

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ASPECTOS TERMODINÂMICOS RELACIONADOS COM A GÊNESE E ALTERAÇÃO DE
MINERAIS DE COBRE EM CLIMA TROPICAL ÚMIDO (REGIÃO DA SERRA DOS
CARAJÁS-PA)**

Tese Apresentada por

ROSÂNGELA SALES FERREIRA

como requisito parcial à obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIAS

Na área de

GEOQUÍMICA

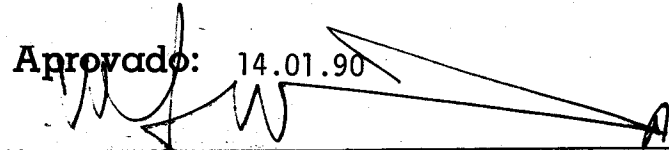
Conferido pelo Curso de Pós-Graduação em

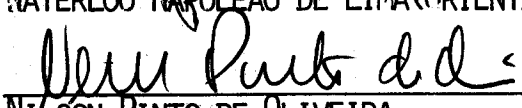
Geociências da

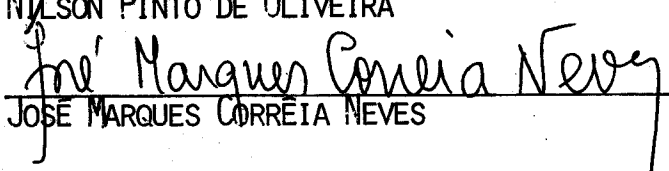
Universidade Federal do Pará

Aprovado: 14.01.90

Comitê de Tese


WATERLOO NAPOLEÃO DE LIMA (ORIENTADOR)


NILSON PINTO DE OLIVEIRA


JOSÉ MARQUES CORREIA NEVES

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos pais Conrado e
Terezinha Ferreira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq.) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo que me concederam neste período de mestrado, sem a qual seria impossível realizá-lo.

Agradeço as bibliotecárias do CPGG, nas pessoas de Márcia Leite, Judite Ximenes e em especial à Leila Raiol Lima que foram de importância fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Setor de Geoquímica do CPGG pelo grande apoio do técnico em absorção atômica Gilmar Wanzeller, e das químicas Lèila Hanna e Vitória Roma.

Agradeço ao Prof. Carlos Alberto de Albuquerque e a colega Maria Emilia Sales pela versão para o inglês do resumo deste trabalho.

Agradeço a Sra. Maria Lucia Moreira, que pacientemente datilografou a versão final desta tese.

Agradeço ao Sr. José Esteves do Setor de Reprografia do CPGG pela presteza em que sempre me atendeu.

Agradeço aos componentes da banca examinadora desta tese, Prof. Dr. José Marques Correia Neves e ao Magnífico Reitor Prof. Dr. Nilson Pinto de Oliveira, pelas lúcidas sugestões que fizeram ao manuscrito.

Finalmente quero fazer um agradecimento muito especial ao meu orientador Prof. Dr. Waterloo Napoleão de Lima, que pacientemente soube educar-me para a pesquisa geoquímica, baseado sempre em sua grande experiência e profundo conhecimento fruto de seu honesto senso profissional do qual sou admiradora.

Se por ventura omiti algum nome foi unicamente por lapso de memória e para que não fique em falta com alguém, estendo meus agradecimentos a todas as pessoas que direta ou indiretamente vieram contribuir para realização deste trabalho.

S U M Á R I O

	Pág.
AGRADECIMENTOS	i
LISTA DAS ILUSTRAÇÕES	ii
LISTA DE MINERAIS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
 1- INTRODUÇÃO	 1
2- PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Resumo de Trabalhos realizados na Região da Serra dos Carajás (PA)	3
2.2 Resumo dos Trabalhos envolvendo Aspectos Termodinâmicos relacionados com as mineralizações de Cobre associados ao intemperismo late- rítico	4
2.3 Sumário de correlações entre as mineralizações dos depósitos de co- bre	8
 3- ASPECTOS GEOGRÁFICOS E GEOLÓGICOS	 12
3.1 Aspectos Geográficos	12
3.1.1 Localização	12
3.1.2 Geografia Física	12
3.2 Aspectos Geológicos	14
3.2.1 Geologia Regional	14
3.2.2 Geologia Local	19
 4- METODOLOGIA	 21
4.1 Trabalhos de Campo	21
4.2 Trabalho de Laboratório	21
4.2.1 Descrição das amostras	21
4.2.2 Tratamento mecânico das amostras	25
4.2.3 Caracterização Mineralógica por Difractometria de Raios-X	25
4.2.4 Métodos de Análise Química	26
 5- APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	 27
5.1 Características Químico-Mineralógica das Amostras	27

	Pág.
5.1.1 Evidências químico-mineralógicas do Salobo 3A	28
5.1.2 Evidências químico-mineralógicas da Serra Verde	31
5.1.3 Evidências químico-mineralógicas do Bahia	35
5.1.4 Aspectos importantes a respeito da caracterização químico-mineralógica	37
5.2 Estudo das relações entre a Mineralogia e a Geologia-Geoquímica dos Depósitos	38
5.3 Considerações termodinâmicas	39
5.3.1 Produto de Solubilidade, Energia livre de Gibbs e Espontaneidade das reações dos minerais de Cobre	41
5.3.2 Construção dos Diagramas de Estabilidade relacionados com os Minerais de Cobre e associados	45
5.4 Diagrama de Eh-pH para as condições do intemperismo	65
6- COMPORTAMENTO DO COBRE E DOS MINERAIS ASSOCIADOS NO AMBIENTE SUPERGÊNICO	71
6.1 Generalidades	71
6.2 Estudo petrológico e geoquímico dos depósitos cupríferos	72
6.2.1 Zona de oxidação	72
6.2.3 Zona de cementação	74
6.3 Os filossilicatos cupríferos	75
6.4 Localização do cobre na estrutura cristalina dos filossilicatos ..	76
7- CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
8- CONCLUSÕES	90
9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO: Cálculo Estequiométrico	104

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

FIGURAS		Pág.
1	Mapa de localização das áreas estudadas	13
2	Coluna estratigráfica da Região do Carajás (PA)	15
3	Mapa geológico regional (abrangendo Salobo 3A, Bahia e Serra Verde)	16
4	Diagrama de estabilidade envolvendo biotita, clorita, montmorillonita, caulinita e goethita	48
5	Diagrama de estabilidade envolvendo tremolita (actinolita), clorita, montmorillonita, caulinita e goethita	50
6	Diagrama de estabilidade envolvendo bornita, calcopirita e pirita	53
7	Diagrama de estabilidade envolvendo calcopirita e brochantita	56
8	Diagrama de estabilidade envolvendo malaquita, azurita, brochantita e pseudomalaquita	59
9	Diagrama de estabilidade envolvendo bornita e brochantita .	61
10	Distribuição das medidas de Eh-Ph em solução aquosa das amostras do Salobo 3A, Bahia e Serra Verde	69
TABELAS		
1	Composição químico-mineralógica de 12 amostras do Salobo 3A (PA)	29
2	Composição químico-mineralógica de 14 amostras de Serra Verde (PA)	32
3	Composição químico-mineralógica de 05 amostras do Bahia (PA)	36
4	Energia livre de Gibbs e constante de equilíbrio para os minerais malaquita, azurita, brochantita, pseudomalaquita, calcopirita e bornita	44

5	Energia livre de Gibbs de formação de espécies seleccionadas em meio aquoso ácido (25°C, 1 atm)	Pág. 62
6	Equações de dissolução das constantes termodinâmicas para os minerais de cobre (25°C, 1 atm)	63
7	Equações de produtos de solubilidade de espécies seleccionadas em meio aquoso (15°C, 1 atm)	64
8	Leituras das medidas de pH e Eh em soluções aquosas de amostras do Salobo 3A, Bahia e Serra Verde (Região da Serra dos Carajás, PA)	68
9	Mobilidade dos elementos (Ca, Na, Mg, Cu, Si, P, K, Mn e Al) no ambiente secundário	81
10	Valores do pH de abrasão dos minerais (actinolita, tremolita, biotita, muscovita, montmorillonita, caulinita, quartzo e hematita)	82
11	Produto de solubilidade das espécies de cobre na zona de oxidação (25°C, 2 atm)	83
12	Dados de adsorção dos íons Ni (II) e Cu (II)	87

**LISTA DE MINERAIS E RESPECTIVAS UNIDADES
DE FORMULA**

Almandina	$\text{Fe}_3\text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$	(c)
Biotita	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) (\text{OH})_2$	(c)
Clorita	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	(c)
	$\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	(c)
Montmorillonita	$(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_8 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(c)
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$	(c)
Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5 (\text{Si}_8\text{O}_{22}) (\text{OH})_2$	(c)
Actinolita	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5 (\text{Si}_8\text{O}_{22}) (\text{OH})_2$	(a)
Stilpnomelana	$\text{KNaCaFeMgMnAlSiOOH}$	(a)
	$\text{K}(\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al})_{10} \cdot \text{Si}_{12}\text{O}_{30} (\text{O}, \text{OH})_{12}$	(b)
Quartzo	SiO_2	(c)
Goethita	FeOOH	(c)
Hematita	Fe_2O_3	(c)
Magnetita	Fe_3O_4	(c)
Azurita	$\text{Cu}_3 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$	(c)
Bornita	Cu_5FeS_4	(c)
Brochantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4 (\text{OH})_6$	(c)
Calcopirita	CuFeS_2	(c)
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3 (\text{OH})_2$	(c)
Pseudomalaquita	$\text{Cu}_5 (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_4$	(d)
Pirita	FeS_2	(c)

Principais minerais considerados para as avaliações quantitativas da composição das amostras.

OBS.: Referências: (a) JCPDS, 1974

(b) PARK e MACDIARMID, 1975

(c) DANA, 1981

(d) NRIAGU, 1984.

R E S U M O

Os depósitos de cobre pertencentes à sequência vulcano-sedimentar (Salobo 3A e Bahia) e o depósito de enriquecimento supergênico da Serra Verde são objetos de estudos deste trabalho, estando localizados na Província Mineral de Carajás (Município de Parauapebas, Estado do Pará).

Para a caracterização químico-mineralógica, procedeu-se: (1) à difratometria de raios X; (2) à análise química (colorimetria e espectrofotometria de absorção atômica); e (3) o emprego do cálculo estequiométrico, fornecendo dados capazes de contribuir para o esclarecimento do comportamento geoquímico das espécies de cobre e dos minerais associados nos perfis de intemperismo.

Para se examinar mais detalhadamente as alterações geoquímicas inferidas nos ambientes geológicos dos três depósitos (Salobo 3A, Bahia e Serra Verde), procedeu-se a um estudo teórico sobre parâmetros termodinâmicos, compilados na literatura e manipulou-se tais dados nos cálculos das energias livres de Gibbs e das constantes de equilíbrio das reações para os sistemas químicos considerados. Tal estudo envolveu as relações de equilíbrio entre os minerais biotita (Fe), clorita (Fe), montmorillonita (Fe), tremolita (actinolita), caulinita, goethita, pirita, calcopirita, bornita, brochantita, azurita, malaquita e pseudomalaquita, oriundos dos depósitos de cobre na região da Serra dos Carajás. Objetivou-se a elaboração de diagramas de estabilidade destes minerais. Procedeu-se, também, um breve estudo experimental, através da realização de medidas de Eh e pH, em laboratório, mediante dissolução do material amostrado em água destilada, com a finalidade de enquadrar tais dados em diagrama Eh-pH, existente na literatura científica, na ten

tativa de se obter informações sobre as características ácidas, básicas, oxidantes e redutores das espécies contidas nas amostras em estudo.

O estudo termodinâmico teórico diz respeito à aplicabilidade dos cálculos relacionados com o produto de solubilidade e a energia livre de Gibbs.

A composição final resultante do uso conjunto do trabalho experimental com a investigação teórica permitiu averiguar as estabilidades das espécies minerais detectadas, sendo possível confirmar as observações de campo. Para Serra Verde, os cálculos termodinâmicos demonstraram claramente que a estabilidade dos minerais supergênicos de cobre detectados crescem segundo a ordem malaquita-azurita-brochantita-pseudomalaquita. As reações sugeridas no trabalho revelam que tanto a bornita como a calcopirita sofreram alterações em meio oxidante (Eh positivo e algo elevado), produzindo os referidos minerais supergênicos. Para o Salobo tal estudo mostra a possibilidade de se determinar os campos de estabilidade dos silicatos primários e alterados, provenientes da rocha hospedeira do cobre, bem como os campos de estabilidade dos sulfetos de cobre e de ferro (bornita e calcopirita), possibilitando a formação da brochantita, que ocorre localmente na área de estudo. Para a ocorrência do Bahia a determinação do campo de estabilidade foi feita do mesmo modo que para o Salobo, sendo a calcopirita aí encontrada em forma disseminada.

A B S T R A C T

This study deals with the copper deposits of Salobo 3A and Bahia, which occur in a volcano-sedimentary sequence of the Itacaiunas Supergroup and with the supergenic enrichment of Serra Verde as well all of these deposits occur in the Carajas Mineral Province (PA).

For the chemical-mineralogical characterization of the minerals were used X-ray diffraction and chemical analysis methods. The calculation of the stoichiometric values allowed the study of the geochemical behavior of the copper and associated minerals.

The geochemical alterations involving lateritic weathering in the three deposits were examined in detail followed by a theoretical study of the thermodynamic parameters (Gibbs free energies and solubility products).

The data on free energies and equilibrium constants of the reactions were used to construct stability diagrams. Physical and chemical conditions are compared with experimental values of $Eh \times pH$ computed from the literature in order to obtain parameters of mineral behavior in aqueous solution.

This study shows that theoretical thermodynamic calculations and the use of thermodynamic data reveal some important conclusions about chemical equilibria, mineral formation, solubility and stability relations.

1- INTRODUÇÃO

Nos processos geoquímicos, dos quais muitos evoluem em condições que não podem ser reproduzidas experimentalmente, a termodinâmica fornece meios para predizer as condições nas quais certas reações podem ocorrer na Natureza.

O estudo teórico envolvendo os parâmetros de energia livre de Gibbs e produto de solubilidade, constitui assim método adequado no diagnóstico das alterações geoquímicas. Com base nos dados da energia de Gibbs e dos produtos de solubilidade das reações para os sistemas químicos em equilíbrio envolvendo os minerais detectados em um meio geológico é possível determinar a espontaneidade das reações e construir os diagramas de estabilidade possibilitando determinar o campo de estabilidade das espécies químicas.

O cobre ocorre na natureza com três valências (Cu^0 , Cu^{+1} , Cu^{+2}) e, por ser um elemento calcófilo, com seus mais importantes minerais primários pertencem ao grupo dos sulfetos. Durante a cristalização das rochas ígneas, o cobre concentra-se em maior proporção nas máficas e ultramáficas, associando-se com frequência ao níquel nestas últimas. O cobre será extraído de silicatos, sulfetos e óxidos durante os processos de remobilização ativos na Crosta Terrestre e que alteram a composição das rochas. A oxidação de sulfetos pode mobilizar apreciáveis concentrações de cobre em soluções de intemperismo, por causa da alta solubilidade dos sulfetos de cobre e concentrações apreciáveis de Cu podem ser adsorvidas por minerais argilosos, óxido de ferro e matéria orgânica. Nas águas naturais é normalmente baixa a concentração de cobre, embora concentrações mais altas possam ocorrer. Os organismos terrestres contêm, usualmente, menos cobre do que os marinhos, porém, este faz parte

do metabolismo vegetal e animal, concentrando-se acentuadamente em algumas plantas.

No depósito de cobre do Salobo 3A, o cobre a partir de sua liberação dos sulfetos primários, é fixado em diversas fases minerais. Estas fases secundárias são neoformadas e estão diretamente ligadas à alteração dos minerais primários (formações de pseudomorfoses) ou indiretamente (remobilização dos produtos dissolvidos). Assim, o cobre além de ser fixado por minerais supergênicos do tipo da malaquita, pode ainda ser capturado nas fases silicáticas (biotita e esmectitas verdes), nas fases ferruginosas (oxi-hidróxidos de ferro) e na fase mangnesífera (criptomelana) (TOLEDGROKE et al, 1987), também envolvidos nos processos de intemperismo.

Neste contexto, foram definidos como objetivos para esta pesquisa, os seguintes:

- a) caracterização químico-mineralógica de porções de minerais, tanto quanto possível, puros e intimamente associados entre si;
- b) quantificação dos parâmetros de energia livre de Gibbs e produto de solubilidade para as espécies de cobre e minerais associados detectados nos depósitos de cobre do Salobo 3A, Bahia e na ocorrência de Serra Verde;
- c) interpretação dos resultados visando compor um quadro realista sobre gênese e alteração de minerais, revelando algumas conclusões acerca do equilíbrio químico, da formação de minerais, da estabilidade das espécies químicas, da espontaneidade das reações químicas e das

características ácidas, básicas, oxidantes e redutoras do meio geológico.

2- PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resumo de Trabalhos realizados na Região da Serra dos Carajás (PA)

BEISIEGEL et al. (1973), SANTOS (1980), MELFI (1982), FARIAS & SAURESSIG (1982), HIRATA (1982), HIRATA et al. (1982), TASSINARI et al. (1982), VEIGA (1983), MEIRELES et al. (1984), FONSECA et al. (1984), entre outros, desenvolveram trabalhos na região dos Carajás, referentes aos aspectos da geologia regional, geográficos e da geologia econômica (estudo sobre as ocorrências de cobre), no referido distrito ferrífero.

COSTA & COSTA (1985) apresentaram um trabalho identificando os minerais de cobre e associados, presentes na ocorrência de Serra Verde. Esta última caracteriza-se por produtos de alteração de intemperismo de anfibólio-xisto, rico em magnetita e contendo bornita e calcocita como fontes primárias de cobre. Um veio de quartzo mineralizado a ouro, cobre e molibdênio, aflorante nesta área, corta a sequência de rochas que ocorrem nesta área.

FERREIRA FILHO (1985) estuda os aspectos geológicos, petrográficos, petroquímicos, metalogenéticos e geocronológicos na ocorrência de cobre do Bahia. Na geologia desta área podem caracterizar-se três unidades: (1) a vulcano-sedimentar (hospedeira das mineralizações cupríferas); (2) a sedimentar e (3) a cobertura laterítica. Os tipos de rochas predominantes na sequência vulcano-sedimentar são os metabásicas, os metassedimentos e as formações ferríferas.

ras. Na zona de alteração representada pelos produtos de reação entre o fluido mineralizante e a rocha encaixante, as variações mineralógicas envolvem principalmente a cloritização.

TOLEDO-GROKE (1986) estuda o minério alterado da jazida de cobre do Salobo 3A, com o objetivo de caracterizar as transformações sofridas pelos minérios silicatados, formadores da rocha mineralizada, no decorrer da alteração intempérica e localizar o cobre nos diferentes produtos de alteração. As técnicas empregadas para o estudo das amostras foram: difração de raios-X, microscopia óptica e eletrônica (varredura e transmissão) e microsonda eletrônica.

Trabalhos relacionados com os aspectos termodinâmicos aplicável aos depósitos de cobre desta região não são de nosso conhecimento, a não ser o de COSTA & COSTA (1985) que utilizaram os diagramas de estabilidade compilados por GARRELS & CHRIST (1965) e NRIAGU (1984), para explicar o comportamento dos minerais de cobre presentes na Serra Verde.

2.2 Resumo de trabalhos envolvendo aspectos termodinâmicos relacionados com as mineralizações de cobre associadas ao intemperismo laterítico

Trabalhos sobre diagramas de estabilidade em função do Eh-pH, envolvendo os minerais anglesita, bornita, calcopirita, cuprita, goethita, glauconita, magnetita, malaquita, pirita, pirrotita, etc., foram já discutidos por MASON (1949), BLUMER (1950), KRUMBEIN & GARRELS (1952), HUBER & GARRELS (1953), GARRELS (1954), BAAS BECKING et al. (1960), GARRELS & CHRIST (1965), entre outros.

Aplicações teóricas do potencial de oxidação que dizem respeito aos problemas geoquímicos, têm sido discutidas por LATIMER (1952), SATO (1960), BUTLER (1964, MASON (1971), entre outros.

GARRELS & CHRIST (1965) compilaram dados a 25°C e 1 atm de pressão, relacionados com os sistemas $\text{Cu-CO}_2\text{-O}_2$; $\text{Cu-S}_2\text{-O}_2$; Cu-Fe-S_2 na construção de diagramas de estabilidade envolvendo os minerais azurita, bornita, calcocita, cobre nativo, cuprito, covelita, calcopirita, malaquita, pirita, pirrotita, tenorita. Para os sistemas Cu-Fe-S-O-H e $\text{Cu-H}_2\text{O-O}_2\text{-S-CO}_2$, foram construídos diagramas de Eh-pH permitindo obter uma melhor visualização dos campos de estabilidade dos minerais de ferro formados na zona de enriquecimento supergênico.

GARRELS & CHRIST (1965), HELGESON (1969), WAGMAN et al., (1969), ZEN (1972), WEDEPOHL (1974), TARDY & GARRELS (1974, 1976 e 1977), BEANE (1974), TARDY & GARTNER (1977), TARDY & VIEILLARD (1977), KRAUSKOPF (1982), NRIAGU (1984), entre outros, apresentam dados da energia livre de Gibbs e do produto de solubilidade de silicato (almandina, biotita, caulinita, clorita, enstatita, montmorillonita, moscovita, quartzo, tremolita-actinolita), carbonatos (azurita, malaquita), sulfatos (brochantita), sulfetos (bornita, calcopirita, pirita, pirrotita), fosfatos (pseudomalaquita), ôxidos (cuprita, hematita, magnetita) e hidrôxidos (gibbsita, goethita) em diversos trabalhos publicados envolvendo um ou mais aspectos termodinâmicos já referidos.

HELGESON et al. (1969) apresentam diagrama de atividade de $\log [\text{Cu}^+]/[\text{H}^+]$ versus $\log [\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}^{+2}]$ a 25°C , considerando $\log \text{H}_2\text{S} = -2,0$, envolvendo a calcocita, calcopirita, pirita e pirrotita.

BEANE (1974) esta a relação de estabilidade de micas es-

curas (anita e flogopita), a 300°C e 1 bar de pressão total, na presença do quartzo e em solução aquosa, considerando a a_H^2 igual a um, para o sistema $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ em função do $\log a_K + a_H$ versus $\log a_{Fe} + 2/a_H^2$ e para o sistema $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ em função de $\log a_K + a_H$ versus $\log a_{Mg} + 2/a_H^2$, envolvendo os minerais caulinita, moscovita, magnetita, hematita, clinoclóro, montmorillonita rica em Mg, sanidina e anita.

BARTON & SKINNER (1979), in BARNES (1979), estudam o diagrama de atividade de S_2 versus temperatura, para o sistema Fe-S, envolvendo os minerais pirita e pirrotita. O sistema Cu-S envolve um estudo de diagrama da composição de cobre versus a temperatura relacionando os minerais covelita, calcocita e digenita. O estudo do diagrama de atividade do S_2 versus a atividade de FeS_2 para o sistema ternário Cu-F-S, mostra o campo de estabilidade da covelita-calcopirita na região sobressaturada da pirita. Neste último sistema ocorre também a presença da bornita.

ANDERSON (1982) apresenta um diagrama Eh-pH, mostrando o campo de estabilidade dos minerais de cobre no sistema Cu-S- H_2O e dos minerais de ferro no sistema Fe-S- H_2O , relacionando os campos de estabilidade para os minerais antlerita, bornita, brochantita, calcantita, calcocita, calcopirita, covelita, cuprita, goethita, magnetita, malaquita, pirita, pirrotita e tenorita. O estudo do campo de estabilidade dos silicatos supergênicos e da sílica foi feito de duas maneiras: (1) uma em função do íon alcali-hidrogênio versus atividade de ácido ortossilícico e (2) outra em função do pH e da atividade dos íons alcalinos (K^+ ou Na^+), envolvendo os minerais biotita, clorita, montmorillonita, caulinita, gibbsita, quartzo, sericita, ortoclásio, albita, pirofilita e a sílica amorfa.

TISCHENDORF & UNGETHUM (1964), in THORNER & WILDMAN (1984), estudam o campo de estabilidade do diagrama Eh-pH dos pares $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{+2}$ e $\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3}$. Pela dissolução da calcopirita e da bornita ocorre a liberação do Cu^+ , Cu^{+2} e Fe^{+2} . Em meio com pH superior a 6,0 o hidróxido instável $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se transforma em goethita mais estável. Em seguida a goethita será substituída pela hematita e a cuprita pela tenorita através da zona de oxidação.

Em TITLEY (1983) aparecem vários trabalhos relacionados com o estudo nos ambientes hipogênico e supergênico dos sistemas porfiríticos de cobre; alteração hidrotermal das rochas silicatadas, estudo de mineralização, da alteração e geoquímica dos depósitos porfiríticos de cobre localizados no Kalamazoo (Arizona) e em Hellsboro (Novo México). Toda compilação bibliográfica apresentada diz respeito ao comportamento dos minerais biotita, bornita, calcocita, calcopirita, clorita, caulinita, montmorillonita, moscovita e pirita.

NRIAGU (1984) estuda o campo de estabilidade, no diagrama pH x $\log a_{\text{HPO}_4^{-2}}$, envolvendo as relações de fases para os fosfatos de cobre de baixa temperatura, dos minerais cornelita, libethenita, pseudomalaquita e torbernita.

HELGESON & MCKENZIE (1985) apresentam diagramas de estabilidade no sistema $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS} - \text{H}_2\text{S} - \text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ a temperaturas variadas desde 400 até 900°C e 2 kb de pressão total, em função do $\log a_{\text{Cu}} + /a_{\text{H}} +$ e logo $a_{\text{Fe}^{+2}}/a_{\text{H}} +$, relacionando os minerais bornita, calcocita, calcopirita, covelita, hematita, magnetita, pirita e pirrotita.

WILLIAMS et al (1986) no estudo das constantes de estabilidade e da formação do Cu(II) e Zn(II) dos minerais fosfáticos na

zona de oxidação, apresentam um diagrama de estabilidade pH ver sus a atividade do íon Cu(II) para os minerais libethenita, pseudo malaquita e cornetita. Raramente estes três minerais encontram-se em um mesmo depósito, sendo a ocorrência de Saginaw Hill, Arizona (USA). Um exemplo muito raro o qual, face ao trabalho de MAGALHÃES & JESUS (1986), pode ser interpretado como significando que a mine ralogia supergênica em apreço é o resultado de vários "eventos".

VINK (1986) apresenta o estudo de um diagrama de Eh-pH no sistema Cu-O-H-CO₃⁻², a 25°C e 1 atm de pressão total. Consideran do Cu⁺² = 10⁻⁶ M e CO₃⁻² ≈ 10⁻⁴ M, temos para o limite inferior da es tabilidade da azurita em pH = 3,26 e para a malaquita um pH= 5,10; com um valor de Eh = 0,16.

2.3 Sumário de correlações entre as mineralizações dos depósitos de cobre

a) Depósito porfiro de la Caridad, Sonora, México (SAEGART et al., 1974)

A geologia da região a noroeste de Sonora é constituída principalmente por rochas sedimentares do Paleozóico e Mesozóico, recobertas por rochas vulcânicas de idade Meso-Cenozóica. Nas pro ximidades do depósito existem quatro tipos de rochas pré-minerali zadas: diorito, granodiorito, quartzo-monzonito pórfiro e pegmati to. O tipo de alteração predominante neste depósito é "filítica", com a substituição dos minerais formadores da rocha por quartzo, se ricita e pirita. A mineralização hipogênica de sulfetos, que foi formada contemporaneamente com a alteração hidrotermal, inclui os seguintes minerais em ordem decrescente de abundância: pirita, cal copirita, molibdenita, esfalerita, galena e, raramente, bornita. O

conteúdo em cobre na zona enriquecida é aproximadamente 3,5 vezes aquele da zona hipogênica subjacente. A mineralização da zona enriquecida supergenicamente simples e consiste de calcocita, raramente covelita, digenita, pirita e calcopirita remanescente. A oxidação e a lixiviação dos sulfetos produziu uma série de óxidos de ferro autigênicos: hematita, goethita, jarosita.

b) Depósito Copper Flat, Millsboro, Novo México (DUNN, 1982 in TITLEY, 1983)

Este depósito está localizado no município de Sierra no centro-sul do Novo México. A mineralização de cobre ocorre dentro das rochas de quartzo-monzonita e das brechas mineralizadas. Os principais minerais de sulfetos de cobre hipogênicos são a calcopirita (predominante) e a pirita; em quantidades subordinadas estão a molibdenita, galena e esfalerita. Raras quantidades de bornita ocorrem nas extremidades do corpo mineralizado. Neste depósito foram detectados três estágios de mineralização hipogênica seguida da alteração: o primeiro estágio consta da presença da pirita com quantidades subordinadas de calcopirita (a magnetita formada neste estágio está substituindo os minerais máficos originais), associada a essa mineralização ocorre a alteração da sericita e clorita com quantidades subordinadas de quartzo e presença de traços de carbonatos; o segundo estágio começa com a formação das brechas e continua até a cristalização da brecha matriz, a pirita e a calcopirita foram depositadas com quantidades subordinadas de molibdenita e magnetita, possuindo a presença da esfalerita e galena como traços; o terceiro estágio de mineralização ocorre em quantidades limitadas de quartzo, pirita e "vênulas" de calcopirita que cortam os fragmentos e a brecha matriz; a molibdenita ocorre nos veios de quartzo, e a esfalerita e galena ocorrem nos veios de carbonatos.

c) Depósito porfiro de Tyrone, Município de Grant, Novo México (KOLESSAN, 1982 in TITLEY, 1983)

O depósito pórfiro está situado no distrito Burro de Mountains, município Grant, do Novo México. O corpo mineralizado ocorre dentro do quartzo-monzonito e está subjacente ao granito Precambriano. Na zona de oxidação o mineral de cobre mais abundante é a crisocola. A mineralização supergênica neste depósito está formada pelos minerais tenorita, malaquita, azurita, rara cuprita, cobre nativo, brochantita e calcantita. A calcocita e a covelita são os minerais de sulfetos supergênicos que substituem a pirita, calcopirita e a esfalerita. A bornita ocorre em quantidades pequenas, sendo substituída pela calcocita. Os minerais de fosfatos que ocorrem neste depósito são a libethenita, torbernita, pseudomalaquita e turquesa.

d) Depósito Christmas, Município Gila, Arizona (KOSKI & COOK, in TITLEY, 1983)

A sudoeste do município Gila, no Arizona (USA) está localizado o depósito porfirítico Christmas. A pré-mineralização de alteração deste depósito consiste dos minerais actinolita-clorita-epidoto. Os mais importantes minerais de sulfeto que ocorrem nas rochas ígneas desde depósito são a pirita, calcopirita, bornita e molibdenita. Existem dois estágios de alteração nas rochas ígneas: o primeiro estágio consiste de uma alteração do silicato potássico, estando associado a uma assembléia de sulfetos tais como calcopirita-bornita, sendo mais abundantes do que a calcopirita-molibdenita ou ainda calcopirita-pirita; o segundo estágio consiste da alteração de clorita-sericita-quartzo.

e) Depósito pórfito em Burkina Faso, África (MOSSER & ZEEGERS, 1988)

A área está localizada em Burkina Faso, no oeste da África. O clima predominante nesta área é seco. A mineralização de cobre dentro das rochas granodiorito e vulcânicas félsicas. Neste depósito desenvolvem-se dois tipos de perfis: no perfil tipo A ocorre a predominância das argilas tais como esmectita e caulinita, enquanto que no perfil tipo B, ocorre a lixiviação de caulinita. Os conteúdos de cobre nos dois perfis são elevados atingindo, cerca de 1.000 ppm. O cobre está distribuído principalmente nos minerais secundários constituintes, do produto de intemperismo, tais com os silicatos (esmectita, filitos, caulinita) ou óxidos (goethita, hematita e óxido de manganês). A caulinita é o principal mineral portador de cobre. No que diz respeito à exploração geoquímica, o cobre é muito estável no ambiente supergênico e a melhor fração para que seja detectado o cobre nos halos de dispersão secundária nos solos e nas amostras de sedimentos de corrente está em torno de menos de 65 micra em termos de intensidade anômala.

3- ASPECTOS GEOGRÁFICOS E GEOLÓGICOS

3.1 Aspectos Geográficos

3.1.1 Localização

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido nas ocorrências de cobre do igarapé Bahia, em Serra Verde e na jazida de cobre do Salobo 3A (Fig. 1).

A jazida de cobre do Salobo 3A situa-se à margem direita do igarapé Salobo, afluente do rio Itacaiúna, entre os paralelos $5^{\circ} 46' 42''$ e $5^{\circ} 48' 12''$ de latitude sul e os meridianos $50^{\circ} 31' 24''$ e $50^{\circ} 33' 41''$ de longitude oeste.

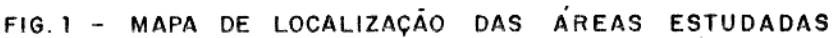
A ocorrência de cobre do Bahia está localizada a 45 km a leste da mina de ferro N4 da Serra dos Carajás.

A localização da ocorrência de Serra Verde está aproximadamente a 35 km da rodovia PA-275 que liga Marabá à Serra dos Carajás.

3.1.2 Geografia Física

Segundo os botânicos do BRASIL. DNPM. RADAM (1974) na região dos Carajás ocorrem três tipos de vegetação: cerrado, floresta aberta e floresta densa, esta última com a maior predominância na área do nosso trabalho.

A região apresenta clima quente e seco atenuado. O regime de chuvas (média anual de 2.203 mm no período de 1969/70 segundo dados da AMZA - Serra dos Carajás) é caracterizado por duas estações bem definidas. Uma estação chuvosa, no período de novembro a maior, durante a qual ocorre cerca de 90% da precipitação anual,



e uma estação seca, geralmente no período de junho a outubro. A temperatura média oscila entre 19 e 21°C.

A maior parte da região é drenada pelo rio Itacaiúnas e seus afluentes, que tem sua foz no rio Tocantins, em Marabá; a parte oeste da mesopotâmia é drenada por afluentes do rio Xingu, sendo os principais: igarapês São Sebastião, rio Bacajá e rio Fresco. Os afluentes a sua margem direita são os rios Parauapebas e Vermelho.

A Serra dos Carajás compreende um conjunto de cristas contínuas, com orientação geral E-W, caracterizando-se por constituir o maior relevo montanhoso na região entre Marabá e São Felix do Xingu. Essas cristas têm geralmente topos quase planares relacionados com a distribuição do minério de ferro e apresentam encostas íngremes. O relevo local é da ordem de 300-400 m e o regional, em relação a Marabá, chega a 800 m.

3.2 Aspectos Geológicos

3.2.1 Geologia Regional

A Província Mineral de Carajás (município de Parauapebas), situada a sudeste do Estado do Pará, abrange uma área limitada ao norte pela Serra de Bacajá, ao sul pela Serra de Gradaús, a leste pelos rios Araguaia-Tocantins e a oeste pelo rio Xingu.

A coluna estratigráfica compilada por HIRATA et al., 1982, foi modificada pelos pesquisadores da DOCEGEO, 1988 (Fig. 2), sendo que as principais unidades litológicas da região da Serra dos Carajás compreendem o Complexo Xingu, Supergrupo Itacaiúnas, Granito Carajás e o Grupo Rio Fresco. O detalhamento geológico encontra-se na Fig. 3.

EOM	ERA	IDADE (b.g)	SUPER GRUPO	GRUPO	FORMAÇÃO	COMPLEXO	GRANITO
PROTEROZOICO	MEDIO SUPER	0.57					CARAJÁS
		1.10					
		1.80					
	INFERIOR	1.90					
				R. FRESCO	RIO NAJA IGARAPÉ AZUL		
		2.25					
		2.40					
		2.60		BURITIRAMA	SUMIDOURO		
				IG. BAHIA	GROTA DO VIZINHO		
		2.75		GRÃO PARÁ	PALEOVULCÂNICA SUP CARAJÁS PARAUPEBAS		
				IGARAPÉ POJUCA	CORPO QUATRO		
				IGARAPÉ SALOBO	CINZENTO TRÊS ALFA GNAISSE CASCATA		
		2.76					
ARQUEANO		2.85				XINGU	
		>2.85					

FIG. 2 - COLUNA ESTRATIGRÁFICA DA REGIÃO DA SERRA DOS CARAJÁS : COMPILADO PELA EQUIPE DOCEGEO, 1988

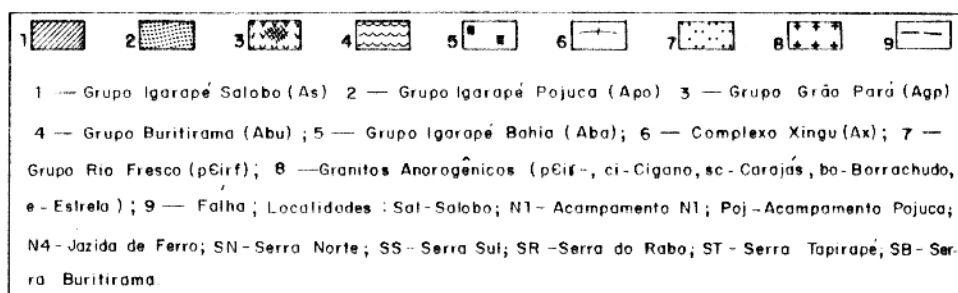
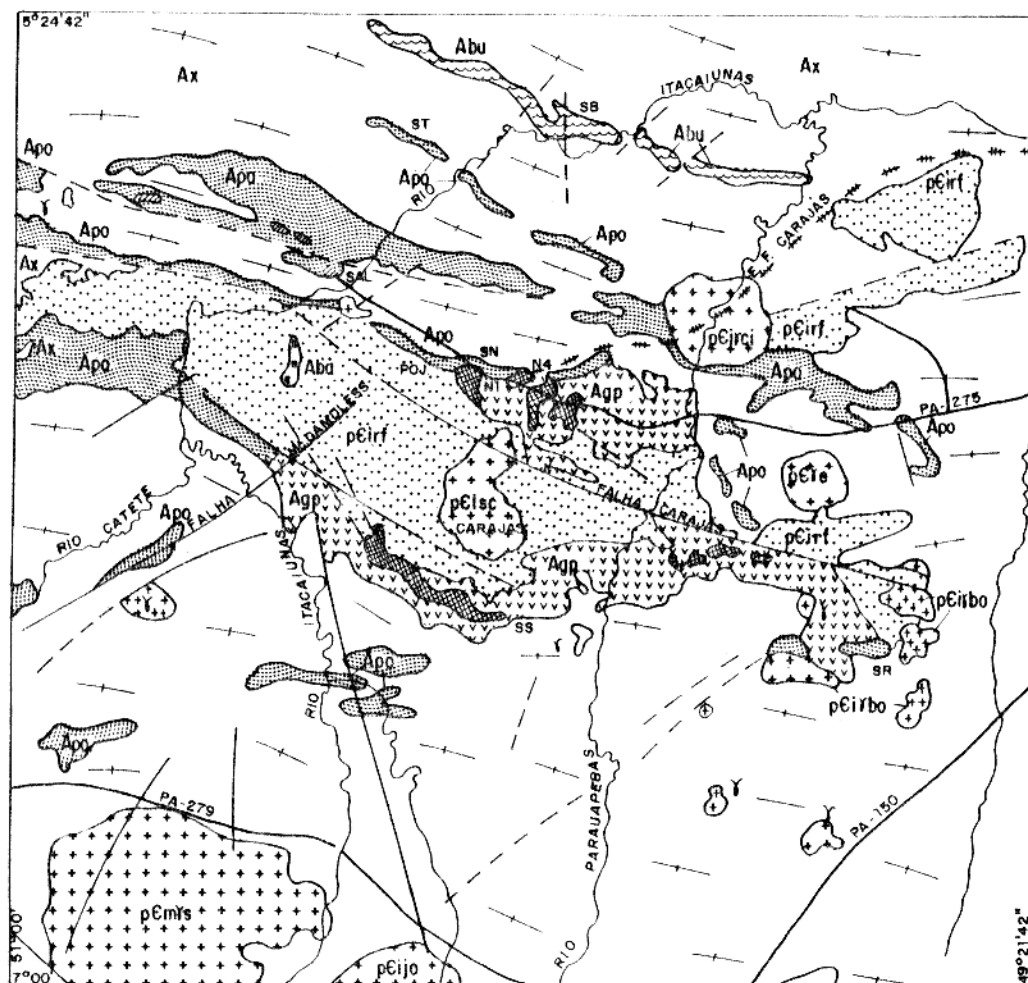


FIG. 3 — MAPA GEOLÓGICO REGIONAL — PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS
(FONTE: DOCEGEO, 1988)

Complexo Xingu — Está localizado na região de Rio Maria, compreende as rochas gnáissicas, às vezes migmatizadas, de composições tonalíticas, trondjemíticas e/ou granodioríticas. Estas são tidas como resultado de retrabalhamento metamórfico sobre terrenos graníticos Arqueanos.

Supergupo Itacaiúnas — Tem como característica básica ser um produto de evolução em contexto vulcano-sedimentar, de idade Arqueana, sendo dividido em cinco grupos distintos: (1) Igarapé Salobo; (2) Igarapé Pojuca; (3) Grão-Pará; (4) Igarapé Bahia e (5) Buritirama, os quais contêm importantes jazimentos de ferro, manganês e cobre.

1) Grupo Igarapé Salobo

Encontra-se em contato com o Complexo Xingu e com o Grupo Pojuca e foi dividido em três formações: Gnaiss Cascade, Três Alfa e Cinzento. A formação Gnaiss Cascade está constituída por gnaisses cinzentos compostos por plagioclásio (albita-oligoclásio), quartzo, clorita e feldspato potássico, como acessório ocorrem turmalina, allanita, apatita, zircão, rutilo e, às vezes, sillimanita e/ou cordierita. A formação Três Alfa contém as mineralizações de Cu (Au-Mo-Ag) da área Salobo, estando constituída principalmente, por metassedimentos com variados tipos petrográficos, compreendendo rochas originadas por sedimentação química e membros francamente detríticos, fixando como subordinadas as vulcânicas básicas-intermediárias. A formação Cinzento está composta predominantemente por quartzitos, possuindo como principal acessório a sericita e contém pequenas proporções de feldspato potássico.

2) Grupo Igarapé Pojuca

Abrange as rochas vulcânicas básicas e intermediárias, com sedimentos clásticos e químicos intercalados, e graus metamór

ficos variando de xisto verde e anfibolito, hospedando diversos depósitos de Cu e Cu (Zn), com Au e Mo associados. O melhor depósito detectado neste grupo foi a formação do Corpo Quatro, sendo formado por dois grupos principais: as "rochas bandadas" compostas principalmente por quartzo, anfibólios (hastingsita/hornblenda, grunerita), sulfetos (pirrotita, calcopirita, esfalerita), às vezes magnetita e, freqüentemente almandina e/ou biotita, e os "xistos com fragmentos" que possuem como característica principal a presença de quartzo.

3) Grupo Grão-Pará

Foi definido como uma sequência vulcano-sedimentar, composta por três formações: (1) Parauapebas que MEIRELES et al. (1984), identificaram como vulcânicas félsicas, intercaladas na Paleovulcânica Inferior (basaltos); (2) Carajás (itabirito e minério de ferro; e (3) Paleovulcânica Superior (basaltos de topo).

4) Grupo Igarapé Bahia

Este grupo está dividido em duas formações: Grotinha do Vizinho e Sumidouro. A formação Grotinha do Vizinho consiste numa sequência de rochas sedimentares (pelitos, grauvas, ritmitos) e piroclástitos. A formação Sumidouro está constituída por arenitos, plagioclásio e fragmentos de "chert".

5) Grupo Buritirama

Está formado da base para o topo por quartzitos micáceos, mica-xistos, quartzito bandado e xistos variados.

Grupo Rio Fresco — Constitui-se principalmente de arenitos, siltitos, argilitos e está dividido em duas formações: Igarapé Azul e Rio Inajá.

Granito Carajás — São intrusivos nos metassedimentos do Grupo Rio Fesco (BEISIEGEL et al., 1973), e apresentam idade de 1820 ± 56 MA (U/Pb em zircão) (WIRTH, 1986). Esta última, portanto corresponde à idade mínima do Grupo Rio Fresco.

3.2.2 Geologia Local

Segundo VIANA et al. (1982), FARIAS & SAUERESSIG (1982) e pesquisadores da DOCEGEO (1988), a jazida de cobre do Salobo 3A consiste de um conjunto litológico de natureza vulcano-sedimentar, bastante deformado, de idade pré-cambriana, fazendo parte de um "trend" regional que se estende por cerca de 80 m, segundo direção WNW-ESE, bordejando todo o flanco norte do sinclinório Carajás. O depósito está coberto por um manto de intemperismo cuja espessura média varia entre 30 e 100 metros. O pacote de rochas genericamente denominadas como xistos está encaixado entre gnaisses e rochas quartzo feldspáticas, sendo caracterizado por apresentar uma grande quantidade de tipos petrográficos. Nele estão compreendidas desde as rochas originadas por sedimentação química até membros francamente detrificos. O minério de cobre desta jazida é constituído principalmente por calcocita e bornita com calcopirita subordinada e ganga óxido-silicatada. Estes minerais encontram-se associados a um conjunto de xistos contendo proporções variadas de magnetita, anfibólio, biotita, granada, quartzo e plagioclásio, que definem os diferentes tipos petrográficos em ambientes de natureza vulcano-sedimentar.

Vários trabalhos efetuados na ocorrência de cobre do Bahia (BARBOSA et al., 1966; HIRATA et al., 1982; SCHOBENHAUS et al., 1984; FERREIRA FILHO, 1985; DOCEGEO, 1981, 1988), consideram que nesta área, localizada a cerca de 20 km a sul de Salobo ocorre uma sequência vulcano-sedimentar, de baixo grau metamórfico, com direção

NNW e mergulho de aproximadamente 70° para E, que contém depósito de cobre de baixo teor, bem como ocorrências polimetálicas a Cu, Au, Mo e Ag. Esta sequência está constituída por derrames e soleiras básicas, tufos intermediários a ácidos, sedimentos clásticos e formações ferríferas. Nas rochas metabásicas os minerais mais importantes são: actinolita, plagioclásio, clorita e quartzo e nos sedimentos clásticos predominam quartzo e feldspatos. Os metassedimentos são caracterizados por uma associação de quartzo, sericita, feldspato e clorita, apresentando subordinadamente moscovita, biotita, óxido de ferro, calcopirita, bornita e granada. Nas formações ferríferas é a magnetita o constituinte mais comum. Os sulfetos de cobre são representados essencialmente por calcopirita, com bornita subordinada.

A Serra Verde, constituída pela Sequência Salobo-Pojuca, apresenta fácies metamórficas de médio a alto grau, formando serras lineares (WNW). Segundo MEIRELES et al., (1984), nesta área predominam anfibólio-biotita-xisto, plagioclásio-biotita-xisto, anfibólio-quartzo-xisto, biotita-xisto, anfibolitos, metadiabásios, metabasaltos, anfibólio-gnaisses, ortognaisses e corpos graníticos.

Cortando esta sequência de rochas aflorante, na área, encontra-se um veio de quartzo mineralizado a ouro, cobre e molibdênio.

COSTA & COSTA (1985) identificam, como minerais supergênicos de cobre, a pseudomalaquita, malaquita, brochantita, azurita, libethenita, crisocola, além de outros minerais como a hematita, goethita e quartzo.

Um estudo envolvendo a caracterização mineralógica com recurso aos infravermelhos de minerais supergênicos dos perfis de

de intemperismo implantados sobre as ocorrências em estudo foi apre-
sentado por SANTOS & LIMA (1988).

4- METODOLOGIA

4.1 Trabalho de Campo

O trabalho de campo constou da coleta de 58 amostras em três diferentes ocorrências (Salobo 3A, Bahia e Serra Verde).

No Salobo 3A a amostragem foi feita em testemunhos de son-
dagem, nos poços abertos e nas galerias. Para a ocorrência de Co-
bre do Bahia o material amostrado foi obtido dos testemunhos de son-
dagem e em barrancos de estrada. A amostragem para a Serra Verde foi
coletada nas escavações feitas por garimpeiros e empresas procuran-
do ouro, a uma profundidade de aproximadamente 40 m.

4.2 Trabalho de Laboratório

4.2.1 Descrição das Amostras

Foram selecionados e separados três grupos de amostras. Destas, doze correspondem ao depósito de cobre do Salobo 3A, cinco à ocorrência do Bahia e quatorze à mineralização da Serra Verde. As designações (SA, BA e SV) identificam os depósitos Salobo 3A, Bahia e Serra Verde, e quando seguidas de algum indicativo (uma "barra" e um numeral) caracterizam a porção separada, visando não só a iden-
tificação, mas ainda facilitar a interpretação final dos resulta-
dos.

Para não se tornar um trabalho repetitivo dos perfis das amostras nessas ocorrências, procurou-se fazer um estudo de detalha-
mento de certas amostras pré-selecionadas, obtendo-se porções homo-

gêneas do material, separadas manualmente, com ajuda de estilete e espátula de ação inoxidável e de um pequeno martelo, protegido com lâmina de polietileno.

As características macroscópicas das amostras, oriundas das três ocorrências mencionadas são:

<u>DESIGNAÇÃO</u>	<u>PROFUNDIDADE (m)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
SA F62	8,02-9,69	Material bastante resistente, compacto, de coloração cinza-escuro, contendo um outro disseminado verde e brilho vítreo. Presentes também argilas brancas.
SA F55/1	25,28-26,78	Material de cor esverdeada, granulado, contendo um outro disseminado de coloração marrom.
SA F55/4	25,28-26,78	Material de cor entre castanho e preto, brilho reluzente, com clivagem micácea. Presença de um outro, alterado e de coloração amarelada.
SA F55/1	32,84- ^{34,46} 34,46	Material de coloração marrom-amarelado, de brilho sedoso, presença de um outro com brilho metálico e cor cinza escuro.
SA F55/2	32,84-34,46	Material friável, esverdeado, contendo mineral de cor verde e brilho vítreo.
SA F55/4	32,84-34,46	Material de coloração esverdeada, friável, estando associado a um mineral de brilho metálico e cor azul em matizes variados.
SA F35	738,4-743,14	Material bastante resistente, compacto, de cor cinza, possuindo veios de cor azul disseminados na amostra.
SA P02/2	10,5-14,0	Material granulado, verde-amarelado, untuoso, possuindo porções alteradas de cor verde.

<u>DESIGNAÇÃO</u>	<u>PROFUNDIDADE (m)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
SA P02/3	10,5-14,0	Fragmento de rocha de cor castanha a preta, brilho metálico, presença de um outro material verde amarelado.
SA P06/1	15,5-16,0	Material argiloso, bastante friável, terrosos e de cor branca.
SA P06/1	29,0-29,5	Fragmento de rocha, castanho-amarelado, brilho opaco. Algumas fraturas presentes preenchidas por um material vermelho-acastanhado.
SA GA2/2	130	Fragmento de rocha, verde-amarelado, brilho sedoso, estando associado a pequenos cristais magnéticos.
SERRA VERDE		
SV 01		Material esverdeado, untuoso, friável, brilho nacarado, contendo porções ferruginosas de cor marrom e possuindo ainda alguma textura da matriz original.
SV 05		Material verde-escuro, duro, compacto formando carapaças esferolíticas de brilho sedoso.
SV 14		Rocha pouco alterada, branca-acinzentada, brilho sedoso, apresentando três tipos de material: (1) arenoso, esbranquiçado, associado a: (2) ferruginoso, e ainda (3) um outro cinza-esverdeado preenchendo diminutas fraturas.
SV 16		Fragmento de rocha bastante resistente, entrecortada por quartzo, contendo mineral com diversos matizes de cor verde, em microcristais brilhantes disseminados por toda a matriz; presença de material ferruginoso.
SV 18/2		Mineral verde-pálido, pulverento e mineral verde-brilhante, bastante resistentes, preenchendo fraturas finas, milimétricas. Dis

<u>DESIGNAÇÃO</u>	<u>PROFUNDIDADE (m)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
		seminado pela matriz, aparece material ferruginoso, de cor marrom-amarelada.
SV 19		Mineral azul-celeste intenso, brilho vítreo, contendo pequenos fragmentos de um mineral de cor verde e um pouco de matriz de rocha.
SV 22		Fragmentos de rocha cinza-azulada, contendo mineral verde-azulado, preenchendo pequenas fraturas e formando drusas milimétricas.
SV 24		Fragmento de material alterado, untuoso, friável; presença de material ferruginoso de coloração marrom.
SV 29/1		Mineral verde, brilho vítreo, bem cristalizado.
SV 29/2		Mineral verde associado a grãos microscópicos de mineral semelhante à pirita (material intimamente associado à rocha matriz, muito resistente).
SV 30		Fragmento de rocha cinza azulada, presença de quartzo disseminado na amostra.
SV 31		Fragmento de rocha bastante resistente, contendo um mineral de cor azul celeste intenso de brilho vítreo, estando associado a um outro de cor verde brilhante.
SV 32/2		Fragmento de rocha dura, muito alterado, de coloração esverdeada; presença de material ferruginoso, de coloração marrom-amarelada.
SV 32/3		Fragmento de rocha, muito alterado, bastante resistente, de coloração marrom amarelada.
BAHIA		
BA F09	113-114	Fragmento de rocha, duro, compacto, de colo-

<u>DESIGNAÇÃO</u>	<u>PROFUNDIDADE (m)</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
		ração cinza-clara e bastante relevante.
BA F14	156-157	Material duro, resistente, compacto, de <u>co</u> loração cinza-escura, algo esverdeado.
BA F14	201-202	Material bastante resistente de coloração cinza-escura.
BA F09	211-212	Fragmento de rocha duro, compacto, de <u>co</u> loração cinza-escura.
BA F08	217-218	Fragmento de rocha bastante resistente, de coloração cinza, cinza-clara.

4.2.2 Tratamento mecânico das amostras

O material coletado nas ocorrências foi submetido a uma separação mecânica anual, utilizando estilete e espátula de aço inoxidável e um pequeno martelo, visando a obtenção de minerais isolados, levando-se em consideração semelhanças quanto à textura, morfologia e coloração aparente, tanto a olho nu como com a ajuda de uma lupa.

Após esta última operação, as porções separadas das amostras foram pulverizadas em graal de ágata, a uma granulometria aproximadamente de 100 mesh, considerada ideal para a análise química.

4.2.3 Caracterização mineralógica por difratometria de raios-X

As porções separadas de amostras pulverizadas no laboratório foram submetidas à análise mineralógica por difração de raios-X, de acordo com a técnica mais usual para o método do pó (AZAROF & BUERGER, 1958; HUTCHISON, 1974). O difratômetro utilizado foi o PHILIPS, mod. PW 1050/80, com monocromador de grafite, usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$.

Utilizaram-se as normas de JCPDS (1974) para a interpretação dos difratogramas e identificação dos componentes minerais presentes nas porções de amostra. Consultou-se, também, a extensa bibliografia existente para identificação de minerais em geral e de argilominerais em particular (BROWN, 1961).

Na caracterização mineralógica levamos ainda em conta o trabalho de SANTOS & LIMA (1988) que usaram os infravermelhos na identificação dos minerais das ocorrências em estudo.

4.2.4 Métodos de Análise Química

Após a obtenção das porções separadas manualmente das amostras originais e do reconhecimento preliminar do material amostrado, em laboratório, feito por difração de Raios-X e mesmo por infravermelhos, foram as mesmas submetidas à decomposição química, através de fusão alcalina com metaborato de lítio anidro a uma temperatura de 1.000°C , durante 30 minutos, em cadinho de platina; a seguir, dissolveu-se o produto da fusão em meio ácido (HCl ou HNO_3 1:1).

O silício foi dosado pelo método gravimétrico convencional, mediante separação da sílica por hidrólise ácida, seguida de fluorização do silício pelo HF (MAXWELL, 1968).

Para a determinação do fósforo, empregou-se a colorimetria, pelo método do azul de molibdênio, medindo-se a absorbância da radiação 650 nm, em célula de 2 cm.

Por espectrofotometria de absorção atômica foram determinados os seguintes elementos: Al, Fe, Na, K, Mg, Cu e Mn (expressos como óxidos), utilizando-se o espectrômetro de absorção atômica ZEISS modelo FMD4. Para a determinação do Al, com comprimento

de onda 309,3 nm, usou-se uma chama de óxido de nitroso-acetileno e adicionou-se 0,1% da solução tampão de potássio (10.000 ppm) para eliminar os interferentes de ionização. Para os elementos Mg e Ca, com comprimento de onda 405,5 e 422,00 nm, usou-se uma chama de acetileno-ar e adicionou-se 0,5% e 1% da solução tampão de lantânio de (50.000 ppm). Na determinação dos elementos Na e K, com comprimento de onda 589,6 e 404,4 nm, foram adicionados 0,04% e 0,1% da solução tampão de césio (10.000 ppm) e utilizou-se a chama de acetileno-ar. Para a determinação dos elementos Fe, Cu e Mn, com comprimento de onda 372,0; 327,4 e 359,0 nm, utilizou-se a chama de acetileno-ar.

A perda ao fogo foi determinada a 1.000°C (MAXWELL, 1968).

5- APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características Químico-Mineralógicas das Amostras

O modelo de pesquisa experimental empregado neste trabalho diz respeito à caracterização químico-mineralógica em porções separadas de amostras originais, dentro de uma mesma matriz, utilizando referências tais como semelhanças de textura, morfologia e coloração aparentes. Com os resultados alcançados através de análises químicas (instrumental e não instrumental) e mineralógica (difratometria de Raios-X e infravermelhos), procurou-se correlacionar os constituintes químicos expressos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , etc.) com a composição mineralógica revelada por difração. A composição porcentual (em peso) foi determinada através do cálculo estequiométrico (ver anexo I), seguindo a metodologia corrente em nossos laboratórios (SANTOS et al., 1987).

Os teores de H_2O^- , CO_2 e SO_3 presentes nas estruturas dos minerais detectados nas amostras estudadas das três ocorrências, es tão incluídos nas perdas ao fogo.

Os valores das reflexões basais mostrados no estudo detalhado das amostras, foram considerados para os picos de maior intensidade dos filossilicatos, observados no difratograma de Raios-X.

As Tabelas 1, 2 e 3 resumem os resultados de análises químicas e mineralógicas de 31 porções de amostras selecionadas nas três ocorrências.

5.1.1 Evidências químico-mineralógicas do Salobo 3A

As evidências químico-mineralógicas obtidas nas 12 porções de amostras do Salobo 3A, referem-se na Tabela 1. Elas permi tem as seguintes considerações:

Na amostra SA F35 (738-743 m) considerou-se todo o teor de CuO da análise para a bornita. Pelos resultados da análise e pe lo difratograma constatou-se que a mica mais adequada para esta a mos tra pode ser a stilpnomelana sendo considerada como dominante e identificada com a reflexão de 11,94 Å possuindo maior intensidade na amostra. A almandina e a goethita estão associadas à bornita.

A porção 1 da amostra SA F55 (25,28-26,78) m está constituida praticamente de montmorillonita-Fe, sendo a mon tronita com uma reflexão de 15,76 Å; e possuir 5% de SiO_2 disseminada na amos tra. A perda ao fogo igual a 11,0% da análise não está porém, com patível com o teor da água de constituição da montmorillonita ob tida através do cálculo estequiométrico que é igual a 20%. A mont morillonita foi identificada através de lâmina orientada (BROWN, 1961).

TABELA 1 - Composição químico-mineralógica de 12 amostras no Salobo 3A (PA)

	SA F35	SA F55	SA F55	SA F55	SA F55	SA F55	SA F62	SA P02	SA P02	SA P06	SA P06	SA
(% em peso)	738-743/1	25-26/1	25-26/4	32,8-34/1	32,8-34/2	32,8-34/4	8-9,69/1	10,5-14/2	10,5-14/3	15,5-6/1	29-29,5/1	GA2/2
SiO ₂	25,00	51,84	40,76	33,10	29,49	29,45	30,53	39,70	41,96	40,40	5,53	27,08
Al ₂ O ₃	3,51	9,67	7,41	5,97	5,85	4,23	23,60	5,54	8,10	34,43	3,14	7,91
Fe ₂ O ₃	27,95	26,81	40,10	47,75	48,67	50,33	35,63	29,20	31,04	10,72	79,89	51,72
CaO	0,01	0,53	0,07	0,50	1,15	0,76	0,22	0,10	0,27	0,00	0,00	0,25
MgO	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,21	0,02	0,71	0,02	0,00	0,50
Na ₂ O	0,25	0,10	0,08	0,12	0,12	0,01	0,35	0,06	0,05	0,05	0,05	0,02
K ₂ O	1,13	0,11	3,69	0,11	0,11	0,08	0,27	0,70	0,06	0,07	0,09	0,14
CuO	37,00	1,00	3,03	7,32	12,68	10,33	0,31	2,32	3,43	0,15	1,35	1,14
MnO	0,65	0,02	1,08	1,08	0,98	0,46	0,16	10,30	0,25	0,08	0,19	0,00
P.F.	4,20	11,00	6,31	4,26	2,15	4,35	9,35	14,00	14,00	14,70	9,50	11,50
Total	99,73	101,00	102,77	100,22	101,21	100,01	100,81	101,94	99,87	100,72	99,74	100,25
X em peso)												
Almandina	sub.			29,2	28,6	20,7					15,3	
Stilpnomelana	dom.											
Biotita			40,2						dom.		tr.	
Clorita			41,6					dom.	sub.			
Montmoril.	102						6,2	dom.	sub.			59,7
Caulinita						tr.	59,7			87,1		
Goethita			tr.	tr.			tr.			12,0	80,7	tr.
Hematita							33,6					
Magnetita	sub.			32,6	33,8	39,0					tr.	40,1
Brochantita			4,3	10,4	18,0	14,7						
Malaquita												
Pseudomalaq.												
Azurita												
Bornita	46,7											
Calcopirita				tr.	tr.							
Pirita				tr.								
Quartzo			12,0	22,5	19,2	22,0(+)					2,0	

OBS: (+) incluindo sílica disseminada

abreviaturas) sub., subordinado; dom., dominante., tr., traços

O mineral supergênico de cobre presente na porção 4 da amostra SA F55 (25,28-26,78 m) é a brochantita. O tipo de biotita identificada pelo difratograma de raios-X possui uma reflexão basal igual a $10,15 \text{ \AA}$, sendo constituída de 19% de Fe_2O_3 , 4% de Al_2O_3 e 3,69% de K_2O . A clorita identificada com um reflexão basal igual a $7,05 \text{ \AA}$ possui 9,0% de clorita-Al e 33% de clorita-Fe. Esta amostra possui ainda 12,0% de quartzo e 1,1% de MnO disseminado na amostra.

Nas porções 1, 2 e 3 da amostra SA F55 (32,84; 34,46 m), a brochantita aparece associada à almandina, à magnetita e ao quartzo. Os silicatos presentes nesta amostra estão mais concentrados na porção 1, possuindo 29,2% de almandina e 22,5% de quartzo; encontra-se ainda disseminada nesta amostra 1,1% de MnO; o mineral de cobre está mais concentrado na porção 2, com um teor de brochantita igual a 18,0%. O teor de Fe_2O_3 é mais elevado na porção 4 apresentando um mineral altamente magnético que é a magnetita com um teor de 39,0%. Através do difratograma de raios-X a almandina foi identificada com um reflexo igual a $2,59 \text{ \AA}$.

Na amostra SA F62 (8,2-9,69 m/l) a maior porcentagem de SiO_2 e todo o teor de 23,6% em termos de Al_2O_3 da análise estão presentes nos 59,7% de caulinita. A montmorillonita identificada possui 5,3% de montmorillonita-Fe e 0,9% de montmorillonita-Mg. O teor de 33,6% em termos de Fe_2O_3 da análise, faz parte da estrutura de hematita. A goethita nesta amostra está como traço.

Na porção 3 da amostra SA P02 (10,5-14,1 m) a biotita ($10,09 \text{ \AA}$) está associada à clorita e à montmorillonita. A porcentagem composicional destes minerais foi determinada através da relação de intensidade entre os picos no difratograma de Raios-X. Na porção 2

desta amostra, com o teor de 10,3% em termos de MnO e o teor de 2,32% em termos de CuO , não foi possível identificar nenhum mineral de Mn e Cu. Talvez esteja ocorrendo uma fixação destes elementos na estrutura dos filossilicatos identificados. Um teor de 3,43% em termos de Cu está disseminado na porção 3.

A caulinita ($7,13 \text{ \AA}$) está associada à goethita na amostra SA P06 (15,5-16 m/l). Todo o teor de Al_2O_3 e SiO_2 da análise estão associados a caulinita e todo o teor de Fe_2O_3 considerou-se como parte exclusiva da estrutura da goethita.

Na amostra SA P06 (29,0-29,5 m/l), o teor de 1,35% em termos de CuO está disseminado na amostra. Os 3,14% de Al_2O_3 e 7,39% de Fe_2O_3 da análise estão distribuídos na estrutura da almandina. A goethita está predominante nesta amostra, correspondendo-lhe o teor de 72,5% em termos do Fe_2O_3 presente na análise.

A porção 2 da amostra SA GA2 da galeria é altamente magnética possuindo através dos cálculos estequiométricos 43,23% de Fe_2O_3 contidos estequiometricamente na estrutura da magnetita. O teor de 1,14% em termos de CuO obtido da análise química está disseminado nesta amostra por não se detectar nenhum mineral de cobre no difratograma. O argilo mineral identificado possui na sua estrutura 27,5% de montmorillonita-Al, 30% de montmorillonita-Fe e 2,2% de montmorillonita-Mg.

5.1.2 Evidências químico-mineralógicas da Serra Verde

A Tabela 2 diz respeito ao estudo da caracterização químico-mineralógica das 14 porções de amostras na Serra Verde. A sua análise revela o seguinte:

A amostra SV 01 constitui-se basicamente pelos minerais

TABELA 2 - Composição químico-mineralógica de 14 amostras na Serra Verde (PA).

(% em peso)	SV 01	SV 05	SV 14	SV 16	SV 18/2	SV 19/2	SV 22	SV 24	SV 29/1	SV 29/2	SV 30	SV 31	SV 32/1	SV 32/3
SiO ₂	46,58	1,22	65,02	0,06	6,54	12,91	3,98	38,44	1,73	0,66	50,44	10,19	41,24	41,40
Al ₂ O ₃	2,53	0,04	11,50	0,00	5,56	1,19	0,15	6,54	0,12	0,00	2,36	1,77	8,27	9,55
Fe ₂ O ₃	29,04	1,39	6,70	0,29	0,92	10,42	17,29	36,82	0,79	20,00	19,75	5,52	20,04	24,07
CaO	1,39	0,35	0,02	0,04	0,00	1,61	0,03	0,01	0,06	0,05	10,41	0,35	7,00	0,10
MgO	1,18	0,13	0,25	1,16	0,01	1,95	0,05	1,12	0,06	0,05	8,72	0,62	3,99	1,08
Na ₂ O	0,05	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,25	0,04	0,25	0,02
K ₂ O	0,02	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,06	0,17	0,03
CuO	2,28	67,34	6,95	70,68	61,34	45,38	55,41	6,49	70,90	72,70	3,95	55,64	10,55	4,71
MnO	0,03	0,00	0,06	0,02	0,00	0,05	0,01	0,01	0,03	0,03	0,11	0,07	0,05	0,02
P ₂ O ₅	0,81	17,81	1,86	1,43	0,00	0,00	3,01	1,50	0,00	0,00	1,41	0,00	3,78	1,68
P.F.	17,02	11,60	6,54	26,37	26,02	26,50	20,76	9,10	26,00	7,00	2,86	26,26	5,45	18,12
Total	100,93	99,88	99,07	100,05	100,39	100,01	100,70	100,12	99,69	100,49	100,40	100,52	100,79	100,78
(% em peso)														
Clorita			40,0					dom.			6,0	13,1	25,6	tr.
Montmoril.	88,8							dom.						88,6
Caulinita	sub.				14,1	3,0								
Trem.actin.						12,4					83,2	2,5	57,4	
Goethita						9,5	19,2				tr.			4,9
Malaquita		24,3		92,7	38,4	tr.	65,7	3,3				tr.		
Pseudomalaq.	3,3	72,2		5,8		tr.	12,2	6,0			5,7		15,3	6,8
Libethenita			6,3											
Azurita						65,6						80,4		
Brochantita			3,9		47,9				100,8					
Bornita										82,5				
Calcopirita										26,9				
Quartzo	6,9		47,9		tr.						3,0	3,8		

OBS: sub., subordinado; dom., dominante; tr. traços

pseudomalaquita, caulinita ($7,02 \text{ \AA}$), montmorillonita ($15,22 \text{ \AA}$) e quartzo. Todo o teor de Al_2O_3 da análise está presente na estrutura da caulinita. Considerando todo o teor de Fe_2O_3 e MgO da análise para a montmorillonita inferem-se 75% de montmorillita-Fe, 5% de montmorillonita-Mg e 8,8% de montmorillonita-Al. O teor de 1,4% em termos de CaO está disseminado na amostra, associado a montmorillonita (BROWN, 1961).

A pseudomalaquita e a malaquita possuem na sua estrutura 49,86% de 16,15% respectivamente do teor de CuO da análise na amostra SV 05. O teor de 1,2% e 1,39% em termos de SiO_2 e Fe_2O_3 estão disseminados na amostra.

Com o teor de 1,86% em termos de P_2O_5 constatou-se que existe um mineral fosfato de cobre, talvez a libethenita, presente na amostra SV 14. O teor de CuO da análise foi assim distribuído entre a brochantita e o fosfato de cobre. A clorita, identificada com uma reflexão basal $13,71 \text{ \AA}$, possui 29,1% de clorita-Al; 10,4% de clorita-Fe e 0,5% de clorita-Mg.

A amostra SV 16 está constituída de malaquita com 66,67% de CuO e pseudomalaquita, possuindo na sua estrutura 4,01% de CuO da análise. O teor de 1,16% de MgO está disseminado na amostra.

Na amostra SV 18/2 os teores de 4,2% de Al_2O_3 e 4,94% de SiO_2 da análise estão contidas na caulinita ($7,17 \text{ \AA}$). O teor de CuO está distribuído entre a brochantita e a malaquita, e o teor de 0,92% de Fe_2O_3 está disseminado nesta amostra.

A amostra SV 19/2 contém basicamente os minerais azurita, caulinita, goethita e tremolita-actinolita. Pelos cálculos estequiométricos obtém-se 7,9% para a tremolita e 4,5% para a actinolita.

O teor de 4,6% de SiO_2 observado na análise está associado ao SiO_2 disseminado na amostra.

O teor de CuO da análise na amostra SV 22 está distribuído entre a malaquita e a pseudomalaquita. Todo o percentual de Fe_2O_3 está presente na estrutura da goethita. O teor de 3,89% de SiO_2 está disseminado na amostra.

Para a amostra SV 24 o teor de 4,2% de CuO está relacionado com o cobre contido na estrutura da pseudomalaquita e o teor de 2,29% de CuO está associado com o cobre que faz parte da estrutura da malaquita. Os teores da clorita, montmorillonita e quartzo não foram determinados através do cálculo estequiométrico e sim através da comparação das intensidades relativas dos seus picos (altura) observados no difratograma; isto foi feito porque estes três silicatos possuem em comum na sua estrutura somente o Si, ficando o Al, Fe e Mg comum apenas na estrutura da clorita e montmorillonita, o que impossibilita a composição de sistemas de equações para a determinação dos teores desses minerais.

A amostra SV 29/1 está constituída praticamente de brochantita, apresentando um teor de 1,73% de SiO_2 disseminado na amostra.

Na amostra SV 29/2 a presença de 82,5% de bornita está associada a 16,9% de calcopirita. O teor de 0,66% de SiO_2 está disseminado na amostra.

A amostra SV 30 contém 47,9% de actinolita e 35,3% de tremolita, sendo identificada no difratograma com uma reflexão basal $8,73 \text{ \AA}$. A clorita identificada com reflexão basal $13,46 \text{ \AA}$, possui 5,97% de clorita-Al.

Na amostra SV 31 considerou-se todo o teor de CuO da análise contido na azurita. A clorita identificada possui 4,5% de clorita-Al e 8,6% de clorita-Fe. O anfibólio identificado possui 2,5% de tremolita.

A clorita identificada na amostra SV 32/2 possui uma quantidade de 20,9% de clorita-Al e 4,7% de clorita-Fe. Associada à pseudomalaquita, aparecem 16,2% de tremolita e 41,2% de actinolita.

A amostra SV 32/3 possui 6,8% de pseudomalaquita, 33,2% de montmorillonita-Al, 4,7% de montmorillonita-Mg e 50,7% de montmorillonita-Fe. A goethita presente nesta amostra possui 4,41% de Fe_2O_3 da análise.

5.1.3 Evidências químico-mineralógicas do Bahia

A Tabela 3 resume o estudo químico-mineralógico das cinco porções de amostras da ocorrência de cobre do Bahia.

Na amostra BA F08 (217-218 m) a biotita está associada com a clorita e a montmorillonita (13,8 Å). Esta amostra possui 3,8% de calcopirita. O teor de 1,7% em termos de Na_2O disseminado nesta amostra poderá estar associado à montmorillonita ou à biotita (DEER et al., 1966).

A amostra BA F09 (113-114 m) está constituída de biotita (9,81 Å), clorita (7,06 Å), quartzo e calcopirita. Não foi possível determinar os teores dos silicatos presentes nesta amostra, pela mesma justificativa observada na amostra SV 24, ou seja na estrutura da biotita, clorita e quartzo; o único elemento em comum entre estes minerais é o silício, ficando o Al, Fe e o Mg comum apenas na estrutura da biotita e clorita. O teor de 1,14% em termos de Na_2O disseminado na amostra provavelmente estará associado à biotita

Tabela 3 - Composição químico-mineralógica de 5 amostras do Bahia (PAI).

	BA F08	BA F09	BA F09	BA F14	BA F14
(% em peso	217-218	113-114	211-212	156-157	201-202
SiO ₂	54,61	56,20	56,20	50,26	55,46
Al ₂ O ₃	18,89	17,60	16,65	16,65	18,90
Fe ₂ O ₃	10,37	12,10	12,55	20,10	13,94
CaO	0,84	0,15	0,73	0,06	0,14
MgO	2,12	2,30	1,18	2,41	1,35
Na ₂ O	1,70	1,04	0,15	0,12	0,17
K ₂ O	4,22	3,09	3,50	3,01	3,99
CuO	1,64	1,59	1,41	1,57	1,30
MnO	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
P.F	6,50	6,44	7,12	6,50	4,32
Total	100,89	100,52	99,50	100,70	99,58
(% em peso)					
Biotita	sub.	dom.	sub.	tr.	tr.
Clorita	dom.	dom.	dom.	76,0	70,5
Montmoril.	dom.				
Calcopirita	3,8	3,7	3,3	3,6	3,0
Pirita	tr.				
Quartzo	tr.	dom.	dom.	19,0	25,5

OBS; abreviaturas: sub., subordinado;
dom., dominantes;
tr., traços.

(DEER et al., 1966).

A amostra BA F09 (211-212 m) possui o maior teor de SiO_2 dentre as amostras estudadas no Bahia. Sendo constituída principalmente de clorita, biotita, calcopirita e quartzo.

Na amostra BA F14 (156-157 m) a clorita, identificada com uma reflexão basal $6,93 \text{ \AA}$, possui 42,1 de clorita-Al, 54% de clorita-Mg e 28,7% de clorita-Fe. A biotita ($9,65 \text{ \AA}$) presente nesta amostra, está considerada como traço devido a observação de seus picos no difratograma apresentarem pouca intensidade.

Dentre as amostras estudadas do Bahia observa-se que o teor mais elevado de Al_2O_3 está contido na amostra BA F14 (210-202m), sendo constituída de biotita, calcopirita, quartzo, possuindo 47,8% de clorita-Al, 3,1% de clorita-Mg e 19,6% de clorita-Fe.

5.1.4 Aspectos importantes a respeito da caracterização químico-mineralógica

As Tabelas 1, 2 e 3 revelam algumas relações de alterações importantes, entre os minerais, detectados nas amostras, tais como: (1) biotita-clorita-montmorillonita; (2) caulinita-goethita, (3) almandina-goethita; (4) almandina-bornita-magnetita; (5) almandina-brochantita-magnetita; (6) bornita-calcopirita; (7) tremolita (actinolita)-caulinita-goethita; (8) tremolita (actinolita) e minerais de cobre (malaquita, pseudomalaquita, azurita; (9) clorita-montmorillonita e minerais de cobre (malaquita e pseudomalaquita), entre outras.

A interpretação dessas relações ou associações permite sugerir algumas sequências de alteração geoquímica do tipo das que a parecem referidas na literatura (LOGHMAN, 1969, TITLEY, 1983, por exemplo).

Para os depósitos de cobre do Salobo 3A e Bahia, da base para o topo do perfil, observamos a seguinte sequência de minerais: biotita (Fe)-clorita (Fe) -montmorillonita (Fe)-caulinita + goethita + quartzo.

Para Serra Verde, da base para o topo do perfil, a sequência de alteração segue o seguinte esquema: tremolita (actinolita)-clorita-montmorillonita-caulinita + goethita + quartzo.

É interessante observar que no Salobo 3A, há enriquecimento do cobre no retículo cristalino de alguns minerais, principalmente biotita e oxi-hidróxidos de ferro (VEIGA, 1983); a variedade de espécies em Serra Verde sugere não só ação físico-química de soluções por variações de temperatura e umidade, mas, ainda, nítida influência de minerais acessórios na rocha mãe e, talvez, eventos geológicos de natureza mecânica.

5.2 Estudo das relações entre a mineralogia e a geologia-geoquímica dos depósitos

O estudo dos depósitos apresentados na pesquisa bibliográfica nos revela que, apesar dos fatores climáticos, da composição das rochas hospedeiras, das mudanças geomorfológicas, falhas e atividades vulcânicas, serem diferentes nos depósitos, os resultados da mineração hipogênica influenciam em muitas maneiras na alteração supergênica. Com isto verificamos que a sequência de mineralização e de alteração que ocorre nos depósitos de cobre do México, Arizona, Novo México e África, está quase semelhante com a que ocorre nos depósitos de cobre do Salobo 3A, do Bahia e da ocorrência de Serra Verde, os quais comportam alguns dos minerais tais como biotita, clorita, caulinita, montmorillonita, pirita, bornita, calcopirita, malaquita, pseudomalaquita, azurita, goethita.

5.3 Considerações termodinâmicas

Do ponto de vista geoquímico, a termodinâmica é talvez o ramo mais importante da físico-química, por proporcionar uma abordagem mais correta dos problemas de estabilidade, do equilíbrio e da transformação química que afetaram as fases caracterizadas nos ambientes estudados.

Antes de se proceder a composição dos diagramas de estabilidade é necessário que se faça uma abordagem referente a alguns parâmetros termodinâmicos, tais como produto de solubilidade, energia livre de Gibbs, potencial de oxiredução (Eh) e pH, para melhor compreensão dos mesmos.

O produto de solubilidade é a constante que limita a solubilidade de sais pouco solúveis, dado pelo valor das concentrações iônicas (MASON, 1971).

Seja a reação literal $A + B \xrightleftharpoons{V_1} C + D$, resultando segundo a lei da ação das massas em, $V_1 = K_1 A \cdot B$ e $V_2 = K_2 C \cdot D$, no equilíbrio dinâmico $V_1 = V_2$, então, $K_1 A \cdot B = K_2 C \cdot D$, onde $K = K_1/K_2$, K é a constante de equilíbrio da reação. Às condições pré-estabelecidas para a constante de equilíbrio de uma reação são: se $K > 0$, a reação tenderá para a direita, seu inverso ocorrerá quando $K < 0$. Quando a constante de equilíbrio for igual a zero, isto significa que a reação está em equilíbrio (KRAUSKOPF, 1982).

A energia livre de Gibbs (ΔG) é dada pela equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde H é a entalpia, T a temperatura absoluta ($^{\circ}K$) e S é a entropia. A energia livre padrão de formação (ΔG_f°) de um composto é a variação da energia livre que se dá quando da formação de um mol do composto a partir de seus elementos constituintes, em condições padrão. A energia livre padrão de formação de todos os ele

mentos é definida como zero. A variação de energia livre padrão de uma reação (ΔG_r^0), é obtida pela soma das energias livres de formação dos produtos sendo subtraído da soma das energias livres de formação dos reagentes, ou seja, $\Delta G_r^0 = \sum \Delta G^0 \text{ (produtos)} - \sum \Delta G^0 \text{ (reagentes)}$ dada em Kcal/mol. Essas variações de energia nos permitem determinar até que ponto uma mistura de reação está em equilíbrio. Se ΔG for menor que zero, isto significa energia desenvolvida, a reação se processará espontaneamente, havendo uma forte tendência para a dissolução, ocorrendo uma subsaturação na reação. Se ΔG for maior que zero, isto significa a presença de uma energia absorvida, a reação não será espontânea, ocorrendo com isto uma supersaturação. Se ΔG for igual a zero, a mistura da reação estará em equilíbrio (MASON, 1971; KRAUSKOPF, 1982).

A relação entre a energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio está baseada na seguinte formulação. Pela definição de energia livre, $G=H-TS=E+PV-TS$, obtemos $dG=dE+PdV+VdP-TdS-SdT$. Para uma situação em que somente pode ser executado o trabalho do tipo pressão-volume, $dE=dq-QdV$, então $dG=dq+VdP-TdS-SdT$. Igualando TdS e dq , obtemos $dG=VdP-SdT$. Para uma variação de pressão em temperatura constante $dG=VdP$. Para um mol de um gás ideal a equação $dG=VdP$, fica $d\bar{G}=RT/P \cdot dP$, integrando esta expressão, considerando um dos limites de pressão $P^0 = 1 \text{ atm}$ (pressão padrão) e $\bar{G} = \bar{G}^0$ (energia livre padrão para um mol de gás ideal, obtemos

$$\int_{\bar{G}^0}^{\bar{G}} d\bar{G} = RT/P \cdot dP,$$

$\bar{G} - \bar{G}^0 = RT \ln P/P^0 = RT \ln P$. Quando P é a pressão de vapor a uma dada temperatura, o líquido e o vapor estão em equilíbrio e $\bar{G} = 0$. Então $-\bar{G}^0 = RT \ln P_{\text{vapor}}$. Se a pressão de vapor for idêntica a constante de

equilíbrio para a reação líquido $\rightleftharpoons$ vapor, obtemos: $-\Delta G^{\circ} = RT \ln K$, relacionando esta equação com a atividade da substância a uma dada temperatura, resultará em $-\Delta G = RT \ln K_a$, onde K_a é a constante de equilíbrio, sendo expressa em termos de atividade.

$R =$ a constante do gás ideal (1,99 cal/ $^{\circ}$ K.mol)

$T =$ temperatura absoluta (25° C)

$\ln = 2,303 \log_{10}$

$\Delta G_r^{\circ} = -1,364 \log K_a$ (Kcal/mol), ΔG_r° é a variação de energia livre padrão de reação indicando que todas as substâncias presentes na forma gasosa ou cristalina são consideradas como atividades unitárias (KRAUSKOPF, 1969).

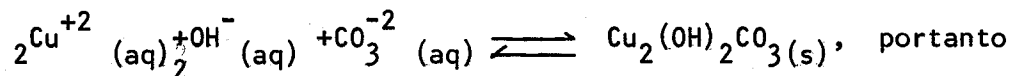
Com a ajuda dos cálculos termodinâmicos os valores de Eh e pH em um dado sistema úmido, ilustram o campo de estabilidade entre as várias espécies químicas de um elemento, expressando quantitativamente o ambiente geoquímico. O potencial de oxidação-redução (Eh) mede a capacidade de um ambiente em fornecer elétrons a um agente oxidante ou em retirar elétrons de um agente redutor. O pH de um ambiente mede a capacidade de fornecer prótons (íons de hidrogênio) a uma base ou de retirar prótons de um ácido (GARRELS & CHRIST, 1965; KRAUSKOPF, 1969, entre outros).

5.3.1 Produto de solubilidade, energia livre de Gibbs e espontaneidade das reações dos minerais de cobre

A aplicação do cálculo da energia livre de Gibbs para a reação dos minerais de cobre presentes nas três ocorrências depende do emprego dos valores numéricos de energia livre de Gibbs de formação de algumas espécies selecionadas apresentadas na Tabela 5 e de certas equações existentes na Tabela 6, contendo valores de Kps

próximo do real, tais como para a malaquita, azurita, brochantita, pseudomalaquita, calcopirita e bornita.

a) malaquita



$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})} - 2\Delta G^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})} - 2\Delta G^{\circ}_{\text{OH}^{-}(\text{aq})} - \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})}$$

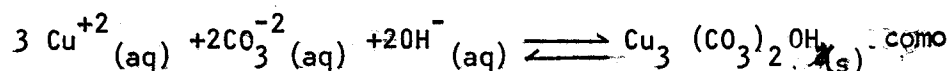
substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas,

$$\Delta G_r^{\circ} = (-216,44) - 2(15,53) - 2(-37,59) - (-126,221) = -46,10 \text{ Kcal/mol} \quad (\text{reação espontânea, como,})$$

$$\Delta G_r^{\circ} = -1,364 \log K_{\text{aq}} \quad (\text{em Kcal/mol}), \text{ resulta}$$

$$\log K_{\text{aq}} = \Delta G_r^{\circ} / -1,364 = 33,80$$

b) azurita



$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(\text{s})} - 3\Delta G^{\circ}_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})} - 2\Delta G^{\circ}_{\text{CO}_3^{-2}(\text{aq})} - 2\Delta G^{\circ}_{\text{OH}^{-}(\text{aq})}$$

substituindo os valores numéricos da energia livre de formação,

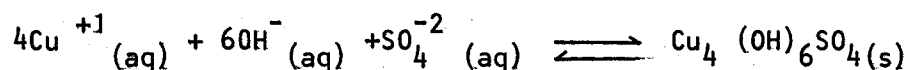
$$\Delta G_r^{\circ} = (-345,8) - 3(15,53) - 2(-126,22) - 2(-37,59) = -64,77 \text{ Kcal/mol}$$

(reação espontânea), logo

$$\Delta G_r^{\circ} = -1,364 \log K_{\text{aq}}, \text{ resulta}$$

$$\log K_{\text{aq}} = -64,77 / -1,364 = 47,50$$

c) brochantita



$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{Cu_4(OH)_6SO_4(s)}^0 - 4\Delta G_{Cu^{+2}(aq)}^0 - 6\Delta G_{OH^-(aq)}^0 - \Delta G_{SO_4^{2-}(aq)}^0$$

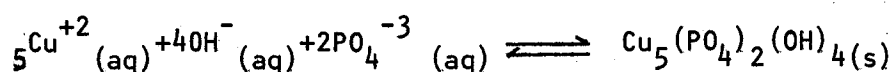
substituindo os valores numéricos de ΔG_f^0 ,

$$\Delta G_r^0 = (-434,62) - 4(15,53) - 6(-37,59) - (-177,34) = -93,96 \text{ Kcal/mol}$$

(reação espontânea), como $\Delta G_r^0 = -1,364 \log K_{eq}$, resulta

$$\log K_{eq} = 93,86 / -1,364 = 68,81$$

d) pseudomalaquita



$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{Cu_5(PO_4)_2(OH)_4(s)}^0 - 5\Delta G_{Cu^{+2}(aq)}^0 - 4\Delta G_{OH^-(aq)}^0 - 2\Delta G_{PO_4^{-3}(aq)}^0$$

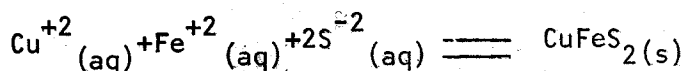
substituindo os valores numéricos de ΔG_f^0 , obtemos

$$\Delta G_r^0 = (-662,5) - 5(15,53) - 4(-37,59) - 2(-245,1) = -99,59 \text{ Kcal/mol (reação espontânea)}$$

como $\Delta G_r^0 = -1,364 \log K_{eq}$, resulta

$$\log K_{eq} = -99,59 / -1,364 = 73,01$$

e) calcopirita



$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{CuFeS_2(s)}^0 - \Delta G_{Cu^{+2}(aq)}^0 - \Delta G_{Fe^{+2}(aq)}^0 - 2\Delta G_{S^{-2}(aq)}^0$$

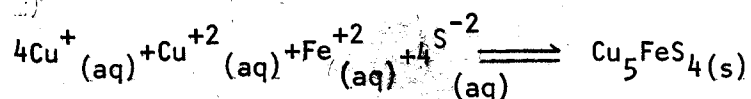
substituindo os valores numéricos da energia livre, obtemos

$$\Delta G_r^0 = (-44,55) - (15,53) - (-20,3) - 2(21,96) = -83,70 \text{ Kcal/mol (reação espontânea)}$$

como $\Delta G_r^0 = -1,364 \log K_{eq}$, resulta

$$\log K_{eq} = -83,70 / -1,364 = 61,36$$

f) bornita



$$\Delta G_r^\circ = \Delta G^\circ_{\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s})} - 4\Delta G^\circ_{\text{Cu}^+(\text{aq})} - \Delta G^\circ_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})} - \Delta G^\circ_{\text{Fe}^{+2}(\text{aq})} - 4\Delta G^\circ_{\text{S}^{-2}(\text{aq})}$$

substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas.

$$\Delta G_r^\circ = (-86,70) - 4(12,0) - (15,53) - (-20,3) - 4(21,96) = -217,77 \text{ Kcal/mol}$$

(reação espontânea), como $\Delta G_r^\circ = -1,364 \log \text{K}_{\text{eq}}$, resulta

$$\log \text{K}_{\text{eq}} = -217,77 / -1,364 = 159,66$$

Para a interpretação da estabilidade dos minerais, a Tabela 4 ilustra os resultados obtidos através de cálculo da energia livre de Gibbs da reação e da respectiva constante de equilíbrio.

TABELA 4 — Resultados dos cálculos de energia livre de reação para os minerais de cobre (calculados neste trabalho e obtidos na literatura).

MINERAIS	ΔG_r° (Kcal/mol)	$\log \text{K}_{\text{eq}}$	$\log \text{K}_{\text{ps}}$ (Tabela 6)
Malaquita	-46,10	33,80	33,80
Calcopirita	-83,70	61,36	61,50
Azurita	-64,77	47,50	45,96
Brochantita	-93,86	68,81	68,48
Pseudomalaquita	-99,59	73,01	75,80
Bornita	-217,77	159,66	160,50

Conclui-se que a estabilidade dos minerais de cobre na zona de oxidação a 25°C, 1 atm de pressão e sem a presença de outros íons, tende a crescer segundo a ordem malaquita-calcopirita-azurita-brochantita, pseudomalaquita-bornita, resultados esses compatíveis com as observações de campo.

Comparando os valores das constantes de equilíbrio obtidos pelos cálculos e os coletados na literatura, ocorrerá uma pequena modificação entre a estabilidade dos minerais calcopirita e azurita. A crescente estabilidade dos minerais de acordo com os dados de Kps obtidos na literatura será: malaquita-azurita-calcopirita - brochantita-pseudomalaquita-bornita. Dentre os minerais de cobre estudados a bornita possui maior estabilidade, sendo menos solúvel e é o mais espontâneo, segundo a equação para a sua formação.

5.3.2 Construção dos Diagramas de Estabilidade relacionados com as espécies de cobre e minerais associados

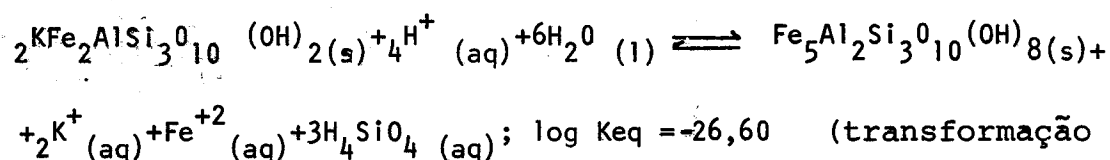
O estudo termodinâmico teórico consistiu no levantamento de dados sobre valores numéricos de energia livre de Gibbs (Tabela 5) e de constantes de equilíbrio (Tabela 7), para os prováveis sistemas químicos em equilíbrio, envolvendo os minerais detectados em laboratório e considerando as observações de campo, além as numerosas informações coletadas na literatura disponível.

Os sistemas estudados abaixo permitiram a construção dos diagramas de estabilidade, utilizando como variáveis o pH e atividades de espécies selecionados, e complementam os que apresentamos noutras oportunidades (FERREIRA & LIMA, 1988).

a) Sistema biotita (Fe)-clorita (Fe)-montmorillonita (Fe)
caulinita + goethita

a.1) Biotita (Fe)-clorita (Fe)

Combinando-se e ajustando-se as equações (1) e (2) da Tabela 7, resulta

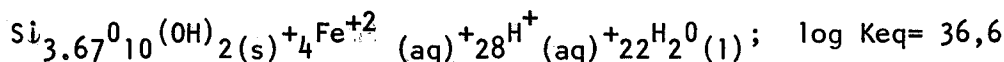
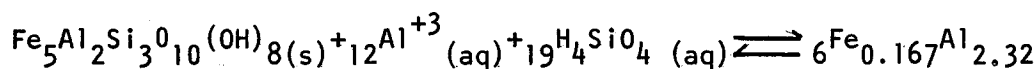


não espontânea);

$$K = [K^+]^2 \cdot [Fe^{+2}] \cdot [H_4SiO_4]^3 / [H^+]^4, \quad \log Keq = 2 \cdot \log [K^+] + \log [Fe^{+2}] + 3 \log [H_4SiO_4] - 4 \log [H^+], \text{ considerando } [K^+] = [Fe^{+2}] = 10^{-4} M, \text{ obtemos, } -26,6 = 2(-4) + (-4) + 3 \log [H_4SiO_4] + 4pH, \text{ a relação obtida será: } -\log [H_4SiO_4] = (14,6 + 4 pH)/3$$

a.2) Clorita (Fe)-montmorillonita (Fe)

Combinando-se e ajustando-se as equações (2) e (3) da Tabela 7, resulta



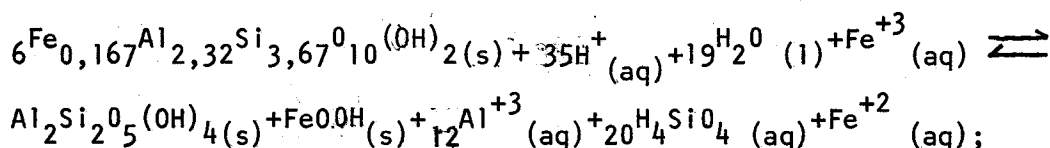
(transformação espontânea).

$$K = [Fe^{+2}]^4 \cdot [H^+]^{28} / [Al^{+3}]^{12} \cdot [H_4SiO_4]^{19}; \quad \log Keq = 4 \log [Fe^{+2}] + 28 \log [H^+] - 12 \log [Al^{+3}] - 19 \log [H_4SiO_4], \text{ considerando } [Fe^{+2}] = [Al^{+3}] = 10^{-4} M, \text{ obtemos}$$

$$36,6 = 4(-4) - 28 pH - 12(-4) - 19 \log [H_4SiO_4], \text{ a relação obtida será: } -\log [H_4SiO_4] = (4,6 + 28 pH)/19.$$

a.3) Montmorillonita (Fe)-caulinita + goethita

Combinando-se e ajustando-se as equações (3), (4) e (6) obtidas da Tabela 7, resultará



$\log Keq = 29,56$ (transformação espontânea)

$$K = [Al^{+3}]^{12} \cdot [H_4SiO_4]^{20} \cdot [Fe^{+2}] / [H^+]^{35} \cdot [Fe^{+3}]; \quad \log$$

$$\log Keq = 12 \log [Al^{+3}] + 20 \log [H_4SiO_4] + \log [Fe^{+2}] - 35 \log [H^+]$$

- $\log [\text{Fe}^{+3}]$, considerando $[\text{Al}^{+3}] = [\text{Fe}^{+2}] = [\text{Fe}^{+3}] = 10^{-4} \text{M}$.

obtemos:

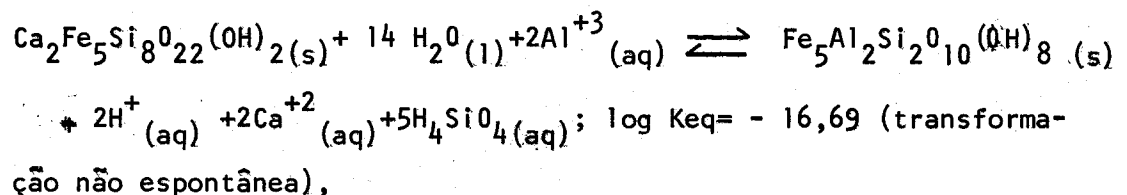
$29,56 = 12 (-4) + 20 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] + (-4) + 35 \text{ pH} - (-4)$, a relação obtida será: $-\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = (-77,56 + 35 \text{ pH}) / 20$

A construção do diagrama de estabilidade para este sistema está ilustrada na Fig. 4, onde pode observar-se que somente sob atividades mais baixas de ácido ortossilícico, H_4SiO_4 , é possível a manutenção da biotita no sistema, fazendo deslocar o equilíbrio para a formação desse mineral; com o aumento da atividade do ácido, consequentemente produz-se clorita, montmorillonita e caulinita (e variedades de sílica, conforme o caso), graças à lixiviação da sílica. Enquanto os campos de estabilidade da biotita e da clorita não sofrem modificações com a variação de pH, a conversão da biotita em clorita requer, no entanto, um aumento de atividade de H_4SiO_4 . Já a alteração da montmorillonita (Fe) em caulinita-goethita requer a precíveis perdas de sílica, o que implica, necessariamente, que o equilíbrio se desloque no sentido da formação da montmorillonita, situação essa correspondente a um intenso intemperismo (GARRELS & CHRIST, 1965; LOUGHNAN, 1969).

b) Sistema tremolita (actinolita)-clorita (Fe)-montmorillonita (Fe)-caulinita+goethita

b.1) Tremolita (actinolita)-clorita (Fe)

Combinando-se e ajustando-se as equações (2) e (5) da Tabela 7, obtemos:



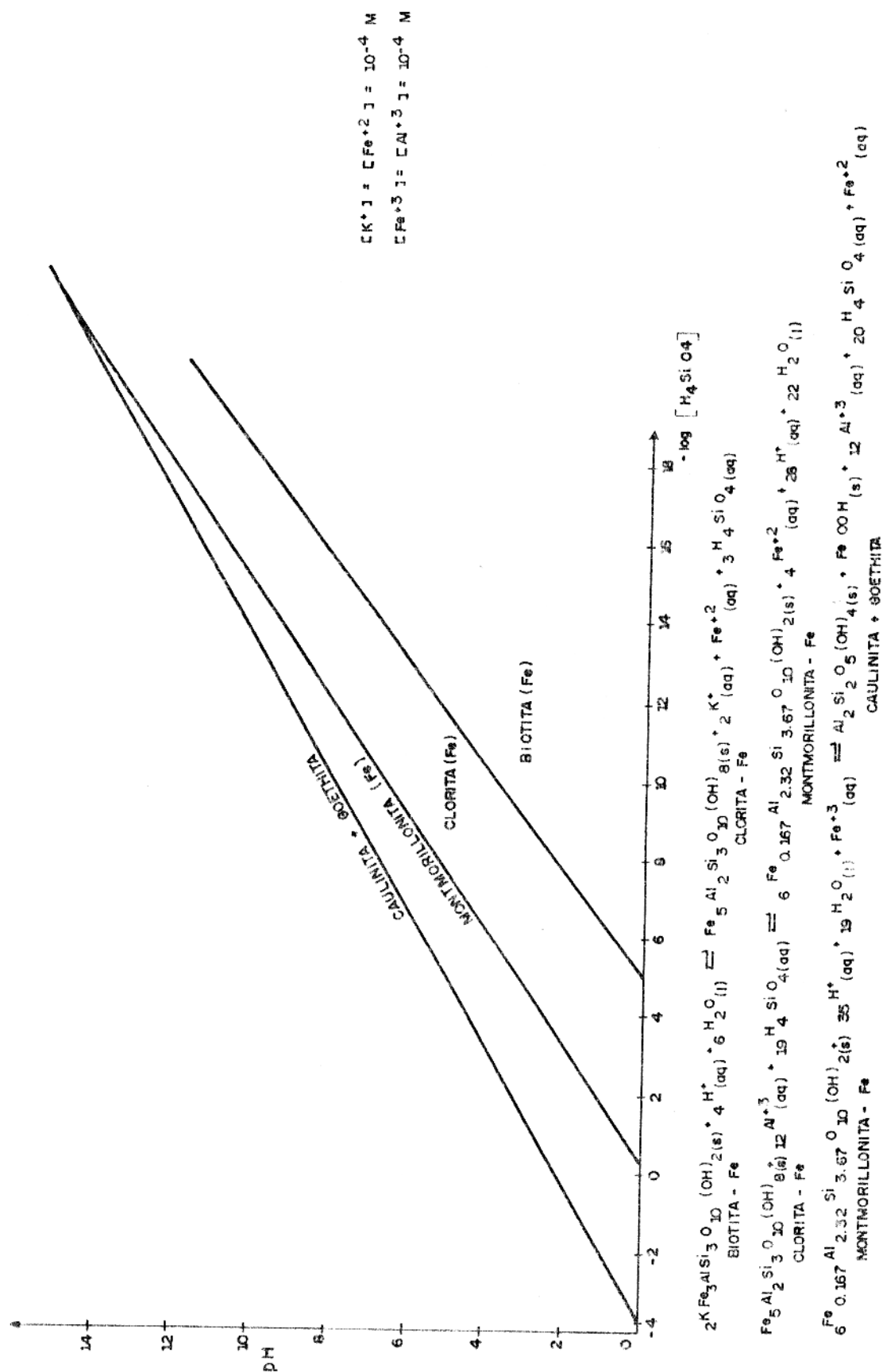


FIG. 4 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA BIOTITA - CLORITA - MONTMORILLONITA - CAULINITA + GOETHITA. MEIO AQUOSO. 25°C. 1 ATM.

$$K = [H^{+2}] [Ca^{+2}]^2 \cdot [H_4SiO_4]^5 / [Al^{+3}]^2$$

$$\log Keq = 2 \log [H^{+}] + 2 \log [Ca^{+2}] + 5 \log [H_4SiO_4] - 2 \log [Al^{+3}],$$

considerando $[Ca^{+2}] = [Al^{+3}] = 10^{-4} M$, obtemos

$$-16,69 = 2 \text{ pH} + 2(-4) + 5 \log [H_4SiO_4] - 2(-4), \text{ a relação obtida}$$

$$\text{será: } -\log [H_4SiO_4] = (16,69 - 2 \text{ pH})/5$$

b.2) clorita (Fe)-montmorillonita (Fe) (vide item a.2)

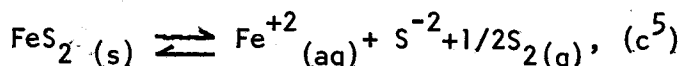
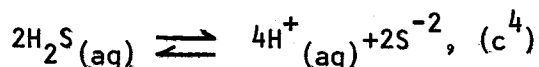
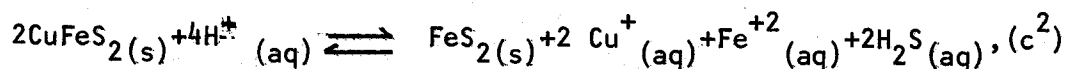
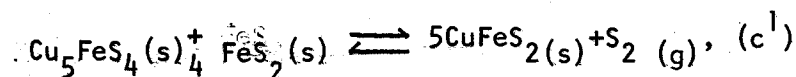
b.3) montmorillonita (Fe)-caulinita + goethita (vide item a.3)

A Fig. 5 mostra o campo de estabilidade deste sistema, relacionado com as alterações envolvendo a cloritização de um anfibólio [(predominantemente, segundo os resultados aqui observados, a actinolita, $Ca_2Fe_5(Si_8O_{22})(OH)_2$], seguida das transformações já relatadas [de clorita (Fe) em montmorillonita (Fe) e desta, em caulinita + goethita]. Somente em atividade do (H_4SiO_4) acima da ordem de 10^{-2} molar é possível a manutenção do anfibólio no sistema em equilíbrio, por outro lado a um pH abaixo de 4 (condições muito ácidas), inicia-se o processo de dissolução da tremolita (actinolita), sua alteração em clorita sendo facilitada com a diminuição de pH, principalmente sob atividades mais baixas de H_4SiO_4 .

c) Sistema bornita-calcopirita-pirita

c.1) bornita-calcopirita

Para esta transformação utilizaram-se as equações:



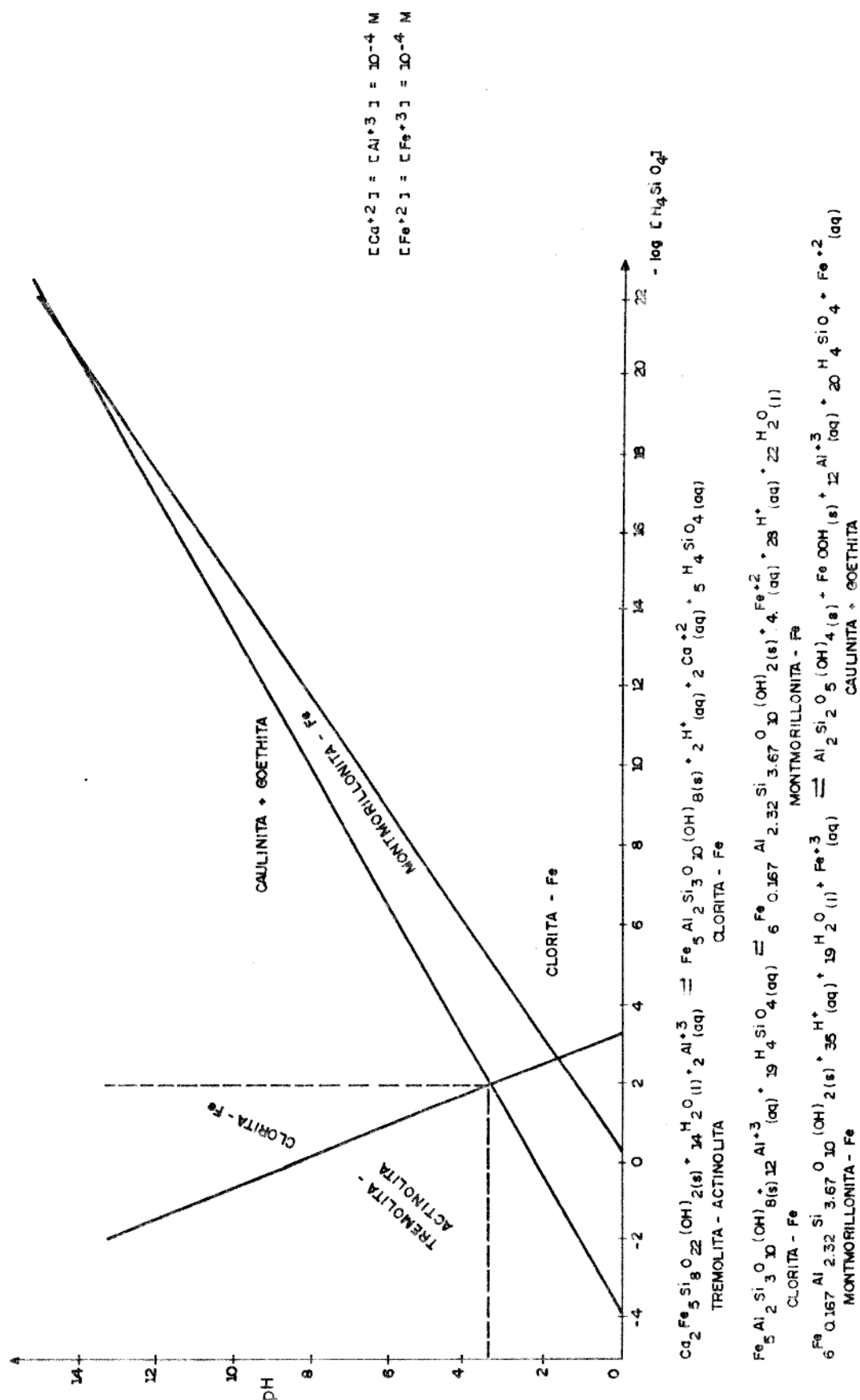
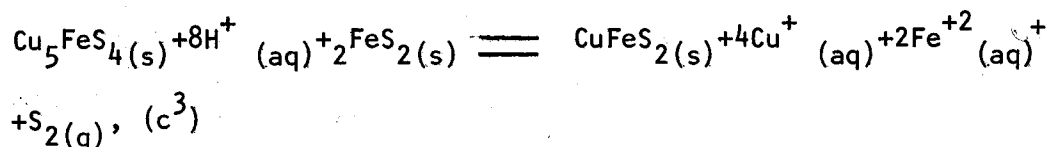
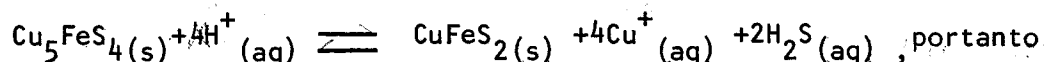


FIG. 5 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA TREMOLITA - ACTINOLITA - CLORITA - MONTMORILLONITA - CAULINITA + GOETHITA. MEIO AQUOSO. 25°C, 1 ATM.

somando as equações (c¹) e (c²), obtemos:



combinando-se e ajustando-se as equações (c³), (c⁴) e (c⁵), resulta:



$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{\text{CuFeS}_2(\text{s})}^0 + 4\Delta G_{\text{Cu}^+(\text{aq})}^0 + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}^0 - \Delta G_{\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s})}^0 - 4\Delta G_{\text{H}^+(\text{aq})}^0$$

substituindo os valores numéricos da energia livre,

$$\Delta G_r^0 = (-44,55) + 4(12,00) + (-7,89) - (-86,7) = 74,37 \text{ Kcal/mol, (transformação não espontânea), como, } \Delta G_r^0 = -1,364 \log \text{Keq, resulta}$$

$$\log \text{Keq} = 74,37 / -1,364 = 54,52$$

$$K = [\text{Cu}^+]^4 \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2 / [\text{H}^+]^4, \log \text{Keq} = 4 \log [\text{Cu}^+] + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] - 4 \log [\text{H}^+],$$

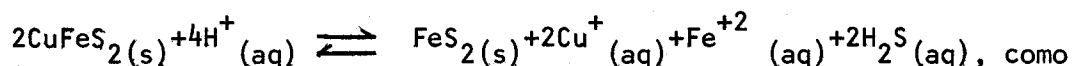
considerando $[\text{Cu}^+] = 10^{-4} \text{M}$, obtemos

$$-54,52 = 4(-4) + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] + 4\text{pH}, \text{ a relação obtida será:}$$

$$-\log [\text{H}_2\text{S}] = 19,26 + 2\text{pH}$$

c.2) Calcopirita-pirita

A equação (7) da Tabela 7, nos dá esta transformação



$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{\text{FeS}_2(\text{s})}^0 + \Delta G_{\text{Cu}^+(\text{aq})}^0 + \Delta G_{\text{Fe}^{+2}(\text{aq})}^0 + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}^0 - 2\Delta G_{\text{CuFeS}_2(\text{s})}^0 -$$

$4\Delta G_{\text{H}^+}^0$, substituindo os valores numéricos da energia livre de formação, resultará,

$$\Delta G_r^0 = (-36,0) + 2(12,0) + (-20,3) + 2(-7,89) - 2(-44,55) = 41,0 \text{ Kcal/mol, (transformação não espontânea), como, } \Delta G_r^0 = -1,364 \log \text{Keq, então}$$

$$K = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2 / [\text{H}^+]^4;$$

$$\log K_{eq} = 2 \log [\text{Cu}^+] + \log [\text{Fe}^{+2}] + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] - 4 \log [\text{H}^+]$$

considerando como critério hipotético as atividades de

$$[\text{Cu}^+] = [\text{Fe}^{+2}] = 10^{-4} \text{M}, \text{ obtemos}$$

$$-30,07 = 2(-4) + (-4) + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] + 4\text{pH}, \text{ a relação obtida será:}$$

$$- \log [\text{H}_2\text{S}] = 9,03 + 2 \text{ pH}$$

A construção do diagrama desse sistema está ilustrado na Figura 6, onde observa-se que a transformação da bornita em calcopirita não é espontânea, como também não o é, a desta em pirita. Por mais razões, nas condições pré-estabelecidas de iguais atividades para os íons presentes no sistema em equilíbrio, as conversões mais espontâneas seriam as de captura do cobre e enxofre pela pirita, produzindo a calcopirita; a conversão, teoricamente, mais aceitável é a da calcopirita; através dos aportes do Cu (II) e Cu (I), pré-existentes em solução, e pela perda do H_2S para o ambiente.

No Salobo 3A a atividade hidrotermal provocou retrometamorfismo/metassomatismo e alteração, os quais afetaram a paragéneses silicatada da formação ferrífera bem como a transformação dos sulfetos, de calcopirita em bornita e esta em calcocita (LINDENMAYER et al., 1988).

d) Sistema calcopirita-brochantita

O estudo para esta transformação, apresenta duas alternativas envolvendo as variáveis pH e as atividades $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ e $[\text{H}_2\text{S}]$, no sistema.

d.1) Para o estudo da transformação da calcopirita em brochantita presente com o ácido sulfúrico empregaram-se as reações abaixo:

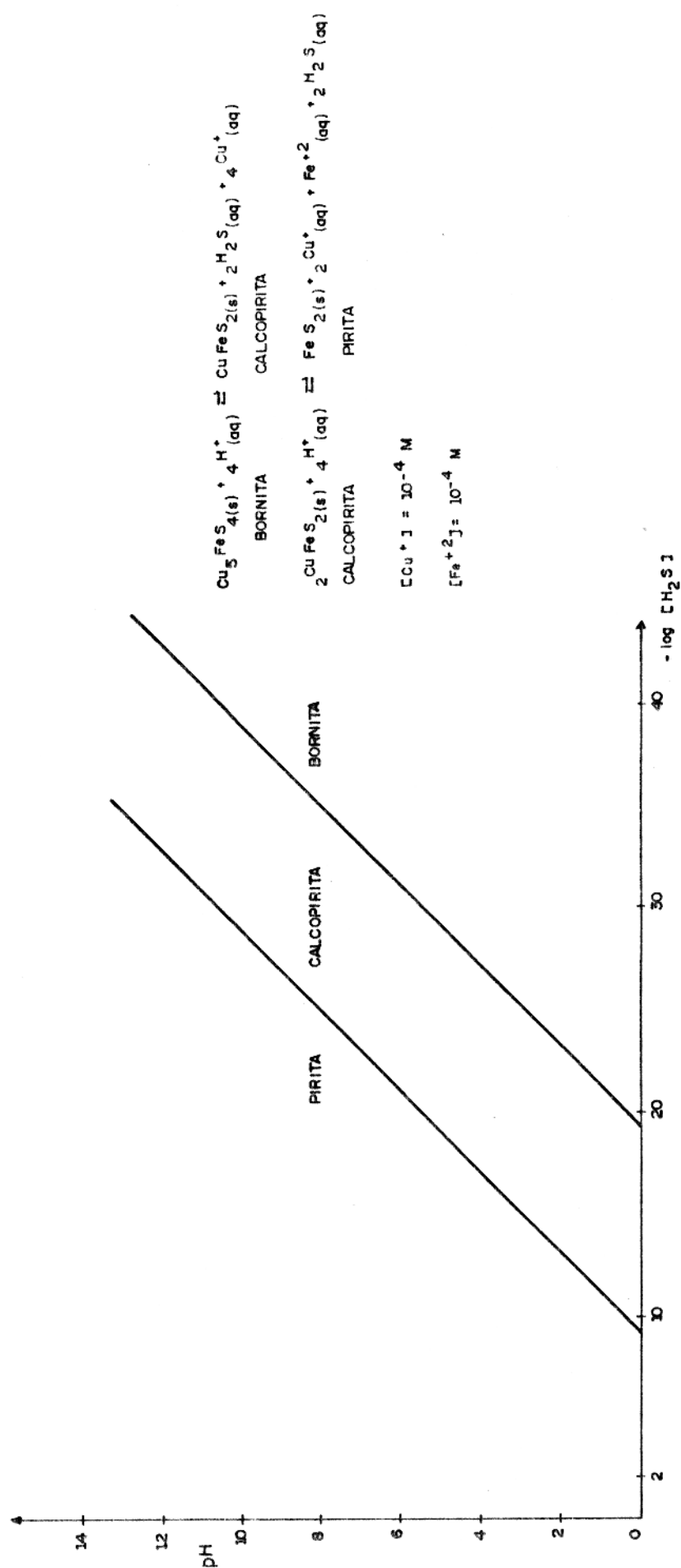
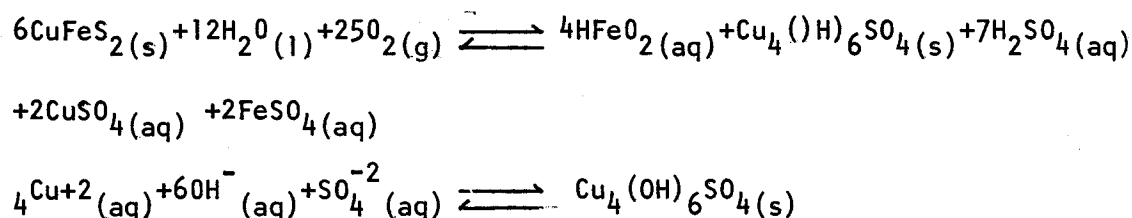


FIG. 6 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA BORNITA - CALCOPIRITA - PIRITA. MEIO AQUOSO. 25°C, 1 ATM.



tanto:

$$\begin{aligned}
 &6\text{CuFeS}_2(\text{s}) + 12\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 6\text{OH}^-(\text{aq}) + 25\text{O}_2(\text{g}) + 5\text{SO}_4^{-2}(\text{aq}) \rightleftharpoons \\
 &2\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4(\text{s}) + 7\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{CuSO}_4(\text{aq}) + 2\text{FeSO}_4(\text{aq}) + 4\text{HFeO}_2(\text{aq}), \text{ por-} \\
 &\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_{\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4(\text{s})}^\circ + 7\Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})}^\circ + 2\Delta G_{\text{CuSO}_4(\text{aq})}^\circ + 2\Delta G_{\text{FeSO}_4(\text{aq})}^\circ + \\
 &4\Delta G_{\text{HFeO}_2(\text{aq})}^\circ - 6\Delta G_{\text{CuFeS}_2(\text{s})}^\circ - 12\Delta G_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ - 4\Delta G_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})}^\circ - 6\Delta G_{\text{OH}^-(\text{aq})}^\circ \\
 &- 25\Delta G_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ - \Delta G_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})}^\circ, \text{ substituindo os valores numéricos de } \Delta G_f^\circ \text{ da}
 \end{aligned}$$

Tabela 5.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_r^\circ &= 2(-434,62) + 7(-177,34) + 2(-158,21) + 2(-198,3) + 4(-90,61) - 6 \\
 &(-44,55) - 12(-56,69) - 4(15,53) - 6(-37,59) - 25(0) - (-177,34) = -1897,68 \\
 &\text{Kcal/mol (transformação espontânea, como}
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_r^\circ = -1,364 \log \text{Keq}, \text{ resulta, } \log \text{Keq} = -1897,68 / -1,364 = 1391,26$$

$$K = [\text{H}_2\text{SO}_4]^7 \cdot [\text{CuSO}_4]^2 \cdot [\text{FeSO}_4]^2 \cdot [\text{HFeO}_2]^4 / [\text{Cu}^{+2}]^4 \cdot [\text{OH}^{-}]^6.$$

$$\cdot [\text{O}_2]^{25} \cdot [\text{SO}_4^{2-}], \log \text{Keq} = 7 \log [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2 \log [\text{CuSO}_4] + 2 \log$$

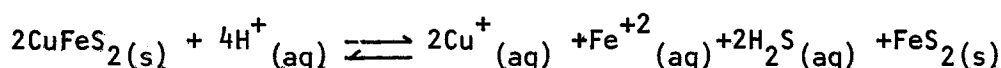
$$[\text{FeSO}_4] + 4 \log [\text{HFeO}_2] - 4 \log [\text{Cu}^{+2}] - 6 \log [\text{OH}^{-}] - 25 \log P_{\text{O}_2} - \log$$

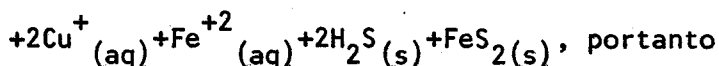
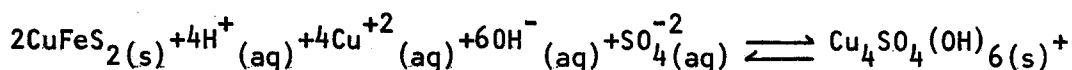
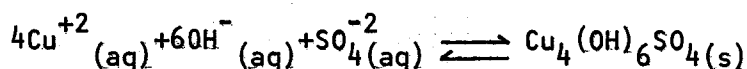
$$[\text{SO}_4^{2-}], \text{ considerando } [\text{CuSO}_4] = [\text{FeSO}_4] = [\text{HFeO}_2] = [\text{Cu}^{+2}] = [\text{SO}_4^{2-}] =$$

$$= 10^{-4} \text{M e } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm de pressão, a relação obtida será:}$$

$$\log [\text{H}_2\text{SO}_4] = (1344,16 \text{ pH}) / 7$$

d.2) Para o estudo da transformação da calcopirita em brochantita na presença de ácido sulfídrico, utilizaram-se as reações:





$$\Delta G_r^{\circ} = \Delta G_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6(\text{s})}^{\circ} + 2\Delta G_{\text{Cu}^{+}(\text{aq})}^{\circ} + \Delta G_{\text{Fe}^{+2}(\text{aq})}^{\circ} + 2\Delta G_{\text{H}_2\text{S}(\text{s})}^{\circ} + \Delta G_{\text{FeS}_2(\text{s})}^{\circ} -$$

$$- 2\Delta G_{\text{CuFeS}_2(\text{s})}^{\circ} - 4\Delta G_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})}^{\circ} - 6\Delta G_{\text{OH}^{-}(\text{aq})}^{\circ} - \Delta G_{\text{SO}_4^{-2}(\text{aq})}^{\circ},$$

substituindo os valores de energia livre da Tabela 5.

$$\Delta G_r^{\circ} = (-434,62) + (12,00) + (-20,3) + 2(-7,89) + (36,0) - 2(-44,55) - 4(15,53) - 6(37,59) - (-177,34) = -52,84 \text{ Kcal/mol (transformação espontânea), como } \Delta G_r^{\circ} = -1,364 \log \text{Keq, resulta}$$

$$\log \text{Keq} = -52,84 / -1,364 = 38,74$$

$$K = [\text{Cu}^{+}]^2 \cdot [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2 / [\text{H}^{+}]^4 \cdot [\text{Cu}^{+2}]^4 \cdot [\text{OH}^{-}]^6 \cdot [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$\log \text{Keq} = 2 \log [\text{Cu}^{+}] + \log [\text{Fe}^{+2}] + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] - 4 \log [\text{H}^{+}] - 4 \log [\text{Cu}^{+2}] - 6 \log [\text{OH}^{-}] - \log [\text{SO}_4^{-2}], \text{ considerando}$$

$$[\text{Cu}^{+}] = [\text{Fe}^{+2}] = [\text{Cu}^{+2}] = [\text{SO}_4^{-2}] = 10^{-4} \text{ M, obtemos}$$

$$38,74 - 2(-4) + (-4) + 2 \log \text{H}_2\text{S} + 4\text{pH} - 4(-4) - 6(-14 + \text{pH}) - (-4), \text{ a relação obtida será: } -\log [\text{H}_2\text{S}] = 26,63 - \text{pH}.$$

A construção do diagrama de estabilidade envolvendo este sistema está mostrado na Figura 7. Na Figura 7 (a) observa-se que a conversão da calcopirita em brochantita sofre influência da variação do pH, é possível a manutenção da brochantita no sistema somente sob atividades muito elevadas de H_2SO_4 . Na Figura 7 (b) quando se considera a presença de H_2S é possível um exame sobre a influência do pH no sistema, assim, à medida que aumenta a atividade de H_2S no sistema, somente com o correspondente aumento de pH é possí

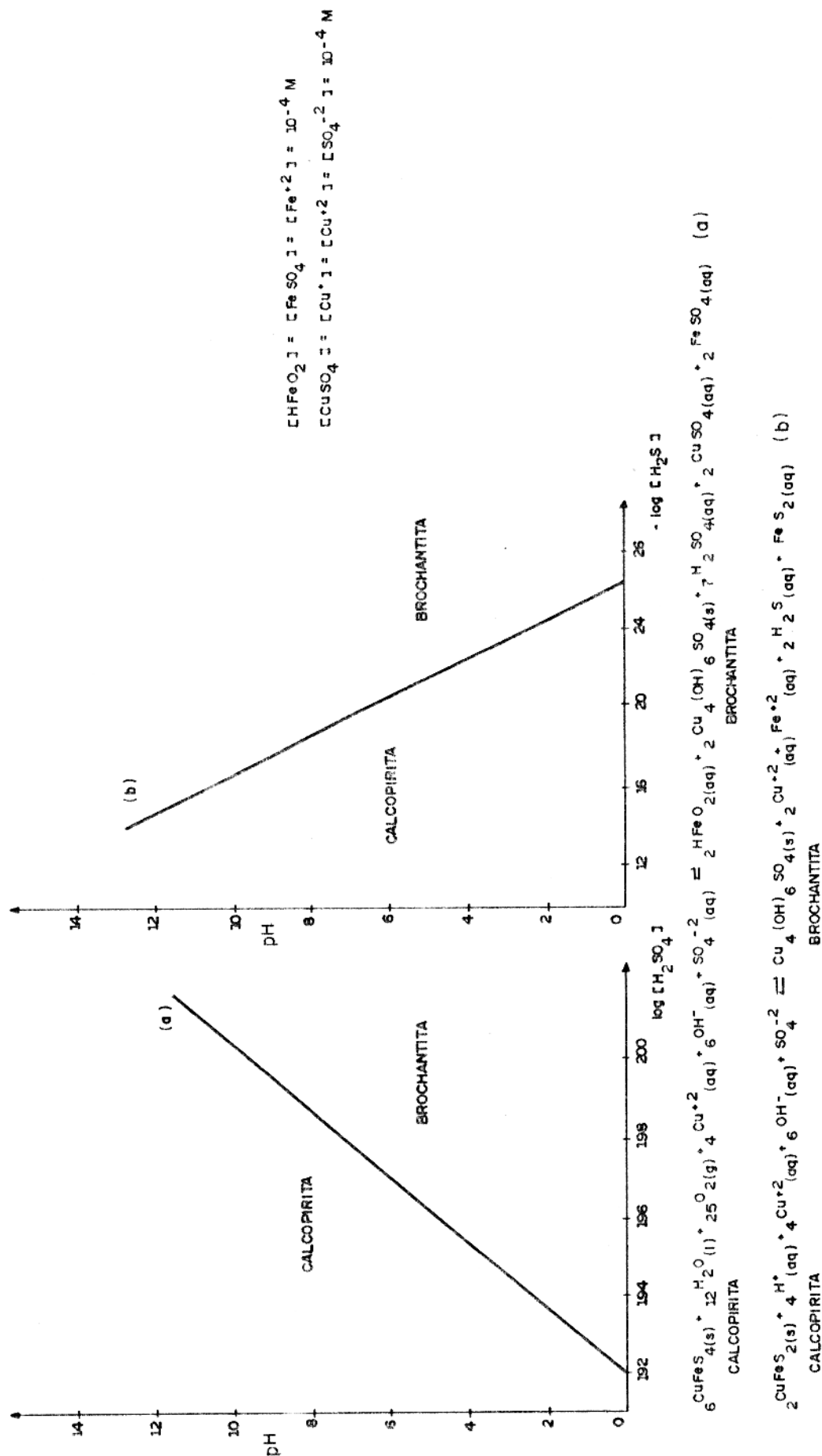


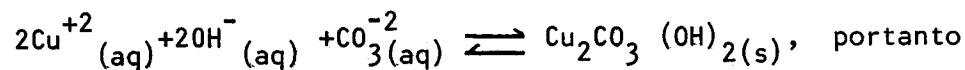
FIG. 7 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA CALCOPIRITA - BROCHANTITA. MEIO AQUOSO. 25°C. 1 ATM.

vel a formação da brochantita. Combinando tais parâmetros, é, teoricamente mais provável, que a brochantita se estabilize em meio alcalino desde que seja assegurada uma atividade elevada de H_2SO_4 no ambiente, ou no meio ácido, desde que a atividade de H_2S seja baixíssima.

e) Sistema malaquita-azurita-pseudomalaquita

A construção de diagrama de estabilidade para estes minerais supergênicos de cobre foi feita com base nas variações de pH e atividade de íon $\text{Cu}^{+2}(\text{aq})$.

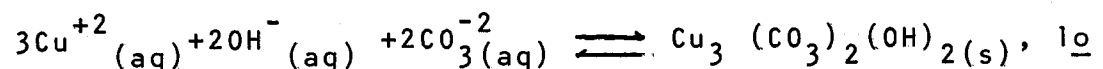
e.1) malaquita



$$K = [\text{Cu}^{+2}]^{-2} \cdot [\text{OH}^{-}]^{-2} \cdot [\text{CO}_3^{-2}]^{-1}$$

$\log K_{\text{eq}} = -2 \log [\text{Cu}^{+2}] - 2 \log [\text{OH}^{-}] - \log [\text{CO}_3^{-2}]$, considerando $[\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-4} \text{M}$; recorrendo aos valores numéricos da constante de equilíbrio no item 5.3.1(a), e aplicando na equação acima, a relação obtida será: $-\log [\text{Cu}^{+2}] = 0,9 + \text{pH}$.

e.2) azurita

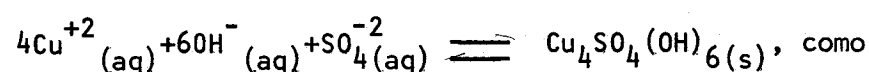


$$K = [\text{Cu}^{+2}]^{-3} \cdot [\text{OH}^{-}]^{-2} \cdot [\text{CO}_3^{-2}]^{-2}$$

$\log K_{\text{eq}} = -3 \log [\text{Cu}^{+2}] - 2 \log [\text{OH}^{-}] - 2 \log [\text{CO}_3^{-2}]$, considerando a atividade de $[\text{CO}_3^{-2}] = 10^{-4} \text{M}$, e aplicando o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$ obtido no item 5.3.1(b), a relação obtida será:

$$-\log [\text{Cu}^{+2}] = (11,5 + 2 \text{ pH})/3.$$

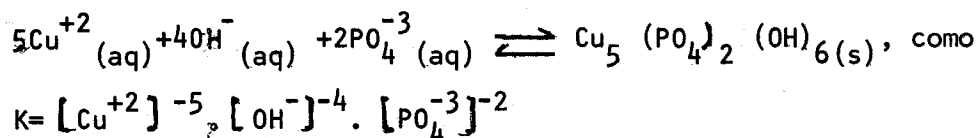
e.3) brochantita



$$K = [\text{Cu}^{+2}]^{-4} \cdot [\text{OH}^{-}]^{-6} \cdot [\text{SO}_4^{-2}]^{-1}$$

$\log K_{eq} = 4 \log [Cu^{+2}] - 6 \log [OH^-] - \log [SO_4^{-2}]$, considerando $[SO_4^{-2}] = 10^{-4}$ molar, e o valor de $\log K_{eq}$ do item 5.3.1(c), obtemos a seguinte relação: $-\log [Cu^{+2}] = (-19,19 + 6 \text{ pH})/4$.

e.4) pseudomalaquita



$\log K_{eq} = -5 \log [Cu^{+2}] - \log [OH^-] - 2 \log [PO_4^{-3}]$, considerando $[PO_4^{-3}] = 10^{-4}$ molar e o valor de $\log K_{eq}$ obtido no item 5.3.1(d), a relação resultante será: $-\log [Cu^{+2}] = (9,01 + 4 \text{ pH})/5$.

O estudo deste sistema está ilustrado na Figura 8, onde observa-se que com valores numéricos da atividade de íons $Cu^{+2}_{(aq)}$ da ordem de 10M, provavelmente nas condições pré-estabelecidas, não se formaria a malaquita, sob qualquer valor de pH, o mesmo ocorreria para a brochantita em condições ainda mais extremas. Por outro lado, em condições normais de equilíbrio químico em soluções diluídas (BUTLER, 1964; GARRELS & CHRIST, 1965), com atividades de íons $Cu^{+2}_{(aq)}$ da ordem de 10^{-5} a 10^{-8} molar, associados a outros fatores ambientais, é de se esperar a precipitação de todas essas espécies envolvidas, observando-se apenas uma crescente variação de pH, desde a azurita com um valor de pH acima de umas duas unidades, passando pela malaquita e a pseudomalaquita que somente se forma em condições de pH acima de 6 unidades. É natural, pois, que em condições mais alcalinas, típicas da rocha hospedeira em Serra Verde, rica em Ca e Mg, as soluções aquosas tenham favorecido sobremaneira a formação simultânea de tais minerais, situação essa perfeitamente compatível com as observações de campo.

f) Sistema bornita-brochantita

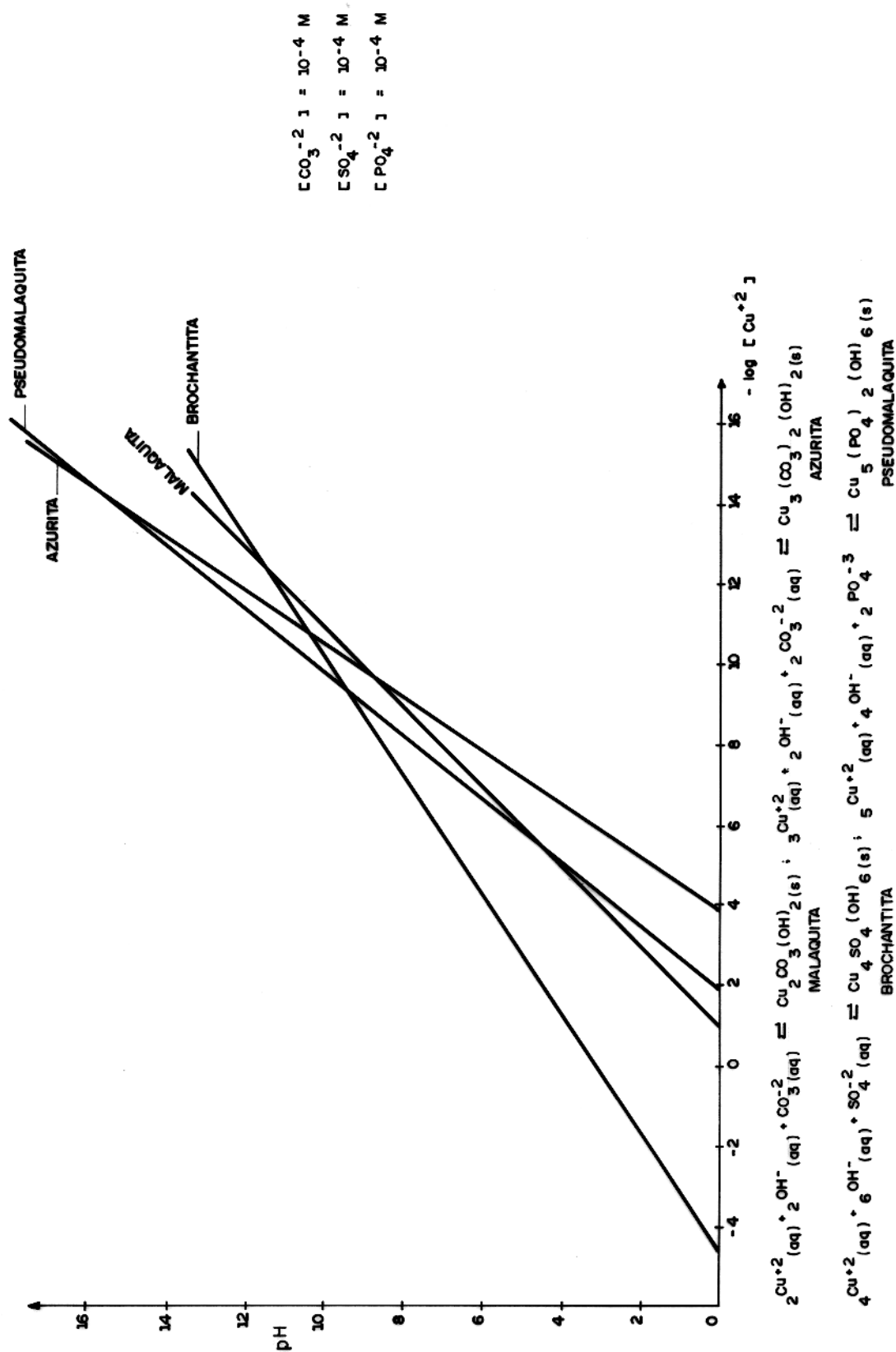
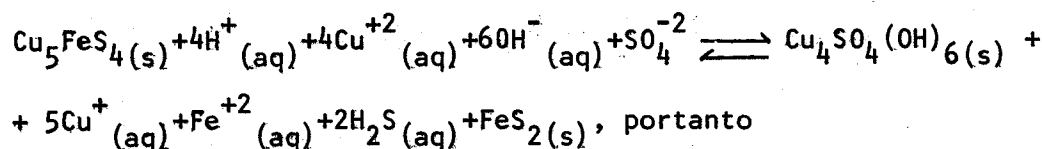
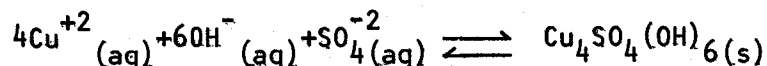
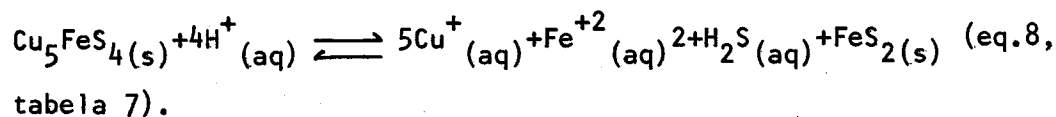


FIG.8 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA MALACHITA - AZURITA - BROCHANTITA - PSEUDOMALACHITA. MEIO AQUOSO. 25°C, 1 ATM.

Para esta transformação foram usadas as equações:



$$\Delta G_r^0 = \Delta G^0_{\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6(\text{s})} + 5\Delta G^0_{\text{Cu}^+(\text{aq})} + \Delta G^0_{\text{Fe}^{+2}(\text{aq})} + 2\Delta G^0_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} + \Delta G^0_{\text{FeS}_2(\text{s})} - \Delta G^0_{\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s})} - 4\Delta G^0_{\text{Cu}^{+2}(\text{aq})} - 6\Delta G^0_{\text{OH}^-(\text{aq})} - \Delta G^0_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})}, \text{ substituindo os valores numéricos da energia livre de formação,}$$

$$\Delta G_r^0 = (-434,62) + 5(12,00) + (-20,30) + 2(-7,89) + (-36,0) - (-86,70) - 4(15,53) - 6(-37,591) - (-177,34) = -19,24 \text{ (Kcal/mol (transformação espontânea, como$$

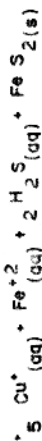
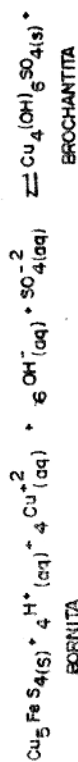
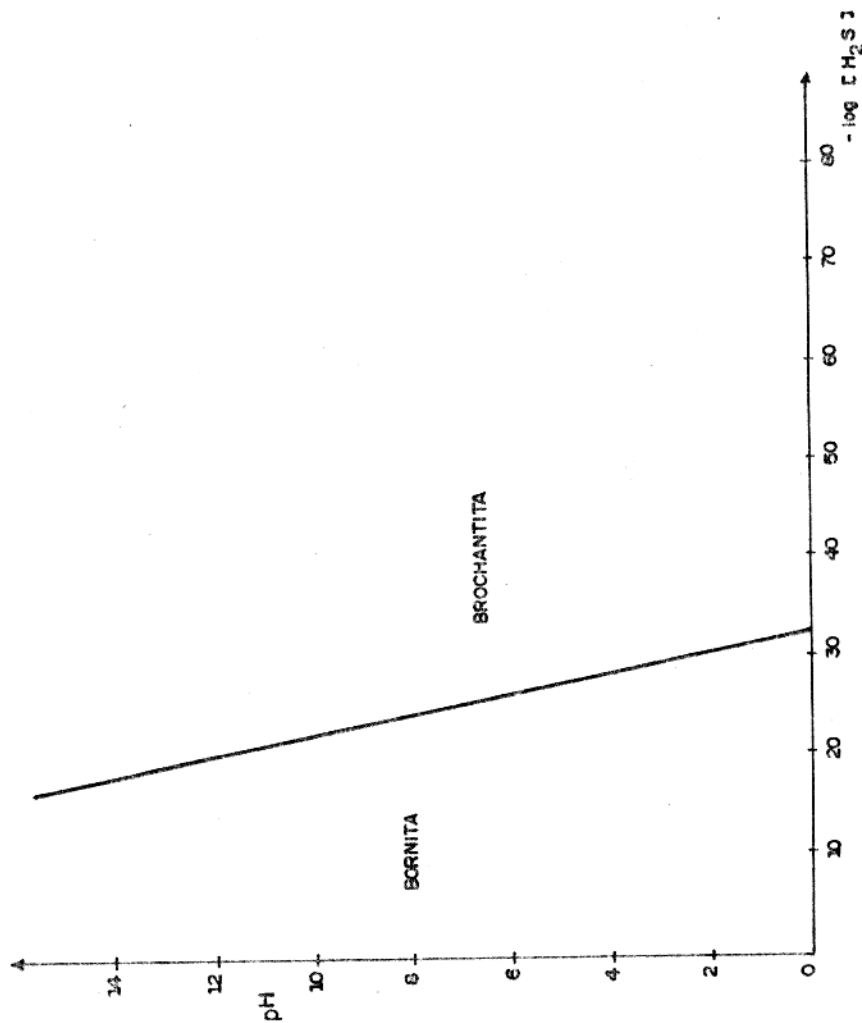
$$\Delta G_r^0 = -1,364 \log \text{Keq}, \text{ resulta, } \log = +19,24 / -1,364 = 14,10, \text{ então}$$

$$K = [\text{Cu}^+]^5 \cdot [\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2 / [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Cu}^{+2}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\log \text{Keq} = 5 \log [\text{Cu}^+] + \log [\text{Fe}^{+2}] + 2 \log [\text{H}_2\text{S}] - 4 \log [\text{H}^+] - 4 \log [\text{Cu}^{+2}] - 6 \log [\text{OH}^-] - \log [\text{SO}_4^{2-}], \text{ considerando } [\text{Cu}^+] = [\text{Cu}^{+2}] = [\text{Fe}^{+2}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4} \text{ M, a relação obtida será: } \log [\text{H}_2\text{S}] = 32,95 - \text{pH}.$$

A Figura 9 mostra o campo de estabilidade de transformação de um mineral no ambiente primário para um outro mineral predominante de um ambiente secundário. Esta conversão sobre a influência de pH, ou seja à medida em que aumenta o pH, somente com o correspondente aumento da atividade do H_2S no sistema é possível a formação da brochantita em meio alcalino.

As atividades das espécies em estudo foram consideradas na ordem 10^{-4} molar, pelo fato de representarem valores muito co



$$[Cu^+] = [Fe^{+2}] = [Cu^{+2}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-4} M$$

FIG. 9 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE DE MINERAIS. SISTEMA BORNITA - BROCHANTITA. MEIO AQUOSO. 25°C, 1 ATM.

Tabela 5 - Energia livre de Gibbs de formação de espécies selecionadas [25°C, 1 atm].

Espécies	ΔG_f° (kcal/mol)	Referência
Ca^{+2} (aq)	- 132,18	(1)
Cu^{+1} (aq)	+ 12,00	(1)
OH^- (aq)	- 37,59	(1)
H_2O (l)	- 59,69	(1)
Cu^{+2} (aq)	- 15,53	(1)
Fe^{+2} (aq)	- 20,30	(1)
S^{-2} (aq)	- 21,96	(1)
Mg^{+2} (aq)	- 108,99	(1)
CO_3^{-2} (aq)	- 126,22	(1)
SO_4^{-2} (aq)	- 177,34	(1)
PO_4^{-3} (aq)	- 245,10	(1)
H_2S (g)	- 7,89	(1)
H_2SO_4 (aq)	- 177,34	(1)
FeH_2O_2 (aq)	- 90,60	(1)
H_4SiO_4 (aq)	- 300,30	(1)
FeS_2 (s)	- 36,00	(1)
FeSO_4 (s)	- 198,30	(1)
CuSO_4 (s)	- 158,20	(1)
CuFeS_2 (s) (calcopirital)	- 44,55	(3)
Cu_5FeS_4 (s) (bornital)	- 86,70	(4)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (s) (malaquita)	- 216,44	(1)
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (s) (azurita)	- 345,80	(1)
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (s) (brochantita)	- 434,62	(1)
$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (s) (pseudomalaquita)	- 662,50	(1)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (s) (actinolita)	- 2358,55	(4)
$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (biotita)	- 1229,30	(3)
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (s) (caulinita)	- 884,50	(1)
$(\text{Al},\text{Mg})_3(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (s) (montmorillonita)	- 1275,34	(2)

Referências: (1) Garrels e Christ (1965)-(2) Helgeson et al. (1969)
 -(3) Beane (1974)-(4) Helgeson et al. (1978).

Tabela 6 - Equações de dissolução das constantes termodinâmicas para os minerais de cobre (25°C, 1 atm).

Minerais	Equação de dissolução	log K _{ps}	Ref.
<u>SULFETOS</u>			
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + \text{Fe} + 2\text{S}^{-2}$	- 61,50	(2)
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cu}^{+2} + \text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2} + 4\text{S}^{-2}$	- 160,50	(2)
<u>SULFATOS</u>			
Brochantita	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \rightleftharpoons 4\text{Cu}^{+2} + 6\text{OH}^{-} + \text{SO}_4^{-2}$	- 68,48	(3)
<u>CARBONATOS</u>			
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} + 2\text{OH}^{-}$	- 33,80	(1)
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \rightleftharpoons 3\text{Cu}^{+2} + 2\text{CO}_3^{-2} + 2\text{OH}^{-}$	- 45,96	(3)
<u>FOSFATO</u>			
Pseudomalaquita	$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \rightleftharpoons 5\text{Cu}^{+2} + 4\text{OH}^{-} + 2\text{PO}_4^{-3}$	- 75,80	(4)

Referência: (1) Garrels e Christ (1965)-(2) Helgeson (1969)-(3) Wedepohl (1969)-(4) Nriagu (1984).

Tabela 7 - Equações de produtos de solubilidade de espécies selecionadas
em meio aquoso (25°C, 1 atm).

Espécie	Equilíbrio de solubilidade	log Keq	Ref.
(1)biotita(Fe)	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2(aq) + 10H^+(aq) \rightleftharpoons K^+(aq) + 3Fe^{+2}(aq) + Al^{+3}(aq) + 3H_4SiO_4(aq)$	23,30	(1)
(2)clorita(Fe)	$Fe_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8(s) + 16H^+(aq) \rightleftharpoons 5Fe^{+2}(aq) + 2Al^{+3}(aq) + 3H_4SiO_4(aq) + 6H_2O(l)$	73,20	(1)
(3)montmorillonita	$6Mg_{0,167}Al_{2,323}Si_3O_{10}(OH)_2(s) + 44H^+(aq) \rightleftharpoons 16H_2O(l) + 2Mg^{+2}(aq) + 14Al^{+3}(aq) + 22H_4SiO_4(aq)$	36,60	(1)
(4)caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 8H^+(aq) \rightleftharpoons 2Al^{+3}(aq) + 2H_4SiO_4(aq) + H_2O(l)$	7,63	(1)
(5)tremolita	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2(s) + 14H^+(aq) + 8H_2O(l) \rightleftharpoons 2Ca^{+2}(aq) + 5Mg^{+2}(aq) + 8H_4SiO_4(aq)$	56,51	(1)
(6)goethita	$FeOOH(s) + 3H^+(aq) \rightleftharpoons Fe^{+3}(aq) + 2H_2O(l)$	- 0,59	(2)
(7)calcopirita	$2CuFeS_2(s) + 4H^+(aq) \rightleftharpoons FeS_2(s) + 2Cu^+(aq) + Fe^{+2}(aq) + 2H_2S(aq)$	-30,06	(3)
(8)bornita	$Cu_5FeS_4(s) + 4H^+(aq) \rightleftharpoons 5Cu^+(aq) + Fe^{+2}(aq) + 2H_2S(aq) + FeS_2(s)$	-54,71	(3)

Referência: (1) Helgeson (1969)-(2) Nahon (1976)-(3) claculado neste trabalho.

muns ao estudar-se o equilíbrio químico (BUTLER, 1964; GARRELS & CHRIST, 1965).

O estudo aqui aplicado assemelha-se com o estudo anteriormente feito sobre o tratamento termodinâmico teórico aplicado à gênese e alteração de hidróxi-fosfatos ocorrentes no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão (LIMA & REYMÃO, 1983).

5.4 Diagrama Eh-pH para as condições do intemperismo

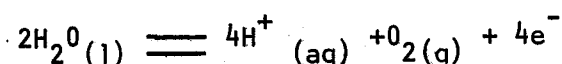
O potencial de óxi-redução (Eh) de uma solução aquosa é o potencial elétrico (em volts) medido entre dois eletrodos: o eletrodo inerte, sendo o de referência e o outro, correspondendo à solução aquosa. Este potencial indica se um sistema está em condições oxidantes (quando o Eh é maior do que zero) ou em condições redutoras (se Eh é menor do que zero) (GARRELS & CHRIST, 1965).

A relação existente Eh e o E^0 está baseado na equação de Nernst

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \log K$$

onde Eh é o potencial de óxi-redução relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio, E^0 é o potencial padrão do sistema considerado, n é o número de elétrons envolvidos no equilíbrio, T é a temperatura absoluta (em graus Kelvin), F é a constante de Faraday, sendo R a constante dos gases perfeitos e K a constante de equilíbrio (GARRELS & CHRIST, 1965).

O agente oxidante mais forte, habitualmente encontrado na natureza, é o oxigênio da atmosfera. O limite superior dos potenciais de óxi-redução próximo da superfície é definido pela equação de dissociação da água.



onde

$$K = [H^+]^4 \cdot pO_2$$

e

$$\Delta G_r^0 = 4\Delta G_H^0 + (aq) + \Delta G_{O_2(g)}^0 - 2\Delta G_{H_2(l)}^0$$

Aplicando os valores de ΔG_f^0 da Tabela na equação acima, obtém-se o valor numérico de 113,4 Kcal. Como

$$E^0 = \Delta G_r^0 / nF, \text{ resulta}$$

$$E^0 = 113,4/4 (23,1) = 1,23 \text{ volt}$$

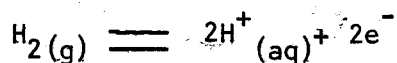
Finalmente,

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{3} \log [H^+]^4 pO_2 \quad (\text{GARRELS \& CHRIST, 1965}).$$

Como a pressão do oxigênio da atmosfera nos ambientes superficiais é igual a 1/5 atm, o valor mínimo do potencial de oxidação, em presença de água, será

$$E_h = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad (\text{GARRELS \& CHRIST, 1965}).$$

O limite inferior do potencial de ôxi-redução é obtido através da reação do életrodo de hidrogênio:



Substituindo na equação para E_h , resulta

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{2} \log [H^+]^2 / p_{H_2}$$

Como $\Delta G_r^0 = 0$ e $E^0 = 0$, resulta

$$E_h = - \frac{0,059}{2} \log p_{H_2} - 0,059 \text{ pH}$$

Como a pressão do gás hidrogênio nos ambientes quase superficiais não pode exceder a 1 atm, o máximo potencial de redução, em presença de água será

$$E_h = 0,059 \text{ pH} \quad (\text{GARRELS \& CHRIST, 1965}).$$

Os limites inferiores e superiores de Eh-pH podem ser representados graficamente, plotando-se os valores de Eh como ordenada e os valores de pH como abscissas, sendo mostrado na Figura 10 (KRAUSKOPF, 1982).

Na maioria dos ambientes superficiais, considera-se que o pH das águas naturais varia entre 4 e 9 (KRAUSKOPF, 1982).

No trabalho experimental aqui desenvolvido, procedeu-se determinação das medidas de pH e Eh nas soluções aquosas de amostras sólidas, obtidas do material coletado nas três ocorrências em estudo. Misturou-se 1 g de material sólido pulverizado com 8 ml de água destilada e deionizada, possuindo pH em 6,2 e Eh em 0,68 volt (bastante aerada).

A Tabela 8 mostra os valores de Eh e pH obtidos em laboratório; a Fig. 10 representa um diagrama Eh-Ph resultante desses valores plotados no gráfico existente na literatura científica (KRAUSKOPF, 1982).

Um exame preliminar na Fig. 10 revela valores de pH abaixo de 7 (a maioria dos casos) e alguns poucos exemplos acima desse índice. Considerando, no entanto, que se trata de água em pH 6,2 usada como solvente, as soluções que apresentem valores numéricos acima de 6,2 devem refletir interações com substâncias um tanto alcalinas, na tentativa de neutralização do meio. Por sua vez, os valores de Eh indicam um meio sempre oxidante, como aliás, seria de se esperar tendo em vista que se tratam de soluções obtidas em laboratório, em ambiente aerado.

É de se esperar, também, que as interações entre os minerais e água produzem equilíbrios resultantes dos processos de dis

Tabela 8 - Leituras das medidas de pH e Eh em solução aquosa das amostras do Salão 3A, Bahia e Serra Verde (região da Serra dos Carajás, PA).

Amostras	Eh (volt)	pH
SA F35 738-743/1	0,53	7,57
SA F55 32,8-34/1	0,8	5,39
SA F55 32,8-34/2	0,59	5,07
SA F55 32,8-34/4	0,8	5,40
SA F55 10,5-14/3	0,7	6,06
SA P06 29-29,5/1	0,76	5,25
SA GA 2/2	0,66	5,12
SV 05	0,65	5,35
SV 14	0,53	7,00
SV 16	0,44	6,60
SV 22	0,49	6,48
SV 29/2	0,65	5,61
SV 30	0,37	5,94
SV 32/2	0,59	6,45
BA F08 217-218	0,39	8,42
BA F09 113-114	0,77	5,08
BA F14 156-157	0,53	5,44
BA F14 201-202	0,45	7,60
Água destilada, deionizada	0,69	6,20

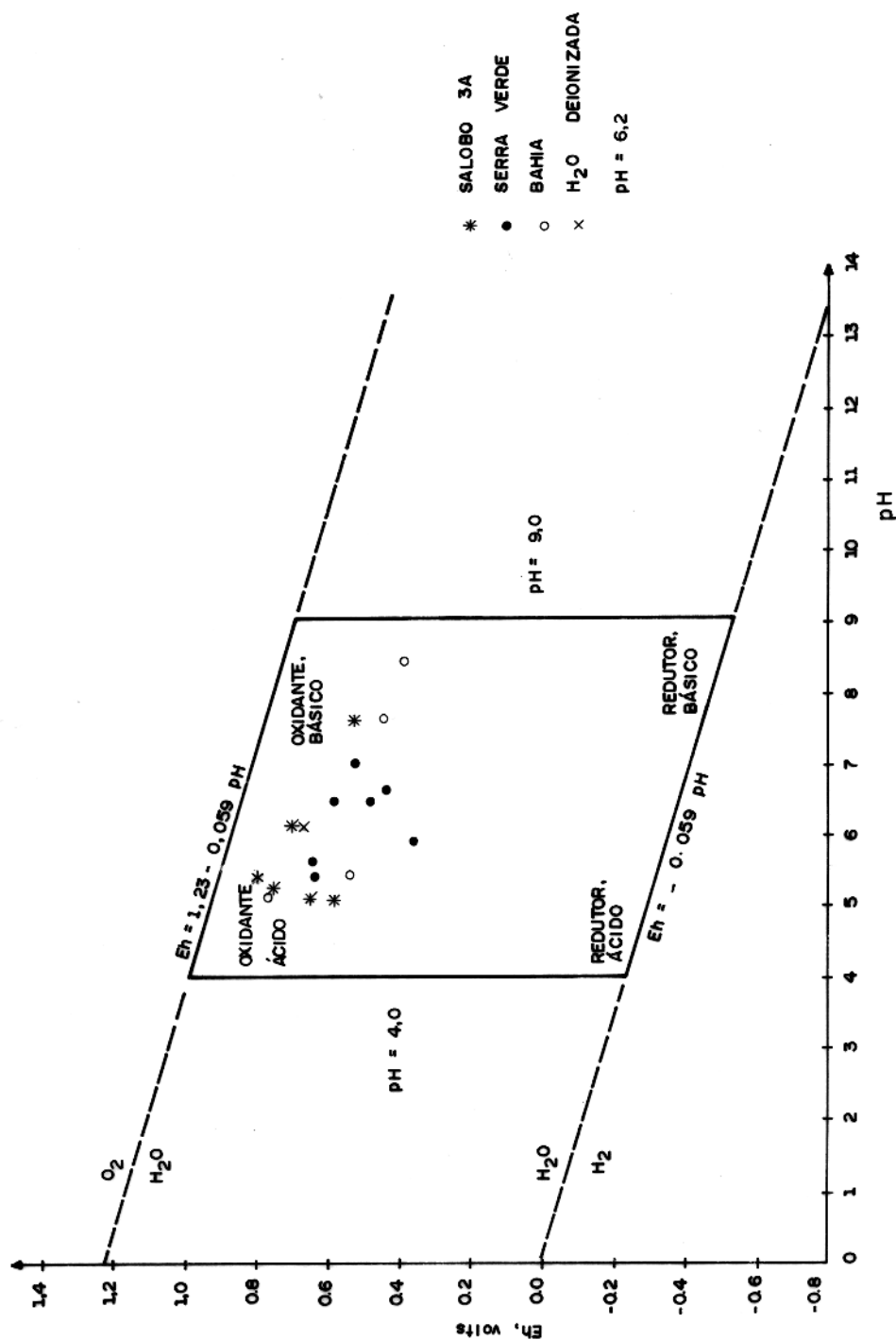


FIG. 10 - DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIDAS DE Eh-pH - EM SOLUÇÃO AQUOSA.

solução, e cujas consequências sejam espécies solvatadas, capazes de produzir maior ou menor atividade de H^+ (GARRELS & CHRIST, 1965). É evidente que as amostras SA F35 738-743/1 (rica em espécies alcalinas), SV 14 (com clorita-Fe e azurita dominantes), BA F08 217-218 (com predominância de uma clorita bastante preservada, rica em K) e BA F14 201-202 (situação praticamente idêntica à anterior) produzem interações nas quais haja certa predominância de íons hidróxila resultante da dissociação da água pela dissolução provocada em laboratório. Também as amostras SV 16 (com malaquita predominante), SV 22 (com situação idêntica à anterior), SV 32/2 (com a tremolita-actinolita, rica em cálcio e magnésio, e a clorita dominantes) oferecem valores de pH acima do índice de 6.2, que é o da água empregada como solvente de dissolução das amostras; tais fatos corroboram a existência de íons hidróxila em solução, liberadas pela dissolução dos minerais em água, fazendo elevar ligeiramente o valor de pH, na tentativa de neutralização do meio.

Já as amostras que apresentam soluções com pH mais baixos (notadamente SA F55 32,8-34/2 e SA GA 2/2) resultam de interações que produzem dissoluções algo mais ácidas (sulfato, da brochantita, e montmorillonita-Fe).

No que diz respeito aos valores de Eh, é válido destacar que somente as amostras algo mais ricas em espécies redutoras produzirão ligeiros efeitos de diminuição no valor de Eh, posto que se trata aqui de soluções produzidas em laboratório. Chama-se a atenção para os índices das amostras SA F55 25-26/1 (montmorillonita-Fe praticamente pura), SV 30, SV 32/2 (ricas em tremolita-actinolita) e SV 32/3 (também predominante em montmorillonita). Tais efeitos, entretanto, representam muito pouco para merecer especulações maiores, já que tanto as espécies detectadas como a solução produzida se encontram em ambiente aerado.

6 COMPORTAMENTO DO COBRE E DOS MINERAIS ASSOCIADOS NO AMBIENTE SUPERGÊNICO

6.1 Generalidades

O cobre, por ser um metal calcófilo, tem tendência para concentrar-se nos depósitos de sulfeto. Este metal normalmente está presente em dezenas de ppm em minerais de todos os grupos, formando nitratos, fosfatos, carbonatos, óxidos e hidróxidos, silicatos e muitos outros. Cerca de um terço dos minerais de cobre aparece como hidróxidos e são muitos os sais complexos que ele forma. Participação mútua com a Ag ocorre em sulfetos, e em menor escala com Au. Nas rochas ígneas o cobre encontra-se preferencialmente enriquecido nas basálticas e gabrônicas, estando altamente concentrado nos minerais ferruginosos, tais como piroxênio e biotita (WEDEPHOHL, 1974).

Os depósitos de sulfetos primários consistem de galena (PbS), esfalerita (ZnS) e calcopirita (CuFeS_2) disseminados em calcários e na matriz das rochas ígneas. Estes depósitos ocorrem em associações estáveis, no meio existente sob o nível freático (alcalino e moderadamente redutor), e quando expostas à erosão, na superfície tornam-se instáveis onde iniciam os processos de oxidação e solubilização (GARRELS, 1954).

A natureza dos sulfetos primários de cobre é muito importante para se saber qual o tipo de mineral que vai se formar após a alteração desses sulfetos, dando condições para conduzir a formação dos compostos tais como: carbonatos, óxidos, sulfatos, silicatos ou fosfatos de cobre, etc, por ação das águas meteóricas, que são ricas em CO_2 e O_2 atmosférico. A composição da solução de alteração destes compostos depende da rocha mãe. Alguns dos trabalhos

que referem o aparecimento destes compostos de cobre, podem ser encontrados ao analisar a literatura que estuda as zonas de oxidação ou de cementação das jazidas de Chuquicamata e Copiapó no Chile (RENTZSCH, 1974); Mindouli e Djenguilé no Congo (KOUD, 1985).

Por outro lado o estudo dos perfis de alteração desenvolvidos a partir da mineralização de cobre, revela que os filossilicatos e os óxi-hidróxidos de ferro e manganês apresentam teores de cobre muito elevados. Os locais que possuam tais características são, observados, por exemplo, em Ukaparinga na Austrália (HENLEY & BROWN, 1974); Chingola na Zambia (NOTEBAART, 1978 in KIBONZI - KOUYELA, 1986); Carajás no Brasil (TOLEDO-GROKE et al., 1986).

6.2 Estudos petrológico e geoquímico dos depósitos cupríferos

A literatura científica contém um já apreciável número de trabalhos relacionados com estudos petrológicos e geoquímicos de depósitos cupríferos no mundo inteiro.

A distribuição dos minerais de cobre nas jazidas, podem ser analisados quer através da zona de oxidação, quer mesmo da zona de cementação (KIBONZI-KOUYELA, 1986).

6.2.1 Zona de oxidação

O cobre é normalmente móvel na zona de oxidação e insolúvel na zona de enriquecimento supergênico a nível da superfície piezométrica. Devido a estas características e ao intenso intemperismo que ocorre na superfície para a parte profunda, ocorrendo a formação dos minerais ácidos pela precipitação do Cu (II) reagindo com os íons carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos, sendo também precipitado nesta zona o cobre nativo. A formação dos carbonatos de cobre é favorecida pela ganga da calcita ou dolomita capazes de

fornecer para a solução os íons carbonatos ou bicarbonatos; os óxidos se formam a partir do oxigênio dissolvido na solução, os sulfetos e fosfatos a partir dos íons sulfatos e fosfatos provenientes da oxidação do sulfeto.

O comportamento dos óxidos de cobre nesta zona seria o seguinte:

1) Os óxidos

Os óxidos de cobre que são mais comuns nesta zona são a tenorita, CuO e a cuprita, Cu_2O , sendo muito intensa a mistura desses dois óxidos nos perfis, as suas associações com os óxi-hidróxidos de ferro são muito freqüentes, tal como a cuprita que aparece associada com a goethita, FeOOH .

2) Os sulfatos

Apesar da grande variedade dos sulfatos de cobre que se conhecem, é raro encontrá-los na natureza. A presença da antlerita $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$; da brochantita $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$; e da calcantita $\text{CuSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ é referida em Chuquicamata no Chile (BATEMAN, 1959), enquanto que KOUD (1985) encontrou somente a calcantita em Djenguite no Congo.

3) Os carbonatos

A precipitação desses minerais ocorre de preferência nas cavidades de dissolução de outros minerais, sendo representados pela malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e azurita $(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$. Na zona de alteração a malaquita é mais abundante no topo do perfil e a azurita é mais dominante na base deste perfil.

4) Os fosfatos

A precipitação dos fosfatos de cobre pode estar relacionada com a presença de hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Esta fornecerá com os grupos $(\text{PO}_4)^{-3}$ e com os íons de cobre (II), originaria minerais tais como libethenita $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ pseudomalaquita $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$, cornetita $\text{Cu}_3\text{PO}_4(\text{OH})_3$, os quais foram encontrados em Broken Kill na Zâmbia e em Saginaw Hill no Arizona (WILLIAMS et al., 1986).

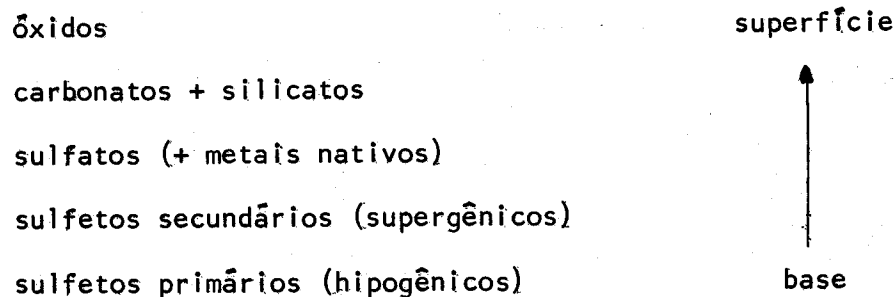
5) Silicatos

Associação geológica indica que a crisocola, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se forma no lugar da brochantita nesta zona, quando as soluções que se deslocam por capilaridade possuem um alto teor de sílica dissolvida (ANDERSON, 1982).

6.2.2 Zona de cementação

Nesta zona o cobre em solução que escapa da zona de oxidação, atinge a superfície piezométrica onde as condições são redutoras, e se deposita para formar novos minerais de sulfeto, os quais são chamados de sulfetos secundários de cobre. Entre estes muito comuns são: covelita (CuS), calcocita (Cu_2S).

De um modo geral a sequência dos minerais de alteração, está compatível com o que KOUD (1985) encontrou para as duas jazidas cupríferas de Niari no Congo, sendo o seguinte:



6.3 Os filossilicatos cupríferos

HENLEY e BROWN (1974) estudam as hidrobiotitas do perfil de alteração desenvolvido sobre os xistos pré-cambrianos de Ukapinga (Austrália). Os resultados da análise química mostram que os teores de cobre estão acima de 3% (3% Cu). Nos perfis as hidrobiotitas estão associadas aos carbonatos e óxidos de cobre.

NOTEBAART (1978 in KIBONZI-KOUYELA, 1988) descreve os filossilicatos interestratificados (mica-clorita) contendo mais de 8% de Cu, associados a pequenas quantidades de malaquita, crisocola e pseudomalaquita, de um perfil de alteração desenvolvido sobre os metassedimentos pré-cambrianos de Chingola na Zâmbia.

TOLEDO-GROKE et al. (1985, 1986 e 1987) mostram que no perfil que se desenvolve sobre a formação vulcano-sedimentar da Serra dos Carajás, ocorrem filossilicatos e óxi-hidróxidos de ferro e de manganês, ricos em cobre. A malaquita foi o único mineral de cobre que foi observado neste depósito.

A rocha mãe vulcano-sedimentar, apresenta faixas ricas em magnetita, biotita e anfibólio. A sequência de alteração da biotita foi identificada da seguinte maneira: biotita → biotita-vermiculita (interestratificados) e vermiculita → ~~caulinita-biotita~~ → caulinita.

ILDEFONSE et al. (1986) registraram que são "nulos" os conteúdos de cobre nas biotitas não intemperizadas, enquanto que na vermiculita cuprífera formada durante o intemperismo da biotita (Fe), nas argilas interestratificadas e nas esmectitas os teores de cobre variam entre 0 a 16% CuO. Isto comprova o caráter supergênico do enriquecimento de cobre nestes filossilicatos.

6.4 Localização do cobre na estrutura cristalina dos filossilicatos

Existe uma grande controvérsia sobre a posição do cobre nos filossilicatos. HENLEY & BROWN (1974) acham que o cobre pode estar na posição octaédrica ou interfoliada dentro das hidrobiotitas; NOTEBAART (1978 in KINBONZI-KOUYELA, 1986) concluiu, que o cobre está na posição octaédrica dentro das lâminas de mica interestratificadas com a clorita; VEIGA (1983) concluiu que o cobre do Salobo 3A se fixou por co-precipitação ou adsorção posterior, nos hidróxidos de ferro, descartando a possibilidade de substituição isomórfica; TOLEGO-GROKE et al. (1986) pleiteiam a favor da posição interfoliada onde o cobre, nos filossilicatos, estará fixado nas posições de coordenação 6 pertencentes à camada octaédrica de tipo brucítico.

7- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para se compreender melhor a sequência paragenética dos minerais de cobre (malaquita, azurita, pseudomalaquita, brochantita) e óxi-hidróxidos de ferro (goethita, magnetita, etc.), na zona de enriquecimento supergênico, é necessário que se faça um estudo das condições físico-químicas, alguns parâmetros dos quais envolvendo o potencial de oxidação e o pH da solução são muito importantes. Para a compreensão da sequência de alteração supergênica de alguns silicatos tais como a biotita, clorita originando montmorillonita e caulinita é necessário que se construam diagramas de estabilidade adequados.

No depósito de Saginaw Hill, no Arizona (USA) foram detectados os minerais libethenita, $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$; pseudomalaquita, $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2$

(OH)₂ e cornetita, Cu₃PO₄(OH)₃. Para se compreender a ordem da cristalização destes fosfatos no ambiente supergênico foi construído um diagrama envolvendo o pH da solução e a atividade do íon Cu⁺²; com o aumento do pH e da atividade verificou-se, no diagrama, que a sequência de estabilidade de tais minerais era ortofosfato de cobre → libethenita → pseudomalaquita → cornetita. Tal seqüência foi comprovada por numerosas observações de campo (BERRY, 1950; MCOLL, 1978; KOROWSKI & NOTEBAART, 1978; ROE, 1980; NOBLE, 1980; HENDERSON, 1981; MAGALHÃES & JESUS, 1986). A pseudomalaquita é o mineral de Cu (II) mais comumente observado nos depósitos e as as sociações minerais (libethenita-pseudomalaquita) e (pseudomalaquita-cornetita), são as mais freqüentemente detectadas. Estes três minerais raramente são encontrados em um mesmo depósito, uma notável ocorrência está em Saginaw Hill, no qual a pseudomalaquita substitui tanto a libethenita como a cornetita.

O fosfato de cobre detectado em Serra Verde, pode ter sido formado através da precipitação envolvendo os íons PO₄⁻³ (provenientes talvez da apatita), Cu⁺² e OH⁻, todos mantidos em solução e que dão precipitados em meio de tendência alcalina.

A relação de estabilidade da malaquita e azurita com respeito ao P_{CO2} é analisada através de um diagrama envolvendo pH-log [Cu⁺²] construído por KERN & WEISBROD (1967) e do qual estes autores concluíram que para baixas concentrações de Cu⁺², a azurita, malaquita ou tenorita precipitam-se, e em tais circunstâncias o conteúdo de CO₂ da atmosfera acima da solução não tem influência acentuada sobre a precipitação destas fases de minerais. Devido ao fato da solubilidade máxima do carbonato em água pura circulante através do calcário puro ser aproximadamente 10^{-4,4}M para o CO₃⁻² e

$10^{-4,05}$ M para o HCO_3^- e sob tais condições, o pH varia entre 9 e 10 e considerando ainda que o pH em sistemas aquosos contendo carbonato de cálcio em equilíbrio com atmosfera é igual a 8,4 com correspondentes solubilidades de CO_3^{2-} e HCO_3^- iguais a $10^{-4,9}$ e $10^{-3,0}$ M, os diagramas de Eh-pH para o sistema Cu-O-H- CO_3^{2-} (25°C, 1 atm de pressão), apresentados por VINK (1986) mostram que tais condições invariavelmente favorecem a formação da malaquita para uma atividade do íon Cu^{+2} igual a 10^{-6} M. Quando se consideram condições naturais com água circulando através de material calcário "impuro", a atividade do carbonato será muito mais baixa, reduzindo-se assim substancialmente o campo de estabilidade da azurita. Sob tais condições o pH diminuirá, porém, será ainda maior do que 7,0 que continua favorecendo a formação da malaquita.

Na construção do diagrama de pH-log $[\text{SO}_4^{2-}]$ envolvendo o conteúdo de cobre na água natural, em equilíbrio com a tenorita, brochantita, antlerita e calcantita (25°C, 1 atm); RICHARD (1970) concluiu que a brochantita afeta a solubilidade do íon Cu^{+2} a um pH < 7 e log $[\text{Cu}^{+2}]$ < 6 em baixos valores de log $[\text{SO}_4^{2-}]$. Este último mineral torna-se estável com relação à malaquita quando log $[\text{SO}_4^{2-}]$ > -2,37. Em equilíbrio com soluções contendo CO_2 atmosférico a brochantita torna-se estável com respeito à malaquita a um pH = 5,5 - 6,5, com concentrações de sulfato de 1 a 100 ppm, porém, tais concentrações são inibidas a um pH = 7.

O cobre em sistemas de água doce comporta-se de três maneiras: (1) origina precipitados inorgânicos (particularmente a malaquita, mas também a brochantita); (2) é adsorvido sob a partícula inorgânica; e (3) é fixado na matéria orgânica viva ou em decomposição. ASHRY (1973) mostra que o cobre nos sedimentos do Nilo Egípcio está preferencialmente concentrado nas partículas de carbo

nato do tamanho das argilas, confirmando as considerações teóricas de RICKARD (1970).

Dados experimentais, termodinâmicos e geológicos sugerem que os valores de pH nas soluções de capilaridade controlam a mineralogia dos compostos supergênicos de cobre, ferro e sílica formados durante a oxidação e o enriquecimento ou lixiviação de tais minerais. O diagrama de Eh-pH compilado por ANDERSON (1982) mostra o campo de estabilidade dos minerais de cobre no sistema $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$. Neste diagrama observa-se que a brochantita se estabiliza a um pH variando entre 5 e 6 em ambiente oxidante, já a malaquita necessita de uma variação de pH mais elevada para se estabilizar entre 6 e 8. Os minerais de cobre primários (bornita e calcopirita) se estabilizam em ambiente redutor dentro de um amplo espectro de valores de pH (entre 0-14).

O campo de estabilidade de alguns minerais de ferro está ilustrado no diagrama de Eh-pH para o sistema $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$ compilado por ANDERSON (1982), onde observa-se que a pirita, magnetita se estabilizam de um modo geral somente em ambientes fortemente redutores, a goethita e a hematita se estabilizam em ambientes oxidantes, sendo os campos de estabilidade destes minerais afetados pelas concentrações de H_2S , HSO_4^{-2} ou SO_4^{-2} (GARRELS & CHRIST, 1965), presentes nas águas.

O campo de estabilidade dos silicatos (clorita, caulinita, montmorillonita, biotita e quartzo) está igualmente ilustrado nos diagramas compilados por ANDERSON (1982). Destes diagramas podemos tirar algumas conclusões a respeito do comportamento de tais minerais. Assim (1) a caulinita se estabiliza a um $\text{pH} < 7$, tendo um $\log [K^+] \text{ ou } [Na^+] / [H^+] < 6,5$ e $\log [H_4SiO_4]$ menor do que a atividade

de $\log [H_4SiO_4]$ da montmorillonita que se estabiliza a um $pH < 7$ e possui um $\log [K^+ \text{ ou } Na^+] / [H^+] > 6,5$; (2) o quartzo se estabiliza a uma atividade de $\log [H_4SiO_4]$ entre $-4,0$ e $-2,7$; (3) a clorita se estabiliza a um $pH > 7$ sendo que a concentração dos íons K^+ ou Na^+ contidos na estrutura da clorita é menor do que as contidas na montmorillonita; (4) a biotita se estabiliza em ambiente alcalino com altos valores de $\log [K^+]$ ou $[Na^+]$, já que estes dois elementos, particularmente o K , são essenciais para a gênese da biotita.

Sobre o campo de estabilidade envolvendo as micas no sistema $K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, tal como se pode concluir do diagrama $\log [Fe^{+2}] / \log [K^+] / [H^+]$, BEANE (1974) mostrou que a transformação da mica trioctaédrica (anita) em mica dioctaédrica (moscovita) ocorrerá para altos valores do $\log [Fe^{+2}]$ com valores do $\log [K^+] / [H^+] > 2,8$. Com valores pequenos do $\log [K^+] / [H^+]$ a mica trioctaédrica transforma-se em caulinita.

As biotitas hidrotermais na zona de alteração potássica situadas nos depósitos porfiríticos de cobre na América do Norte são composicionalmente diferentes das biotitas ígneas em rochas hospedeiras do tipo granito-granodiorito. As biotitas ígneas geralmente apresentam valores $< 1,0$ para a razão Mg/Fe , enquanto que as de alteração parecem ser caracterizadas por valores de $Mg/Fe > 1,5$ e $Fe^{+3} / Fe^{+2} < 0,3$. A composição da biotita ferromagnesiana como foi mostrada por WONES e EUGSTER (1965), varia em função da temperatura, pressão e a fugacidade do oxigênio de acordo com as condições de formação deste mineral.

A mobilidade dos elementos Ca , Na , Mg , Cu , Si , P , K , Mn e Al , que fazem parte da estrutura dos minerais detectados nas três ocorrências em estudo, no ambiente secundário podem ser apreciados

analisando a Tabela 9, a qual foi organizada por ANDREWS-JONES (1968).

Tabela 9 - Mobilidade dos elementos Ca, Na, Mg, Cu, Si, P, K, Mn e Al em ambiente secundário, segundo ANDREWS-JONES (1968)

Mobilidade	Condições do ambiente			
	Eh (oxidante)	pH (ácido)	pH (neutro p/alcalino)	Eh (redutor)
Alta	Ca, Na, Mg	Ca, Na, Mg, Cu	Ca, Na, Mg	Ca, Na, Mg
Média	Cu			
Baixa	Si, P, K	Si, P, K Fe, Mn	Si, P, K Fe, Mn	Si, P, K Fe, Mn
Muito baixa p/imóvel	Fe, Mn Al	Al	Al	Al
Imóvel			Cu	Cu

Dentre os elementos da Tabela 9, os que possuem mobilidade fortemente dependentes das condições de Eh-pH são o Fe, Mn e Cu. As condições redutoras e as soluções muito ácidas promovem a solução do Fe^{+2} e Mn^{+2} . O cobre possui uma mobilidade média nas condições oxidantes e uma mobilidade alta em solução ácida e, torna-se imóvel nas condições redutoras e em soluções básicas.

Quando alguns destes elementos precipitam-se como hidróxidos em solução diluída seu pH de hidrólise será:

Elementos	Fe^{+3}	Fe^{+2}	Al^{+3}	Cu^{+2}	Mn^{+2}	Mg^{+2}
pH de hidrólise	2,0	5,5	4,1	5,3	6,5-8,5	10,5

Fonte: BRITTON, 1955.

Somente os elementos Mn e Mg precipitam-se em solução básica quando formam hidróxidos.

Os valores do pH da solução em contato com os minerais, pode ser observado pela Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de pH de abrasão de alguns minerais, segundo (LOUGHNAN, 1969).

Mineral	Fórmula	pH de abrasão	Energia de ligação (Kg Cal)
<u>Silicatos</u>			
Actinolita	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	11,0	-
Tremolita	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	10,1	32,28
Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	8,9	30,47
Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	7,8	32,49
Montmorillonita	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6,7	-
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5,7	-
<u>Óxidos</u>			
Quartzo	SiO_2	6,7	37,32
Hematita	Fe_3O_3	6,0	-

A mineralogia exerce um controle na circulação das soluções. Por um lado condiciona a velocidade das reações em função da alterabilidade dos minerais, por outro lado provoca diferença na composição das soluções, de ponto para ponto, em função do pH. Valores altos de pH, provenientes de condições mais alcalinas, favorecem a gênese que originam altos pH de abrasão tais como actinolita, tremolita, típicos da rocha hospedeira em Serra Verde, rica em Ca e Mg. O quartzo é o mineral mais resistente ao intemperismo por possuir maior energia de ligação.

Através da solubilidade de alguns componentes liberados pelo intemperismo químico em função do pH, LOUGHNAN (1969) concluiu

que o Fe^{+3} se solubiliza somente a um $\text{pH} = 3$ sendo, portanto, um íon mais ácido que o Al^{+3} que se solubiliza a um $\text{pH} = 4,5$. Assim, sua imobilização no ciclo supergeno é mais efetiva que a do alumínio, sendo mobilizado (o Fe^{+3}) somente em condições muito ácidas relativamente raras na superfície da Terra. A solubilidade da sílica é mais baixa em condições ácidas, tendendo a aumentar em condições alcalinas.

A estabilidade dos minerais de cobre na zona de oxidação pode ser apreciado através do produto de solubilidade, como ilustrado na Tabela 11.

Os dados da solubilidade dos minerais (azurita, malaquita, pseudomalaquita, brochantita) podem ser empregados para prever os níveis de cobre necessários, para permitir a precipitação de tais minerais na água do mar ou em solução saturada. Entre os minerais referidos na Tabela 11, a brochantita é que possui maior quantidade de anion (SO_4^{-2}) na água do mar, como também possui maior atividade do íon Cu^{+2} em solução saturada.

HELGESON (1969) mostrou a importância da termodinâmica para a compreensão do comportamento de sulfetos de cobre, óxidos, silicatos, sulfatos e carbonatos em sistemas de natureza hidrotermal acima de 300°C na presença de cloretos abundantes. Estes estudos, embora limitados pela perda de informação termoquímica detalhada acerca das importantes fases de minerais, demonstram que a solubilidade estequiométrica da covelita, calcita, calcopirita e bornita são adequadas a altas temperaturas de salmoura para determinar a formação dos depósitos "primários" de minerais de cobre. O cobre dissolvido nestes sistemas hidrotermais está na forma de complexos envolvendo o anion Cl^- .

Tabela 11 - Produto de solubilidade das espécies de cobre na zona de oxidação (25°C, 1 atm).

Compostos de cobre de baixa solubilidade	Produto de solubilidade, com atividade zero.	Ref.	Concentração (atividade) do ânion na água do mar (moles/litro)	Atividade do cobre em solução saturada Moles/l	ppb
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (azurita)	$10^{-45,96}$	2	$10^{-4,9} \text{CO}_3$	$10^{-6,99}$	6
$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (malaquita)	10^{-34}	4	-	$10^{-7,44}$	2,3
$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (pseudomalaquita)	$10^{-75,8}$	3	$10^{-9,3} \text{PO}_4$	$10^{-8,86}$	0,08
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ (brochantita)	$10^{-68,45}$	1	$10^{-1,55} \text{SO}_4$	$10^{-6,7}$	12

Referências: (1) Sillén, 1961; '2) Wedepohl, 1969; (3) Niagru, 1984 e (4) Symes e Kester, 1984.

Em regiões de clima tropical a água encontra-se em abundância, as reações de intemperismo se processam com maior facilidade afetando todos os minerais alteráveis, que desaparecem rapidamente, dando lugar a produtos secundários neoformados.

Durante o intemperismo das rochas cristalinas os íons liberados pelos silicatos nos processos de hidrólise seguem diferentes caminhos. Alguns são removidos pela ação da água de origem meteórica, outros entram na estrutura dos minerais de neoformação ou transformação e outros são adsorvidos pelos materiais colodais originadas pelo intemperismo.

As leis termodinâmicas nos permitem abordar a natureza de equilíbrios entre os minerais primários, secundários e as soluções. Este método pode ser usado quando reconhecemos a composição química dos minerais não só da rocha original mas também dos neoformados ou transformados durante o intemperismo. Normalmente este problema é de difícil solução, mas pode ser abordado pelo estudo de casos "simples", como o que envolve a definição dos campos de estabilidade da gibbsita, caulinita, montmorillonita e feldspatos (GARRELS, 1957, 1960; WOLLAST, 1961, 1963; FETH et al., 1964; GARRELS & CHRIST, 1965; RAYMANHASHAY, 1968 e KRAMER, 1968).

Os minerais argilosos formadores em contato com a água doce podem refletir e modificar as condições físico-químicas do ambiente (STUMM e MORGAN, 1981; MERINO e RANSON, 1982; JONES e WHEIR, 1983). A abundância e a influência dos minerais argilosos aluminosilicatos nas variedades dos ambientes geoquímicos, sugerem que há necessidade da medida quantitativa das estabilidades termodinâmicas destes minerais, particularmente para os filossilicatos mais comuns (caulinita, esmectita, ilita, clorita e vermiculita).

A gibbsita e a caulinita são minerais de composição simples, comumente ocorrendo sob formas bem cristalizadas, substancialmente livres de impurezas; espécies relativamente puras têm sido usadas no estudo da solubilidade a partir da qual os valores da energia livre foram derivadas (KITTRICK, 1966 a,b; SINGH, 1976; MAY et al., 1979).

No sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (25°C, 1 atm) a caulinita e o quartzo são termodinamicamente fases estáveis e os minerais relacionados, tais como gibbsita, caulinita (menos cristalizada) e sílica amorfa, formam fases meta-estáveis (ROBIE et al., 1978; LIPPMANN, 1982) que parecem persistir no ambiente geoquímico por razões cinéticas.

A biotita é um mineral formador de rocha a elevadas temperaturas e pressões, e ocorre em várias fases. A quantidade de Fe^{+3} na biotita está relacionada com as condições redox. O equilíbrio de fase para o sistema $\text{Fe-Mg-AlSi}_3\text{O}_8\text{-O-H}$ tem sido examinado por vários pesquisadores (EUGSTER & WONES, 1962; WONES & EUGSTER, 1965; RUTHERFORD, 1969; HEWITT & WONES, 1985).

A biotita pode ficar no solo sob condições intempéricas mesmo quando outros minerais ferromagnesianos já se alteram (JACKSON, 1964), ou pode ser oxidada, mostrando uma marcada resistência para a alteração (KILKES et al., 1972). Nestas condições a biotita pode tornar-se uma fonte importante para os elementos K, Mg, Zn e Mn existentes nos solos. As partículas de biotita isoladas nos solos e nas rochas intemperizadas invariavelmente contêm mais Fe^{+3} do que as partículas separadas a partir do material original. Eventualmente a conversão para vermiculita ou montmorillonita (BARSHARD, 1966) pode resultar da perda dos cátions da biotita sem mudanças acentuadas na estrutura cristalina.

A clorita contém na sua estrutura muito mais água do que a biotita, é mineral de menor temperatura, porém, na natureza a relação da complexa hidratação-desidratação entre os dois minerais, na ausência dos carbonatos, não está ainda explicada. As rochas contendo actinolita implicam em dizer que as micas que contém potássio são mais ricas em alumínio do que a clorita (McNAMARA, 1966).

O piroxênio e o anfibólio (tremolita) constituem importantes minerais formadores de rocha na superfície, e em contato com a biotita, de origem primária, são as principais fontes do Fe e Mg no intemperismo. A liberação preferencial na solução do Ca e Mg relativo ao Si, a partir da tremolita, com o Ca sendo liberado em maior quantidade, o que está de acordo com os valores sob a energia do Ca e Mg na tremolita (SCHOTT et al., 1981).

A biotita de origem ígnea é o mineral que apresenta um largo espectro no conteúdo de cobre, com valores variando de 4 a 4.600 ppm (PUIMAN e BURNHAM, 1963; PARRY e NACKOWSKI, 1963; PUIMAN e ALFORS, 1969; LOVERING, 1969). Estes trabalhos indicam porém, que a biotita ígnea tende a ter um baixo conteúdo de Cu, a menos que uma altera-ção hidrotermal esteja associada com sua rocha hospedeira. A adsorção do Ni (II) e Cu (II) pelas cloritas, ilitas e caulinitas, está ilustrada na Tabela 12.

Tabela 12 — Dados de adsorção dos íons Ni (II) e Cu (II), segundo KOPPELMAN & DILLARD (1977).

ARGILAS	ÍON METAL	ADSORVIDO (moles M(II)/g argila)	pH (inicial)	pH (final) (após 7 dias)
Clorita	Ni(II)	6,13	6,00	6,69
Ilita	Ni(II)	4,09	6,00	6,25
Caulinita	Ni(II)	0,69	6,00	5,08
Clorita	Cu(II)	9,44	5,00	4,63
Ilita	Cu(II)	2,52	5,00	4,73
Caulinita	Cu(II)	1,26	5,00	4,86

A adsorção do íon Ni (II) com as argilas inicia-se a um pH= 6, já a adsorção do Cu (II) com argilas inicia-se a um pH = 5. Para o Ni (II) adsorvida pelas clorita e ilita o pH crece e decresce no caso de caulinita; para o Cu (II) de adsorção para todas as argilas (clorita, ilita e caulinita) o pH cresce. A quantidade de íon adsorvido em moles de Cu (II) ou Ni (II)/grama de argila crece da seguinte maneira: clorita > ilita > caulinita.

FORBES et al. (1976) evidenciam que a afinidade específica de adsorção pela goethita cresce na ordem $Cd < Co < Zn < Pb < Cu$. De acordo com MCLAREN & GRAWFORD (1973), o máximo de Cu adsorvido pelos óxidos de ferro está na faixa de 8010 ppm, a um pH= 5,5. O cobre pode ocupar várias posições cristalográficas na estrutura das esmectitas, quer seja: (1) nos locais octaédricos (MCBRIDE & MORTLAND, 1974); (2) nas superfícies das intercamadas e interlamelares (MCBRIDE & MORTLAND, 1974; VELGHE et al., 1977; HARSH e DONER, 1984); e (3) ainda nos locais de adsorção superficial (MCBRIDE, 1976; FARRAH & PICKERING, 1976; KOPPELMAN e DILLARD, 1977; HARSH e DONER, 1984).

Os valores máximos de Cu adsorvidos pela caulinita e montmorillonita a um pH= 5,5, estão em torno de 120 ppm e 370 ppm respectivamente (MCLAREN e CRAWFORD, 1973).

A exploração geoquímica do Cu em perfis de intemperismo desenvolvidos sob clima tropical permite as seguintes conclusões: (1) o cobre lixiviado a partir dos sulfetos disseminados é fortemente estável nos perfis de intemperismo tropical quando os minerais secundários principais são esmectita ou caulinita; (2) o cobre está localizado nas estruturas dos minerais supergênicos e não adsorvidos, a estes minerais, significando isto que o metal não será liberado com facilidade pelas técnicas de extração; (3) a maio

ria dos minerais portadores de Cu, estão contidos na fração $<63\mu$, parecendo ser este o melhor tamanho para reter o Cu nos perfis de intemperismo desenvolvidos em região tropical (MOSSER e ZEEGERS, 1988). Esta evidência deve ser levada em conta nos programas de exploração geoquímica do Cu em áreas com tal clima.

Consideráveis pesquisas têm sido desenvolvidas para compreender o efeito da adsorção e da troca iônica dos íons Cu nas propriedades dos minerais. Tem sido estudadas, argilas, tais como para micas (HAZEN & WONES, 1972; FISHER & NOTEBAART, 1976), biotita vermiculitizada (SAYIN, 1982) e biotita cuprífera (HENLEY & BROWN, 1974; AYRES et al., 1977).

O material integrante dos perfis de intemperismo desenvolvidos a partir dos basaltos da Bacia do Paraná (Brasil) apresenta películas ricas em cobre (TAZAKI et al., 1988a).

Em resumo, a biotita intemperizada pode originar hidrobiotita, Al-vermiculita, caulinita e gibbsita (LODDING, 1961; MITSUDA, 1961 in TSUZUKI et al., 1968).

O cobre parece estar enriquecido nos produtos argilosos originados do intemperismo, sendo o Cu em alguns filossilicatos da zona de oxidação de muito difícil remoção pela lixiviação (STEPHENZ & METZ, 1967).

Os óxidos e os óxihidróxidos de Fe-Al são igualmente capazes de adsorver o Cu^{+2} sob a forma não trocável (KINNINBURG et al. 1976).

8 CONCLUSÕES

Os sulfetos de cobre primários detectados através das análises difratométricas para o Salobo foram a bornita, com calcopirita subordinada. Para o Bahia detectou-se a calcopirita, e em Serra Verde os minerais de cobre primários detectados foram a bornita e a calcopirita, e os minerais supergênicos de cobre foram a malaquita, azurita, brochantita e pseudomalaquita, sendo estes últimos devido à alteração intempérica.

Os relativamente altos teores CuO obtidos, para as porções do Salobo não estão relacionadas com a formação dos minerais específicos de cobre, mais sim associados ^{aos} ao filossilicatos e óxido-hidróxidos de ferro, comprovando o caráter supergênico de enriquecimento de cobre nos filossilicatos e óxidos. Já para o Bahia o teor de cobre determinado, está praticamente associado na estrutura do sulfeto primário de cobre (calcopirita). Em Serra Verde, devido a grande variedade de minerais supergênicos de cobre, os teores de cobre estão numa faixa de 2 a 73% de CuO.

A difratometria de raios-X permitiu ratificar a mineralogia já apresentada por outros pesquisadores que trabalharam nas áreas do Salobo, Bahia e Serra Verde (SANTOS & LIMA, 1988). Foi possível caracterizar a presença da brochantita no Salobo. Nesta ocorrência TOLEDO-GROKE (1986) encontrou somente a malaquita como mineral supergênico.

A análise química das porções de amostras para as três ocorrências (Salobo, Bahia e Serra Verde), permitiu determinar com base nas unidades de fórmula das espécies minerais "puras", a composição mineralógica do material analisado.

O estudo das condições físico-químicas do ambiente de formação dos sulfetos secundários, principalmente Eh X pH, foi necessário para se compreender a formação do enriquecimento supergênico.

A evolução da sequência de alteração para os silicatos para as três ocorrências aqui estudadas, foi:

a) Salobo e Bahia (da base para o topo do perfil)

- biotita (Fe), de caráter básico transformou-se em clorita (Fe) também de caráter básico, proporcionando uma reação não espontânea, conforme os cálculos aplicados através dos parâmetros termodinâmicos tais como: ΔG_r^0 e K_{eq} ;
- a clorita (Fe), de caráter básico sofre a alteração transformando-se em montmorillonita (Fe), caráter ácido sendo uma reação que ocorreu espontaneamente;
- montmorillonita (Fe), de caráter ácido, produziu por intemperismo a caulinita+goethita+quartzo, sendo típica de uma reação ácida e proveniente de um ambiente oxidante.

b) Serra Verde (da base para o topo do perfil)

- tremolita (actinolita) de caráter básico e estável em ambiente redutor, ao ser alterada transformou-se em clorita (Fe), de caráter básico, proporcionando uma reação não espontânea;
- a clorita (Fe) produziu, por intemperismo a montmorillonita (Fe) $\rightarrow$ caulinita+goethita+quartzo, resultando em uma hidrólise ácida, num ambiente oxidante.

Para os minerais de cobre, através dos mecanismos de al

teração geoquímica analisadas neste trabalho conclui-se que:

- a) bornita → calcopirita, (ambos os minerais são típicos de um ambiente redutor) proporcionou uma reação não espontânea;
- b) calcopirita → pirita, provenientes do ambiente redutor, a reação também foi não espontânea;
- c) calcopirita (ambiente redutor) → brochantita (ambiente oxidante), a reação é do tipo espontânea;
- d) bornita (ambiente redutor) → brochantita (ambiente oxidante), reação espontânea.

Os silicatos formadores da rocha hospedeira no Salobo são os anfibólios, granada (almandina) e biotita (Fe); no Bahia são os piroxênios e plagioclásio; em Serra Verde são os anfibólios (tremolita-actinolita). Os sulfetos de cobre tais como bornita e calcopirita são as fontes de cobre localizadas nas rochas inalteradas para as três ocorrências.

No Salobo 3A enquanto que observou-se a brochantita como principal mineral de alteração, resultante de intemperismo de silicato associado às fontes de cobre, não se detectou nenhum mineral de alteração no Bahia nas profundidades examinadas; por sua vez, os minerais de alteração em Serra Verde são abundantes em variedades.

Nas amostras do Salobo tais como SA F55 25-26/1, SA P06 29-29,5/1 por exemplo, enquanto que observou-se enriquecimento, sem, no entanto, identificar-se mineral específico, em Serra Verde processou-se apreciável concentração de cobre através da formação de carbonatos, sulfatos e fosfatos provavelmente a partir do lento processamento supergênico.

Os processos de alteração intempérica envolvidos nas transformações dos sulfetos para sulfatos de ferro (III) e dos minerais de Cu (I) a Cu (II), são todos resultantes de reações espontâneas e características do ambiente oxidante.

Com a aplicação dos parâmetros termodinâmicos calculados neste trabalho e relacionados com o produto de solubilidade e energia livre de Gibbs, evidenciou-se que a atividade do ácido ortossilício H_4SiO_4 e o pH constituem fatores fundamentais no controle físico-químico da gênese e das alterações geoquímicas aqui estudadas.

Os mecanismos de alteração dos minerais na natureza são fenômenos muito complexos. Um estudo termodinâmico permite prever as possibilidades de evolução da associação de minerais. Nosso estudo mostra que a solubilidade do cobre é máxima a um pH ácido e durante a forte atividade dos íons sulfatos em solução; o cobre em migração na zona de oxidação talvez seja fixado pelos filossilicatos e óxido-hidróxidos de ferro e manganês.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMAZÔNIA MINERAÇÃO (AMZA). 1980. Jazida de N4-E, Geologia e Reservas. Distrito ferrífero da Serra dos Carajás. Relatório Interno. Belo Horizonte, v. 1.
- ANDERSON, J.A. 1982. Characteristics of leached capping and techniques of appraisal. In: Titley, S.R. ed. *Advances in Geology of the Porphyry Deposits, Southeastern North America*. Tucson, Univ. Ariz. Press. p. 275-295.
- ANDRES-JONES, D.A. 1968. The application of geochemical techniques to mineral exploration. In: LOUGHMAN, F.C. *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*. New York, Elsevier, p. 143-144.
- ASHRY, M.N. 1973. Occurrence of Li, B. Cu and Zn in some Egyptian Nile sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 2449-2459.
- AZAROFF, L.V. & BUERGER, J.M. 1959. *Powder Methods in X-ray Crystallography*. New York, McGraw-Hill, 342p.
- AYRES, D.E.; HESP, W.R.; OSETZKY, D. 1977. The experimental extraction of copper from Ukapinga copper ore. *Proc. Aust. Inst. Min. Metall*, 264: 55-60.
- BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, I.R.; MOORE, D. 1960. Limits of the natural environments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journ. Geol.* 68: 243-284.
- BANKS, N.G. 1974. Distribution of copper in biotite and biotite alteration products in intrusive rocks near two Arizona porphyry copper deposits. *Jour. Research U.S. Geol. Survey*, 2(2): 195-211.
- BARBOSA, O.; ANDRADE RAMOS, J.R. de; GOMES, F.A. & HEMBOLD, R. 1966. *Geologia Estratigráfica, Estrutural e Econômica da área do "Projeto Araguaia"*. Rio de Janeiro, MME-DNPM-DG. 95p. (Monografia 19).
- BARNES, H.L. 1979. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Wiley-Interscience. 798p.
- BARSHARD, I. 1966. The effect the variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils of acid and basic igneous rock. Jerusalem, Israel. 253p.
- BARTON, P.B. JR. 1973. Solid solution in the system Cu-Fe-S. Part I: the Cu-S and Cu-Fe-S joins. *Econ. Geol.* 68: 455-465.
- _____ & SKINNER, B.J. 1979. Sulfide mineral stabilities. In: BARNES, H.L. ed. *Geochemistry of hydrothermal Ore deposits*. New York, Wiley-Interscience, p. 278-403.
- BASSET, W.A. 1958. Copper vermiculite from Northern Rhodesia. *The Amer. Miner.* 48: 1112-1133.

- BATEMAN, A.M. 1959. Economic mineral deposit. New York, John Wiley, 280p.
- BEANE, R.E. 1974. Biotite stability in the porphyry copper environment. *Econ. Geol.* 69: 241-256.
- BEISIEGEL, V.R.; BERNARDELLI, A.L.; DRUMOND, N.; RUFF, A.W.; TREMAINE, J.W. 1973. Geologia e Recursos Minerais da Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geoc.* 3(4): 215-242.
- BERRY, L.G. 1950. On pseudomalachite and cornetite. *Am. Mineral*, 35: 365-385.
- BLUMER, M. 1950. Geochemical Investigations IV: Limits of Existence of Inorganic Ions in the Formation of Sedimentary Rocks. *Helv. Chem. Acta* 33: 1568-1581.
- BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M. 1978. Soil Chemistry. A: Basic Elements. Amsterdam, Elsevier, 281p.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Projeto RADAM - 1974. Folha SB-22-Araguaia e Parte da Folha SC-22-Tocantins: Geologia, Geomorfologia, Solos, Vegetação e Uso Potencial da Terra. Rio de Janeiro (Levantamento de Recursos Naturais, v. 4).
- BRITTON, H.T.S. 1955. Hydrogen Ion, 2^{ed}. London, Chapman and Hall, 102p.
- BROWN, G., ed. 1961. The X-ray Identification and Crystal Chemistry of Clay Minerals. London, Mineralogical Society, 544p.
- BUTLER, J.N. 1964. Ionic Equilibria. A Mathematical Approach. Reading, Massachusetts, Addison-Wiley Publ. 300p.
- CABRI, L.J. 1973. New Data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System. *Econ. Geol.* 68: 443-454.
- COLLINS, J.J. & LOUREIRO, A.R. 1971. A metamorphosed deposit of Precambrian supergene copper. *Econ. Geol.* 66: 192-199.
- COSTA, W.A. de M. & COSTA, M.L. de. 1985. Os verdes minerais da Serra Verde (Região dos Carajás). In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 2. Belém, 1985. Anais... Belém, SBG, v. 2, p. 189-199.
- DANA, J.D. 1981. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 642p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1966. Minerais Constituintes da Rocha: Uma introdução. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 558p.
- DOCEGEO. 1981. Projeto Carajás. Jazidas Salobo 3A e 4A. Relatório de Pesquisa para o DNPM, v. 1.
- 1988. Litoestratigrafia e principais depósitos minerais. In: Cong. Bras. Geol., 35. Belém, 1988. Anais... (anexos). Belém, SBG/CVRD, p. 11-54.

- EUGSTER, H.P. & WONES, D.R. 1962. Stability relations of the ferruginous biotites, annite. *J. Petrol.* 3: 82-125.
- FARIAS, N.F. & SAUERESSIG, R. 1982. Pesquisa Geológica da Jazida de Cobre 3A. In: *Anais do Simp. Geol. Amaz., Belém, 1982. Anais ... Belém, Soc. Bras. Geol. Núcleo Norte*, p. 39-45.
- FARRAH, H. & PICKERING, W.F. 1978. The absorption of copper species by clays. In: *Kaolinite. II: Illite and Montmorillonite. Aust. J. Chem.* 29(6): 1167-1176 e 1177-1184.
- FERREIRA, R.S. & LIMA, W.N. 1988. Modelos Alternativos para a Construção de Diagramas de Estabilidade relacionados com o Intemperismo de Silicatos e Minerais de Cobre Associados (Região da Serra dos Carajás, PA). In: *Anais do XXXV Cong. Bras. Geol., Belém, SBG. v. 4*, p. 1945-1958.
- FERREIRA FILHO, C.F. 1985. Geologia e Mineralizações Sulfetadas do Prospecto Bahia, Província Mineral de Carajás. Tese de Mestrado. Brasília, Universidade de Brasília, 112p.
- FETH, J.H.; ROBERSON, C.E.; POLZER, W.L. 1964. Sources of Minerals Constituents in water from Granitic Rocks. U.S. Geol. Surv. *Water Supply Paper*, 1535: 70-85.
- FISCHER, J.F.C. & NOTEBAART, C.W. 1976. Metallurgical treatment of Chingola cupriferous mica ores. *Trans. Inst. Min. Metall.* 85: 12-15.
- FONSECA, L.R.; RIGON, J.G.; GONÇALVES, R. 1984. Descoberta de cobre na Formação Rio Fresco. Igarapé Bahia, Serra dos Carajás-PA. In: *Symposium Amazônico, 2. Manaus, 1984. Anais... Manaus, DNPM*, p. 355-357.
- FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. 1976. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on toethite. *J. Soil. Sci.* 27: 154-166.
- GARRELES, R.M. 1954. Mineral Species as Function of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits. *Geochim. et Cosmoch. Acts* 5: 153-168.
- _____. 1957. Some free energy from geologic relations. *Am. Min.* 42: 780-791.
- _____. 1960. Mineral equilibria. New York. Harper and Row. 254p.
- _____ & CHRIST, C.L. 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. New York. Harper and Row. 450p.
- GIBBS, A.K.; WIRTH, K.R.; HIRATA, W.K.; OLSZEWSKI JR, W.J. 1986. Age and composition of the Grão Pará. Group Volcanics. Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geoc.* 16(2): 201-211.
- HARSH, J.B. & DONER, H.E. 1984. Specific adsorption of copper on a hydroxy-aluminium-montmorillonite complex. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 48: 1034-1039.

- HAZEN, R.M. & WONES, D.R. 1972. The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Mineral*, 57: 103-129.
- HELGESON, H.C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.* 267: 729-804.
- HELGESON, H.C.; BROWN, T.H.; LEEPER, R.H. 1969. Handbook of Theoretical Activity Diagrams Depicting Chemical Equilibria in Geological Systems Involving an Aqueous Phases at one atm and 0° to 300°C. San Francisco, Freeman, 253p.
- _____ & DELANY, J.M.; NESBITT, W.H.; BIRD, D.K. 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.* 278A: 83-95.
- _____ & MCKENZIE, W.F. 1985. Phase Relations Among Silicates, Cooper Iron Sulfides and Aqueous Solutions at Magmatic Temperatures. *Econ. Geol.* 80: 1965-1973.
- HENDERSON, B. 1981. Microminerals. *Mineralogical Record*, 12: 105-111.
- HENLEY, K.J. & BROWN, R.N. 1974. Cupriferous hydrobiotite from Ukarin, South Australia. *Econ. Geol.* 69: 688-692.
- HEWITT, D.A. & WONES, D.R. 1985. Experimental phase relations of the micas. *Rev. Miner.* 13: 201-256.
- HIRATA, W.K. 1982. Geologia Regional da Província Mineral de Carajás. In: I Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém, 1982. Anais... Belém, Soc. Bras. Geol. Núcleo Norte, p. 13-16.
- _____; RIGON, J.C.; KADEKARU, K.; CORDEIRO, A.A.C.; MEIRELES, E.M. 1982. Geologia Regional da Província de Carajás. In: I Simp. Geol. Amaz. Belém, 1984, Anais... Belém, Soc. Bras. Geol. Núcleo Norte, p. 100-110.
- HUBER, N.K. & GARRELS, R.M. 1953. Relations of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation. *Econ. Geol.* 48: 337-357.
- HUTCHISON, C.S. 1974. Laboratory Handbook of petrographic techniques. New York, Wiley-Interscience, 527p.
- ILDEFONSE, P.; MANCEAU, A.; PROST, D.; TOLEDO-GROKE, M.C. 1986. Hydroxy-Cu-vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajás, Brazil. *Clay Clay Miner.* 34: 338-345.
- JACKSON, M.L. 1964. Chemical composition of soils. In: Bear, F.E. ed. *Chemistry of the Soil*. New York. Reinhold, 515p.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. 1974. Powder Diffraction Data for Minerals. Swarthmore, Penn. 833p.
- JONES, B.F. & WEIR, A.H. 1983. Clay minerals of lake abert, an alkaline, saline lake. *Clays Clay Min.* 31: 161-172.

- KERN, R. & WEISBROD, A. 1967. Thermodynamics for Geologists. San Francisco, Freeman, 380p.
- KIBONZI-KOUYELA, B. 1986. Etude Thermodynamique du comportement du cuivre dans les altérations de surface. Relatório D.E.A. Poitiers. Poitiers, Univ. Poitiers, 35p.
- KILKES, R.J.; YOUNG, R.G.E.; QUIRCK, I.P. 1972. The oxidation of octahedral iron in biotite. *Clays Clay Miner.* 20: 303-315.
- KINNIBURG, D.G.; JACKSON, M.L.; SYERS, J.K. 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxides of iron and aluminum. *Soil. Sci. Am. J.* 40: 796-799.
- KITTRICK, J.A. 1966a. Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. *Amer. Minerals.*, 51: 1457-1466.
- _____. 1966b. The free energy of formation of gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ from solubility measurements. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 30: 595-598.
- KOPPELMAN, M.H. & DILLARD, J.G. 1977. A study of the adsorption of Ni (II) and Cu (II) by clay minerals. *Clays Clay Miner.* 25:457-462.
- KOROWSKI, S.P. & NOTEBAART, C.W. 1978. Libethenite from the Rokana Mine, Zambia. *Mineral. Rec.* 9: 341-346.
- KOUD, J.M. 1985. Pétrologie, mineralogie, métallogénie et géochimie des gîtes de cuivre du Niari au Congo. Thèse Doct. Strasbourg, Univ. Louis Pasteur, 181p.
- KRAMER, J.R. 1968. Mineral-water equilibria in silicate weathering. In: *Intern. Geol. Congr.* 23, Prague, v. 6, p. 149-160.
- KRAUSKOPH, K.B. 1969. Thermodynamics used in Geochemistry. In: Wedepohl, K.H. ed. *Handbook of Geochemistry*. New York, Springer-Verlag. Cap. 3.
- _____. 1982. *Introduction to Geochemistry*. 2 ed. New York, McGraw-Hill, 617p.
- KRUMBEIN, W.C. & GARRELS, R.M. 1952. Origin and Classification of Chemical Sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Jour. Geol.* 60: 1-23.
- LATIMER, W.M. 1952. The oxidation states of their potentials in aqueous solutions. Englewood Cliffs, N. Jersey, Prentice-Hall, 392p.
- LIMA, W.N. de; REYMÃO, M.F.F. 1983. Estudo termodinâmico teórico aplicado à gênese e às alterações de hidróxi-fosfatos naturais. Fosfatos Lateríticos de Jandiã (PA) e Pirocaua (MA), *Rev. Bras. Geoc.*, 13(1): 41-51.
- LINDENMAYER, Z.G.; FYFE, W.S.; MACHADO, N. 1988. Depósito de Salobo. Efeitos do metamorfismo e metassomatismo sobre mineralização. In: *Anais do XXXV Cong. Bras. Geol.*, Belém, v. 3., p. 1243 a 1250.

- LIPPMANN, F. 1982. The thermodynamic status of clay minerals. In: Proc. 7th. Int. Clay Conf., 1981, p. 475-485.
- LODDING, W. 1961. Gibbsite vermiforms in the Pensauken Formation of New Jersey. Amer. Mineral. 46: 394-401.
- LOYGHNAN, F.C. 1969. Chemical Weathering of the Silicate Minerals. New York, Elsevier, 154p.
- LOVERING, T.G. 1969. Distribution of minor elements in samples of biotite from igneous rocks. U.S. Geol. Survey Prof. Paper. 650B: B101-B106.
- MAGALHÃES, M.C.F. & JESUS, J.P. 1986. Stability Constants and formation of Cu(II) and Zn (II) phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. Min. Magazine, 50: 33-39.
- MARSHALL, C.E. 1975. The physical chemistry and mineralogy of soils. Soil. Material. New York, Wiley, v. 1.
- MASON, B. 1949. Oxidation and reduction in geochemical. Jour. Geol. 57: 62-72.
- _____. 1971. Princípios de Geoquímica. São Paulo, EDUSP e Polígono, 403p.
- MAXWELL, J. 1968. Rock and Mineral Analysis. New York, Interscience, 584p.
- MAY, H.M.; HELMKE, P.A.; JACKSON, M.L. 1979. Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. Geoch. Cosm. Acta. 43: 861-868.
- MCBRIDE, M.B. 1976. Hydration structure of exchangeable Cu^{+2} in vermiculite and amectite. Clays Clay Miner. 24: 211-212.
- _____. & MORTLAND, M.M. 1974. Copper (II) interactions with montmorillonites: Evidence from physical methods. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 38: 408-415.
- MCCOLL, D.H. 1978. Pseudomalachite from Australia. Mineral Rec. 9: 295.
- MCLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.W. 1973. Studies on soil copper II. The specific adsorption of copper by soils. J. Soil. Sci. 4: 352-443.
- MCNAMARA, M.J. 1966. Chlorite-biotite equilibrium reaction in carbonate-free systems. J. Petrol. 7: 404-413.
- MEIRELES, E.M.; HIRATA, W.K.; AMARAL, A.F.; MEDEIROS FILHO, C. A.; GATO, W.C. 1984. Geologia das folhas Carajás e Rio Verde, Província Mineral dos Carajás, Estado do Pará. In: XXXIII Cong. Bras. Geol., Rio de Janeiro, v. 5, p. 2164-2178.
- MELFI, A.J. 1982. Estudo geoquímico e mineralógico do material oxidado do depósito Salobo 3A. São Paulo (primeiro relatório final) 27p.

- MERINO, E. & RANSON, B. 1982. Free energies of formation of illite solid solutions and their compositional dependence. *Clays Clay Min.* 30: 29-39.
- MOOKHERJEE, A. & TENGINKAI, S.G. 1986. Some unusual geochemical features of the oxidized zone at the central sector of the Singhbhum Copper Belt, India. *Chem. Geol.* 60: 51-62.
- MOSSER, C. & ZEEGERS, H. 1988. The mineralogy and geochemistry of two copper-rich weathering profiles in Burkina Faso, West Africa. *J. Geoch. Explor.* 30: 146-166.
- NAHON, D. 1976. Cuirasses ferrugineuses et encoûtements calcaires au Sénégal Occidental et en Mauritanie. *Systèmes évolutifs: géochimie, structures relais et coexistence.* Strasbourg, Sci.Geol. Mém. 232 p.
- NOBLE, R.J. 1980. Libethenite at the Burra copper mine. *Quarterly Geological Notes-South Australia, Geological Survey.* 76: 2-5.
- NORTON, S.A. 1973. Laterite and bauxite formation. *Econ. Geol.*, 68: 353-361.
- NRIAGU, J.O. 1984. Formation and stability of base phosphates in soil and sediments. In: Nriagu, J.O. & Moore, P.B. eds. *Phosphates Minerals.* Berlin, Springer-Verlag. p. 171-329.
- PARK, C.F. & MACDIARMID, R.A. 1975. *Ore deposits.* San Francisco, W.H. Freeman. 530 p.
- PARRY, W.T. & NACKOWSKI, M.P. 1963. Copper, lead and zinc in biotites from basin and range quartz monzonite. *Econ. Geol.* 58: 1126-1144.
- PUTMAN, G.W. & ALFORS, J.T. 1969. *Geochemistry and Petrology of the Rocks Hill stock, Tulare Country, California.* Geol. Soc. Amer. Special Paper. 120: 43-72.
- _____ & BURNHAM, C.W. 1963. Trace elements in igneous rocks, northwestern and central Arizona. *Geoch. Cosm. Acta.* 27: 53-106.
- RAYMANHASHY, B.C. 1968. A geochemical study of rock alteration by hot springs in the Paint Pot Hill area, Yellowstone Park. *Geoch. Cosm. Acta.* 32: 499-522.
- RENTZSCH, J. 1974. The "kupferschiefer" in comparison with the deposits of Zambia copperbelt. In: Bartholomé, P. ed. *Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères.* Liège, Centen. de la Soc. Geol. Belgique, p. 395-418.
- RICHARD, D.T. 1970. The chemistry of copper in natural aqueous solution. *Stockholm Contribution in Geology*, 23: 1-64.
- _____. 1974. Low temperature copper geochemistry: petrological aspect. In: Bartholomé, P. ed. *Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères.* Liège, Centen. de la Soc. Geol. Belgique, p. 1-34.
- ROBIE, R.A.; HEMINGWAY, B.S.; FISCHER, J.R. 1978. *Thermodynamic properties of minerals and related substances.*

- properties of minerals and related substances at 298, 15⁰K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Sur. Bull, 1452: 256-395.
- ROE, A. 1980. Micromounting in Arizona. Mineral. Rec. 11:261-265.
- RUTHERFORD, M.J. 1969. An experimental determination of iron biotite-alkali feldspar equilibria. Journal of Petrology. 10: 381 - 408.
- SAEGART, W.E.; SELL, J.D.; KILPATRICK, B.E. 1974. Geology and Mineralization of la Caridad Phophyry Copper Deposits. Sonora. México. Econ. Geol. 69: 1060-1077.
- SANTOS, A.L.; LIMA, W.N. de; FERREIRA, R.S. 1987. Uso de cálculo estequiométrico na Análise Geoquímica do Cobre em Minerais ocorrentes na Serra dos Carajás (PA). Resultados Preliminares. In: Cong. Bras. Geol. Porto Alegre, 1987. Anais... v. 1, p. 291-298.
- & LIMA, W.N. 1988. A espectrografia de absorção infravermelha no estudo de alterações Geoquímicas de minerais de cobre e de silicatos (Região da Serra dos Carajás-PA). In: Anais do XXXV Cong. Bras. Geol. Belém, SBG, v. 4, p. 1930-1944.
- SANTOS, B.A. 1980. Geologia e Potencial Mineral da Região de Carajás. In: Simp. Prov. Min. Carajás. Rio de Janeiro, 46p.
- SATO, M. 1960. Oxidation of sulfide ore bodies. I. Geochemical environments in terms of Eh and pH. Econ. Geol. 55: 928-961.
- SAYIN, M. 1982. Catalytic action of copper on the oxidation of structural iron in vermiculitized biotites. Clays Clay Miner, 30: 287-290.
- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. 1984. Geologia do Brasil. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais. Brasília, MME-DNPM, 50lp.
- SCHOTT, J.; BERNER, R.A. & SJOBERG, E.L. 1981. Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. I. Experimental studies of iron-free minerals. Geoch. Cosm. Acta, 45: 2123-2135.
- SILLÉN, L.G. 1961. The physical chemistry of sea water. In: Sears, M. ed. Oceanography Washington. London. Am. Assoc. Adv. Sci. v. 67, p. 549-581.
- SILLITDE, R.H. & CLARK, A.H. 1969. Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation. Capiapó mining district. Northern Chile. Amer. Min. 54: 1685-1709.
- SINGH, S.S. 1976. Chemical equilibrium and chemical thermodynamic properties of gibbsite. Soil. Sci. 121: 332-336.
- STEPHENS, J.D. & METZ, R.A. 1967. The occurrence of copper bearing clay minerals in oxidized portions of the disseminated copper deposits at Ray, Arizona. In: Geol. Soc. Am. Abstr. Prog. Annu. Meet. New Orleans, 213p.

- STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1981. Aquatic Chemistry. 2 ed., New York. John Wiley, 780p.
- SYMES, J.L. & KESTER, R.D. 1984. Thermodynamic stability studies of the basic copper carbonate mineral, malachite. *Geoch. Cos. Acta.* 48: 2219-2229.
- TARDY, Y. & GARRELS, R.M. 1974. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochimi. Cosmochim. Acta.* 38: 1101-1116.
- _____ & GARRELS, R.M. 1976. Prediction of Gibbs free energie of formation. I. Relationships among Gibbs free energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geochim. Acta.* 40 : 1051-1056.
- _____ . 1977. Prediction of Gibbs free energies of formation of compounds from the elements. II. Monovalent and di valent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41: 87-92.
- _____ & GARTNER, L. 1977. Relationships among Gibbs free ener gies of formation os sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63: 89-102.
- _____ & VIELLARD, P. 1977. Relationships among Gibbs free e-nergies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and a queous ions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63: 75-88.
- TASSINARI, C.C.G.; HIRATA, W.K.; KAWASHITA, K. 1982. Geologia evo-lution of the Serra dos Carajás. Pará, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* 12(1-3): 263-267.
- TAZAKI, K.; FYFE, W.S.; TAZAKI, K.; BISCHOFF, J.; ROCHA, B.R. 1988a. Occurrence of copper films in basalt from Serra Geral Formation, Paraná Basin. Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* 18: 332-337.
- _____ ; LINDENMAYER, Z.G.; FYFE, W.S. 1988b. Formation of ul-tra-thin Cu-S films on mineral, a weathering product from sili-cate-facies iron formation. Salobo. Carajás. Brazil. *Chem.Geol.* 87: 285-294.
- THORNER, M.R. & WILDMAN, J.E. 1984. Supergene alteration of sul-phides: VI the binding of Cu, Ni, Zn, Co and Pb with gossan (Iron-bearing) minerals. *Chem.Geol.* 44: 399-434.
- TITLEY, S.R. ed. 1983. Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits, Southwestern North America. Tucson, Univ. Ariz. Press. 560p.
- TOLEDO-GROKE, M.C. 1986. Intemperismo das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3A. Serra dos Carajás. Mecanismos de alteração dos minerais primários e localização do cobre nos produtos se-cundários. Tese de Doutorado. São Paulo, Universidade de São Pau-lo, 173.
- TOLEDO-GROKE, M.C.; MELFI, A.J.; PARISOT, J.C. 1987. Comportamento do cobre durante o intemperismo das rochas cupríferas do Salobo 3A, Serra dos Carajás. *Geochimi. Bras.* 1(2): 187-200.

- TOLEDO-GROKE, M.C.; PARISOT, J.C.; MELFI, J.A. 1986. Weathering and supergens copper enrichment on the biotites of the copper ore deposit of Salobo 3A, Serra dos Carajás, Brasil. In: Proc. I Intern. Symp. on Geoch. of the Earth Surface-Granada. Granada, p. 230-243.
- _____; PROST, D.; ILDEFONE, P.; MELFI, A.J.; DELVIGNE, J.; PARISOT, J.C. 1985. Alteração dos minerais na zona supergêna da formação cuprífera do Salobo 3A (Serra dos Carajás). Localização do cobre nos produtos secundários. Rev. Bras. Geoc. 15 (4): 293-299.
- TSUZUKI, Y.; NAGASAWA, Y.; ISOBE, K. 1988. Weathering biotite from Matsusaka. Central Japan. Mineral. J. 5: 365-382.
- VEIGA, M.M. 1983. Propriedades geoquímicas da ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério alterado do Salobo 3A. Serra dos Carajás. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro, UFF, 182p.
- VELGHE, F.; SCHONHEYDT, R.A.; UYTTERHOEVEN, J.B. 1977. The co-ordination of hydrated Cu (II) and Ni (II) ions on montmorillonite^T surface. Clays Clay Miner. 25: 375-380.
- VIANA, A.; FARIAS, N.; SAUERESSIG, R. 1982. Jazida de cobre Salobo 3A. Ciências da Terra, 5: 13-18.
- VINK, B.W. 1986. Stability relations of malachite and azurite. Mineral. Magazine, 50: 41-47.
- WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H.; PARKER, V.B.; HALOW, S.M.; SCHUMM, R.H. 1969. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Natl. Bur. Stand. Tech. Note 270, v. 4, p. 13-28.
- WEDEPOHL, K.H. 1974. Handbook of Geochemistry. New York. Springer-Verlag. II 2.
- WILLIAMS, P.A.; MAGALHÃES, M.C.F.; JESUS, J.P. de. 1986. Stability constants and formation of Cu (II) and Zn (II) phosphate minerals in the oxidized zone of base metal orebodies. Mineralogical Magazine, 50: 33-39.
- WIRTH, K.R.; GIBBS, A.K.; OLSZEWSKI JR. 1989. U-Pb ages of zircons from the Grão Pará Group and Serra dos Carajás, Pará, Brazil. Rev. Bras. Geoc., 16 (2): 195-200.
- WOLLAST, R. 1961. Aspect chimique du mode de formation dans bauxites dans le Bas-Congo. Bull. Séances Acad. Roy Sci. D.M., Brussels, 7: 488-489.
- _____. 1963. Aspect chimique du mode de formation dans le Bas-Congo. Acad. Roy. Sci. O.M., Brussels, 2: 392-412.
- WONES, D.R. & EUGSTER, H.P. 1965. Stability of biotite: Experiment, Theory and application. Am. Mineralogist. 50: 1288-1272.
- ZEN, E. 1972. Gibbs free energies, enthalpy and entropy of ten rock-forming minerals. Calculations, discrepancies, implication. Amer. Mineral, 57: 524-553.

A N E X O

CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO

Para um melhor entendimento da aplicabilidade do cálculo estequiométrico empregado neste trabalho com a finalidade de se determinar os percentuais mineralógicos das amostras, tomou-se como exemplo a amostra SA F62 (8-9,69)m/l, cujos principais minerais detectados no difratograma de Raios-X foram a caulinita, ~~montmoril-~~lonita e hematita. Sua composição química é a seguinte:

$$\text{SiO}_2 = 30,53\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 23,60\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 35,63\%$$

$$\text{CaO} = 0,22\%$$

$$\text{MgO} = 0,21\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0,35\%$$

$$\text{K}_2\text{O} = 0,27\%$$

$$\text{CuO} = 0,31\%$$

$$\text{MnO} = 0,16\%$$

$$\text{P.F.} = 9,53\%$$

$$\text{TOTAL: } 100,81\%$$

a) Cálculo do teor da caulinita

Considerando que todo teor de Al_2O_3 obtido na análise química que é igual a 23,60%, estando contido na estrutura da caulinita, temos:

$$\text{Mol do } \text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g}$$

$$\text{Mol do } \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = 258 \text{ g}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$$

102 g	258 g
23,60%	X = 59,70%

Como a estrutura da caulinita é constituída também de ... SiO_2 e H_2O^- , faz-se necessário também determinar tais teores, então:

Mol do SiO_2 = 60 g

2SiO_2 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

2 x 60 g 258 g

y = 27,77% 59,7%

Mol do H_2O^- = 18 g

$2\text{H}_2\text{O}^-$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

2 x 18 g 258 g

z = 8,33% 59,7%

Após o cálculo estequiométrico para a determinação do teor da caulinita, conclui-se que sua composição química é a seguinte: Al_2O_3 = 23,60%; SiO_2 = 27,77% e H_2O^- = 8,33%

b) Cálculo do teor da montmorillonita

Nessa amostra por considerarmos que todo o teor de Al_2O_3 está contido na estrutura da caulinita, a montmorillonita a ser determinada será em termos de montmorillonita-Mg e montmorillonita-Fe.

Considerando que todo de MgO obtido na análise está contido na estrutura da montmorillonita-Mg, temos

Mol do MgO = 40g

Mol do $\text{Mg}_8(\text{Si}_4^0\text{Al}_{10}^1)_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ = 1394 g

8MgO $\text{Mg}_8(\text{Si}_4^0\text{Al}_{10}^1)_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$$\begin{array}{ll}
 8 \times 40 \text{ g} & 1394 \text{ g} \\
 0.21\% & x = 0.91\%
 \end{array}$$

É necessário também que se determine os teores de SiO_2 e H_2O^- contidos nos 0.91% da montmorillonita-Mg por fazerem parte da sua estrutura, então:

$$\begin{array}{ll}
 12 \text{SiO}_2 \dots\dots\dots & \text{Mg}_8(\text{Si}_4^0\text{10})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \\
 12 \times 60 \text{ g} & 1394 \text{ g} \\
 y = 0.47\% & 0.91\% \\
 17 \text{H}_2\text{O}^- \dots\dots\dots & \text{Mg}_8(\text{Si}_4^0\text{10})_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \\
 17 \times 18 \text{ g} & 1394 \text{ g} \\
 Z = 0.20\% & 0.91\%
 \end{array}$$

Para o cálculo do teor da montmorillonita-Fe, é necessário que se saiba o teor de SiO_2 restante, então:

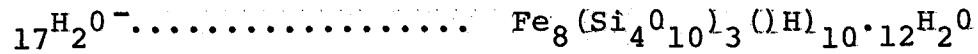
$$\begin{array}{l}
 \% \text{SiO}_2_{\text{mont.-Fe}} = \text{SiO}_2_{\text{total}} - \text{SiO}_2_{\text{caulinita}} - \text{SiO}_2_{\text{mont.-Mg}} \\
 \% \text{SiO}_2_{\text{mont.-Fe}} = 30.53 - 27.77 - 0.47 = 2.30\%
 \end{array}$$

$$\text{Mol do } \text{Fe}_8(\text{Si}_4^0\text{10})_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 1650 \text{ g}$$

$$\begin{array}{ll}
 12 \text{SiO}_2 \dots\dots\dots & \text{Fe}_8(\text{Si}_4^0\text{10})_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \\
 12 \times 60 \text{ g} & 1650 \text{ g} \\
 2.30\% & x = 5.27\%
 \end{array}$$

$$\text{Mol do } \text{Fe}_2\text{O}_3 = 160 \text{ g}$$

$$\begin{array}{ll}
 4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \dots\dots\dots & \text{Fe}_8(\text{Si}_4^0\text{10})_3(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \\
 4 \times 160 \text{ g} & 1650 \text{ g} \\
 y = 2.02\% & 5.27\%
 \end{array}$$



17 x 18 g

1630 g

Z = 0.98%

5,27%

Montmorillonita = % Mont.-Mg + %Mont.-Fe

Montmorillonita = 0.91% + 5.27% = 6.18%

Sua composição química será: MgO = 0.21%; SiO₂ = 2,77% e
H₂O⁻ = 1.18%.

c) Cálculo da água de constituição total

$$\text{H}_2\text{O}^-_{\text{total}} = \text{H}_2\text{O}^-_{\text{caulinita}} + \text{H}_2\text{O}^-_{\text{mont.-Mg}} + \text{H}_2\text{O}^-_{\text{mont.-Fe}}$$

$$\% \text{H}_2\text{O}^-_{\text{total}} = 8.33\% + 0.20\% + 0.98\% = 9.51\%$$

d) Cálculo do teor da hematita

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{hematita}} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{total}} - \% \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{mont.-Fe}}$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{hematita}} = 35,63 - 2.02\% = 33,61\%$$

A composição mineralógica da amostra SA F62 (8-9,69) m/l
será:

Caulinita = 59,70%

Montmorillonita = 6,18%

Hematita = 33,61%

TOTAL: 99,49%

Os 0.51% restantes para completar os 100% da composição mineralógica fazem parte da estrutura da goethita que se encontra como traço.