encaixante.

A associação mineralógica quartzo e turmalina, obviamente, inclui os vários sulfetos e sulfossais, sendo galena, franckeita e boulangerita os principais.

Caolinita, dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Com exceção de dickita, que esta restrita ao nível -380 m do veio Grande, a caolinita encontra-se em todos os níveis amostrados. Ocorrem como massas terrosas como bandas e impregnações em torno do quartzo e turmalina.

3.3 - SUCESSÃO MINERALÓGICA

As mineralizações em veios hidrotermais no *Centro Minero San José* estão encaixadas em rochas vulcânicas porfíricas, brechas e ardósias. Formaram-se em dois estágios principais (Figura 35): 1) Estágio de mineralização primária, com uma fase precoce e outra tardia, que depositou o minério primário; 2) Estágio de mineralização secundária que deu origem ao minério oxidado e superficial.

O estágio precoce da mineralização primária está representada pela formação de quartzo, pirita, cassiterita, pequenas quantidades de pirrotita exsolvida e de arsenopirita. Localmente contém turmalina. O quartzo, principal mineral de ganga dos veios, apresenta grande quantidade de inclusões de pirita. O modo de ocorrência da pirita em veios maciços ou substituindo a rocha encaixante mostra a sua origem primária. Cassiterita co-precipitou-se com quartzo e pirita em um intervalo de formação restrito. A pirrotita também foi formada neste estágio precoce, por exsolução da pirita. Na fase tardia deste estágio formou-se quantidade mínima de arsenopirita.

Movimentações tectônicas subsequentes reativaram os veios e uma nova mineralização, com sulfetos e sulfossais, definiu o estágio de mineralização primária tardia.

	Mineralização primária		Mineralização secundária
	precoces	tardia	
quartzo		— ?	
pirita		— ?	
turmalina			
cassiterita			
pirrotita			
arsenopirita			
esfalerita			
calcopirita			
galena			
estanita-kesterita			
bournonita			
boulangerita			
zinkenita			
jamesonita			
franckeita			
wurtzita			
marcassita			
alunita			
caolinita			
dickita			
jarosita			— ?
natrojarosita			— ?
gipso			— ?
halotrichita			— ?
escorodita			— ?
melanterita			— ?
rozenita			— ?
anglesita			— ?

Figura 35 - Sucessão mineralógica nos veios hidrotermais do *Centro Minero San José*.

O estágio de mineralização primária tardia ocorreu em condições de baixa temperatura. A sua mineralogia é complexa, ocorrendo sulfetos e sulfossais, associados com quartzo e alguns sulfatos. Esse estágio, iniciou com a formação de esfalerita, que no último período da sua formação produziu calcopirita exsolvida. Posteriormente cristalizou-se galena, estanita-kesterita e bournonita. A esses minerais sobreposicionaram-se os sulfossais boulangerita, zinkenita, jamesonita e franckeita, substituindo-os.

Na fase final (ácida) depositaram-se marcassita, alunita, kaolinita e dickita. Marcassita e alunita são, claramente, minerais deste estágio, evidenciado pela sua ocorrência em fissuras da galena.

Após o estágio de mineralização tardia, os veios situados próximos à superfície, foram oxidados, dando início ao estágio de mineralização secundária, cuja seqüência mineralógica é de difícil reconhecimento. Em profundidade (abaixo do nível 380 m), evidencia-se a formação dos minerais jarosita, natrojarosita, gipso, halotrichita, escorodita, melanterita, rozenita e anglesita, indicando que estes minerais não são restritos à zona de oxidação (acima do nível 150 m) como afirmam CHACE (1948) e AHLFELD & SCHNEIDER-SCHERBINA (1964). Estes minerais apresentam-se como crostas e massas terrosas com textura tipo *boxwork*.

3.4 - DISTRIBUIÇÃO DA PRATA

É peculiar no depósito do *Centro Minero San José* a grande variedade de espécies minerais identificadas, assumindo importância econômica os sulfetos e sulfossais mineralizados em Ag, Pb, Sn, Sb e Zn.

Estudos anteriores sobre a mineralogia do *Centro Minero San José*, indicam ocorrência de espécies minerais de Ag, estudos estes concentrados aos níveis superiores a 380 m. No presente estudo, realizado sob o nível -380 m não foram encontrados minerais de Ag, sugerindo que estes estariam restritos aos níveis superiores, indicando variação mineralógica segundo a profundidade.

A mineralização argentífera é persistente nos veios estudados, envolvendo sucessivas áreas em sentido vertical e lateral. A distribuição de Ag em algumas seções é homogênea, mas limitada a uma média de 0,5 % de Ag.

Os principais minerais portadores de Ag são galena e franckeita (médias de 0,54 e 0,48 % respectivamente). Estanita-kesterita (média de 0,33 %), zinkenita (0,47%), bournonita (média de 0,43 %) e sulfossais complexos tipos (a) (1,08 %), (b) (1,56 %) e (c) (média de 0,43 %) também são portadores de Ag, porém estão em pequenas quantidades no minério. O máximo teor de Ag (1,56 %) analisado corresponde ao sulfossal complexo tipo (b).

A galena ocorre nos três veios estudados, ao passo que os sulfossais franckeita, estanita-kesterita, zinkenita e estanita-kesterita estão limitados aos veios Grande e San José. Os sulfossais complexos tipos (a), (b) e (c) encontram-se restritos ao veio Grande do nível -380 m localmente associada a galena, franckeita e anglesita.

4 - CRISTALOQUÍMICA DA PRATA NOS SULFETOS E SULFOSSAIS

Os resultados anteriores mostraram que minerais portadores de Ag são: galena, franckeita, zinkenita, estanita-kesterita e bournonita.

4.1 - GALENA

As análises químicas da galena, mostram além da Ag os elementos Sb, Cd e As na composição química deste mineral. A distribuição destes elementos nas galenas permite individualizar dois modos composicionais: 1) grupo Ag-Cd e 2) grupo Ag-Cd-Sb-As (Tabela 11), sugestivo de substituições iônicas na estrutura deste sulfeto.

Tabela 11 - Análises químicas e proporções atômicas da galena segundo os dois grupos.

% peso									
	Grupo 1				Grupo 2				
	8	15	27	28	3	7	23	25	26
Pb	70,20	80,70	82,70	77,20	77,80	68,50	75,40	76,60	76,00
Ag	0,94	0,75	0,41	0,79	0,55	0,85	0,58	0,71	0,74
Sb	nd	nd	de	de	0,71	0,75	0,55	0,57	0,67
As	3,5	de	de	3,28	2,82	4,88	2,4	2,39	2,21
Cd	1,55	1,31	0,98	1,69	0,93	1,80	1,29	1,37	1,49
Fe	de	de	0,62	de	nd	nd	nd	de	nd
Sn	de	de	0,32	de	0,48	de	0,52	de	0,49
Cu	de	nd	de	nd	de	nd	de	nd	nd
S	23,80	17,00	15,00	17,00	16,60	23,30	19,30	18,40	18,40

proporção atômica (*)									
Pb	0,457	0,735	0,855	0,702	0,722	0,456	0,605	0,644	0,638
Ag	0,012	0,013	0,009	0,014	0,010	0,011	0,009	0,011	0,012
Sb					0,012	0,009	0,008	0,008	0,010
As	0,063			0,082	0,073	0,090	0,054	0,056	0,051
Cd	0,019	0,022	0,019	0,028	0,016	0,022	0,019	0,021	0,023
Fe			0,024						
Sn		0,058	0,006		0,007	0,018	0,008		0,007
Cu									
S	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Σ NA	1,551	1,828	1,913	1,826	1,833	1,606	1,695	1,740	1,734

(*) = normalizado para 1 átomo de S

nd = não detectado; de = desprezado pelo erro estatístico; Σ NA = número de átomos

4.1.1 - Grupo 1. Substituição simples Pb-Ag

Neste grupo as análises químicas da galena reportam concentrações de Ag, entre 0,41 % (0,47 % mol de Ag_2S) até 0,94 % (1,27 % mol de Ag_2S). Utilizando-se o diagrama ternário Ag_2S - PbS - Sb_2S_3 observou-se que devido aos baixos valores de Ag encontrados, a composição química deste grupo situa-se exclusivamente no vértice PbS (Figura 36).

Os valores máximos de solubilidade de Ag_2S variam de acordo com a temperatura. Segundo VAN HOOK (1960) a máxima solubilidade da Ag_2S é 0,6 % mol a 800°C, enquanto SHARP & BUSCECK (1993) encontraram valores máximos de 0,4 % mol a 700°C. AMCOFF (1984) indica que a temperatura ambiente a solubilidade é quase ínfima. PRING & WILLIAMS (1994) reportam que o limite de substituição de Ag em galena solução sólida natural (sem Sb e Bi) é provavelmente menor que 0,1 % mol.

Quando se compara os valores encontrados de Ag_2S (0,47-1,27 % mol) com aqueles da literatura observa-se que o valor máximo (1,27 %) é o dobro do valor proposto por VAN HOOK (1960) e três vezes maior do proposto por SHARP & BUSCECK (1993). Estes valores de solubilidade elevados, podem ser explicados: 1) pela presença de Cd, simpatético geoquimicamente com Ag mostrando miscibilidade (WASSERSTEIN, 1951)(Figura 37), 2) pela presença de As, que segundo VAN HOOK (1960), pode elevar sensivelmente a solubilidade da Ag e, 3) pela provável existência de Sb em pequenas quantidades não detectadas por MEV-EDS.

Devida às concentrações menores de Ag na galena de San José e as características de solubilidade limitada, sugere-se uma solução sólida substitucional de Pb por Ag nas posições octaédricas da galena, mas o mecanismo de formação desta solução sólida provavelmente seja muito mais complexo podendo envolver posições intersticiais, já que se observa deficiência de cátions com relação a 1 átomo de S normalizado (Tabela 11).

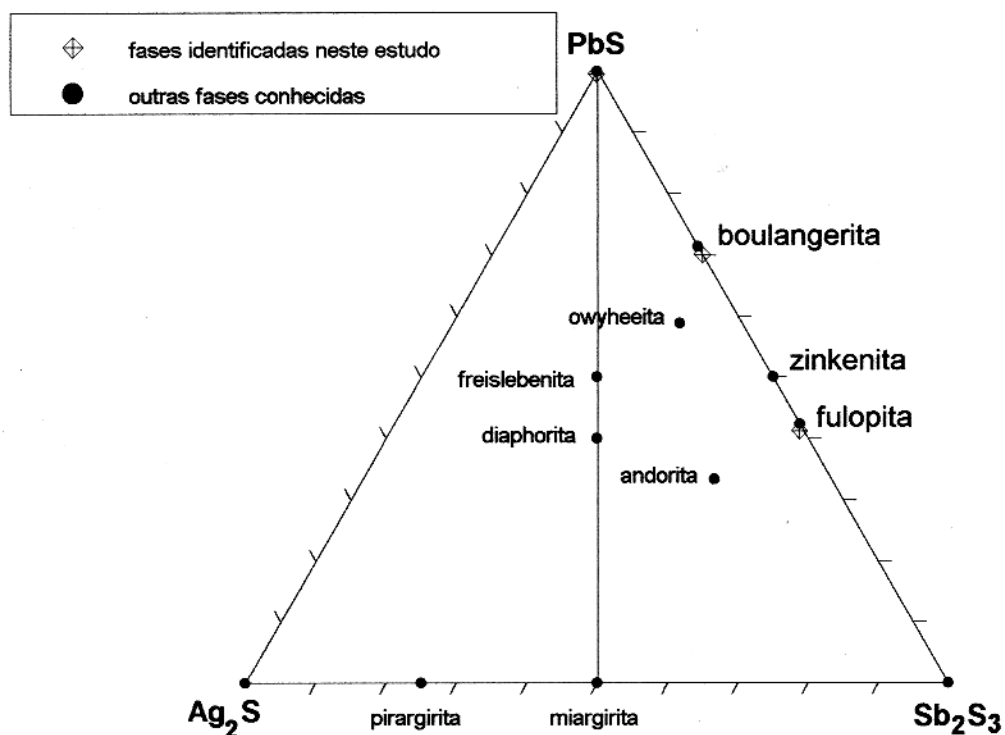


Figura 36 - Diagrama ternário Ag_2S - PbS - Sb_2S_3 , com as fases minerais identificadas neste estudo além de outras fases conhecidas (modificado de HOLLER & GANDHI, 1995).

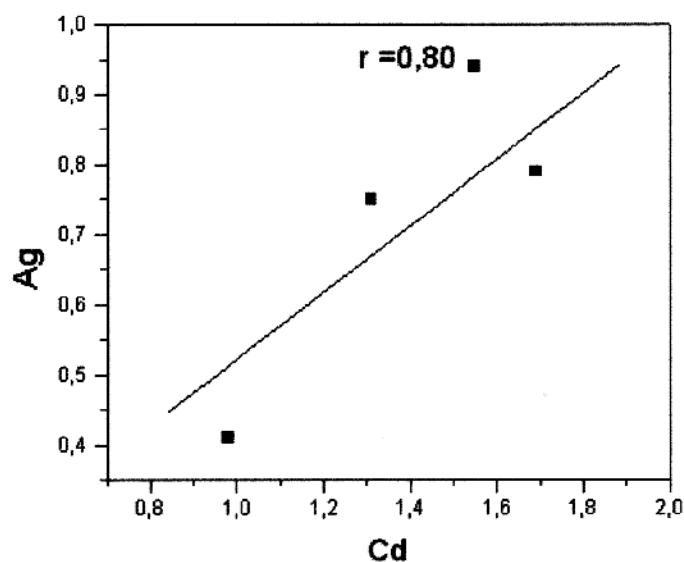


Figura 37 - Diagrama de dispersão Ag vs. Cd para galena (grupo 1) em % peso.

4.1.2 - Grupo 2. Substituição acoplada $2\text{Pb}^{2+}=\text{Sb}^{3+}+\text{Ag}^+$

As análises químicas da galena neste grupo mostram Ag, Cd, Sb e As. Segundo VAN HOOK (1960), BETHKE & BARTON (1971), HODA & CHANG (1975), AMCOFF (1984), SHARP & BUSECK (1993) e HUSTON et al. (1996) Sb aumenta radicalmente a solubilidade da Ag na galena. De acordo com HODA & CHANG (1975) e AMCOFF (1984) a solubilidade da Ag na galena é de 4 % mol a 300°C e 2 % mol a 250°C, indicando que a solubilidade é completa sobre 400°C no sistema PbS-AgSbS_2 .

A solubilidade existente ao longo do binário PbS-AgSbS_2 do sistema $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ (Figura 36) sugere que as galenas com teores de Ag-Sb tenham substituições iônicas de 2Pb por Ag e Sb, acoplados.

O sistema ternário da Figura 36, pode ser convertido em gráfico bidimensional seguindo as relações de variação composicional $\text{PbS} = 1 - 1,5 \text{ Sb}_{0,67}\text{S}$ e $\text{PbS} = 1 - 0,5 \text{ Ag}_2\text{S}$, tendo Ag e Sb como variáveis. Para comprovar a existência de solubilidade ou de substituição acoplada, as variáveis Sb e Ag devem seguir o sistema binário $\text{PbS-Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}$ (Figura 38a), como por exemplo para diaphorita, a qual teria $\text{Sb}_{0,67}\text{S} = 2/3$ ($1 - 3/8$) $\Rightarrow \text{PbS} = 0,375$. O diagrama está normalizado para 1 átomo de S e as escalas em proporção atômica de $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ variam de 0 a 2, e para $\text{PbS-Sb}_{0,67}\text{S}$ de 0 a 0,67.

Ao longo do sistema $\text{PbS-Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}$ ocorrem diversas fases do tipo $\text{Pb}_z\text{Sb}_x\text{Ag}_y\text{S}$ onde z, x e y estão em proporção atômica ($z+x+y=1$). Por exemplo, para a diaphorita e freislebenita teria se $\text{Pb}_{2/3}\text{Ag}_{3/8}\text{Sb}_{3/8}\text{S}$ e $\text{Pb}_{1/8}\text{Ag}_{1/8}\text{Sb}_{1/8}\text{S}$, respectivamente.

As proporções atômicas da Ag (0,009 a 0,012) em presença de Sb (0,008 a 0,012) (Tabela 11, grupo 2) na galena do *Centro Minero San José* mostram valores baixos, localizando-se junto ao vértice da fase PbS da Figura 38a. Ampliando-se este vértice (Figura 38b), pode notar-se que as proporções atômicas plotadas seguem a linha de substituição acoplada $\text{PbS} - \text{Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}$.

Prata que se encontra mais concentrada que antimônio ($\Sigma\text{Ag}/\Sigma\text{Sb} = 0,011/0,009$), sugere que há defeitos adicionais, tanto como vacâncias de Pb, ou outros elementos para manter o balanço na carga ou ainda, este excesso pode provocar substituição intersticial (PRIDMORE & SHUEY, 1976, AMCOFF et al., 1985 e HOLLNER & GANDHI, 1995). Além de Sb, é muito provável que As aumente a solubilidade da Ag como citado anteriormente. Cd também pode provocar um aumento, já que se correlaciona positivamente com a Ag ($r=0,93$) (Figura 39).

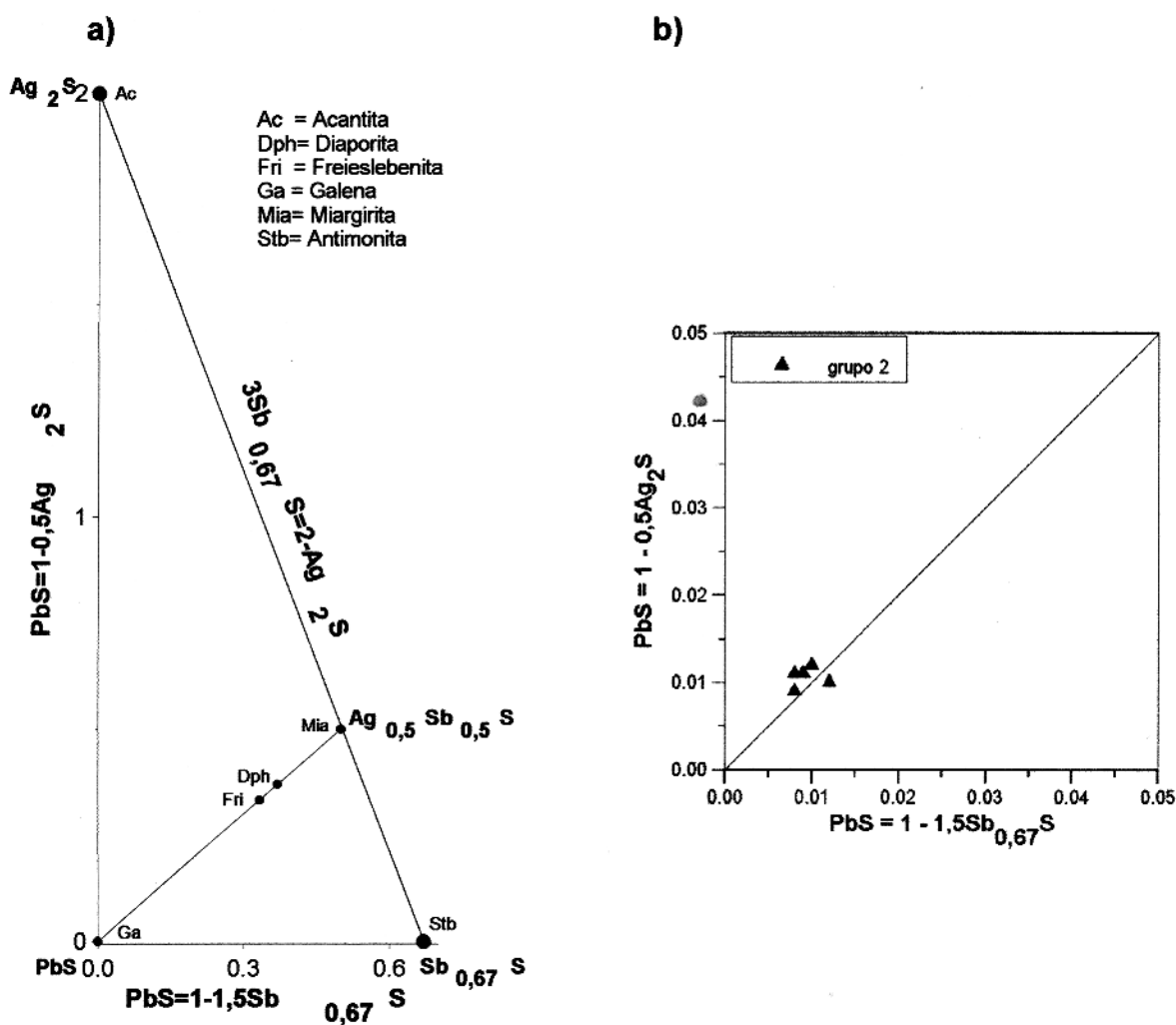


Figura 38 - a) Diagrama ternário $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_{0,67}\text{S}$, normalizado para 1 átomo de S.
b) Ampliação do vértice da fase PbS do diagrama ternário da figura a) mostrando os valores ao longo da linha de substituição acoplada.

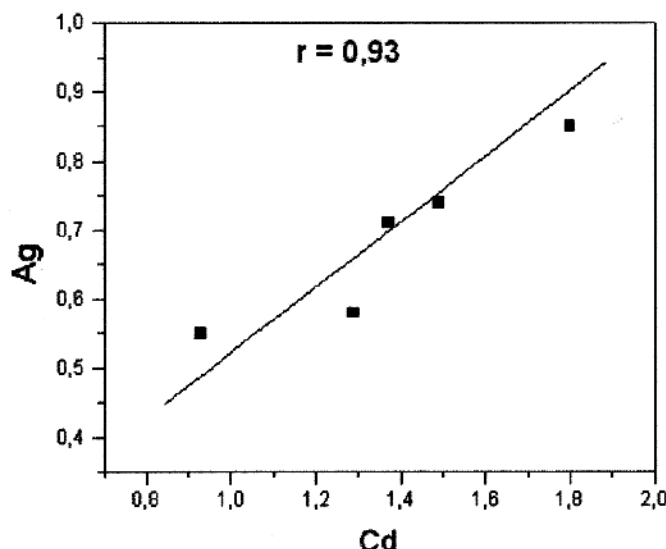


Figura 39 - Diagrama de dispersão Ag vs. Cd na galena (grupo 2) em % peso.

Como consequência das substituições iônicas de Pb por Ag e Sb na galena, pode notar-se uma ligeira diminuição do parâmetro de cela unitária a ($5,933 \pm 0,001$ Å) da galena do *Centro Minero San José* com relação a aquelas consideradas referência a ($5,936 \pm 0,002$ a $5,94$ Å) (Tabela 12), essa pequena variação é devida ao raio iônico do Sb ($0,090$ nm) que pode contrair a cela cúbica da galena (SHARP & BUSECK, 1993)

Tabela 12 - Parâmetros de cela unitária da galena

Galena	a (Å)	Observações
Centro Minero San José	$5,933 \pm 0,001$	Este trabalho, obtido pelo método dos mínimos quadrados.
Padrões ^{(1),(2), (3), (4)}	$5,94$; $5,9360 \pm 0,002$; $5,936$; $5,9362$	

⁽¹⁾ Wyckoff citado SHARP et al. (1990) e SHARP & BUSECK (1993)

⁽²⁾ CRAIG (1967), CZAMANSKE & HALL (1975)

⁽³⁾ ROBERTS et al. (1990), KLEIN & HURLBURT (1993) e HOLZEL (1989)

⁽⁴⁾ PDF:5-592 (ICDD, 1993).

A substituição iônica identificada, pode ser também qualitativamente descrita pela comparação do tamanho dos raios iônicos da Ag^+ ($0,129$ nm), Pb^{2+} ($0,130$ nm) e Sb^{3+} ($0,090$ nm) (Shanon citado por SHARP et al., 1990). O raio iônico da Ag^+ é quase

idêntico ao Pb^{2+} , mas o de Sb^{3+} é menor, podendo resultar em uma significativa contração local quando esteja substituindo Pb^{2+} . Se a substituição de Ag^+ e Sb^{3+} ocorrer em grupos pode haver prováveis contrações de celas unitárias.

Em função das diversas considerações acima, conclui-se a existência de substituição acoplada do tipo $\text{Ag}^+ + (\text{Sb})^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$. Neste tipo de substituição a carga e raios iônicos estão balanceados, podendo apresentar altas concentrações de Ag. A substituição ao longo do sistema $\text{PbS-Ag}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}\text{S}$ ocorre com baixos conteúdos de Ag e Sb (solubilidade até Ag:1,17 % mol e Sb:0,91 % mol), sugerindo uma substituição em proporção atômica 2 vezes de Pb pela Ag e Sb.

4.2 - FRANCKEITA

A fórmula estrutural da franckeita do *Centro Minero San José* $\text{Pb}_{4,55}\text{Fe}_{0,80}\text{Sn}_{2,11}\text{Sb}_{1,91}\text{S}_{14,00}$ (normalizada para 14 átomos de S) quando comparada com a franckeita dada por FLEISCHER & MANDARINO (1991) $(\text{Pb}, \text{Sn}^{2+})_6\text{Fe}^{2+}\text{Sn}_2^{4+}\text{Sb}_2^{3+}\text{S}_{14}$, mostra maior proporção atômica de Sn^{4+} , o que faz supor que parte da diferença ($2,11 - 2 = 0,11$) encontra-se como Sn^{2+} junto ao Pb^{2+} . Somando as proporções atômicas de Pb^{2+} ($4,55$) + Sn^{2+} ($0,11$) = $4,66$, nota-se que este valor é ainda menor que o valor ideal (6) da sua formula teórica. Esta deficiência indica que a Ag ($0,09$) poderá estar substituindo Pb^{2+} da mesma forma que o Sn^{2+} . A soma destes três íons Pb ($4,55$) + Sn^{2+} ($0,11$) + Ag ($0,09$) = ($4,75$), ainda é menor que a somatória ideal (6). Esta deficiência ainda pode ser completada pelos íons Cu, As ou Cd, embora estes estejam distribuídos irregularmente.

Recentemente WANG et al. (1995) revelou uma composição aproximada da franckeita de $\sim \text{Pb}_5\text{FeSn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$. Se comparada com franckeita do *Centro Minero San José* $\text{Pb}_{4,55}\text{Fe}_{0,80}\text{Sn}_{2,11}\text{Sb}_{1,91}\text{S}_{14,00}$, o Pb encontra-se ainda abaixo do ideal (5), o que faz reforçar que a Ag de fato substitui Pb.

Para ROBERTS et al. (1990), HOLZEL (1989) e ICDD (1993) a franckeita apresenta-se como $\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_{14}$ sem Fe e baseada em 24 átomos. Estudos de SACHDEV & CHANG (1975), mostram que franckeita não é observada no sistema

PbS-SnS-SnS₂-Sb₂S₃ sintético, e que para a formação desta fase mineral Fe deve estar necessariamente presente. Portanto, a franckeita do *Centro Minero San José* se formou a partir de composições contendo Fe (2,31 % ou 0,81 de proporção atômica).

Esta variação na composição química da franckeita se reflete também nos parâmetros da sua cela unitária.

Para a determinação dos parâmetros da cela unitária da franckeita usou-se a técnica de micropreparação de amostras, fazendo-se várias medidas. Observou-se que o tamanho do grão é fundamental para a obtenção de bons resultados, devido a estrutura da franckeita em camadas, produzindo orientação preferencial dos cristais ao longo do eixo *c*. A franckeita muito fina (Figura 40) mostra efeitos extremos de orientação preferencial e acentuado *background*. A franckeita grossa apresenta melhor resultado pois minimiza a tendência a orientação preferencial (Figura 40). Esta diferença pode ser observada através da área sombreada entre os dois difratogramas. Ambos mostram picos do tipo (00/). Nota-se também que o valor $d = 17,229 \text{ \AA}$ [$2\theta = 5,125$, (*hkl*):(*001*)] não é reportado na ficha PDF:43-1480 (Figura 40).

O valor calculado do parâmetro *c* (17,35 Å) é obtido a partir dos valores (00/) múltiplos devido a orientação preferencial da franckeita (Tabela 13). Os parâmetros *a* e *b*, ambos 5,856 Å, são semi-quantitativos em virtude de ter só um valor para cada constante [(*hkl*) = (-220) para *a*; (*hkl*) = (304) para *b* respectivamente] (Tabela anexa a Figura 40). Os parâmetros de cela unitária foram determinados usando o ângulo $\beta = 94,2^\circ$.

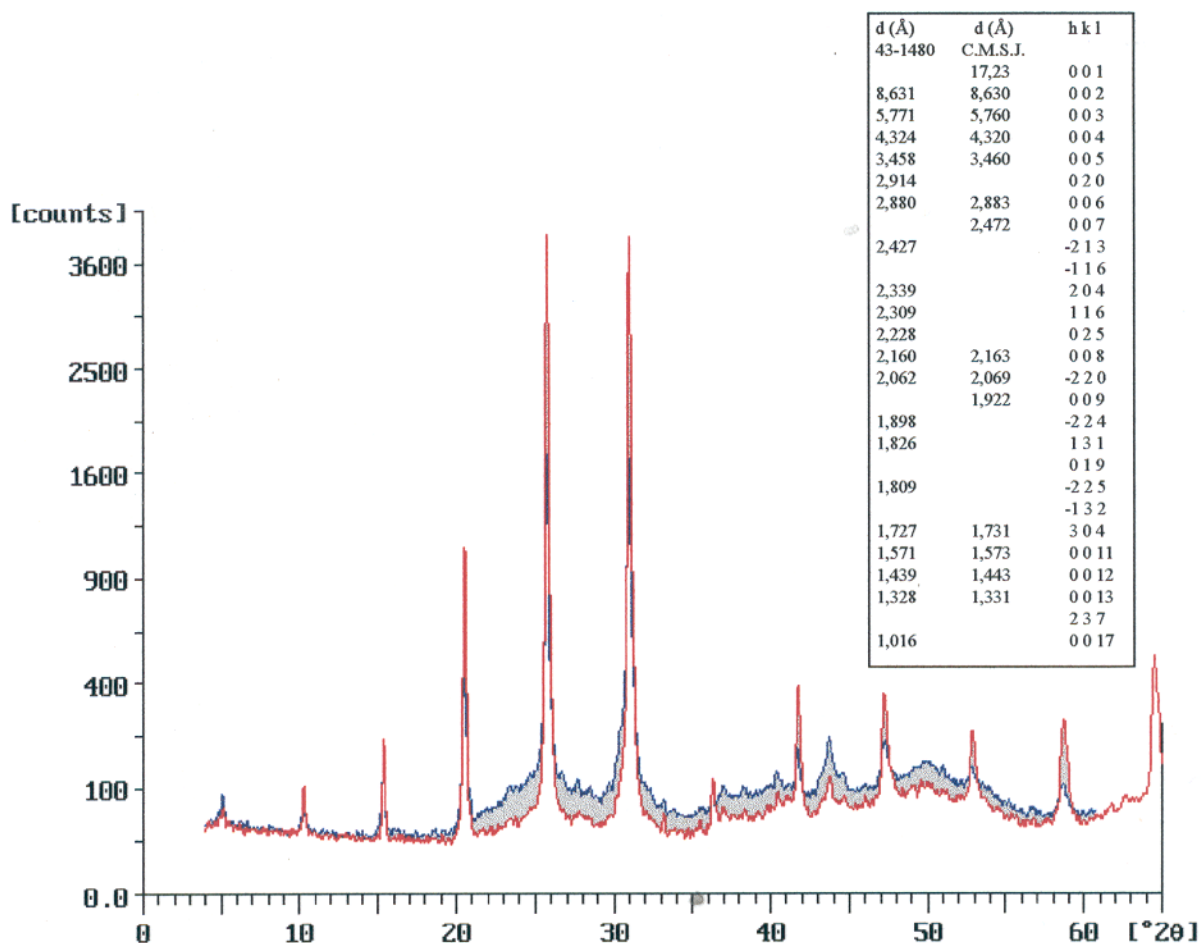


Figura 40 - Difratograma da fase mineral frankcита, mostrando a orientação preferencial (00l) e a diferença de tamanho de grão. Difratograma de cor azul, representa frankcита fina e a vermelha a grossa. Na parte superior direita, a comparação entre a ficha PDF:43-1480 com a frankcита do Centro Minero San José (C.M.S.J.) em função da distância interplanar d.

Tabela 13 - Parâmetros de cela unitária da frankcита (frk)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Observações
frk C.M.San José	5,86 ^(*)	5,86 ^(*)	17,35	Este trabalho, obtido pelo método dos mínimos quadrados
frk 43-1480 ⁽¹⁾	5,85	5,83	17,34	C.M. San José (sistema monoclinico)
frk Wang ⁽²⁾	5,82	5,79	17,2	T (pseudotetragonal)
	6,3	3,65	17,2	H (pseudohexagonal)

frk frankcита

^(*) calculado só para a (-220) e b (304)

⁽¹⁾ extraídas da ficha PDF: 43-1480 (ICDD, 1993)

⁽²⁾ WANG et al. (1995) e Williams & Hyde citado por SHARP & BUSECK (1993)

Os parâmetros da cela unitária a (5,86 Å), b (5,86 Å) e c (17,35 Å) da franckeita do *Centro Minero San José* são ligeiramente maiores do que os parâmetros a (5,85 Å), b (5,83 Å) e c (17,34 Å) da ficha PDF:43-1480 e a (5,82 Å), b (5,79 Å) e c (17,2 Å) (T pseudotetragonal) reportado por WANG et al. (1995), exceto para a camada H deste último. Essa pequena variação provavelmente seja devida aos dados semiquantitativos experimentais obtidos que não refletem sua verdadeira exatidão.

Não há referências quanto a influência da Ag na estrutura da franckeita, mas a ilustração abaixo pode dar uma idéia (Figura 41).

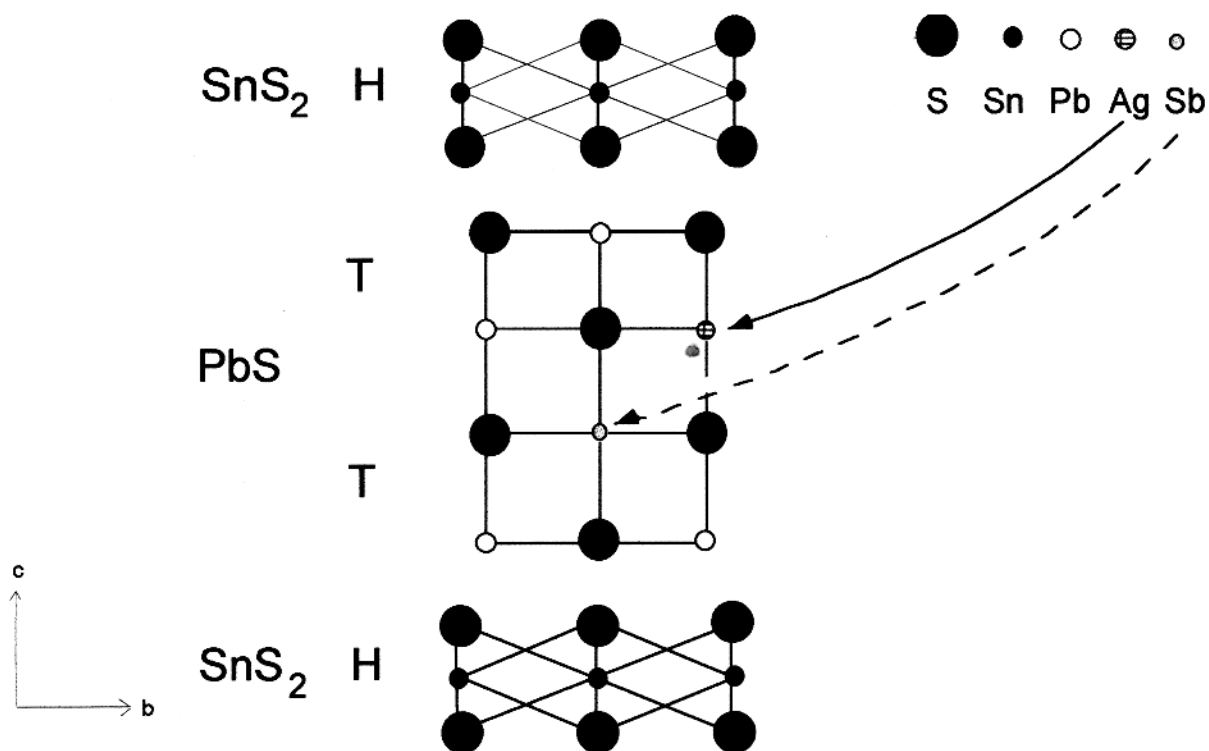


Figura 41 - Projeção da estrutura da franckeita [100] em camadas (H=pseudo-hexagonal e T=pseudotetragonal) e onde ocorreria as prováveis substituições do íon Ag (modificado de WANG et al., 1995).

Segundo WANG et al. (1995), a franckeita consiste de camadas pseudo-tetragonais (T) e pseudo-hexagonais (H). As camadas H tem estrutura da berndita (SnS₂), na qual dois planos de átomos de S estão densamente empacotados e muitos sítios octaédricos estão ocupados por Sn⁴⁺. Cada camada pseudotetragonal (T) inclui

duas camadas de Pb-S, tendo uma estrutura tipo galena, sendo provável que nesta ocorra a substituição de Pb^{2+} pela Ag^+ e Sb^{3+} . Estas substituições iônicas podem provocar a distorção nos parâmetros da cela unitária da franckeita, já que segundo WANG et al. (1995) e SHARP & BUSCEK (1993) existe um aumento das camadas T e H pelo excesso de Sb (naturalmente Ag) substituindo Pb, que podem provocar desajuste na estrutura da franckeita (os raios iônicos de Ag e Pb são comparáveis em coordenação octaédrica $\approx 0,13$ nm e não assim do Sb igual a $0,09$ nm). Pequenas quantidades de Sn podem ser substituídas por Fe^{2+} nas camadas H, e pequenas quantidades de Pb podem ser substituídas por Sb^{3+} ou Sn^{2+} nas camadas T, e neste caso a Ag^+ substitui Sn^{2+} , novamente na camada T (WANG et al., 1995) (Figura 41).

Os aspectos indicados permitem sugerir substituição iônica simples de Pb por Ag, limitada a uma média de $0,48\%$ em peso e com forte presença de Sb. A Ag^+ pode substituir também Sn^{2+} , que junto ao Pb^{2+} , poderia dar lugar à substituição simples do tipo $2\text{Ag}^+ = (\text{Pb}, \text{Sn})^{2+}$ de acordo ao proposto por DAQUING (1991), igualmente restrito as condições nomeadas.

4.3 - ZINKENITA

As análises químicas da zinkenita revelam uma composição química mais próxima da fulopita (Figura 36), mas as propriedades físicas e os padrões de difração de raios-X indicam zinkenita. Seguindo o sistema ternário $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$, HODA & CHANG (1975) e BIRCH (1981) determinaram que as fases sólidas estáveis a 500°C são: boulangerita, zinkenita e andorita solução sólida ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$), além de uma solução sólida que se estende de miargirita à galena. Nesta solução sólida tem-se uma substituição desordenada de ions Pb^{2+} por Ag^+ e Sb^{3+} , que é preservada quando esfriada rapidamente. Este aspecto indica que a substituição iônica na zinkenita seja produto da assembléia de equilíbrio com essa solução sólida. A substituição de Pb por Ag esta limitada a uma média de $0,47\%$ de Ag.

Por comparação da relação $\text{Pb/Sb} \leq 0,409$ (% atômico) da zinkenita teórica $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ (SMITH, 1986) e $\text{Pb/Sb} = 0,34$ (% atômico) da zinkenita

($\text{Pb}_{7,52}\text{Ag}_{0,24}\text{Sb}_{21,20}\text{S}_{43,80}$) do *Centro Minero San José*, justifica-se deficiência de Pb em San José. Isto pode sugerir que Ag, provavelmente, possa estar substituindo Pb. Quando Pb é substituído por Ag a razão $(\text{Pb} + \text{Ag})/\text{Sb} = (0,1 + 0,0034)/0,29 = 0,36$ (% atômico) continua menor que o valor teórico.

Este tipo de substituição iônica, provavelmente, modificara muito pouco os parâmetros *a* ($22,111 \pm 0,004$) e *c* ($4,322 \pm 0,001$) da cela unitária da zinkenita do *Centro Minero de San José*. Isto é evidente, já que quando se comparam estes parâmetros com aquelas da literatura (Tabela 14), eles são praticamente idênticos.

Tabela 14 - Parâmetros de cela unitária da zinkenita (znk)

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Observações
znk C.M. San José	$22,111 \pm 0,004$	$4,322 \pm 0,001$	Este trabalho, obtido pelo método dos mínimos quadrados. Ag(0,47%); Cd(0,61%)
znk 45-1424 ⁽¹⁾	22,125	4,324	<i>Centro Minero San José-Bolivia</i> Cu(0,3%)
znk Wolfsberg ⁽²⁾	22,108	4,3265	Wolfsberg, Alemanha

znk = zinkenita

⁽¹⁾ extraída da ficha PDF:45-1424 (ICDD, 1993)

⁽²⁾ SMITH (1986)

4.4 - ESTANITA-KESTERITA E BOURNONITA

A estanita-kesterita do *Centro Minero San José* com proporções atômicas Cu:(Fe+Zn):Sn= 1,82:1,04:1,09 exibe um clara deficiência de Cu com relação a estanita ideal de proporções atômicas Cu:(Fe+Zn):Sn= 2:1:1. Este aspecto sugere a ocorrência de substituição iônica de Cu^+ por Ag^+ na estrutura da estanita-kesterita, devido principalmente à afinidade química (SPRINGER, 1968). A limitação nesta substituição é de 0,33 % de Ag.

A presença de 0,39 % de Sb na estanita-kesterita sugere que Sb esteja substituindo Sn, aumentando suas proporções atômicas.

Bournonita, segundo ROSS (1957), YAMANAKA & KATO (1976) e WU & BIRNIE (1977) existe como extensivas séries de soluções sólidas Ag-As-Sb-S e Cu-As-Sb-S, nas quais Ag e Cu se substituem mutuamente devido, principalmente, as ligações fortes Cu-S e Ag-S que se encaixam bem nas suas estruturas, e não assim com a fraca ligação Pb-S que permite a substituição de Pb por Sb e As. Como na estanita-kesterita é possível também substituição simples $\text{Ag}^+ = \text{Cu}^+$, limitada a 0,43 % de Ag.

4.5 - PRATA EM SOLUÇÕES SÓLIDAS E INCLUSÕES

A partir dos resultados mineralógicos e cristaloquímicos nos minerais portadores de Ag do *Centro Minero San José*, observa-se que a Ag encontra-se como soluções sólidas e como inclusões, que serão discutidas a seguir.

4.5.1 - Ag como soluções sólidas

Os estudos cristaloquímicos da Ag na galena, franckeita, zinkenita, estanita-kesterita e bournonita sugerem a existência de substituição iônica simples de Pb por Ag nos três primeiros e $\text{Ag}^+ = \text{Cu}^+$ nos dois últimos minerais. Essas substituições estão limitadas a uma média aproximada de 0,5 % de Ag. Na galena também deve ocorrer substituição acoplada do tipo $\text{Ag}^+ + (\text{Sb})^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$ devido às concentrações de Ag serem quase similares às de Sb.

Na galena, franckeita e zinkenita, não se tem dificuldade em correlacionar o tamanho do íon com substituição isomórfica de Pb^{2+} por Ag^+ , estando claro que o tamanho dos íons (raio iônico ~ 0,13 nm) (SHARP et al., 1990) estão em harmonia com as substituições comuns encontradas. A adição de Ag requer balanço de cargas por algum mecanismo dentro do cristal para se manter a estrutura original da galena, da franckeita e da zinkenita, possivelmente envolvendo posições intersticiais.

Devido às características morfológicas da galena, franckeita e zinkenita livres de inclusões e com substituições de Pb^{2+} por Ag^+ , acompanhado de elementos como Sb, Cd, As, Sn e Fe na galena, As e Cd na franckeita e Cd na zinkenita, pode-se considerar que estes minerais portadores de Ag, quase invariavelmente, são resultado de soluções sólidas (NICKEL, 1992) complexas. De maneira semelhante, estanita-kesterita com Ag também pode ser considerada solução sólida.

4.5.2 - Ag como inclusões

Galena apresenta inclusões de franckeita, boulangerita (não portadora de Ag), zinkenita e estanita-kesterita. Estanita-kesterita apresenta inclusões de bournonita.

A abundância de inclusões de boulangerita e franckeita que coexistem mutuamente na galena, mostra que a Ag tem preferência na substituição de Pb da

franckeita e não da boulangerita a qual se comporta como não portador de Ag. Aparentemente este fato é devido às estabilidades destes minerais frente às diferentes temperaturas de formação, que permitem de certo modo a mobilidade da Ag.

As fases minerais galena-boulangerita-zinkenita tem sido estudadas através do sistema ternário $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (KEIGHIN & HONEA, 1969; HODA & CHANG, 1975; AMCOFF, 1984 e AMCOFF et al., 1985) observando-se uma complexidade considerável do mesmo. Esta complexidade é devida à grande possibilidade de número de fases ao longo do sistema $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, bem como a existência de uma solução sólida que se estende desde miargirita até galena (Figura 36).

Essas inclusões minerais na forma de franckeita, boulangerita e zinkenita são interpretadas como exsolução de uma fase galena rica em Ag-Sb em decorrência da diminuição da solubilidade desses elementos na galena à baixa temperatura.

Os parâmetros da cela unitária da galena ($a:5,933\pm0,001$ Å); franckeita (a e b : 5,86 Å) e zinkenita ($c:4,322\pm0,001$ Å) indicam um espaçamento atômico similar permitindo marcantes relações topoaxiais entre estes minerais. As fases lamelares em continuidade cristalográfica com a fase encaixante, são coerentes com as inclusões observadas.

A bourmonita ocorre inteiramente como inclusões na estanita-kesterita, estando assim sua ocorrência limitada a esta fase mineral, cuja textura lenticular e sem orientação definida permite considerá-la como fase estável (STANLEY & VAUGHAN, 1981).

As inclusões com formas de agulhas, corrugados retos ou curvados da franckeita; agulhas, lentes e corpos irregulares da boulangerita; formas poligonais da zinkenita, bem como a orientação ortogonal, distribuição homogênea e semelhanças com as relações topoaxiais da galena indicam fortes evidências de exsolução. Inclusões de estanita-kesterita de forma poligonal irregular na galena e, bourmonita na forma de *blebs* ou como grãos dissolvidos na estanita-kesterita, também são devidos a exsolução.

5 - OS MINERAIS PORTADORES E NÃO PORTADORES DE PRATA E SUA CONOTAÇÃO METALÚRGICA: CAUSAS E PROBLEMAS.

A caracterização mineralógica não somente permitiu identificar os minerais portadores de Ag, como também identificar outros não portadores de Ag, como: pirita, arsenopirita, esfalerita, wurtzita, calcopirita, marcassita e pirrotita como sulfetos, boulangerita e jamesonita como sulfossais. Ainda foram identificados sulfatos, arsenato, óxidos e silicatos.

Relacionando estes minerais de minério aos problemas de processos metalúrgicos, o estudo mineralógico permitiu identificar causas e problemas inerentes ao tratamento dos minerais de Ag, os quais estão agrupados como:

- *Locking* químico ou solução sólida dos minerais portadores de Ag
- Existência de embaçamentos ou revestimentos de produtos de oxidação
- Presença de ferro como sulfetos e sulfetos de metais base
- Presença de abundantes minerais de Sb. Presença do Sb, Cd e As.

5.1 - *LOCKING* QUÍMICO OU *LOCKING* SOLUÇÃO SÓLIDA NOS MINERAIS PORTADORES DE PRATA.

Galena e o sulfossal franckeita são os principais minerais portadores de Ag (ambos com 0,5 % de Ag) do *Centro Minero San José*; os sulfossais estanita-kesterita (com 0,3 % Ag), zinkenita (0,5 % Ag) e bournonita (com 0,4 % Ag), embora contenham valores importantes são minerais muito menos abundantes.

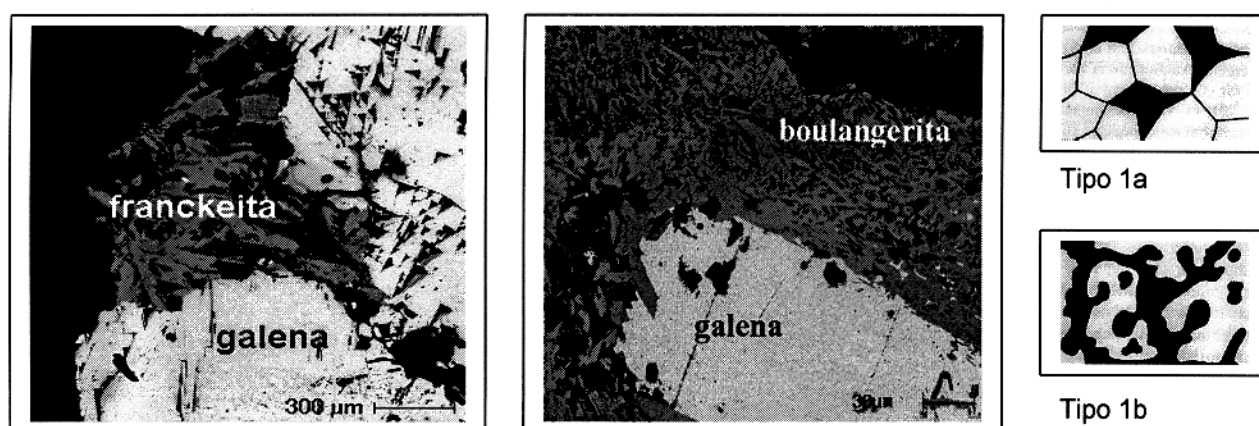
Devido à Ag encontrar-se em soluções sólidas e como inclusões com conteúdos de Ag aproximados a 0,5 % e à não identificação de minerais de Ag neste Centro Minero, é que os minerais portadores de Ag podem ser denominados como *locking* químico ou *locking* solução sólida.

As soluções sólidas e suas fases exsolvidas com conteúdos de Ag > 0,5 % podem ser consideradas como *locking* químico limitado (AMSTUTZ, 1961 e ADISON, 1980) e conteúdos de Ag < 0,5 % (não detectados por MEV-EDS, devido ao limite de detecção) como *locking* químico severo. Este aspecto é importante para o

desenvolvimento de estratégias na recuperação da Ag por processos metalúrgicos. O tratamento da Ag deve ser efetuado como minerais de metais base e a sua liberação granulométrica deve assim ser efetuada.

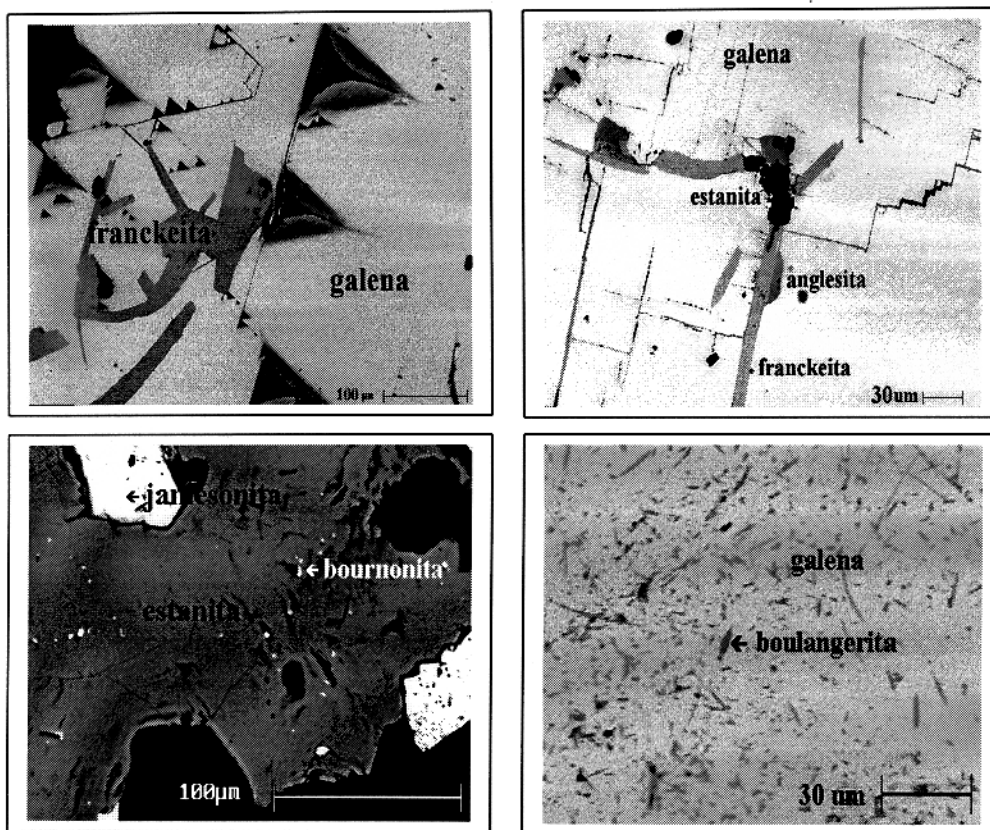
5.1.1 - Liberação granulométrica dos minerais portadores de Ag

As soluções sólidas e inclusões minerais portadores de Ag são classificadas por tipos, sem conotação genética e considerando-se somente a forma geométrica com base nas classificações propostas por AMSTUTZ (1961), CRAIG & VAUGHAN (1981) e GASPARINI (1993) (Figuras 42, 43 e 44).



Classificação:	Tipos 1a -1b. Simples <i>locking</i> ou simples intercrescimento. Liberação fácil
Textura:	Limites retilíneos, angulares e mutuamente curvados sendo desiguais quanto ao tamanho de grão. Todos estes minerais apresentam parcial penetração ou encontram-se manchados ou mosqueados no mineral principal.

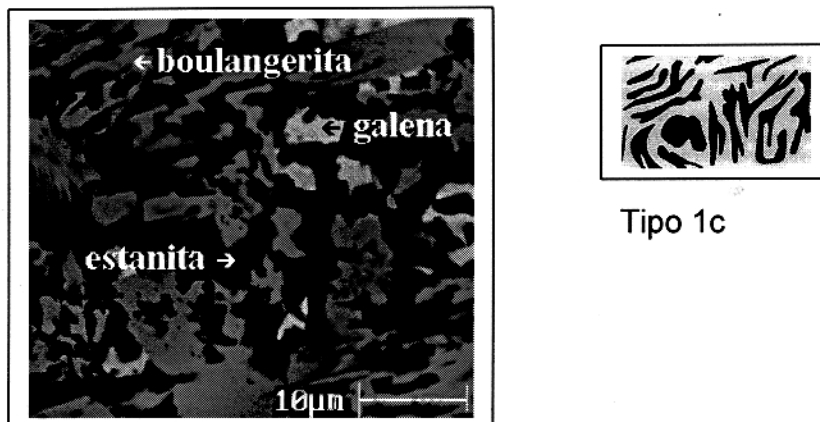
Figura 42 - Classificação textural das soluções sólidas do tipo 1a e 1b, sem conotação genética. À direita ilustram-se estes tipos (AMSTUTZ, 1961; CRAIG & VAUGHAN, 1981).



Tipo 1 d

Classificação.	Tipo 1d. Difíceis ou impossíveis de ter completa liberação, requerendo tratamento químico, frequentemente.
Texturas:	A franckeita tem lamelas com limites curvados, assemelhando-se a retângulos alongados truncados nas pontas e raras vezes retilíneas, às vezes se apresentam como gotas. A estanita-kesterita tem limites curvados irregulares. A bournonita como gotas dispersas. A boulangerita tem lamelas com limites retilíneos quase sempre com terminação em ângulo agudo.

Figura 43 - Classificação textural das inclusões franckeita, estanita-kesterita, bournonita e boulangerita do tipo 1d, sem conotação genética. Na parte inferior ilustra-se este tipo (AMSTUTZ, 1961; CRAIG & VAUGHAN, 1981).



Classificação:	Tipo 1c. Mirmequítico. Liberação dificultosa ou impossível
Textura:	Com profunda micropenetração de diferente tamanho e difícil determinação.

Figura 44 - Classificação textural da galena, boulangerita e estanita-kesterita mirmequíticos do tipo 1c, sem conotação genética. À direita ilustra-se este tipo (AMSTUTZ, 1961; CRAIG & VAUGHAN, 1981).

5.1.2 - Conotação metalúrgica

A galena é quebradiça e a franckeita maleável, ambos com clivagens excelentes, poderiam ter, portanto, sua liberação granulométrica sem nenhum problema. O fraturamento desigual na boulangerita e zinkenita facilitaria bastante a sua liberação granulométrica.

As fases exsolvidas (inclusões mineralógicas) com Ag, como franckeita, zinkenita, estanita-kesterita e bournonita, podem ser convenientemente liberadas junto com a fase mineral encaixante.

Alguns minerais já apresentam tamanhos de grão ~ 10 µm que são aptos para sua separação por flotação, partículas menores que estes devem ser tratados quimicamente.

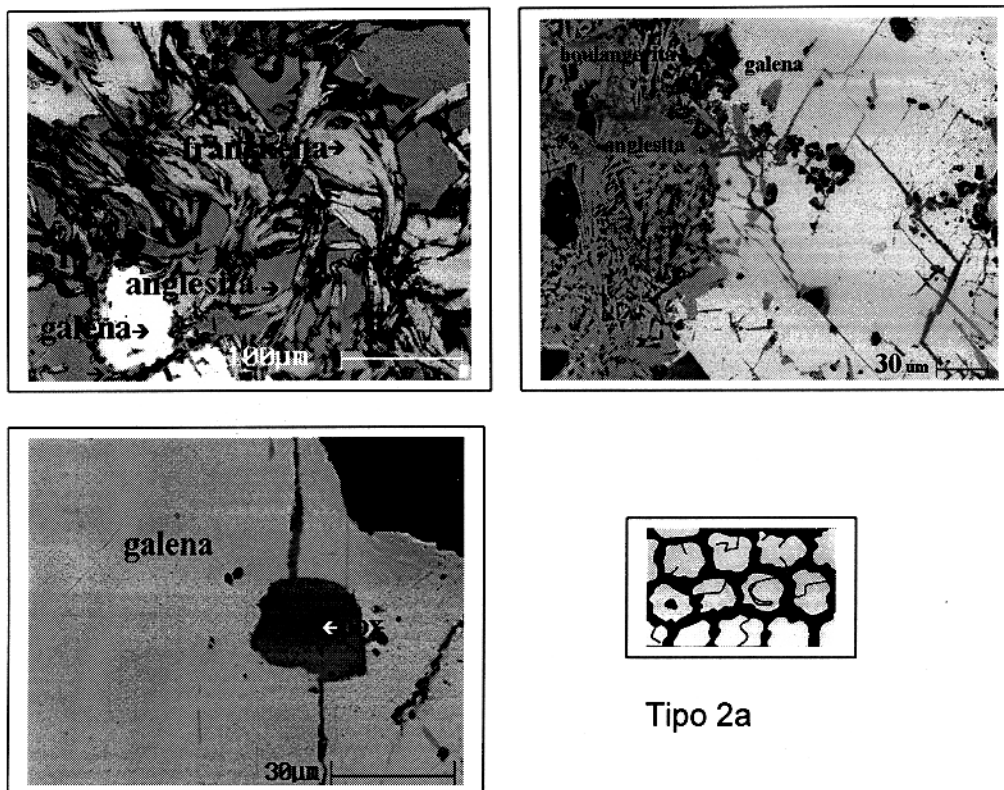
Para que seja econômico, o tratamento dos minerais que apresentam *locking* químico severo, precisaria de processos de oxidação (a cianetação seria proibitiva) com

calcinação termal química ou oxidação bacteriana (YVON et al., 1991). Mas estes processos envolvem custos elevados, limitando a extração, principalmente quando os corpos de minério são pequenos.

5.2 - EXISTÊNCIA DE EMBAÇAMENTOS E REVESTIMENTOS DE ANGLESITA, MINERAL DE Pb-S-O E SULFOSSAIS COMPLEXOS TIPOS (b) E (c)

A galena é quebradiça ao longo da sua clivagem {100}, e segundo (TOSSELL & VAUGHAN, 1987), devida à fraca ligação catíon-aníon que apresenta. As superfícies dos cristais produzidos por esta propriedade, encontram-se facilmente expostas ao ataque por ar ou por soluções, dando lugar à formação de minerais anglesita e mineral de Pb-S-O. Entre os corrugados da franckeita (com clivagem perfeita (001)) freqüentemente ocorrem sulfossais oxidados tipos (b) e (c). Na boulangerita geralmente se observam embaçamentos de anglesita, sendo provável que seja inclusões de galena oxidada.

A formação destas fases minerais oxidadas pode ocorrer em questão de segundos a minutos; segundo RICHARDSOM (1995), isto tem a ver com os potenciais de oxidação e os campos de estabilidade dos minerais submetidos a ação do meio. Por exemplo, a galena quando observada inicialmente ao microscópio possui superfícies e clivagens límpidas, mas em questão de minutos tornam-se oxidadas (acréscimo de potencial) principalmente ao longo das clivagens. Após horas de exposição ficam estáveis (estado de potencial misto). Não há referencias quanto aos minerais franckeita e boulangerita são oxidáveis, porquanto é pertinente estudar a estabilidade destes.



Classificação:	Tipo 2a. A liberação pode ser dificultada se o grão estiver continuamente envolvido por camadas.
Textura:	A anglesita, além de ser observada em íntima associação com galena e francquita na forma de atol, encontra-se também revestindo-os como manto, coroa, orla, fios retilíneos ou curvados intergranulares. Na boulangerita e às vezes na francquita ela aparece como manchas. O mineral Pb-S-O tem aspecto de atol envolvendo a galena enquanto os sulfossais complexos tipos (b) e (c) são irregulares assemelhando-se a correntes.

Figura 45 - Classificação textural dos embaçamentos e revestimentos de anglesita e mineral de Pb-S-O e sulfossais tipos (b) e (c) do tipo 2a, sem conotação genética. À direita da parte inferior visualiza-se este tipo 2a. (AMSTUTZ, 1961; CRAIG & VAUGHAN, 1981).

5.2.1 - Liberação granulométrica e conotação metalúrgica

A liberação granulométrica dos minerais portadores de Ag será dificultada se o grão estiver continuamente embaçado ou revestido por camadas de anglesita e mineral de Pb-S-O. Usualmente estas superfícies (Figura 45), podem ser removidas pela moagem e obter uma eficiente liberação, mas o tempo de exposição e as condições de operação dentro do moinho, provavelmente, poderiam incrementar a quantidade dos

minerais anglesita ou Pb-S-O. Este fato, segundo TOSSELL & VAUGHAN (1987) e WELHAM (1997) é devido porque a cominuição produz aumento na reatividade dentro do moinho provocando ligeiras solubilizações dos íons e formando componentes sulfatados com estes íons.

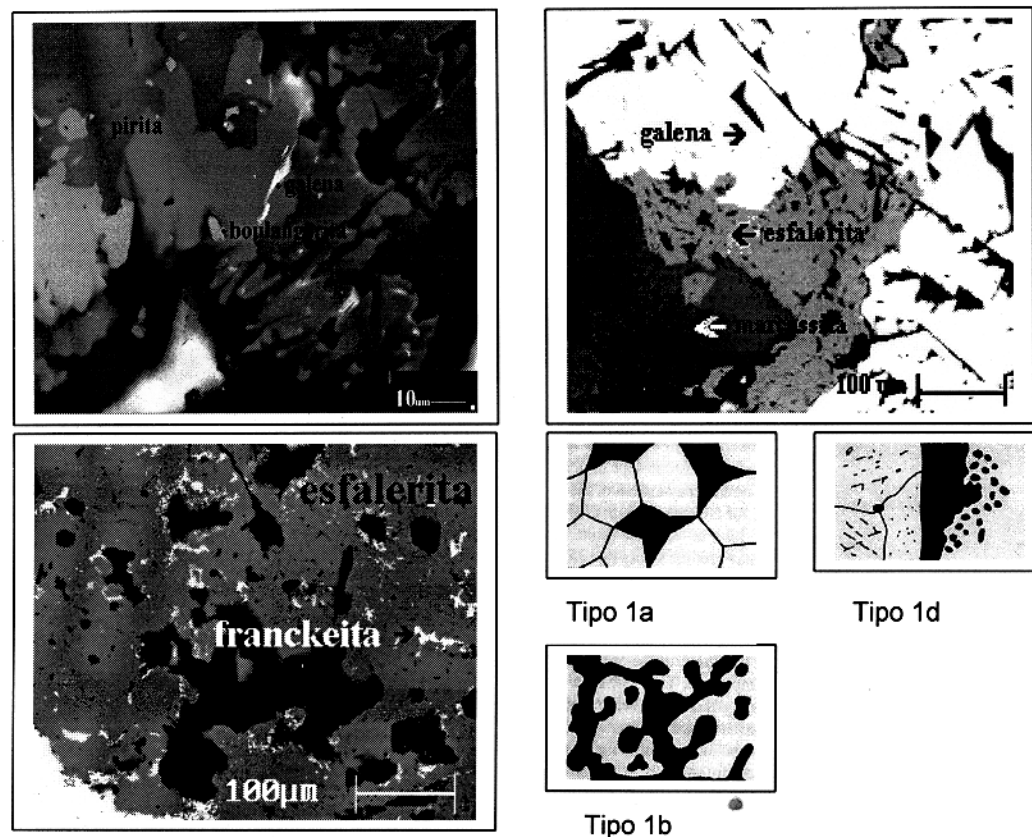
Na flotação dos minerais portadores de Ag (principalmente galena e franckeita), as camadas de anglesita e mineral de Pb-S-O podem interferir, diminuindo a eficiência do processo, pois estes minerais tem propriedades semicondutivas que desfavorecem a flotação (RICHARDSOM, 1995).

Os minerais portadores de prata envolvidas com fases oxidadas também causam problemas à cianetação (se for possível) e dependendo do locking limitado ou severo destes, podem requerer longo tempo de lixiviação. Segundo ADISSON (1980), na cianetação, é necessário, remover previamente os revestimentos das fases oxidadas. O pretratamento desses minérios com vários compostos químicos, particularmente ácidos, podem eliminar essa limitação.

Como é comum a alteração superficial da galena como da franckeita e boulangerita, seria importante conhecer qual é o comportamento destes minerais na moagem e na flotação. Isto levanta os seguintes questionamentos: a) os produtos são autoinduzidos ?; b) qual é a hidrofobicidade ou hidrofilicidade dos revestimentos e camadas ? e; c) os produtos são solúveis, produzem cátions metálicos na solução e absorvem ou reagem com outros minerais ?, respondendo a estas perguntas, deve-se indicar que tipo de coletor é preciso na flotação e posteriormente qual seria a sua influência nos processos hidrometalúrgicos (cianetação).

5.3 - PRESENÇA DE FERRO COMO SULFETOS E SULFETOS DE METAIS BASE

A pirita é o mineral de ferro mais abundante, ocorrendo ainda arsenopirita, calcopirita como inclusão da esfalerita, pirrotita como inclusão da pirita e marcassita no minério de San José. A esfalerita é o principal fonte do metal base de Zn; outro de menor significado é a wurtzita. Nenhum destes sulfetos, entretanto contém prata e a sua importância reside apenas por estar associados com os minerais portadores de prata.



Classificação:	Tipos a-b, simples intercrescimento, liberação fácil. Tipo d, inclusões, liberação completa difícil ou impossível
Texturas:	Pirita, marcassita e esfalerita apresentam limites retilíneos, angulares e curvados com os minerais portadores de prata.

Figura 46 - Classificação de texturas de alguns sulfetos não portadores de Ag do tipo 1a, 1b e 1d, sem conotação genética. Notar o tamanho da pirita na figura superior à esquerda encapsulando galena.

5.3.1 - Liberação granulométrica e conotação metalúrgica

A liberação dos sulfetos de ferro e sulfetos de metais base é considerada fácil, exceto aqueles de tamanho muito fino (1-5 µm), assim como exsoluções de pirrotita que são difíceis ou impossíveis de liberar.

A abundância de pirita no minério é problemática, porque diminui o grau do concentrado e a recuperação de Ag. Os concentrados de Ag com elevadas quantidades de pirita precisam ser oxidadas previamente à cianetação. Outro

problema, é que a pirita, de granulometria muito fina (Figura 46) permite que os minerais portadores de Ag sejam carreados para o rejeito. A esfalerita deve ser concentrada junto aos minerais portadores de prata através da flotação de pirita, mas as quantidades de pirita não devem diminuir a recuperação e grau de concentração dos minerais portadores de Ag.

A dissolução da Ag na cianetação depende de um adequado fornecimento de oxigênio, e os minerais marcassita e pirrotita (minerais cianicidas) e algumas piritas consomem oxigênio podendo inibir os processos. Calcopirita, arsenopirita e também pirita poderiam se dissolver na solução cianetada, resultando em excessivo consumo de cianeto ou em extremos casos reprecipitando à prata (o cobre dissolvido da calcopirita pode inibir a dissolução de prata e precipitar com o cimento de Zn, constituindo uma impureza difícil de remover no refinamento). Usualmente a marcassita tem elevado consumo de reagente no processo, que pode ser prevenido através da aeração com cal da polpa previamente à cianetação. Esfalerita com *blebs* de calcopirita não são cianetadas diretamente, devido terem consumo elevado de cianeto e cal.

5.4 - PRESENÇA ABUNDANTE DE MINERAIS DE Sb, Sb, As E Cd.

O número de minerais de Sb presentes em San José é grande, sendo eles os sulfossais boulangerita, franckeita, jamesonita, zinkenita e bournonita. Sb está contido algumas vezes em galena, estanita-kesterita, pirita, arsenopirita e esfalerita (só uma análise mostra Sb:7,68 %). Os sulfossais complexos tipos (a), (b) e (c) contêm quantidades significativas de Sb (4,01 %), (20,30 %) e (19,20 %), respectivamente.

A distribuição de Cd é homogênea, sendo galena, esfalerita, franckeita, boulangerita, estanita, zinkenita, sulfossal complexo tipo (a), anglesita e mineral Pb-S-O os portadores deste metal. Teores de Cd nestes minerais variam entre 0,44 a 2,26%. O As, as vezes, está presente nos minerais galena (1,88 a 4,88 %), pirita (0,94 a 2,79 %), franckeita (1,91 a 4,09 %), boulangerita (1,91 a 4,94 %) e sulfossal complexo tipo (c) (3,70 %).

5.4.1 - Liberação granulométrica e conotação metalúrgica

Jamesonita, como a maioria dos minerais de Sb anteriormente referidos, é classificada como tipo a-b (simples *locking*). A liberação da jamesonita não é problemática devido seus cristais de formas alongadas apresentarem fraturamento desigual, facilitada também por apresentar as vezes caráter plumoso. Boulangerita de caráter plumoso seria liberada de maneira similar a da jamesonita.

Não são conhecidos métodos de separação entre os sulfossais portadores e não portadores de Ag (boulangerita e jamesonita), e por essa razão estão presentes nos concentrados de San José. Inclusões de minerais de Sb nos minerais portadores de Ag também contaminam os concentrados. Estes dois aspectos explicam o porque dos concentrados de San José conterem elevadas concentrações de Sb.

A calcinação dos sulfossais e sulfetos contendo Sb pode ser problemática durante a fusão dos concentrados, já que podem formar *clinker* e tampar os fornos. A calcinação destes minerais pode produzir revestimentos impermeáveis de antimoniatos (GASPARINI, 1993) sobre as superfícies dos minerais, impedindo a redução dos minerais portadores de Ag.

O efeito dos minerais de Sb sobre os processos hidrometalúrgicos ainda não está totalmente compreendido, conhece-se apenas seu caráter nocivo (ADISSON, 1980). Na cianetação podem ocorrer dois problemas. O primeiro refere-se à formação de revestimentos desses minerais sobre as partículas dos minerais portadores de prata, mascarando a dissolução. O segundo refere-se aos minerais que se oxidam na polpa reduzindo o conteúdo de oxigênio fazendo com que a cianetação não ocorra (GASPARINI, 1993).

Os minerais portadores de As e Cd, devem ser calcinados anteriormente a cianetação. A presença de minerais de arsênio em soluções cianetadas interfere na precipitação da prata. As produz também gás arsina (AsH_3 , formado pela hidrólise de arsenetos ou pela redução de minerais de As) a partir de soluções de precipitação. Cd também é considerado nocivo do ponto de vista tóxico.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Durante o estágio de formação do minério no *Centro Minero San José*, grande parte da Ag foi incorporada por solução sólida parcial na galena (0,5 %), franckeita (0,5%), estanita-kesterita (0,3 %), zinkenita (0,5 %) e bournonita (0,4 %).

Os estudos sobre composição mineral e sucessão mineralógica mostram que a Ag se precipitou em um estágio tardio na mineralização, iniciado com estanita-kesterita, seguida pela bournonita exsolvida, galena, zinkenita, e provavelmente na parte final deste estágio, em franckeita.

Ag como soluções sólidas em galena, franckeita, zinkenita, estanita-kesterita e bournonita é evidenciada por dois aspectos: a) os teores de Ag são de 0,5 % aproximadamente e, b) as características micromorfológicas, identificadas em escala de microns, mostram ausência de inclusões mineralógicas de minerais de Ag. Estes aspectos físicos e químicos, permitem denominá-los como *locking* químico ou *locking* solução sólida.

Galena e franckeita, por serem os minerais mais abundantes, são os principais minerais portadores de Ag e as estratégias para a extração da Ag no "Centro Minero San José" devem, portanto, considerar estes minerais e ser beneficiados como minerais de metais base.

Nestas soluções sólidas ocorrem substituições iônicas simples de Pb por Ag nos minerais galena (com presença de Cd, As e Sb), franckeita (com Sb) e zinkenita (com Sb), e $Ag^+ = Cu^+$ nos minerais estanita-kesterita e bournonita. Os limites de solubilidade da Ag nestas substituições são de 0,5 % para os três primeiros e de 0,3 % e 0,4 %, respectivamente, para os dois últimos. As substituições são coerentes, considerando o raio iônico e a valência.

Na galena ocorre também substituição acoplada do tipo $Ag^+ + Sb^{3+} = 2Pb^{2+}$. O antimônio aumenta a solubilidade da Ag neste sulfeto. A substituição ocorre com ligeiro excesso de Ag em relação ao Sb. A substituição acoplada afeta ligeiramente a cela unitária da galena, diminuindo o parâmetro *a*.

Ag foi exsolvida da matriz galena como inclusões de franckeita, zinkenita e estanita-kesterita, indicando que esse mineral experimentou estágio a baixa temperatura. Estas inclusões mineralógicas, por apresentarem orientação ortogonal e caótica, distribuição homogênea e relações topoaxiais semelhantes com a galena, evidenciam ser produtos de exsolução.

Os minerais não portadores de Ag, também sulfetos e sulfossais, se apresentam como problemas nos processos metalúrgicos de extração da Ag, pelos seguintes aspectos:

- Existência de embaçamentos ou revestimentos de anglesita em grande proporção e, mineral de Pb-S-O em menor proporção, em torno da galena e franckeita causando hidrofobia.

- Abundância de pirita, além de menores quantidades de arsenopirita, marcassita e pirrotita exsolvida, bem como minerais de metais base como esfalerita, wurtzita e calcopirita exsolvida que consomem reagente, inibem os processos de cianetação e constituem impurezas difíceis de serem removidas no refinamento.

- Presença de minerais de Sb (boulangerita, franckeita, jamesonita, zinkenita e bournonita exsolvida) e de Sb, As e Cd. Sb está presente, também, na estrutura da galena, estanita-kesterita, pirita, arsenopirita e sulfossais tipos (a), (b) e (c); Cd está na galena e esfalerita e em todos os sulfossais; As na galena, pirita, franckeita, boulangerita e sulfossal complexo tipo (a). Esses minerais e os teores de Sb, Cd e As são nocivos aos diferentes processos metalúrgicos, já que tornam impraticável a cianetação da Ag e formam produtos pirometalúrgicos (*clinker* e gases tóxicos).

A liberação granulométrica dos minerais portadores e não portadores de Ag seria fácil, com exceção das fases exsolvidas e mirmequíticas, as quais seriam difíceis ou impossíveis de liberação.

Pelo exposto recomenda-se:

- Estudar mineralógica e quimicamente os concentrados e rejeitos obtidos nos processos de beneficiamento (liberação e separação), com o intuito de avaliar o comportamento dos minerais portadores de Ag após estes processos.

- Fazer análises granulométricas quantitativas dos produtos de cominuição (produtos de britagem e moagem) para avaliar o grau de liberação dos minerais de interesse.

- Em síntese, sugere-se realizar estudos mineralógicos voltados aos processos de beneficiamento, com o objetivo de obter um modelo alternativo, ou otimização do existente objetivando auxílios na implantação de um processo que permita a obtenção de concentrados de Ag, com menos de 13 % Sb, viáveis economicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADISSON, R. 1980. Gold and silver extraction from sulfide ores. **Mining Congress Journal**. 66(10): 47-54.
- AHLFELD, F. & SCHNEIDER-SCHERBINA, A. 1964. **Los yacimientos minerales y de hidrocarburos de Bolivia**. La Paz, Denageo, 388p. (Boletim, 5)
- AMCOFF, Ö. 1984. Distribution of silver in massive sulfide ores. **Mineralium Deposita**. 19:63-69.
- AMCOFF, Ö; JEPSSON, M.; SELKMAN, S. 1985. Distribution and zoning of silver and associated elements in the Complex Sulfide Deposit at Saxberget, Central Sweden. **Economic Geology**. 80:614-626.
- AMSTUTZ, G.C. 1961. Microscopy applied to mineral dressing. **Quarterly of the Colorado School of Mines**. Fiftieth Anniversary of Froth Flotation in the U.S.A. 56(3): 443-482.
- ASOCIACIÓN NACIONAL DE MINEROS MEDIANOS. 1996. En 1995 el valor de la producción minera fue de \$US 530 millones. **PRESENCIA**. La Paz, 11 feb.
- AVILA-SALINAS W.A. 1993. **Génesis del Complejo volcánico de Oruro y sus yacimientos de Sn-Ag**. Boletim Geobol No. 1 (especial). 215:70-84.
- BAREMSA. 1993. Metallurgical report on Itos tailings, Itos Laboratory Report. Informe interno empresa **BAREMSA**, 3p.
- BARTON, JR., P.B. 1991. Ore textures: problems and opportunities. **Mineralogical Magazine**. 55:303-315.
- BARTON, JR., P.B. & BETHKE, P.M. 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: Patology and epidemiology. **American Mineralogist**. 72:451-467.
- BETHKE, P.M. & BARTON, JR., P. B. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. **Economic Geology**. 66:140-163.
- BIRCH, W.D. 1981. Silver sulphosalts from the Meerschaum mine, Mt. Wills, Victoria, Australia. **Mineralogical Magazine**. 44:73-78.
- CABRI, L. J. 1984. The mineralogy of precious metals: New developments and Metallurgical implications. **The Canadian Mineralogist**. 25 (part1):1-7.

- CAMPBELL, D. 1942. The Oruro silver-tin District, Bolivia. **Economic Geology**. 37(2):87-115.
- CHACE, F.M. 1948. Tin-silver veins of Oruro, Bolivia. **Economic Geology**. 43(5):333-470.
- CHRISTIAN, J. 1995. Silver supply and demand. Precious metal suplement. **Mining Journal**, May 26:6-7.
- COMIBOL, 1992. Información técnica del Centro Minero San José. In: **CORPORACION MINERA DE BOLIVIA, Convocatoria Pública Nacional e Internacional para la suscripción de um contrato de riesgo compartido (Join Venture) para la operación del Centro Minero San José**, La Paz. p.16-31.
- COMISION GEOLÓGICA ALEMANA, 1960. **Informe geológico de la Misión Geológica Alemana en Bolivia**, elaborado pelo Dr. Ing. Walter Thorman. Cap. 3, p.86.
- CRAIG, J.R. 1967. Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. **Mineralium Deposita** . 1:278-306.
- CRAIG, J.R. & VAUGHAN, D.J. 1981. **Ore microscopy and ore petrography**. New York, John Wiley & Sons. 406p.
- CZAMANSKE, G.K. & HALL, W.E. 1975. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin Lead-Silver-Zinc Deposit Suthern California. **Economic Geology**. 70:1092-1110.
- DAQUING W. 1991. Phase relations in the system Pb-Sn-Fe-Sb-S. **Geological Abstracts**. 1:4.
- FERNANDEZ E. 1988. **Mineralogic and paragenetic study of San José Deposit Sn-Ag-Pb-Sb polimetalic complex ore, Oruro-Bolivia**. Sendai, Group Training Course On Mineral Processing and Metallurgy, Universidad Nacional de San Juan (Argentina)- Senken (Japon). 37p.
- FLEISCHER, M. & MANDARINO, J.A. 1991. **Glossary of Mineral Species 1991**. 6.ed. Tucson, The Mineralogical Record Inc. 256p.
- GASPARINI, C.1993. **Gold and other Precious Metals, from Ore to Market**. Berlin, Springer-Verlag. 336p.
- GOLD FIELDS MINERAL SERVICES LTD. 1996. Silver, Precious metals and minerals. **Metals & Minerals**. Annual Review, published by Mining Journal. p.23.

- GRANT, N.; HALLS, CH.; AVILA-SALINAS, W.; SNELLING, N. 1979. K-Ar ages of igneous rocks and mineralization in part of the Bolivian Tin Belt. **Economic Geology**. 74:838-851.
- HALL, W.E. & CZAMANSKE, G.K. 1972. Mineralogy and Trace Element Content of the Wood River Lead-Silver Deposits, Blaine County, Idaho. **Economic Geology**. 67:350-361.
- HODA, S.N. & CHANG, L.L.Y. 1975. Phase Relations in the Systems $PbS-Ag_2S-Sb_2S_3$ and $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$. **The American Mineralogist**. 60:621-633.
- HÖLLER, W. & GANDHI, S.M. 1995. Silver-bearing sulfosalts from the metamorphosed Rampura Agucha Zn-Pb-Ag Deposit, Rajasthan, India. **The Canadian Mineralogist**. 33:1047-1057.
- HÖLZEL, A. 1989. **Systematics of Minerals**; data, literatura, crystallography, element register and petrography, Mainz-Germany. 584p.
- HUSTON, D.L.; JABLONSKI, W.; SIE, S.H. 1996. The Distribution and Mineral Hosts of Silver in Eastern Australian Volcanogenic Massive Sulfide Deposits. **The Canadian Mineralogist**. 34:529-546.
- ICDD 1993. **Mineral Powder Diffraction File Databook**; International Centre for Diffraction Data, JCPDS, U.S.A. Sets 1-42. 782p.
- IRSA, 1991. La tradición minera y las nuevas oportunidades en un territorio virgen. **Empresa Minera Inti Raymi**. 10p.
- JHONSON, N.E.; CRAIG, J.R.; RIMSTIDT, D.J. 1987. Effect of substituions on the cell dimension of tetrahedrite. **Canadian Mineralogist**. 25:237-244.
- KAHN, H. 1996. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura e suas aplicações em Geociências. In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 5, Belém, 1996. Boletim de Resumos Expandidos e Guia de Excusões. Belém, SBG. p.2-7.
- KAPPES, D. & QUIÑONES, A. 1995. The Itos Chloride Leach Plant. In: CONFERENCIA INTERNACIONAL DE METALES PRECIOSOS Y II CONFERENCIA NACIONAL SOBRE METALURGIA DEL ORO Y LA PLATA. Oruro, 1995. **Trabajos Técnicos**. p.153-157.
- KEIGHIN, W.C. & HONEA, R.M. 1969. The system $Ag-Sb-S$ from 600° C to 200° C. **Mineralium Deposita** (Berl.). 4:153-171.
- KLEIN, C. & HURLBURT, C. Jr. 1993. **Manual of Mineralogy** (after James D. Dana). 21.ed. U.S.A., John Wiley & Sons, Inc. 681p.

- LINDGREN, W. & ABBOTT, A. 1931. The Silver-Tin Deposits of Oruro, Bolivia. **Economic Geology**. 26(5):453-479.
- NICKEL, E.H. 1992. Solid solutions in mineral nomenclature. **European Journal Mineralogical**. 4:385-387.
- NUFIELD, E. W. 1948. Franckeite in relation to Lengenbachite. **The American Mineralogist**. 48:203.
- PICOT, P. & JOHAN, Z. 1982. **Atlas of ore mineral**. B.R.G.M., Elsevier. 458p.
- PRIDMORE, D.F. & SHUEY, R.T. 1976. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite. **The American Mineralogist**. 61:248-259.
- PRING, A. & WILLIAMS, T.B. 1994. A HRTEM study of defects in silver-doped galena. **Mineralogical Magazine**. 58:455-459.
- PRODECO, 1996. Marks Richs Terms for the Lead-Silver-Antimony concentrates from San José. Informe interno **Empresa PRODECO**. 2p.
- RAMDOHR, P. 1980. **The ore minerals and their intergrowths**. 2.ed. Vol. 1 e 2. Oxford, Pergamon Press. 1205p.
- REEDWOOD, S. & MACYNTIRE, M. 1989. K-Ar dating of Miocene magmatism and related epithermal mineralization of the Northeastern Altiplano of Bolivia. **Economic Geology**. 84:618-630.
- RICHARDSOM, P.E. 1995. Surface Chemistry of Sulfide Flotation. In: VAUGHAN, D.J. & PATRICK, R.A.D. ed. **Mineral Surfaces**. U.K., Chapman & Hall. 261-302. (The Mineralogical Society Series 5).
- ROBERTS, W.L.; CAMPBELL, T.J.; RAPP, G.R. 1990. **Encyclopedia of minerals**. 2.ed. London, Chapman&Hall. 979 p.
- ROSS, V. 1957. Geochemistry, crystal structure and mineralogy of the sulfides. **Economic Geology**. 52(7):755-774.
- SAAVEDRA A. & BECCAR G. 1985. **Petrologia del Stock de Itos, Yacimiento de San José**. La-Paz, Informe de proyecto del Instituto de Geología Económica de la Universidad Mayor de San Andrés UMSA-JICA. No 2, 39p.
- SACHDEV, S.C. & CHANG, L.L.Y. 1975. Phase relations in the system Tin-Antimony-Lead Sulfides and the synthesis of cylindrite and franckeite. **Economic Geology**. 70:1111-1122.

- SCHURER, V. & FUCHS, W. 1991. Polished Section Description of Itos Tailing, Oruro. Informe interno, empresa **BAREMSA S.A.**, # 12934. 3p.
- SERVICIO GEOLOGICO DE BOLÍVIA, 1992. **Compendio de Geología Económica de Bolivia**. La Paz. Ministerio de Minería y Metalurgia, Gustavson Associates, Inc. Baker & McKenzie, Minería Técnica Consultores Asociados. 623p.
- SHARP, T.G. & BUSECK, P.R. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. **The American Mineralogist**. 78:85-95.
- SHARP, T.G.; ZHENG, N.J.; TSONG, I.S.T.; BUSECK, P.R. 1990. Scanning tunneling microscopy of defects in Ag-and Sb-bearing galena. **The American Mineralogist**. 75:1438-1442.
- SILLITOE R.H.; HALLS C.; GRANT J.N. 1975. Porphyry tin deposits in Bolivia. **Economic Geology**. 70:913-927.
- SILVER shines on. Focus and Comment. 1996. Mining Journal, 326 (8369):202-203.
- SMITH, P.P.K. 1986. Direct imaging of tunnel cations in zinkenite by high-resolution electron microscopy. **The American Mineralogist**. 71:194-201.
- SPRINGER, G. 1968. Electroprobe analyses of stannite and related tin minerals. **Mineralogical Magazine**. 36:1045-1051.
- STANLEY, C. & VAUGHAN, D. 1981. Native antimony and bournonite intergrowths in galena from the English Lake District. **Mineralogical Magazine**. 44:257-260.
- STOTT, R. 1995. Silver. **Metal & Minerals**. Annual Review, published by Mining Journal. p.22-23.
- TOSSELL, J.A & VAUGHAN, D.J. 1987. Electronic structure and the chemical reactivity of the surface of galena. **The Canadian Mineralogist**. 25:381-392.
- TURNEAURE, F.S. 1971. The Bolivian tin-silver Province. **Economic Geology**. 66(2):215-225.
- UYTENBOGART, W. & BURKE, E.A.J. 1971. **Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals**. 2.ed. Amsterdam, Elsevier Scientific Company Publishing. 430p.
- VAN HOOK, H.J. 1960. The Ternary System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbS}$. **Economic Geology**. 55: 759-788.

- WANG, S.; BUSECK, P.R.; LIU, J. 1995. High-angle annular dark-field microscopy of franckeite. **The American Mineralogist**. 80:1174-1178.
- WASSERSTEIN, B. 1951. Precision Lattice Measurements of Galena. **The American Mineralogist**. 36(1-2):102-115.
- WELHAM, J.N. 1997. The effect of extended milling on minerals. **CIM Bulletin**. February, 1007 (90):64-68.
- WU, I.J. & BIRNIE, R.W. 1977. The bournonite-seligmanite solid solution. **The American Mineralogist**. 62:1097-1100.
- YAMANAKA, T. & KATO, A. 1976. Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite. **The American Mineralogist**. 61:260-265.
- YVON, J.; MARION, P.; MICHOT, L.; VILLIERAS, F.; WAGNER, F.E.; FRIEDL, J. 1991. Development of mineralogy applications in mineral processing. **European Journal Mineralogical**. 3:667-676.