



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

**MICROQUÍMICA E MINERALOGIA DE PROCESSOS DO MINÉRIO DE
COBRE DE SALOBO, CARAJÁS**

TESE APRESENTADA POR

OSCAR JESUS CHOQUE FERNANDEZ

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

Data de Aprovação: 18 de março de 2002.

Comitê de Tese:

MARCONDES LIMA DA COSTA (Orientador)

HERBERT PÖLLMANN (Co-Orientador)

PAULO ROBERTO GOMES BRANDÃO (Co-Orientador)

RAIMUNDO NETUNO NOBRE VILLAS

ROBERTO DE FREITAS NEVES

Belém

In memoriam da minha mãe Donata

Aos meus irmãos Ana e Freddy

À minha querida esposa Fátima e aos meus

filhos Daniel Bernardo e Pablo Ariel

Obrigado, querida família.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e auxílio financeiro.

Ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD), Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), *Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt* e.V. (DLR) pela bolsa oferecida no meu estágio sandwich na Universidade de Halle-Alemanha.

A Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), através da sua subsidiária Salobo Metais S.A., na pessoa do Vice-presidente de Implantação Eng. Rafael A. Bloisse, por permitirem o acesso às áreas investigadas e pela cessão das amostras estudadas.

À Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências e ao Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da UFPa, pela oportunidade de realização da tese.

À Universidade Federal de Minas Gerais, Departamentos de Engenharia de Minas e de Metalurgia e Materiais, pela permissão em trabalhar nos laboratórios de MEV, de Caracterização de Minérios e Hidrometalurgia e Caracterização de Sólidos Particulados.

À Universidade *Martin-Luther-Univesität Halle-Wittenberg, Institute für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Lehrstuhl für Mineralogie und Geochemie* da Alemanha por aceitarme no seu centro de pesquisas e levar adiante parte de meu trabalho.

Ao orientador da Tese Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa, pelas críticas, sugestões e ensinamentos deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Gomes Brandão pelas sugestões e por me conceder parte do seu tempo para me orientar.

Ao Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann por sua orientação e apoio durante meu estágio sandwich na Alemanha indispensáveis à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter Schuckmann (*in memoriam*) pela amizade e ensinamentos fundamentais em raios-X.

À Universidade de Munique, na pessoa do Prof. Dr. Thomas Fehr por permitir o uso do laboratório de Microsonda Eletrônica.

À Universidade de São Paulo, na pessoa do Prof. Dr. Henrique Kahn do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica, pela realização das análises modais.

Ao Prof. Dr. Thomas Scheller pelos seus ensinamentos em DRX e FRX.

Ao Prof. Dr. Carlos Albuquerque pelas correções do idioma inglês.

Aos colegas dos Grupos de Mineralogia Aplicada da UFPa, Prof. Dr. Rômulo S. Angélica, Valmeire, Nelio, Carmen, Erico, Cassini e Daniel (Brasil); da Universidade de Halle, Dr. Jürgen Göske, Sra. Henne e Sra. Steller (Alemanha) pelo apoio, companheirismo, incentivo e discussões sobre meu trabalho.

Finalmente, aos funcionários do Centro de Geociências da UFPa, da oficina de laminação, da secretaria da Pós-graduação e da biblioteca pela atenção recebida.

SUMÁRIO

	pag.
DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vii
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1 ESTADO DA ARTE.....	8
1.1.1 O depósito de Salobo é do tipo SMV ?.....	8
1.1.2 O depósito de Salobo é do tipo Olympic Dam ?.....	9
1.2 PROBLEMÁTICA.....	12
1.3 OBJETIVOS.....	14
1.4 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIOGRAFICOS.....	14
1.5 ASPECTOS GEOLÓGICOS.....	15
1.6 METODOLOGIA.....	19
1.6.1 Campo.....	19
1.6.2 Laboratório.....	19
2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROQUÍMICA DOS MINERAIS DE MINÉRIO.....	25
2.1 COMPOSIÇÃO MINERAL MODAL.....	27
2.2 SULFETOS CUPRÍFEROS.....	29
2.3 SULFETOS NÃO CUPRIFEROS (SULFOARSENETOS, ARSENETOS E ELEMENTOS NATIVOS)	46
2.4 ÓXIDOS, FOSFATOS, FLUORITA E CARBONATOS.....	56
2.5 SILICATOS.....	61
3 MINERALOGIA DE PROCESSOS.....	65
3.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	65
3.1.1 Distribuição de tamanhos classificados pelo peneiramento.....	65
3.1.2 Distribuição de tamanhos classificados por ciclones.....	68

3.1.3	Distribuição de tamanhos classificados no peneirador Alpine.....	71
3.2	QUANTIFICAÇÃO MINERAL EM PARTÍCULAS DE DIFERENTE TAMANHO	72
3.2.1	Quantificação volumétrica dos sulfetos de cobre nas partículas.....	73
3.2.2	Quantificação volumétrica da magnetita e silicatos nas partículas.....	75
3.3	QUÍMICA MINERAL DOS PRODUTOS DE COMINUIÇÃO.....	80
3.3.1	A bornita nos produtos de cominuição.....	80
3.3.2	A calcocita nos produtos de cominuição.....	89
3.3.3	A calcopirita na fração 53 µm por MSE.....	94
3.3.4	Fatores que afetam as variações composicionais dos sulfetos de cobre.....	95
3.3.4.1	Sulfetos de cobre resultantes da cominuição.....	95
3.3.4.2	Oxidação dos sulfetos de cobre.....	97
3.3.4.3	Fontes do ferro.....	100
3.3.4.4	Influência da fragmentação na variação composicional.....	101
3.3.5	A magnetita nos produtos de cominuição.....	101
3.3.6	Os silicatos nos produtos de cominuição.....	104
3.4	TEXTURAS MINERALÓGICAS NOS PRODUTOS DE COMINUIÇÃO.....	106
3.5	LIBERAÇÃO MINERAL.....	113
3.5.1	Quantidades minerais e graus de liberação em partículas de tamanho diferente	113
3.5.2	Proporções minerais em partículas com diferentes graus de liberação.....	116
3.5.3	Campo de liberação acumulada (50, 70, 80 e 90 %)......	118
3.6	CONSIDERAÇÕES MINERALÓGICAS NA COMINUIÇÃO	119
4	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	120
4.1	IMPLICAÇÕES MINERALÓGICAS NO BENEFICIAMENTO.....	121
4.1.1	Grau de metamorfismo e dureza.....	121
4.1.2	Complexidade mineralógica e tamanho de grão.....	123
4.1.3	Variação composicional.....	125
4.1.4	Rotas alternativas para o beneficiamento.....	130
4.1.4.1	Moagem ultrafina.....	130

4.1.4.2	Flotação com o condicionador nitrogênio e sulfetação com NaHS.....	131
4.2	ALTERNATIVA TECNOLÓGICA NA EXTRAÇÃO DO COBRE.....	131
4.2.1	Lixiviação oxidante usando oxigênio.....	132
4.2.2	Lixiviação oxidante usando bactérias.....	132
4.2.3	Extração solvente/eletrorefinação (SX/EW).....	133
5	CONCLUSÕES.....	134
5.1	ASPECTOS MINERALÓGICOS DO <i>RUN-OF-MINE</i>	134
5.2	A MINERALOGIA NA COMINUIÇÃO.....	136
5.2.1	Modificações físicas	136
5.2.2	Modificações químicas	136
5.2.3	Relações mineralógicas com a liberação de sulfetos	137
5.3	CONSIDERAÇÕES TECNOLÓGICAS.....	138
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	FIGURAS	pag.
Figura 1	Localização do depósito de Salobo, Serra dos Carajás.....	15
Figura 2	Mapa geológico da área do depósito de Salobo.....	16
Figura 3	Localização dos furos de sondagem amostrados e da galeria G3.....	19
Figura 4	Frações volumétricas (% peso) dos sulfetos de cobre (br, cc e cpy), magnetita e silicatos (incluído fluorita) do minério de Salobo	28
Figura 5	Composição modal (média % peso) dos sulfetos de cobre (bornita-br, calcocita-cc, calcopirita-cpy) magnetita-mg e silicatos-sk do minério do Salobo	28
Figura 6	a) Bornita (br) em contato com cristais hipidiomórficos da magnetita (mg); b) lâminas micrométricas de bornita (br) e bornita/calcocita (br/cc) intercaladas e orientadas ao longo dos planos de clivagem da biotita (bio) e grunerita, associadas com blastos de magnetita (mg) e quartzo (qz); c) <i>stringers</i> de bornita (br)-calcopirita (cpy) e magnetita (mg) preenchendo as fraturas da almandina (alm); d) <i>blebs</i> microscópicos de bornita (br) inclusos na calcocita (cc); e) intercrescimentos complexos (gráficos e mirmequíticos) de bornita/calcocita (br/cc), 1 e 3 br e, 2 e 4 cc (maiores quantidades de Fe); f) texturas de substituição bornita-calcocita (br-cc) numa matriz de magnetita (mg). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	31
Figura 7	Variação composicional da bornita no diagrama ternário Cu-Fe-S	35
Figura 8	a) Calcocita (cc) disseminada e em contato com cristais de magnetita (mg); b) intercrescimentos de calcocita (cc) e bornita (br) associados com penetrações de grunerita (gru) e greenalita (gre); c) calcocita (cc) formando intercrescimentos complexos com bornita (br) numa matriz de ganga; d) ampliação da imagem anterior mostrando a distribuição dos finos intercrescimentos de br/cc. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.....	37
Figura 9	Diagrama de fases do sistema enxofre-cobre na região de baixa e alta temperatura para Cu ₂ S.	39
Figura 10	a) Calcopirita (cpy) xenomórfica em contato com blastos de magnetita (mg); b) alternância micrométrica de calcopirita (cpy) com magnetita (mg), grunerita (gru) e Fe-actinolita (act). Nota-se a inclusão de calcopirita (cpy) em quartzo (qz); c) lamelas exsolvidas de calcopirita (cpy) seguindo as direções cristalográficas da bornita (br) numa matriz de magnetita e biotita (bio). Nota-se uma rara inclusão de um mineral de Pb (min-Pb) bordejando a	

	bornita (br); d) intercrescimentos gráficos complexos de bornita (br) e calcopirita (cpy) seguindo os planos da magnetita (mg). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV	42
Figura 11	Variação composicional da fase calcopirita do Salobo no diagrama Cu-Fe-S .	44
Figura 12	a) Cristal diminuto de cobaltita (co) situada na borda de um cristal de bornita (br); b) cristal idiomórfico de cobaltita (com diminuta inclusão de saflorita sf) associada com magnetita (mg), calcopirita (cpy) e greenalita (gre); c) cobaltita micrométrica (co) cúbica incluída na calcocita (cc); d) reações de substituição de cobaltita (co) e saflorita (sf). Nota-se ouro (Au) nas bordas de reação desses arsenetos; e) texturas de substituição niquelina-cobaltita. Note-se ouro e prata (Au-Ag) nas bordas de reação dessas fases; f) substituição de siegenita (sg) por calcopirita (cpy) numa matriz de magnetita (mg). Nessa matriz ocorrem diminutas inclusões de Te-Ag, uraninita (ur) e monazita (mz). Imagem de elétrons retroespalhados de MEV	47
Figura 13	Variação da composição química da cobaltita do Salobo no diagrama FeAsS-CoAsS-NiAsS (% mol). Também são mostrados os limites experimentais de solução sólida determinados por Klemm (1965) e Gervilla <i>et al.</i> (1996)	48
Figura 14	Diagramas de dispersão a) Co-Fe e b) Co-Ni das cobaltitas do Salobo	49
Figura 15	Diagrama CoAs ₂ -NiAs ₂ -FeAs ₂ (% mol) mostrando os <i>solvus</i> para fases sintéticas (800 °C) e naturais (< 800 °C). (Os círculos fechados correspondem às composições da saflorita do Salobo)	50
Figura 16.	Diagrama de dispersão de Co-Fe da saflorita do Salobo	51
Figura 17	a) Agregado de cristais de molibdenita (mo) intercrescidos com bornita (br), e associados com calcopirita (cpy) e quartzo (qz) numa matriz de biotita (bio). Na biotita (bio) ocorrem inclusões de uraninita (ur); b) inclusões de ouro (Au) na saflorita (sf) e nas bordas de reação de saflorita - cobaltita; c) calcocita hipidiomórfica com inclusões de ouro (au) micrométrico e saflorita (sf) numa matriz de magnetita. Nota-se grunerita (gru) e fluorita substituindo à calcocita; d) típica textura metamórfica mostrando a grafita (g), greenalita (gre) e magnetita (mg) recristalizada associada intimamente a intercrescimentos complexos de br/cc. Nota-se uma inclusão de magnetita nesses intercrescimentos. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV	53
Figura 18	Magnetita (mg), associada a fayalita (fy) e biotita (bio), com inclusões de ilmenita (ilm) lamelar. Nota-se allanita (all) fraturando a magnetita; b) hematita (hm) em associação típica com magnetita numa matriz de quartzo (qz). Observam-se diminutas inclusões de bornita (br) nos óxidos de ferro; c) grão de urâninita (ur) incluso numa matriz de biotita (bio); d) inclusões diminutas de uma fase Te-Ag, apatita (ap) e monazita (mz) nos intercrescimentos complexos de bornita (br) e calcocita (cc); e) fluorita (fl)	

	inclusa na bornita (br) e calcocita (cc). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV	57
Figura 19	Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por peneiras a diferentes tempos de moagem a seco. Tamanho de corte 80 %, ~50 µm (4h)	67
Figura 20	Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por peneiras a diferentes tempos de moagem a úmido. Tamanho de corte 80 %, ~50 µm (1 a 2 h)	67
Figura 21	Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por ciclones a diferentes tempos de moagem a seco.	70
Figura 22	Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por ciclones a diferentes tempos de moagem a úmido.	70
Figura 23.	Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados pelo peneirador Alpine a diferentes tempos da moagem a úmido	71
Figura 24	Comparação de frações volumétricas vs. tamanhos de corte dos sulfetos de cobre (br, cc e cpy) das moagens a seco e a úmido: a) peneiramento e b) ciclonação	73
Figura 25	Frações volumétricas da bornita e calcocita em função do tamanho de grão (592 a 7,5 µm) para 2 horas de moagem a úmido	74
Figura 26	Histogramas de frações volumétricas dos produtos de cominuição para a magnetita e silicatos (incluído fluorita) e sulfetos de cobre: a) moagem a seco > 37 µm; b) moagem a seco < 37 µm; c) moagem a úmido > 37 µm e; d) moagem a úmido < 37 µm (bornita-br, calcocita-cc, magnetita-mg e silicatos-sk).	76
Figura 27	Resultados de DRX ilustrando as fases minerais presentes nos produtos de cominuição com o tempo de moagem e tamanho de grão . (magnetita-mg, greenalita-gre, minessotaíta-min, stilpnomelana-sti, quartzo-qz, fluorita-fl, moagem a úmido).	77
Figura 28	Variação composicional dos produtos de cominuição da bornita com 2360 - 37 µm no diagrama ternário Cu-Fe-S (círculos fechados = moagem a seco e círculos abertos = moagem a úmido). Para efeito de comparação foi plotada também a média das análises químicas da bornita do ROM por MEV/SDE (e seu campo de composições, área achurada) e MSE, assim como do tamanho de grão 53 µm (s seco, u úmido) para 5 horas de moagem por MSE.	83
Figura 29	Variação composicional da bornita dos produtos de cominuição em 26,9 -	

	7,5 μm no diagrama ternário Cu-Fe-S (círculos fechados, moagem a seco e círculos abertos, moagem a úmido). Para efeito de comparação foram plotadas também a média das análises químicas do ROM e dos tamanhos 2360-37 μm por MEV/SDE com seus respectivos campos de abrangência (área hachurada ROM, área pontilhada moagem a seco e área quadriculada moagem a úmido).	84
Figura 30	Variação na concentração química de S, Fe e Cu da bornita, plotada em função do tamanho de grão 2360-7,5 μm e tempos de moagem: 40 minutos mínimo (seco e úmido), melhor distribuição granulométrica a 4 horas (seco) e 2 horas (úmido) e, 5 horas máximo (seco e úmido)	87
Figura 31	Variação na composição de S e Cu (e Fe) da calcocita, plotadas em função do tamanho de grão 2360-7,5 μm e tempos de moagem: 40 minutos mínimo (seco e úmido), melhor distribuição granulométrica a 4 horas (seco) e 2 horas (úmido) e, 5 horas máximo (seco e úmido)	93
Figura 32	Diagrama Cu-Fe-S ilustrando as tendências (setas) de variação química da bornita, calcocita e calcopirita ocorridas durante a moagem (adaptado de Sillitoe & Clark 1969) (calcocita-cc, digenita-dg, covellita-cv, bornita-br, bornita anômala-br-x, calcopirita-cpy, cubanita-cub e pirita-py)	96
Figura 33	Calcocita mostrando oxidação superficial nas bordas e fraturas. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV	99
Figura 34	a) espaçamento d da reflexão (311) da magnetita vs. tempo de moagem; b) largura da reflexão a meia altura (FWHM) da reflexão (311) da magnetita vs. tempo de moagem; c) espaçamento d da reflexão (311) da magnetita vs. tamanho de grão e; d) largura da reflexão a meia altura (FWHM) da reflexão (311) da magnetita vs. tamanho de grão	103
Figura 35	a) Cristais e grãos finos de sulfetos de cobre (bornita, br e calcocita, cc) disseminados em magnetita (mg), silicatos (gre) e fluorita (fl), em frações de tamanhos > 53 μm . Nota-se em detalhe (figuras nos quadros 1 e 2) que os sulfetos estão finamente dispersados apresentando grãos com limites curvados irregulares e retilíneos. Essas texturas são de difícil liberação. Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	108
Figura 35	b) Cristais e grãos finos de sulfetos de cobre (bornita, br e calcocita, cc) liberados e mistos com magnetita (mg) e silicatos (greenalita, gre), em frações de tamanhos $\leq 53 \mu\text{m}$. Nota-se que alguns grãos de sulfeto estão ainda disseminados na magnetita e silicatos em tamanhos ultrafinos de difícil ou impossível liberação, sendo perdidos freqüentemente como lamas. Na figura superior à esquerda, Te-Ag incluso em sulfeto de cobre. Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	109

Figura 35	c) Bandas micrométricas de sulfetos de cobre (bornita br e calcocita cc) intercaladas com silicatos (grunerita bandada, gru e greenalita, gre) em tamanhos de partículas 296-13,9 μm . Essas texturas são difíceis ou impossíveis de ter completa liberação. Observam-se ainda grãos de sulfetos de cobre liberados e mistos com magnetita. Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	110
Figura 35	d) Inclusões ultrafinas de bornita (br) em magnetita (mg) e calcocita (cc) liberada em tamanhos de partículas < 53 μm . Esse tipo de textura pode ter sido causado a partir da fragmentação de partículas dos disseminados, texturas mirmequíticas ou bandadas. A inclusão de bornita em magnetita intensamente fraturada (figura superior à esquerda) é praticamente difícil de liberar. A figura inferior à direita mostra um grão de allanita (all) com uma inclusão ultrafina não identificada (provavelmente sulfetos de cobre, uraninita ou Te-Ag). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	111
Figura 35	e) Texturas mirmequíticas complexas de bornita (br)/calcocita (cc) (mg) em tamanhos de partículas $\leq 53 \mu\text{m}$, totalmente liberados e não liberados. A figura superior à esquerda e a inferior à direita, ilustram intercrescimentos fraturados sem seguir (não sempre) os limites curvos dos grãos das fases, entretanto as figuras superior direita e intermediárias (quadro 1 em detalhe) mostram-se compactas. A figura inferior à esquerda mostra intercrescimentos complexos de sulfetos de cobre ultrafinos com magnetita (mg) e silicatos (greenalita, gre) em tamanhos de partícula 13,9 μm . Imagens de elétrons retroespalhados no MEV	112
Figura 36	Grau de liberação dos sulfetos de cobre 100 % livres de ganga segundo o tamanho de grão.	114
Figura 37	Distribuição de sulfetos de cobre liberados (100 % livre da ganga) e de sulfetos em partículas mistas sem liberar em todo o espectro de tamanhos de grão	115
Figura 38	Curvas de liberação acumulada segundo os tamanhos de grão e % de sulfetos de cobre em partículas	117
Figura 39	Fluxograma mostrando a influência dos fatores mineralógicos no beneficiamento do minério e alternativa metalúrgica	120
Figura 40	Modelo de intercrescimento (<i>interlocking</i>) das disseminações de sulfetos de cobre incluindo intercrescimentos mirmequíticos br/cc e br/cpy numa matriz de magnetita, silicatos e fluorita Baseados nos modelos propostos por Amstutz (1961), Craig & Vaughan (1981) e Gasparini (1993).	124
Figura 41	Relações de recuperação na flotação e potencial de condicionamento para calcocita, bornita, calcopirita e pirita.....	127

TABELAS

Tabela 1	Comparações geológicas e geoquímicas entre os depósitos tipo Olympic Dam com o depósito de Salobo	11
Tabela 2	Margens de tamanhos limite e efetivo de separação no <i>cyclosizer</i> Warman ..	22
Tabela 3	Minerais identificados no depósito de Salobo	26
Tabela 4	Composição mineral modal (% volume e % peso) dos sulfetos de cobre (bornita-br, calcocita-cc e calcopirita-cpy), magnetita-mg e silicatos-sk	27
Tabela 5	Composição química (% peso) da bornita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE	32
Tabela 6	Composição química (% atômico) (normalizada 100 %) para S, Fe e Cu da bornita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE	33
Tabela 7	Composição química (% peso) da calcocita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE	38
Tabela 8	Composição química (% peso) da calcopirita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE	43
Tabela 9	Composição química (% atômico e normalizado para 100 %) para S, Fe e Cu da calcopirita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE	43
Tabela 10	Composição química (% peso) da cobaltita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica	48
Tabela 11	Composição química (% peso) da saflorita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica	50
Tabela 12	Composição química (% peso) da niquelina e siegenita do Salobo (MEV/SDE) comparadas com as teóricas	52
Tabela 13	Composição química (% peso) da molibdenita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica	54
Tabela 14	Composição química (% peso) do ouro e Te-Ag do Salobo (MEV/SDE)	55
Tabela 15	Composição química (% peso) da magnetita (MSE)	56
Tabela 16	Composição química (% peso) da ilmenita (MEV/SDE) comparada com a teórica	58
Tabela 17	Composição química (% peso) da uraninita (MEV/SDE)	59

Tabela 18	Composição química (% peso) da monazita e apatita (MEV/SDE)	60
Tabela 19	Composição química (% peso) da fluorita (MEV/SDE) comparada com a teórica	60
Tabela 20	Composição química (% peso) e proporções atômicas (% atômico) dos silicatos do minério do Salobo	62
Tabela 21	Distribuição granulométrica em % peso passante dos produtos da moagem classificados por peneiras do minério do Salobo para diferentes tempos de cominuição	66
Tabela 22	Distribuição granulométrica em % peso passante dos produtos da moagem classificados por ciclones do minério do Salobo para diferentes tempos de cominuição	69
Tabela 23.	Distribuição granulométrica em % acumulada dos produtos da moagem a seco classificados pelo peneiramento a jato de ar Alpine a diferentes tempos de moagem	71
Tabela 24	Quantificação mineral (% volume) para os produtos cominuídos a seco (4 horas) e a úmido (2 horas)	72
Tabela 25	Concentração média de S, Fe e Cu (% peso e % atômico) da bornita dos produtos de cominuição do minério do Salobo obtidas por MEV/SDE e normalizadas para 100 %	82
Tabela 26	Composição química da bornita obtida por MSE na fração 53 μ m (moagem a seco e a úmido, 5 horas)	85
Tabela 27	Variação composicional (%) do S, Fe e Cu da bornita cominuída em relação ao ROM	86
Tabela 28	Concentração média do S e Cu na calcocita dos produtos de cominuição do minério do Salobo obtidas por MEV/SDE, normalizadas para 100 %	90
Tabela 29	Composição química da calcocita obtida por MSE na fração 53 μ m (moagem a seco e a úmido, 5 horas)	91
Tabela 30	Variação composicional (%) do S, Fe e Cu da calcocita cominuída de Salobo (moagem a seco em tempos de 40', 4 e 5 horas, e moagem a úmido em tempos de 40', 2 e 5 horas) em relação ao ROM	92
Tabela 31	Composição química da calcopirita obtida por MSE na fração 53 μ m (moagem a seco)	95

Tabela 32	Composição química da magnetita (% peso) por MSE na fração 53 µm	101
Tabela 33	Resultados das análises de cristalinidade na magnetita por DRX em função do tempo de moagem e tamanho de grão (média de 3 análises). Moagem a úmido	102
Tabela 34	Composições químicas (% peso) e (% atômicos) dos silicatos, allanita, monazita e apatita obtidas por MSE e MEV/SDE, freqüentemente observados nos produtos de cominuição do depósito de Salobo	105
Tabela 35	Quantidades minerais (% volume) e graus de liberação em partículas de diferentes tamanhos para 2 horas de moagem a úmido	114
Tabela 36	Campos de liberação acumulada (%) para os sulfetos de cobre segundo os tamanhos de grão e % de sulfetos nas partículas (2 horas de moagem a úmido)	117
Tabela 37	Campos de liberação acumulada (CLA) para 90, 80, 70 e 50 %	118

RESUMO

O depósito de cobre do Salobo, localizado na região de Carajás, sudeste do Pará, é reconhecidamente uma das maiores reservas de cobre no país. Apesar de já terem sido desenvolvidos vários estudos mineralógicos sobre este minério, ele ainda desperta muitas controvérsias quanto à origem, dando lugar a diversas interpretações como: “minério de Cu e de óxido de Fe vulcanogênico”, “sulfeto maciço vulcanogênico” e “óxidos de ferro (Cu-U-Au-ETR)”. Quando comparado com outros exemplos conhecidos mundialmente, ele se apresenta como um exemplo raro de mineralização cupro-aurífera.

O minério tem características particulares: mineralização disseminada, granulação fina e rocha mineralizada extremamente dura, que impõem sérias dificuldades à produção de concentrados de cobre. Por essa complexidade o minério é, metalurgicamente, difícil de ser tratado, razão pela qual é constantemente submetido a reavaliações geológicas e tecnológicas. A literatura disponível sobre o depósito de cobre do Salobo é expressiva, porém, trabalhos detalhados sobre microquímica e caracterização tecnológica na cominuição, inexistem ou são de extrema reserva da empresa Salobo Metais S.A.. Esses foram os alvos deste trabalho.

As análises microquímicas, usando microsonda eletrônica e MEV/SDE, em amostras de testemunhos de furos de sondagem e de pilhas de minério (galeria de pesquisa G3) do Salobo, permitiram identificar que a mineralização sulfetada do depósito de Salobo é constituída por bornita (4 %), calcocita (2 %) e calcopirita (0,5 %), além de proporções variáveis de molibdenita, cobaltita, saflorita, niquelina, siegenita, ouro, prata, grafita, ilmenita, hematita, Te-Ag, uraninita e minerais contendo terras-raras. Estes minerais ocorrem hospedados em dois conjuntos de formações ferríferas, as quais são formadas essencialmente de: a) magnetita e faialita maciça e eventualmente bandadas e, b) biotita e magnetita bandadas. Esses conjuntos (com magnetita 53 % e silicatos 40 %), contêm proporções variáveis de granada, anfibólio, quartzo, plagioclásio e quantidades subordinadas de fluorita, bem como greenalita, minnesotaíta, stilpnomelana, apatita, monazita, allanita e, ocasionalmente siderita, goethita e malaquita. Pode-se observar uma íntima associação dos sulfetos com os termos rochosos/minérios mais ricos em magnetita.

Os sulfetos de cobre ocorrem em cristais < 3,0 mm e grãos finos irregulares disseminados, finas bandas alternadas e/ou foliadas com os silicatos, vênulas e/ou *stringers*, diminutas

inclusões, intercrescimentos mirmequíticos bornita/calcocita e bornita/calcopirita e, substituições bornita-calcocita e bornita-calcopirita. A formação dessas fases resultou de processos complexos e caracterizados por controles composicionais, principalmente pelo enriquecimento em Fe nessas fases. Soluções sólidas de bornita e calcopirita formadas a altas temperaturas deram lugar a esses excessos de ferro. As razões atômicas de Cu/Fe da bornita (4,3-4,9) e calcopirita (média de 0,9) a altas temperaturas permitiram a coexistência em equilíbrio de bornita-calcopirita e, portanto dos intercrescimentos de bornita/calcopirita. Os conteúdos de Fe (máximo 0,96 %) na calcocita podem ter sido incorporados a altas temperaturas, quando a estrutura estava altamente desordenada. Lamelas alongadas de calcopirita seguindo a orientação {111} da bornita, bem como os intercrescimentos bornita/calcocita e bornita/calcopirita sugerem que sejam produtos de exsolução. Se bem que essas fases se encontram associadas com vários minerais em diferentes paragéneses, as feições do minério têm sido drasticamente afetadas pelo metamorfismo, dificultando a reconstrução da sua evolução metamórfica mineral.

A moagem produziu mudanças físicas no tamanho de grão do minério do Salobo e, segundo o tempo de residência, curto ou longo, do mineral no moinho, modificou a reologia da polpa. Isso estabeleceu tamanhos de corte a - 270 # (53 μm a 80 % em peso passante, moagem de 4 horas a seco e 2 horas a úmido) que se mostraram adequados à concentração do um minério de cobre. A moagem produziu diferentes frações volumétricas dos sulfetos de cobre nas partículas; assim, para tamanhos de corte < 53 μm as frações foram > 6 % volume, sendo de maior significado entre 26,9 e 7,5 μm (7 a 15 %). A modificação física mostra, ainda, maiores proporções de magnetita que silicatos, com clara incidência da densidade do óxido de ferro na classificação pela ciclonagem.

Mineralogicamente, ocorrem os mesmos minerais identificados no ROM, porém com modificações químicas nos sulfetos de cobre. A magnetita é a principal fase dos produtos cominuídos, e a greenalita é de maior ocorrência entre os silicatos, junto com fluorita. As proporções químicas de S, Fe e Cu da bornita, calcocita e calcopirita diferem levemente do *run-of-mine* (ROM) e das estequiométricas, variando em função do tamanho de grão (maior variação química em tamanhos de grão de 26,9 a 7,5 μm que de 2360 a 37 μm). O ferro pode alcançar até 6,0 % em peso na calcocita. As variações químicas em S, Cu e Fe deram lugar à formação dos sulfetos ternários bornita, caracterizada como “misturas complexas” ricas em ferro ($\text{Cu}_{4,34-4,76}\text{Fe}_{1,03}$).

$_{1,04}S_{4,0}$) e calcopirita $Cu_{0,93}Fe_{1,08}S_{2,0}$ rica em ferro (como uma extensão de solução sólida da calcopirita). A partir da oxidação de calcocita, com elevada incorporação de Fe na sua estrutura, formaram-se, também os sulfetos binários djurleíta e digenita $Cu_{1,77-1,84}Fe_{0,04-0,06}S_{1,0}$. Esses sulfetos de cobre, ternários (Cu-Fe-S) e binários (Cu-S), podem ter sido formados no estágio inicial de oxidação, com alterações superficiais induzidas pela temperatura (25°C até elevadas temperaturas) e a cominuição. Esses sulfetos formados e controlados pelas relações de fase no sistema Cu-Fe-S, foram a resposta ao equilíbrio de fases.

As variações na composição química dos sulfetos de cobre, com deficiências catiônicas em cobre, permitiram uma variação composicional lenta, menor que quando há um excesso de cobre catiônico ou Fe que permitiu uma variação composicional maior. Essas deficiências formaram superfícies oxidadas dos sulfetos de cobre, com diferentes produtos de oxidação $M_{1-n}S$ e $nM(OH)_2$. As variações químicas mostraram ser dependentes do tamanho de grão, com oxidações menores em tamanhos $> 53 \mu m$ e maiores oxidações em tamanhos $< 53 \mu m$, isto causado por uma combinação de área superficial e a fase calcocita mais passível de ser oxidada. O excesso do ferro, provindo de partículas coloidais altamente reativas pode ter sido gerado no material do moinho, na ação abrasiva das partículas e na provável oxidação de magnetita, produzindo uma variação no ambiente químico do moinho e dando lugar a processos de corrosão eletroquímica.

O minério cominuído conserva as texturas lepidoblásticas dos silicatos biotita, faialita e greenalita e granoblásticas de magnetita (ou grãos de bornita, calcocita e calcopirita). Eles são dependentes da característica xistosa das formações ferríferas da jazida. Os grãos dos sulfetos de cobre, liberados e misturados com alta porcentagem de magnetita e silicatos, mostram-se intensamente fraturados e erodidos, em grupos de cristais de bornita e calcocita (assumindo contatos lineares com os agregados idiomórficos a hipidiomórficos de magnetita) e mostrando, ainda, preenchimento de *cracks* e/ou fraturas de greenalita, que dificultam a liberação mineral. As liberações de sulfetos de cobre aumentam gradativamente quando o tamanho de grão é mais fino (mais de 50 % em tamanhos de grão $< 29,6 \mu m$). Somente nas frações $\leq 37 \mu m$ (campo de liberação acumulada CLA90), as partículas contendo sulfetos de cobre começam a migrar para graus mais elevados de liberação, mas essa tendência pode ser insuficiente para propósitos de concentração dos sulfetos, devido à maior presença de sulfetos ainda sem liberar da ganga.

Além da forte recristalização metamórfica das formações ferríferas e dureza elevada; dos tamanhos de grão extremamente variáveis de 5 a 300 μm dos sulfetos e; da complexidade mineralógica (associações mineralógicas, disseminações, intercrescimentos complexos) do minério, as investigações microquímicas no ROM e nos produtos de cominuição, revelaram uma significativa variação composicional nos sulfetos de cobre.

O ferro, presente no retículo mineral dos sulfetos, é o contaminante causador das modificações químicas (razões Cu/Fe) dos sulfetos, influenciando na qualidade de concentrados de cobre no processamento mineral. Já está também bastante bem estabelecido que entre os sulfetos de cobre e outros componentes de polpas na moagem e flotação (água, espécies coletores ou modificantes) ocorre uma interação por mecanismos eletroquímicos produzindo espécies oxidadas, em que a composição química do mineral em questão é muito importante.

A alternativa tecnológica adequada para tratar os concentrados de cobre, com base nos estudos mineralógicos e microquímicos no *run-of-mine* (ROM) e nos produtos de cominuição, parece ser a hidrometalúrgica, pois podem aproveitar-se a produção de grãos finos e usar a remoagem para a produção de grãos ultrafinos. Estes podem ser submetidos a processos de oxidação dos sulfetos a fim de promover a extração do cobre. Finalmente a extração do cobre metálico pode seguir o processo de extração solvente/ eletrorecuperação (SX/EW).

ABSTRACT

The Salobo deposit, located in Carajás, southeastern of Pará, is one of the largest copper reserves in Brazil. Although several mineralogical studies have been developed for this ore, its origin is still controversial, with several interpretations, such as volcanogenic copper-bearing oxide and volcanogenic massive sulfide and iron oxide (Cu-U-Au-REE). In comparison with other well-known deposits, it is a rare example of mineralization.

Particular characteristics such as disseminated mineralization, fine grain and its hardness impose serious difficulties to copper concentrates production. Due to ore complexity it is difficult the metallurgical treatment, reasons why it is constantly submitted to geological and technological reevaluations. The literature on Salobo deposit is expressive but detailed works about microchemistry and technological characterization in comminution are rare or restricted to Salobo Metais S.A. company. The objectives of this work dealt with these questions.

Microchemical analyses using microprobe and SEM/EDS in samples of holes and ore piles (research gallery G3) of Salobo, allowed the identification of sulfide mineralization with bornite (4%), chalcocite (2%) and chalcopyrite (0.5%), and variable proportions of molybdenite, cobaltite, safflorite, niqueline, siegenite, gold, silver, graphite, ilmenite, hematite, Te-Ag, uraninite and REE minerals. These minerals occur in schist iron formations where the deposit is found: a) magnetite and massive fayalite, eventually banded and b) banded biotite and magnetite. These groups considered as gangue (magnetite 53% and silicates 40%) contain minor amounts of garnet, amphibole, quartz, plagioclase and subordinate amounts of fluorite, greenalite, minnesotaite, stilpnomelane, apatite, monazite, allanite and occasionally siderite, goethite and malachite. Sulfides are preferentially concentrated in magnetite rich iron formations.

Copper sulfides occur as crystals less than 3.0 mm and as disseminated fine grains, with fine alternated banded and/or foliated silicates, veinlets and/or long/short stringers, tiny inclusions, bornite/chalcocite and bornite/chalcopyrite mirmekitic intergrowth and bornite-chalcocite and bornite-chalcopyrite substitutions. These minerals were formed by complex processes and are characterized by compositional controls, mainly for the presence of Fe in them. Solid solutions of bornite and chalcopyrite were formed at high temperatures and gave way to those iron excesses. Atomic ratios Cu/Fe of bornite (4.3-4.9) and chalcopyrite (average of 0.9) at high temperatures allowed the co-existence of bornite-chalcopyrite equilibrium and therefore of

bornite/chalcopyrite. Iron contents (maximum 0.96%) in chalcocite have been incorporated at those temperatures when the structure is highly disordered. Chalcopyrite lamellae following the {111} orientation in bornite as well as the bornite/chalcocite and bornite/chalcopyrite intergrowth suggest exsolution. Although those phases are associated with several minerals in different paragenesis, the ore features have been affected drastically by metamorphism difficulting the reconstruction of its pre-metamorphic evolution.

Ore grinding produced physical changes in the grain size and according to time, long or short, of mineral comminution the pulp reologie is modified. That process originates a grain size - 270 # (53 μm), 80 % wt. passing, grounding time on 4 hours (dry) and 2 hours (humid) adapted to copper concentration. Different volumetric fractions of copper sulfides in particles were obtained through both processes: larger fraction (6 % volume) to grain sizes < 53 μm and with a prevailing fraction (7 to 15 % volume) ranging from 26.9 to 7.5 μm . Physical modification shows larger magnetite proportions than silicate ones with a clear incidence of magnetite density in the hydrocyclone classification.

Mineralogically, in the comminuted products, occur the same minerals established in ROM but with chemical modifications in copper sulfides. Magnetite is the main host for sulfides and greenalite is more frequent among the silicates, fluorite being also common. Proportions of S, Fe and Cu in bornite, chalcocite and chalcopyrite are variable relative to ROM and stoichiometry, varying in function of the grain size (larger chemical variation in grain sizes of 26.9 to 7.5 μm than on the 2360 to 37 μm fraction). Iron can reach up to 6.0% wt. in chalcocite. Chemical variations in S, Cu and Fe formed ternary sulfides: bornite, characterized as "complex mixtures" rich in iron ($\text{Cu}_{4.34-4.76}\text{Fe}_{1.03-1.04}\text{S}_{4.0}$) and chalcopyrite rich in Fe $\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{1.08}\text{S}_{2.0}$ (as a solid solution extension of chalcopyrite). Chalcocite oxidation and high values of Fe in its structure also contributed to the reaction of binary sulfides: djurleite and digenite $\text{Cu}_{1.77-1.84}\text{Fe}_{0.04-0.06}\text{S}_{1.0}$. Those ternary (Cu-Fe-S) and binary (Cu-S) copper sulfides have been formed in the initial oxidation state with superficial alterations induced by temperature (25°C on) and comminution. These sulfides were formed and controlled by the phase relationships in the Cu-Fe-S system.

Low copper content in sulfides leads to a slower chemical variation than there is an excess of iron. These variations favoured the appearance of oxidized surfaces on copper sulfides with different products of oxidation [M_{1-n}S and $n\text{M}(\text{OH})_2$]. Chemical variations showed to be dependent on the grain size, with smaller oxidations in sizes > 53 μm and larger oxidations in

sizes $< 53 \mu\text{m}$, caused by a combination of surface area and ability of chalcocite to be oxidized. Iron excess mainly as highly reactive colloidal particles could have been generated by: mill material, abrasive action of particles and probable magnetite oxidation, producing chemical variation in mill atmosphere and electrochemical corrosion processes.

Comminuted ore conserves the lepidoblastic textures of the silicates biotite, fayalite and greenalite and granoblastics of magnetite or bornite, chalcocite and chalcopyrite grains. Crystals of copper sulfides, liberated and mixed with high percentage of magnetite and silicates are intensively fractured and eroded and sometimes fulfilling cracks and/or fractures of greenalite. They difficult the sulfide liberation. Copper sulfide liberations increase gradually when the grain size is finer (more than 50 % in grain sizes $< 29.6 \mu\text{m}$). Only in fractions $< 37 \mu\text{m}$ (Cumulative liberation yield CLY90), the copper bearing particles begin to migrate and for higher degrees of liberation though such tendency can still be insufficient for the purposes of sulfide concentration.

Besides the strong metamorphic recrystallization of the schists of ore formations, its high hardness, the extremely variable grain sizes of sulfides (5 to $300 \mu\text{m}$) and the mineralogical ore complexity (mineralogical associations, disseminations, intergrowth complexes), this microchemical investigations, in ROM and in comminution products, revealed a significant chemical variation in copper sulfides.

Iron present in sulfide mineral reticules is the main contaminant to chemical modifications (Cu/Fe ratio) influencing the quality of copper concentrate in mineral processing. It has been already established that between copper sulfides and other components of pulps during grinding and flotation (water, species collectors or modifiers) occur an interaction through electrochemical mechanisms producing oxidized species, where the chemical composition of the mineral in question is very important.

The technological alternative adapted to treat the copper concentrate, with basis in mineralogical and microchemical studies in run-of-mine and comminution products, seems to be the hydrometallurgy because they can take advantage the production of fine grains and to use the reground for ultrafine grains production. These can be submitted to oxidation processes of sulfides to promote copper extraction. Finally the metallic copper extraction can follow the solvent extraction/electrowinning (SX/EW) process.

1 INTRODUÇÃO

Tradicional importador de cobre, o Brasil despendia elevadas somas com a aquisição desse produto no exterior. Até 2000, o país importava 487.000 toneladas de concentrados de cobre, significando uma perda de US\$ 264 milhões na balança comercial brasileira (Mining Magazine 2001b). Entretanto a produção de cobre vem declinando paulatinamente a cada ano, tornando-se insuficiente ao atendimento interno, configurando, assim, uma dependência externa de 80 % em 1999 (Minérios & Minerales 2000). Tendo em vista reverter esse quadro e com o fim de reduzir a importação de cobre, a Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) realizou diversas atividades de exploração, descobrindo nos últimos 25 anos, áreas com reservas ou recursos de minérios de cobre como os de Salobo, Igarapé Bahia/Alemão, Sossego e, recentemente Alvo Cristalino, Alvo Gameleira, Alvo Serra Leste, Alvo 118 e Liberdade (Cordeiro 1999 e Nardi *et al.* 2000).

Desde a descoberta do depósito de cobre de Salobo em 1977 (CVRD 1992), se motivou a auto-suficiência de cobre na indústria nacional, fazendo com que este depósito (que resultaria na produção de 150 mil toneladas de cobre, 8 toneladas de ouro, 20 toneladas de prata e 200 mil toneladas de ácido sulfúrico) (CVRD 1996), abastecesse o mercado nacional.

1.1 ESTADO DA ARTE

Em Salobo já foram desenvolvidos vários estudos geológicos e geoquímicos (Meyer & Gonzalez 1982, Farias & Saueressig 1982 a b, Guillén 1984, Veiga 1984, Toledo-Groke *et al.* 1985, Figueiredo & Bruns 1986, Toledo-Groke *et al.* 1987, Amaral *et al.* 1988, Araújo *et al.* 1988, Docegeo 1988, Vieira *et al.* 1988, Flores 1989, Santos 1989, Franco 1990, Lindenmayer 1990, Siqueira 1990, Réquia *et al.* 1995, Silva 1996, Siqueira 1996, Siqueira *et al.* 1997, Souza & Vieira 1998 e Réquia & Fontbote 2000), porém o depósito é ainda controverso quanto à origem, dando lugar a diversas interpretações.

1.1.1 O depósito de Salobo é do tipo SMV ?

Rochas com elevadas proporções de magnetita e silicatos com alto teor de ferro, que foram denominadas de formação ferrífera fácies óxido-silicato (Martins *et al.* 1982) inclui uma unidade de xistos e de formação ferrífera que contém a maior parte da mineralização cuprífera do Salobo. Os sulfetos ocorrem como disseminados predominantemente e restritos a certas camadas

e, portanto, estratiforme. Apresenta evidências de origem tanto vulcanogênica como sedimentar (sedimentação química das rochas em ambiente vulcano-exalativo), sendo considerada singenética (Amaral *et al.* 1988, Vieira *et al.* 1988, Réquia *et al.* 1995 e Souza & Vieira 1998) com remobilizações locais durante o metamorfismo e deformação. Lindenmayer (1990) propõe que parte do minério seja de natureza singenética (bornita, calcocita e calcopirita), hospedado nos níveis ricos de formação ferrífera, e uma outra porção seja de natureza epigenética (molibdenita, ouro e uraninita) com calcopirita e fluorita subordinados, relacionada a intrusões anorogênicos datadas em 1880 ± 80 Ma (Gibbs *et al.* 1986). Ainda Lindenmayer (1990) e Lindenmayer & Fyfe (1990) definem a mineralização como do tipo *stratabound* hospedada em um pacote de formação ferrífera silicatada (FFS) e grauvacas com contribuição vulcanoclástica, no qual o minério (bornita e calcocita) associa-se a camadas ricas em magnetita.

Outro termo, como depósitos de “minérios de Cu e de óxido de Fe vulcanogênico” (Davidson 1992) é proposto para descrever sedimentos químicos, com magnetita, quartzo e hematita predominantes e com calcopirita e pirita subordinadas e, em alguns casos ouro. Eles ocorrem dentro ou próximo a corpos vulcânicos. Depósitos deste tipo, incluiriam Salobo e também: Fosdalen, Noruega; Pahtohavore, Viscaria, Sacberget e Ljusnarsberg, Suécia (Frietsch *et al.* 1979); Atitkogan, Snakeweed Lake, Granduc, Pacand, Bousquet 4 lens, Canadá; mina Atenas, Zimbábue; Starra, Osborne, Big Cadia, Austrália (Bajwah *et al.* 1987 e Davidson 1992).

1.1.2 O depósito de Salobo é do tipo Olympic Dam ?

Nos últimos 25 anos foram descobertos corpos gigantes de minério de cobre, particularmente o de Olympic Dam (Duncan 1994, Gow *et al.* 1994) e Ernest Henry (Distrito de Cloncurry) na Austrália (Pollard *et al.* 1998) e Candelária no Chile, permitindo o reconhecimento de uma importante família de depósitos minerais relacionados com óxidos de ferro como o do Salobo no Brasil. Esses depósitos minerais estão distribuídos em rochas proterozóicas e fanerozóicas, sendo eles ainda enigmáticos quanto à origem. A presença de quantidades variáveis de ETR acessórios, Cu, U, Au, Ag, Co, além do ferro, fizeram com que essas rochas adquiram considerável interesse para as *commodities*. Esse interesse tem estimulado o estudo deles, particularmente desde o descobrimento das enormes brechas hematíticas ricas em Cu-Au-U de Olympic Dam (Barton & Johnson 1996).

Esses depósitos estão tipificados por grandes massas de óxidos de Fe pobres em Ti (comumente $> 10^8$ t de magnetita ou hematita) com menores quantidades de fosfatos (apatita, fosfatos de ETR), sulfetos de Cu-Fe, e esporádicos Au e minerais de U, Ag e Co. A mineralização em profundidade consiste de magnetita $\pm$ apatita precoce com abundante alteração sódica da rocha encaixante (albita $\pm$ escapolita + hornblenda). Mineralização sobreposta ou distal consiste de hematita $\pm$ sulfetos de Cu-Fe $\pm$ ETR com alteração hidrolítica $\pm$ potássica. Em forma, esses depósitos podem ser do tipo *stratabound* com óxidos de ferro maciços hospedados em rochas vulcânicas ou sedimentares, embora formando, muitos deles, discordantes e outros como variavelmente tabulares brechados a massas irregulares. Os primeiros interpretados como singenéticos e corpos de substituição, e os últimos como veios, diques e preenchimento de brechas.

As rochas ígneas estão intimamente ligadas entre si no tempo e no espaço e estão associadas a granitóides alcalinos e rochas vulcânicas, suítes máficas cálcio-alcalinas, intermediárias e félsicas, basaltos de derrames continentais e basaltos relacionados com *rift* (Barton & Johnson 1996). Pollard (2000), enfatiza particularmente o papel do magmatismo neste tipo de depósitos relacionando-o - por contraste ou comparação - com sistemas do tipo porfirítico. Hirtzman *et al.* (1992), designou essa classe de depósitos como “de óxidos de ferro”.

Além dos depósitos mencionados, Barton & Johnson (1996) e Smith *et al.* (1999), inserem neste grupo, os depósitos de ferro de classe mundial de Kiruna-Suécia e o depósito gigante de Fe-ETR-Nb Bayan Obo-China. Outros depósitos, agora considerados como parte desta família são os depósitos magmáticos de óxidos de ferro do sudeste de Missouri, EUA (particularmente Pilot Knob, Iron Mountain, Boss-Bixby e Pea Ridge); a mina de Vergenoeg Fe fluorita e o enorme corpo de minério Palabora Fe-Cu-Au-U-ETR carbonatito encaixado na África do Sul (Jebrak 1999); a zona magmática do distrito de Great Bear, índices de Nipississ (Kwijibo) e Sue-Dianne, Canadá; os depósitos de Fe-Cu-Au-Ag nos Andes (Mantos Blancos, El Soldado e El Romeral) e; o distrito de Cu Cu-Au-Bi de Tennant Creek-Austrália (Davidson & Large 1994; Baker 1998).

Tabela 1. Comparações geológicas e geoquímicas entre os depósitos tipo Olympic Dam com o depósito de Salobo

	Tipo Olympic Dam ^{1 e 2}	Salobo, em Carajás ^{3 e 4}
Idade e Reserva	Paleoproterozóico até o Holoceno > 10 ⁸ toneladas de magnetita (hematita)	Arqueano. > 1.2x10 ⁸ toneladas de magnetita
Minério	Óxidos de ferro (magnetita e hematita) pobres em Ti, com pequenas quantidades de fosfatos (apatita, fosfatos ETR), sulfetos de Cu-Fe; Au e minerais esporádicos de U, Ag e Co.	Abundância de magnetita (hematita subordinada) e silicatos de ferro, disseminações de bornita, calcocita e calcopirita; hospedado nas formações ferríferas; e molibdenita, ouro, uraninita e fluorita subordinados
Rochas ígneas	Ligadas intimamente entre si no tempo e espaço (alguns depósitos ainda têm baixa correlação com composições ígneas ou fases intrusivas). A mineralização concomitante com o magmatismo. Variam desde granitóides alcalinos e rochas vulcânicas, suítes máficas calco-alcalinas, intermediárias e félsicas, basaltos de derrames continentais e basaltos relacionados com <i>rift</i> .	Baixa correlação com rochas intrusivas. Tipo basaltos subalcalinos com afinidade toleítica ⁽⁵⁾ .
Modo de ocorrência e rocha encaixante	<i>Stratabound</i> maciços de óxidos de ferro em rochas vulcânicas e sedimentares; corpos discordantes, variavelmente tabular brechado a massas irregulares.	<i>Stratabound</i> hospedada em um pacote de formação ferrífera silicatada e grauvas com contribuição vulcanoclástica, em que o minério se associa a camadas ricas em magnetita.
Inclusões fluidas	alta temperatura (~ 400°C), altamente salinas (15-60 eq % peso NaCl). Contexto evaporítico de <i>rift</i> .	Alta temperatura (~350 °C). Salinidade elevada (30-60 eq %. Peso NaCl).

1) Hirtzman *et al.* (1992)

2) Barton & Johnson (1996)

3) Lindenmayer (1990)

4) Huhn & Nascimento (1997)

5) Réquia & Fontbote (2000)

O depósito arqueano de Salobo (Tabela 1) apresenta reservas de 1,2x10⁸ toneladas de magnetita; com um minério abundante em magnetita e silicatos de ferro; mineralizações disseminadas de bornita, calcocita e calcopirita em formações ferríferas; baixa correlação com rochas intrusivas e tipo basaltos subalcalinos com afinidade toleítica; modo de ocorrência como *stratabound* hospedados em um pacote de formação ferrífera silicatada e grauvas com contribuição vulcanoclástica, onde o minério associa-se a camadas ricas em magnetita. A alteração hidrotermal mais freqüente é albitização (precoce) e potassificação (tardia), classificadas como propilítica e potássica, utilizando a nomenclatura aplicada a depósitos

pórfiros. Segundo Huhn & Nascimento (1997) o depósito de Salobo apresenta muitas semelhanças com o tipo Olympic Dam da Austrália ou, segundo Requia & Fontbote 2000 como depósitos de “óxidos de ferro (Cu-U-Au-ETR)”.

1.2 PROBLEMÁTICA

No depósito de cobre de Salobo, também existe um amplo espectro de problemas no processamento mineral relacionado principalmente com: a dureza da rocha hospedeira; tamanho de grão fino a muito fino, complexidade mineral e textural dos minerais de cobre e da ocorrência de fluorita. Esses problemas afetam em menor ou maior grau a recuperação do metal desejado, o cobre. Para elevar a recuperação do metal é necessário conhecer as características mineralógicas do minério e da suas implicações nos processos metalúrgicos (Schapiro & Mallio 1981, Henley 1983, Hennessy 1984, Jones 1987, Yvon *et al.* 1991, Hochella 1995, Sutherland 1997, Schneider *et al.* 1997, Welham 1997a e Al *et al.* 1997). Esses problemas são:

- os primeiros testes metalúrgicos sobre o minério sulfetado de Salobo, realizados desde 1978, revelaram que a rocha hospedeira é extremamente dura (CVRD 1982, Andrade *et al.* 1982, Dayton 1985, CVRD/Supes/Gicor 1989 e Pena *et al.* 1989), devido à associação dos minerais de cobre com granada e magnetita. Assim, pela dureza da rocha, requer-se uma cominuição com alto consumo de energia, cujo índice de trabalho de Bond das amostras variou de 14,8 a 22 kwh/t (CVRD/Supes/Gicor 1989 e CVRD 1998), classificado como muito alto (Rolfsson 1983) comparado com outros depósitos de cobre que consomem até 13 kwh/t (Biswas & Davenport 1980 e CVRD 1998).

- embora o corpo do minério tenha sido delineado e avaliado suficientemente para garantir um interesse das grandes companhias de mineração, os estudos metalúrgicos não têm sido favoráveis, devido à natureza fina dos grãos dos sulfetos (tamanho de grão médio de 30 a 40 μm) (Pereira *et al.* 1987 e CVRD 1997). Essas partículas, pequenas e moles, de sulfetos disseminados em uma rocha dura, constituem o maior problema de separação (V.L. de Andrade, informação verbal 1999). A granulação muito fina dos sulfetos de cobre tende a formar lamas (lodos), implicando baixas recuperações do metal, quando efetuada a separação. Este fato faz com que a jazida se apresente como tecnicamente inviável (Pena

et al. 1989). Porém esse aspecto, hoje em dia pode ser superado devido ao nível sofisticado do desenvolvimento alcançado pela tecnologia moderna (Ahlrichs 1981, Gasparini 1981, Marley 1981, Keller 1982, Austin & Luckie 1986, Lin & Miller 1986, Gasparini 1993, Leroux *et al.* 1996, Petruk & Lastra 1996, Bonifazi *et al.* 1997, DNPM *et al.* 1997, Miller & Lin 1997, Scaini *et al.* 1997 e Gottlieb *et al.* 2000).

- devido à complexidade mineral e textural (presença de mais de um sulfeto de Cu, disseminados e intercrescimentos gráficos e mirmequíticos), os minerais de cobre precisariam de várias etapas na moagem, voltadas para uma moagem mais fina, que permitisse liberá-los, mas essa operação unitária envolveria aumento de custos. Por isso, desde o início dos testes, todos os estudos concentraram-se na minimização dos custos de moagem (Pena *et al.* 1989 e CVRD/Supes/Gicor 1989). Essas características do minério fazem com que este minério seja de difícil tratamento metalúrgico (inviabilizando seu retorno econômico), razão pela qual é constantemente submetido a reavaliações geológicas e tecnológicas, implicando o adiamento de operações do projeto Salobo.

- a abundância de fluorita nos concentrados do minério de Salobo é um problema em qualquer tratamento metalúrgico (processo *flash smelter* Outokumpu), já que o flúor liberado e combinado com hidrogênio forma o ácido fluorídrico, que é tóxico e corrosivo; concentrações de cloro e urânio no minério são inaceitáveis pelos *smelters* de cobre; presença abundante de grafita (CVRD/Super/Gicor 1989 e CVRD 1997) afeta também o grau de recuperação do cobre na flotação (Pillai *et al.* 1984).

A implementação de Salobo não somente tropeçou com os problemas de índole mineralógica e tecnológica acima detalhados, também a grande oferta de Cu no mercado internacional e os preços baixos influíram nessa decisão. A produção de cobre no mercado tem atravessado nos últimos tempos turbulência internacional e os preços não são alentadores, causados pela queda no consumo. Os preços internacionais de cobre, a 0,8 US\$/lb (fonte: London Metal Exchange 1999), motivaram a paralisação de várias minas no mundo inteiro como Highland Valley, Canadá; Ojos de Salado, Chile; Chino, San Manuel, Pinto Valley, Superior,

EUA (CVRD 1999), e como é de se esperar a implementação de outras minas, como Quellaveco e La Granja, Perú (Minérios e Minerais 1999).

1.3 OBJETIVOS

Além de vários estudos geológicos, geoquímicos e de beneficiamento do minério em escala laboratorial bem como planta piloto (Andrade *et al.* 1982, Andrade *et al.* 1984, Pereira *et al.* 1987, CVRD/Supes/Gicor 1989, Bandeira & Pereira 1988, Pena *et al.* 1989, CVRD 1997, entre outros) desenvolvidos no depósito de Salobo, inexistem ou são de extrema reserva da empresa Salobo Metais S.A. trabalhos detalhados sob microquímica e cristalquímica do minério *run-of-mine* (ROM) e/ou em produtos de beneficiamento. Essas foram as razões da realização deste trabalho que visou aos seguintes objetivos:

- caracterização químico-mineral de minerais de cobre do minério de Salobo: microquímica e cristalquímica.
- caracterização tecnológica na cominuição. Estudo das características da matéria-prima mineral e levantamento de índices tecnológicos: proporções minerais, composição mineral, características de liberação e intercrescimento.

Com os tópicos assinalados acima, pretende-se fornecer parâmetros que possam contribuir para um melhor entendimento da mineralogia dessa jazida, avaliando a química mineral, definindo a variabilidade química do minério e, conseqüentemente, fornecer subsídios para o estabelecimento de modelos ou técnicas que signifiquem uma alternativa tecnológica no tratamento do minério de Salobo e outros semelhantes.

1.4 LOCALIZAÇÃO E ASPECTOS FISIOGRAFICOS

O depósito de cobre do Salobo localiza-se à margem direita do igarapé Salobo, a cerca de 27 km de sua foz no rio Itacaiúnas, no setor norte da Serra dos Carajás, município de Marabá (PA), a 60 km a noroeste da mina N4 de ferro de Carajás e a 520 km da cidade de Belém (Figura 1).

Salobo faz parte dos platôs altos da Serra de Carajás, da unidade morfoestrutural Planalto Dissecado do Sul do Pará. Eles constituem maciços residuais de topos aplainados e serras alinhadas em forma de cristas e picos. A serra, de feições assimétricas, tem cotas mais elevadas (450 metros) com desnível da ordem de 250 metros em relação ao topo dos platôs residuais da região (Amaral *et al.* 1988).

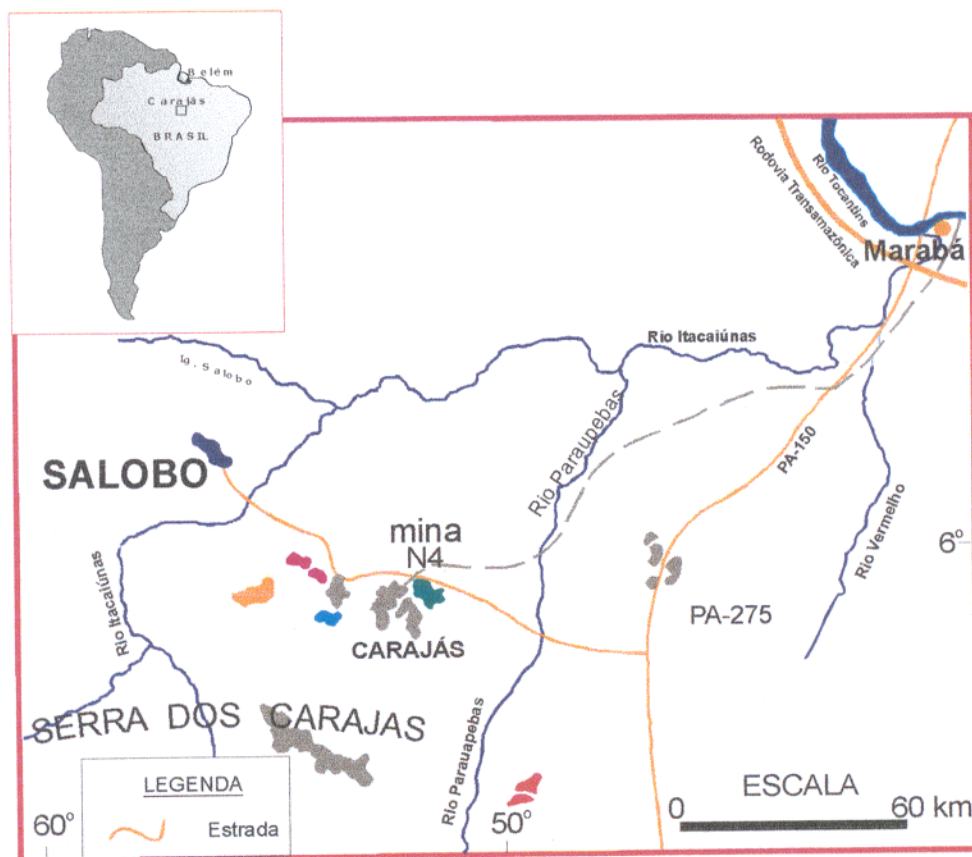


Figura 1. Localização do depósito de Salobo, Serra dos Carajás (modificado de Dayton 1985).

1.5 ASPECTOS GEOLÓGICOS

O depósito de cobre de Salobo é parte da Província Mineral de Carajás (Docegeo 1988) e na área distinguem-se as seguintes unidades geológicas: gnaisses do Complexo Xingu, rochas supracrustais pertencentes ao Grupo Igarapé Salobo (Siqueira 1990, Lindenmayer 1990 e Machado *et al.* 1991) e rochas intrusivas (Figura 2).

Complexo Xingu. Ocorre como faixas irregulares, subverticais e alongadas na direção N70°W, compreendendo gnaisses bandados trondhjêmíticos a quartzo monzoníticos e passam para litotipos do Grupo Igarapé Salobo ao Sul através de zonas de cisalhamento (Siqueira 1996).

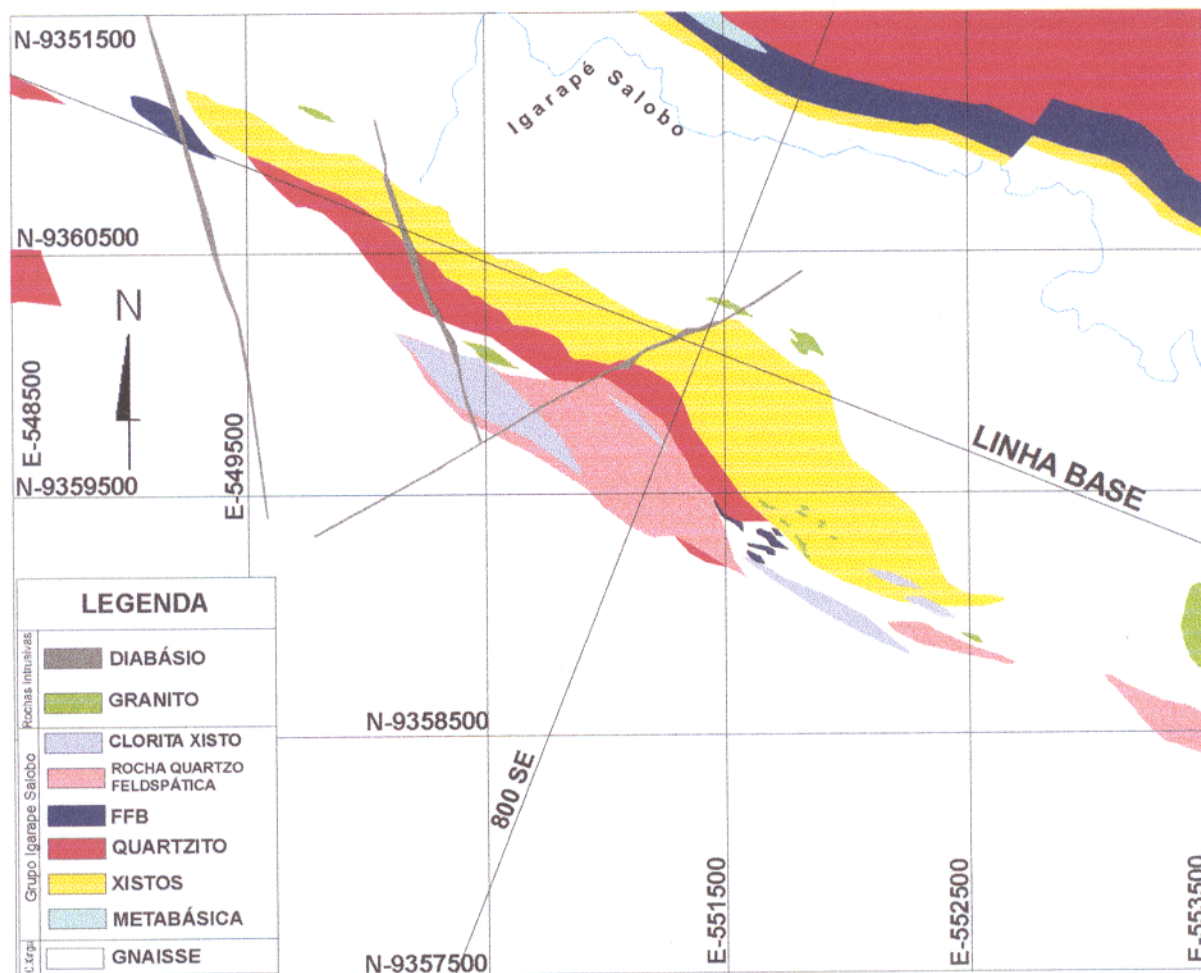


Figura 2. Mapa geológico da área do depósito de Salobo (modificado de Souza & Vieira 1998).

Grupo Igarapé Salobo. Compreende um conjunto vulcanossedimentar com formações ferríferas associadas, encaixados em gnaisses do Complexo Xingu (Docegeo 1988, Siqueira 1990 e Costa *et al.* 1991). O conjunto tem direção N70°W com mergulhos subverticais apresentando espessura entre 300 a 600 metros e extensão de mais de 10 km, porém descontínuos. É cortado por corpos graníticos e rochas básicas.

Constitui-se por corpos lenticulares com expressiva variedade de tipos petrográficos, compreendendo rochas originadas por sedimentação química e membros francamente detríticos, além de vulcânicas básico-intermediárias subordinadas. Neste contexto, ocorrem magnetita-faialita xistos, denominados de formações ferríferas 1, passando para biotita-almandina-magnetita-faialita xistos através de interdigitações tectônicas, denominados de formação ferrífera 2, que devem incluir contribuição detrítica (Lindenmayer 1990). Os metassedimentos detríticos são representados por xistos com biotita e granada, denominados pela referida autora de metagrauvacas. A seqüência supracrustal é complementada por quartzitos, clorita xistos e rochas quartzo-feldspáticas.

Em função do intenso tectonismo ocorrido na área, a distribuição espacial destas rochas não reflete o empilhamento estratigráfico original, sendo consequência da organização geométrica promovida pelo tectonismo (Siqueira 1990 e Siqueira 1996).

- Formações ferríferas. Ocorrem sob a forma de lentes de espessura centimétrica a decamétrica. Trata-se de rochas maciças a foliadas, compostas de magnetita, grunerita, biotita, almandina e faialita em proporções variadas. Lindenmayer (1990) classificou essas rochas como formações ferríferas tipos 1 e 2. Segundo Souza & Vieira (1998) essas rochas são classificadas como X1 (>50 % de magnetita) e X3 (10-50 % de magnetita).

As rochas da formação ferrífera tipo 1 são de textura maciça a levemente foliada e estão constituídas por magnetita-faialita-grunerita, contendo quantidades subordinadas de biotita, hastingsita, almandina e greenalita, bem como proporções menores de fluorita, apatita, allanita, turmalina, titanita, ilmenita e grafita.

As rochas da formação ferrífera tipo 2 exibem uma foliação acentuada e são compostas de magnetita-biotita-grunerita-almandina e por quantidades subordinadas de quartzo, clorita e turmalina. Em proporções menores ocorrem faialita, hastingsita, greenalita, fluorita, plagioclásio, apatita, allanita, zircão e grafita.

- Metagrauvacas. São os litotipos dominantes da seqüência sedimentar. Formam camadas individuais, intercaladas (imbricadas) com formação ferrífera, podendo alcançar

espessuras da ordem de 100 a 250 metros. São foliadas penetrativamente, de granulação média a grossa e compostas por biotita, almandina e quartzo, ocorrendo subordinadamente muscovita, plagioclásio, grunerita, clorita e magnetita.

- Metavulcânicas Básicas. São rochas predominantemente monominerálicas, grossas, constituídas de hastingsita e/ou hornblenda. Ocorrem de forma concordante às seqüências metassedimentares, em contatos bruscos.

- Formações Ferríferas Bandadas. Ocorrem como lentes delgadas, segmentadas, com espessuras de até 15 metros, nas proximidades da passagem das metagrauvacas para quartzitos e gnaisses a sudoeste, há um aumento de espessura em direção ao noroeste, onde podem alcançar mais de 100 metros. Apresentam granulação fina, contendo quartzo, hematita e grunerita essencialmente (Souza & Vieira 1998).

- Quartzitos. Formam camadas de aproximadamente 200 metros de espessura, normalmente mantendo as mais altas cotas topográficas. São maciços a foliados, com granulometria média a fina, e constituídos por quartzo (média de 75 %) com muscovita subordinada e menores quantidades de clorita, silimanita, biotita, feldspato, magnetita e granada. Neste domínio ocorrem ainda: rochas quartzo-feldspáticas e clorita xistos.

Rochas Intrusivas

- Granitóides. Compreendem dois corpos principais: o Granito Salobo Antigo que aflora na área do acampamento e é composto por feldspato potássico, oligoclásio, quartzo, augita, hornblenda, clorita e magnetita e; o Granito Salobo Jovem, que consiste de pequenos sills, orientados segundo NWW, hospedado pela seqüência supracrustal e pelos gnaisses do embasamento e está composto por albita, ortoclásio e magnetita (Lindenmayer 1990 e Souza & Vieira 1998).

- Diques de Diabásio. Dois diques de diabásio não deformados ocorrem na área. Ambos estão compostos por plagioclásio, augita, magnetita, ilmenita e quartzo. Um terceiro dique foi cortado por um único furo de sonda em 1997 (Souza & Vieira 1998); situa-se no extremo noroeste da jazida e consiste de hornblenda, plagioclásio e quartzo.

1.6 METODOLOGIA

1.6.1 Campo

O material utilizado neste trabalho consistiu de 91 amostras provenientes de testemunhos de 26 furos de sondagem (Figura 3) e de 20 amostras de pilhas de minério da galeria G3 (num total de 60 kg), coletadas pelo autor e orientador, em uma etapa de campo realizada em dezembro de 1998. Também foram coletadas 20 kg de amostras (grão médio de 5 a 7 cm) de minério britado que alimentava a planta piloto de beneficiamento do minério entre 1986 a 1993. A Salobo Metais S.A. forneceu resultados analíticos e mapas até então disponíveis.

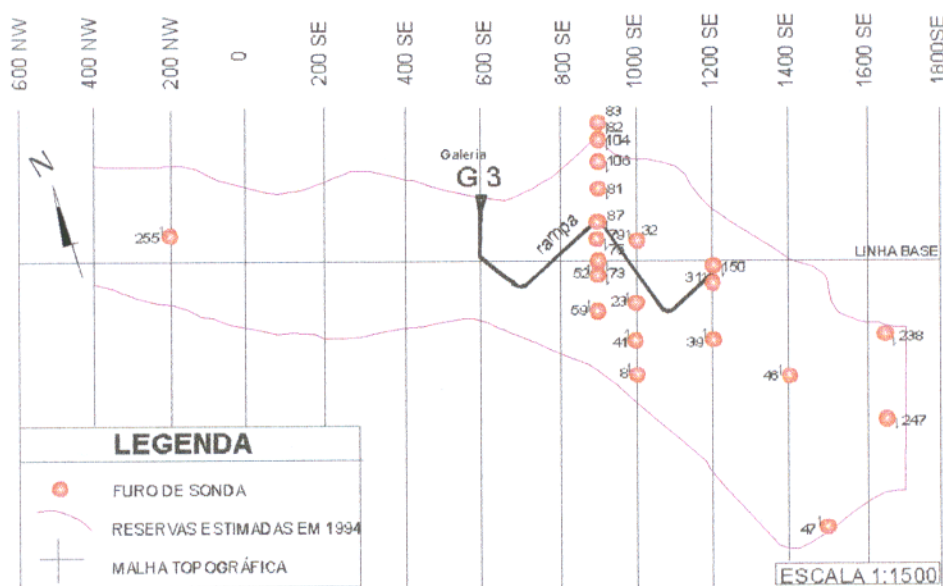


Figura 3. Localização dos furos de sondagem amostrados e da galeria G3.

1.6.2 Laboratório

As análises mineralógicas, microquímicas e de cominuição, envolveram os seguintes métodos:

- Preparação de amostras. As amostras foram analisadas macroscopicamente e microscopicamente, neste último caso com auxílio do estereomicroscópio para identificar os principais aspectos gerais dos sulfetos, só então, foram obtidas alíquotas das mesmas amostras para análises por

difração de raios-X. Outra porção foi utilizada para confecção de 50 seções polidas para análises em microscopia de luz refletida.

- Microscopia ótica. Foram realizadas análises mineralógicas por microscopia de luz refletida a partir de seções polidas e usando-se o microscópio de polarização Axiolab-Carl Zeiss, Zeiss Axiophot com objetivas de 2,5x, 10x, 20x, 40x e 50x (nos laboratórios de microscopia da UFPA, UFMG e Universidades de Halle e Munique na Alemanha). Os estudos das relações texturais entre as fases minerais presentes, tamanho, estruturas internas e outras características mineralógicas foram realizadas, com base nos trabalhos de Uytendogaardt & Burke (1971), Ramdohr (1980), Craig & Vaughan (1981) e Picot & Johan (1982).

- Difração de raios-X. Para a identificação de fases minerais e refinamento de parâmetros de cela unitária, foram realizadas determinações em amostras totais e de grãos nos laboratórios de raios-X da UFPA e da Universidade de Halle, na Alemanha. Devido ao pequeno tamanho dos grãos dos sulfetos, foi necessário fazer micropreparação, por meio de uma separação ao estereomicroscópio. Quantidades de aproximadamente 2 mg, foram suficientes para as análises por DRX. Foram empregados: goniômetro Philips PW 3020 com fenda de divergência automática e monocromador de grafite, tubo de raios-X com ânodo de cobre operando a 45 kV e 40 mA com varredura contínua de $0,04^\circ$ 2θ /seg e amostragem a cada $0,02$ 2θ , controle automático Philips PW3710 acoplado a microcomputador no CG/UFPA e; o difratômetro de pó da firma Siemens (modelo D5000 com trocador de amostras e monocromador secundário) com tubo de anodo de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha 1} = 0,154056\text{nm}$) e operado a 40 kV e 30 mA na Universidade de Halle. Os difratogramas foram interpretados com os *softwares* APD (*Automated Powder Diffraction*), Diffrac AT V. 3.1 e V. 5.0 e as fichas PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) da Universidade de Halle. Para a medição de parâmetros da cela unitária dos sulfetos de cobre, magnetita e granada foram empregados passos de $0,01$ 2θ /seg e o programa de refinamento CELREF (Laugier & Bochu 2000).

Foram realizadas também, análises da cristalinidade da magnetita, sobre a reflexão (311) ($35,42^\circ 2\theta$). Esta reflexão foi medida e corrigida usando a posição da reflexão (311) do padrão interno silício NB 640b aferido com o padrão silício de calibração do difratômetro Philips. As medições desses padrões nesse pico deram exatamente o mesmo resultado para ambos, $28,42^\circ 2\theta$,

confirmando a precisão do difratômetro.

- Microscopia eletrônica. As microanálises químicas, efetuadas em 67 seções polidas do ROM e produtos de cominuição, assim como as imagens dos minerais, foram realizadas nos Laboratórios de Microscopia Eletrônica da Universidade de Halle e do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, com os microscópios JEOL JSM 6300 e JEOL JSM-5410, respectivamente, ambos providos com Sistemas Dispersivo em Energia (SDE). Essas análises, usadas para a identificação de fases minerais não identificadas por luz refletida e para avaliação da química mineral, foram efetuadas pontualmente em partículas com dimensões superiores a 5 μm . As análises foram feitas principalmente sobre sulfetos de cobre (bornita, calcocita e calcopirita) e ainda magnetita e alguns silicatos associados. Os padrões utilizados foram ZnS (S), faialita (Fe), Cu (Cu), apatita (P), LaB₆ (La), CeO₂ (Ce), NdF₃ (Nd), anortoclásio (Na), olivina USNM111312 (Mg), anortita (Al e Ca), olivina USNM137041 (Si), microclinio (K), KCl (Cl), ilmenita (Ti e Mn), InAs (As), Ag (Ag), Au (Au), Sb (Sb), PbF₂ (Pb), Co (Co), liga Fe-Ni (Ni), Mo (Mo), ThO₂ (Th) e U (U).

As análises microquímicas foram realizadas também em microsonda eletrônica (MSE) nos sulfetos de cobre, magnetita e alguns silicatos, em oito seções polidas (seis do ROM e dois dos produtos de cominuição) usando a sonda Cameca SX-50 da Universidade de Munique, Alemanha. A corrente do feixe e a voltagem de aceleração foram 40 nA e 15 kV, respectivamente. Os padrões utilizados foram esfalerita (S), hematita (Fe), by21 (Mn), Cu (Cu), Co (Co), buns_Ni (Ni), gaAs (As), Se (Se), Ag (Ag), Sb₂S₃ (Sb), Te (Te), Au (Au), vana_Pb (Pb), periclásio (Mg), corindon (Al), woll_Si (Si), woll_Ca (Ca), by_21Ti (Ti) e by_21Mn (Mn). Foram feitas 10 análises em cada padrão para comprovar a homogeneidade composicional e portanto ter segurança de que a técnica é satisfatória para os fins deste estudo. As amostras analisadas foram repolidas e imediatamente recobertas com grafite para inibir a formação de superfícies embaçadas e realização das análises.

- Britagem. No laboratório de tratamento de minérios da UFMG, 60 kg de amostras da galeria G3 foram britados primeiramente num britador de mandíbulas (abertura 3,0 cm) e posteriormente num britador de rolos (abertura 0,5 cm). Cada amostra britada foi quarteada usando o quarteador Jones.

- Moagem. 1000 g de cada amostra britada foram moídos a seco e úmido, em tempos de 40 minutos, 1, 2, 3, 4 e 5 horas, para avaliar a produção de finos. Foi utilizado o moinho de bolas da Denver do laboratório de tratamento de minérios da UFMG.

- Classificação granulométrica. Usaram-se peneiras (a seco e a úmido) para classificar tamanhos de grão > 400 malhas Tyler e ciclones (a úmido) para classificar tamanhos < 400 malhas Tyler, no Laboratório de Caracterização de Minérios da UFMG. Foi efetuada também uma classificação granulométrica a seco com o peneirador a ar Alpine em tamanhos < 400 malhas Tyler para comparar com a ciclonagem que é efetuada a úmido, nesta mesma Universidade.

- tamanhos de grão > 400 malhas Tyler. As amostras moídas foram classificadas granulometricamente em uma série de peneiras Tyler e peneirador vibratório suspenso, nas faixas de 8 (malhas) ($2360 \mu\text{m}$), 14 ($1187 \mu\text{m}$), 28 ($591 \mu\text{m}$), 48 ($296 \mu\text{m}$), 100 ($148 \mu\text{m}$), 200 ($74 \mu\text{m}$), 270 ($53 \mu\text{m}$) e 400 ($37 \mu\text{m}$), a seco e a úmido.

- tamanhos de grão < 400 malhas Tyler. Aliquotas de 50 g devidamente quarteadas das amostras peneiradas com tamanhos < 400 malhas foram introduzidas no *cyclosizer* Warman e só então foram submetidas à classificação por ciclonagem a úmido. As seguintes variáveis de operação: f_1 ($T^\circ\text{C H}_2\text{O}$) = 22,5; f_2 (densidade do minério) = 4,37 g/cm^3 e; f_3 (vazão de água) = 11,6 l/min, foram usadas. Uma vez descarregadas as frações de cada unidade do *cyclosizer* as mesmas foram submetidas a elutriação f_4 (tempo de elutriação = 20 minutos). Ao final desse período foram coletadas cinco frações, com os tamanhos limites de separação mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Margens de tamanhos limite e efetivo de separação no *cyclosizer* Warman.

CICLONE	Tamanho limite de separação d_i (μm)	Tamanho efetivo de separação d_e (μm)
C1	42,7	26,9
C2	30,5	19,2
C3	22,1	13,9
C4	15,0	9,4
C5	12,0	7,5

C1..C5 corresponde ao número da série de ciclones

Com as variáveis de operação f_1 , f_2 , f_3 y f_4 foi calculado o tamanho efetivo de separação $d_e = d_i * f_1 * f_2 * f_3 * f_4$ (Tabela 2). A fração -7,5 μm foi obtida parcialmente (devido à quantidade de água alimentada na ciclonagem) por sedimentação num recipiente até clarear a água, sinal de que apresentava pouco ou nenhum sólido.

- alíquotas aproximadas de 0,6-0,7 g (das amostras < 400 malhas peneiradas a seco) foram classificadas nos tamanhos de 30, 20 e 10 μm usando-se o classificador Alpine, no laboratório de Hidrometalurgia e Caracterização de Sólidos Particulados do Departamento de Metalurgia e Materiais-UFMG.

- Análises modais. Essas análises foram realizadas em seções polidas de amostras de testemunhos de sondagem (nove amostras) do minério de Salobo e de frações granulométricas das peneiras e ciclonagem, para um tempo de moagem de quatro horas a seco (13 seções) e duas horas de moagem a úmido (13 seções). Com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade dos dados nas frações volumétricas, as imagens foram obtidas por meio de dois MEV/SDE diferentes, um JEOL (Universidade de Halle, Alemanha) e um LEO (Escola Politécnica da USP), usando-se os programas CAMEO da Oxford e QWIN (que opera o analisador de imagens Quantimet 600) respectivamente. Imagens obtidas no MEV da Escola Politécnica da USP foram analisadas também com o analisador de imagens Quantimet 500 do Laboratório de Petrografia da UFPA.

As medidas foram realizadas a partir de imagens binárias ou tons de cinza. O programa CAMEO pode distinguir até três tons de cinza (por diferença de imagem de fundo é possível obter um quarto tom). Já com os Quantimets 600 e 500 (Leica 1995) é possível distinguir até seis tons. No minério de Salobo foram categorizados cinco tons de cinza derivados das imagens de elétrons retroespalhados (BSE) geradas no MEV, correspondendo aos seguintes minerais: bornita (br), calcocita (cc), calcopirita (cpy), magnetita (mg) e silicatos (sk) (inclui a fluorita). Os silicatos e a fluorita apresentam-se geralmente com mesmos tons cinza, por isso foram agrupados como se fossem mineral único. A obtenção de imagens para análises modais foi manual no MEV da Universidade de Halle e automático no MEV da USP.

O tratamento de dados de porcentagem em volume foi obtido pela relação entre a área de cada fase e a área total das fases medidas. Para as conversões de porcentagem em volume para

porcentagem em peso de cada fase, considerou-se a densidade de cada mineral: calcocita (5,7); bornita (5,1); calcopirita (4,4), magnetita (5,2) e silicatos (média 3,3) mais comuns (3,2 da greenalita; 3,0 da biotita; 4,3 da almandina; 3,6 da grunerita; 4,4 da faialita; 3,0 da minessotaita; 2,8 da stilpnomelana; 2,7 do quartzo e 3,0 da clorita; + 3,2 da fluorita).

- Análises do grau de liberação. Imagens obtidas das seções polidas dos produtos de cominuição nos MEV/SDE da Universidade de Halle, Alemanha, e da Escola Politécnica da USP (descritos acima) foram usadas para a determinação da liberação mineral. As porcentagens de liberação mineral em cada fração cominuída foram medidas e calculadas com base no programa Qwin que opera o analisador de imagens Quantimet 600 e Quantimet 500.

O método para a determinação do grau de liberação dos sulfetos de cobre em partículas seguiu a técnica de porcentagem em volume (Petruk & Lastra 1996). Consiste em mensurar as áreas de todos os minerais em todas as partículas nas amostras por algoritmos. Posteriormente programam-se macros (rotinas do programa Qwin) que são únicos para todo sistema de análises de imagens. A porcentagem de área do mineral na partícula é calculada e logo transformada para volume em %. Em seguida as áreas das partículas são classificadas em passos de 10, 20....100 % volume (% do mineral de interesse em cada passo de cada fração). Uma partícula contendo 100 do mineral em % volume é classificada como grão liberado e 0 % corresponde a partículas sem o mineral de interesse (não foi necessário realizar este último).

2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E MICROQUÍMICA DOS MINERAIS DE MINÉRIO

A mineralização sulfetada do depósito do Salobo levou à formação de bornita, calcocita e calcopirita, que estão associadas com quantidades menores de molibdenita, cobaltita, saflorita, niquelina, siegenita, ouro, prata, grafita, ilmenita, hematita, Te-Ag, uraninita e monazita (Tabela 3). Os sulfetos de cobre ocorrem hospedados por conjuntos de formações ferríferas arqueanas características do depósito, os quais são formadas essencialmente de: a) magnetita e faialita maciça, eventualmente bandadas e, b) biotita e magnetita bandados. Esses conjuntos contêm proporções variáveis de granada, anfibólio, quartzo, plagioclásio e quantidades subordinadas de fluorita, bem como greenalita, minnesotaíta, stilpnomelana, apatita, monazita, allanita e, ocasionalmente siderita, goethita e malaquita (Tabela 3). Pode-se observar uma íntima associação dos sulfetos com os termos rochosos/minérios mais ricos em magnetita.

As microanálises efetuadas sobre 30 seções polidas das amostras do ROM e da galeria G3, confirmam a maioria dos minerais caracterizados por microscopia de luz refletida e DRX. No entanto, minerais portadores de Au, Ag, Pb, Co, Ni, U, Th, Te e ETR só foram identificados por MEV/SDE e MSE. Esses resultados mineralógicos estão de acordo com estudos mineralógicos de Figueiredo & Bruns (1986), Docegeo (1988), Réquia *et al.* (1995), Siqueira (1996) e Souza & Vieira (1998), porém, minerais como niquelina, siegenita e Te-Ag, foram identificados pela vez primeira no presente trabalho.

Tabela 3. Minerais identificados no depósito de Salobo

Espécie mineral	Fórmula química ^(1, 2)	Classe cristalina ^(1, 2)
ouro-prata	Au-Ag	4/m $\bar{3}$ 2 - 4/m $\bar{3}$ 2/m
grafita	C	6/m2/m2/m
bornita	Cu ₅ FeS ₄	$\bar{4}$ 2m
calcocita	Cu ₂ S	2/m
djurleita	Cu _{1,97} S	2/m ⁽³⁾
calcopirita	CuFeS ₂	$\bar{4}$ 2m
molibdenita	MoS ₂	6/m2/m2/m
cobaltita	CoAsS	mm2
saflorita	CoAs ₂	2/m2/m2/m
niquelina	NiAs	6/m2/m2/m
siegenita	(Ni,Co) ₃ S ₄	4/m $\bar{3}$ 2/m
Te-Ag	TeAg (?)	2/m2/m2/m ⁽³⁾
magnetita	Fe ⁺² Fe ⁺³ ₂ O ₄	4/m $\bar{3}$ 2/m
ilmenita	FeTiO ₃	$\bar{3}$
hematita	α-Fe ₂ O ₃	$\bar{3}$ 2/m
goethita	α-FeOOH	2/m2/m2/m
uraninita	UO ₂	4/m $\bar{3}$ 2/m
monazita	(Ce,La,Nd)PO ₄	2/m
apatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	6/m
fluorita	CaF ₂	4/m $\bar{3}$ 2/m
malaquita	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	2/m
siderita	FeCO ₃	$\bar{3}$ 2/m
biotita	(K)(Mg,Fe) ₃ (Al,Fe)Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	2/m
muscovita	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	2/m
stilpnomelana	K(Fe,Mg,Fe) ₈ (Si,Al) ₁₂ (O,OH) ₂₇	$\bar{1}$ ⁽³⁾
almandina	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	4/m $\bar{3}$ 2/m
grunerita	Fe ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	2/m
Fe-actinolita	Ca ₂ (Fe ²⁺ ,Mg) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	2/m
riebeckita	Na ₂ (Fe ²⁺ ,Mg) ₃ Fe ³⁺ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	2/m
hornblenda	Ca ₂ (Fe ²⁺ ,Mg) ₄ Al(Si ₇ Al)O ₂₂ (OH) ₂	2/m
hastingsita	NaCa ₂ (Fe ²⁺ ,Mg) ₄ Fe ³⁺ Al ₂ Si ₆ O ₂₂ (OH) ₂	2/m
faialita	Fe ₂ SiO ₄	2/m2/m2/m
albita	NaAlSi ₃ O ₈	$\bar{1}$
dravita	NaMg ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄	3m
schorlita	NaFe ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₄	3m
greenalita	(Fe ⁺² ,Fe ⁺³) ₂₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2 ⁽³⁾
minnesotafta	Fe ⁺² ,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	$\bar{1}$ ⁽³⁾
quartzo	SiO ₂	32
allanita	(Ca,Ce) ₂ (Fe ⁺² ,Fe ⁺³)Al ₂ O(SiO ₄)(Si ₂ O ₇)OH	2/m

¹ Klein & Hurlbut 1993; ² Roberts et al. 1990; ³ Mineralogy Database 2001

2.1 COMPOSIÇÃO MINERAL MODAL

As porcentagens em volume e em peso dos minerais presentes em amostras de testemunhos do minério de cobre do Salobo estão indicadas na tabela 4 e plotadas no histograma da figura 4. Esses resultados derivam da conjunção dos modos de operação (manual no CAMEO e automático no Quantimet 600 e Quantimet 500) usados para a análise modal. As variações entre os métodos situam-se na faixa de 2 - 5 %.

Tabela 4. Composição mineral modal (% volume e % peso) dos sulfetos de cobre (bornita-br, calcocita-cc e calcopirita-cpy), magnetita-mg e silicatos-sk.

Nº	amostra	% volume					% peso				
		br	cc	cpy	mg	sk	br	cc	cpy	mg	sk
1	sal66	2,6	0,0	0,0	77,5	19,9	2,7	0,0	0,0	83,6	13,6
2	sal62	0,4	2,8	0,0	58,3	38,5	0,4	3,6	0,0	67,6	28,4
3	sal53*	4,2	3,6	0,0	53,7	38,6	4,7	4,6	0,0	62,3	28,4
4	sal43*	6,5	1,2	0,0	52,3	40,1	7,4	1,6	0,0	61,2	29,8
5	sal57	4,6	1,3	0,0	52,0	42,1	5,3	1,7	0,0	61,5	31,6
6	sal3*	2,9	0,0	3,2	46,9	46,9	3,5	0,0	3,3	57,0	36,2
7	sal18*	4,6	2,8	0,0	36,7	55,8	5,7	3,9	0,0	46,0	44,4
8	sal28*	1,3	0,0	1,4	27,1	70,2	1,7	0,0	1,6	36,6	60,1
9	sal37*	6,7	2,6	0,0	0,0	90,7	9,8	4,2	0,0	0,0	85,9
	média	3,7	1,6	0,5	44,9	49,2	4,6	2,2	0,5	52,9	39,8

(*) sal3, 18, 28, 37,43,53 (média dos métodos automático e manual) (Obs.: análises 1:F238, 2:F150, 3:F106, 4:F104, 5:F108, 6:F8, 7:F52, 8:F79 e 9:F102) (F=furo).

Bornita, calcocita e calcopirita são de fácil diferenciação nas tonalidades cinzas. Essas fases apresentam amplas variações entre as amostras (Figura 4). A bornita pode variar de 0,4 a 9,8 %, enquanto a calcocita e calcopirita apresentam quantidades máximas de 4,6 e 3,3 %, respectivamente. A magnetita se distingue facilmente dos silicatos complexos e outros minerais acessórios, variando de quantidades ínfimas até 80 %, enquanto os silicatos variam de 20 a 90 %.

Em concordância com outros estudos mineralógicos (Pereira *et al.* 1987 e Souza & Vieira 1998), os sulfetos de cobre são mais comuns quando associados à magnetita, fato demonstrado pelas análises 1 a 6 (Figura 4). A bornita e calcocita ocorrem também como inclusões nos silicatos (às vezes associada à magnetita), como evidenciado pelas análises 7 a 9 (Figura 4).

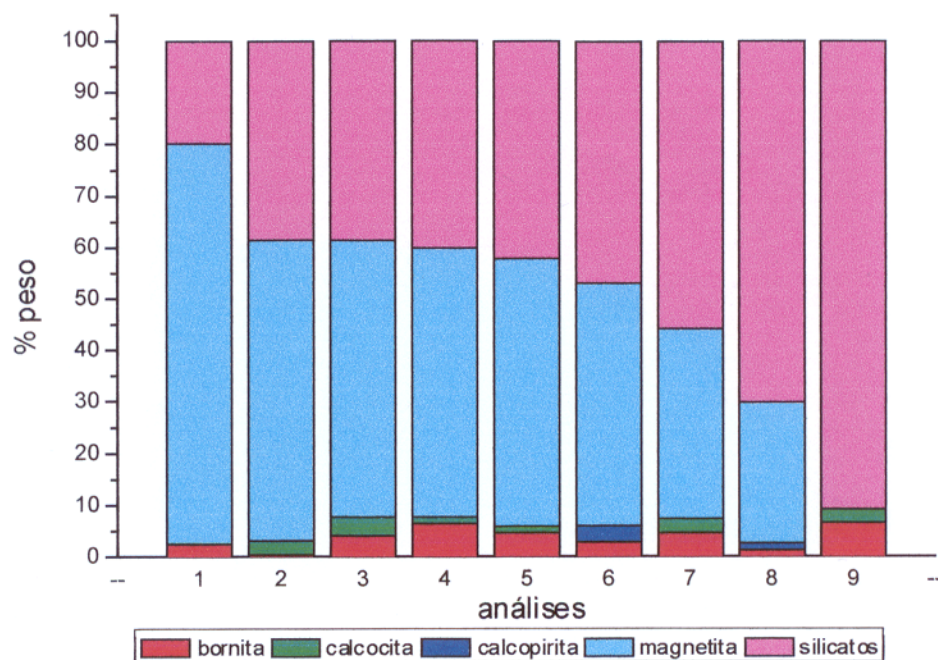


Figura 4. Frações volumétricas (% peso) dos sulfetos de cobre (br, cc e cpy), magnetita e silicatos (incluído fluorita) do minério do Salobo.

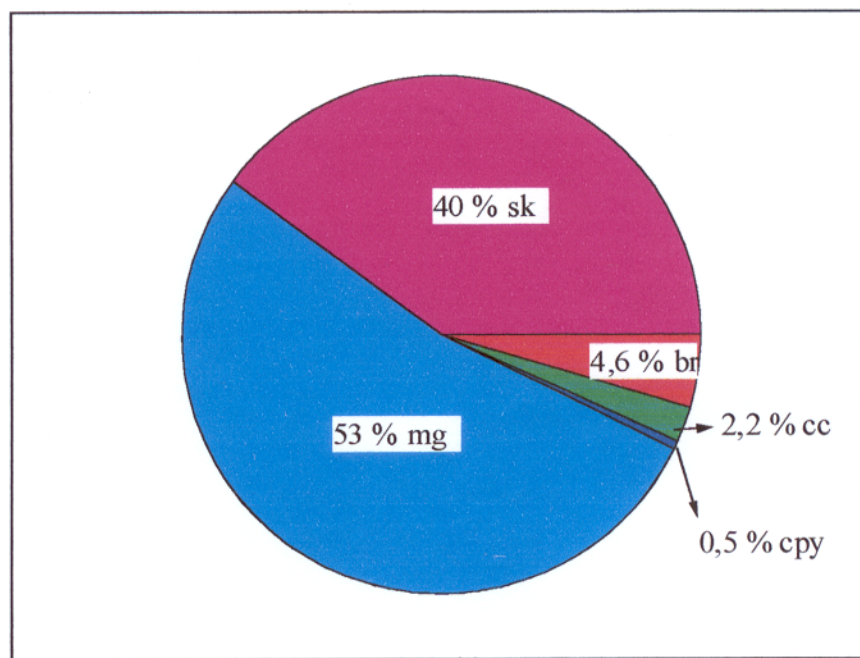


Figura 5. Composição modal (média % peso) dos sulfetos de cobre (bornita-br, calcocita-cc, calcopirita-cpy) magnetita-mg e silicatos-sk do minério do Salobo.

A bornita é geralmente o principal sulfeto de cobre em Salobo, com 4,6 % peso do total das amostras analisadas (Figura 5). Para Souza & Vieira (1998) a calcocita é o principal. Segue-se calcocita com 2,2 % e a calcopirita com 0,5 %. A magnetita e silicatos constituem em média 53 % e 40 % peso, respectivamente, e são os principais minerais das rochas mineralizadas.

Podem ser observados dois grupos de distribuição em frações volumétricas entre magnetita e silicatos (Figura 4): o primeiro com magnetita acima de 50 % em peso (análises 1 a 6) e o segundo com magnetita abaixo de 50 % (análises 7 a 9). No primeiro grupo com exceção da análise 1 (F238), as quantidades de magnetita e silicatos estão na razão 2:1. No segundo grupo pode ser notado um decréscimo gradativo da magnetita com crescimento proporcional dos silicatos. Ambos os grupos indicam uma distribuição heterogênea destes minerais no minério e mostram efetivamente a ocorrência de diferentes litotipos para o minério do Salobo, sejam formações ferríferas tipos 1 e 2 (Lindenmayer 1990) ou rochas classificadas como X1 (>50 % de magnetita) e X3 (10-50 % de magnetita) (Souza & Vieira 1998).

2.2 SULFETOS CUPRÍFEROS

Bornita (Cu_5FeS_4). É o sulfeto de cobre mais importante em Salobo, com aproximadamente 4,6 % em média no minério. A bornita ocorre em:

a) cristais e grãos finos irregulares disseminados. Ocorrem nos interstícios da magnetita maciça e por vezes junto à biotita, grunerita, almandina, faialita e greenalita. Eles não são uniformes e têm tamanhos máximos de 3,0 mm. Em alguns casos, agregados de cristais de bornita assumem contatos lineares com os agregados idiomórficos a hipidiomórficos da magnetita (Figura 6a). Às vezes as disseminações, que inicialmente são de cor laranja, aparecem embaçadas com cores semelhantes ao do cobre nativo a violeta e azul (*peacock-ore*), no entanto, sem mudança na composição como indicam as análises por DRX.

b) finas bandas alternadas. Lâminas micrométricas de bornita ocorrem alternadas e em grupos paralelos orientados ao longo da clivagem da biotita e/ou grunerita (Figura 6b) ou em

bandas compactas da faialita. Essas lâminas não apresentam contatos de reação e não substituem os silicatos.

c) vênulas em fraturas e/ou *stringers* compridos/curtos. É uma das variedades que a bornita às vezes assume. Numerosas vênulas de bornita formam, por vezes, malhas irregulares e sem orientação preenchendo fraturas da granada, anfibólio e/ou olivina. Nessas vênulas a bornita associa-se com magnetita, estando o primeiro formando texturas de substituição com a calcopirita (Figura 6c). A largura dessas vênulas varia desde frações de micrômetros até 3 mm.

d) inclusões na calcocita e calcopirita. Inúmeras e pequenas inclusões de bornita na forma de lentes ou gotículas foram observadas na calcocita (Figura 6d) e calcopirita. Elas estão distribuídas irregularmente, o que indica que não foram controladas pelas direções cristalográficas da calcopirita ou calcocita. As gotículas podem ter sido formados a altas temperaturas como produtos de exsolução.

e) intercrescimentos mirmequíticos e substituições. Os intercrescimentos mirmequíticos são bastante comuns e de tamanho irregular, compreendendo sempre um intercrescimento de duas fases: bornita e calcocita (br/cc) e bornita e calcopirita (br/cpy). Assumem formas variadas, às vezes, com intercrescimento de grãos grossos com texturas irregulares (Figura 6e) “intercrescimento grosso” ou, às vezes variando para um intercrescimento lamelar “intercrescimento fino”. Devida à ausência de forma cristalina e à aparência grossa e fina dos intercrescimentos é difícil explicar as razões texturais desses intercrescimentos, embora Kostov & Minceva-Stefanova (1982) tenham sugerido que esse tipo de intercrescimento seja produto de exsolução ou de cristalização simultânea.

Os intercrescimentos mirmequíticos sugerem que houve uma desintegração de grãos grandes de bornita, primeiro para intercrescimentos mirmequíticos “grossos” passando depois para intercrescimentos mirmequíticos “finos”, isto em função do esfriamento de temperaturas elevadas.

São típicas as substituições de bornita por calcocita (br-cc) (Figura 6f) e de bornita por calcopirita (br-cpy). Observam-se finas películas envolvendo bornita e ao longo de fraturas.

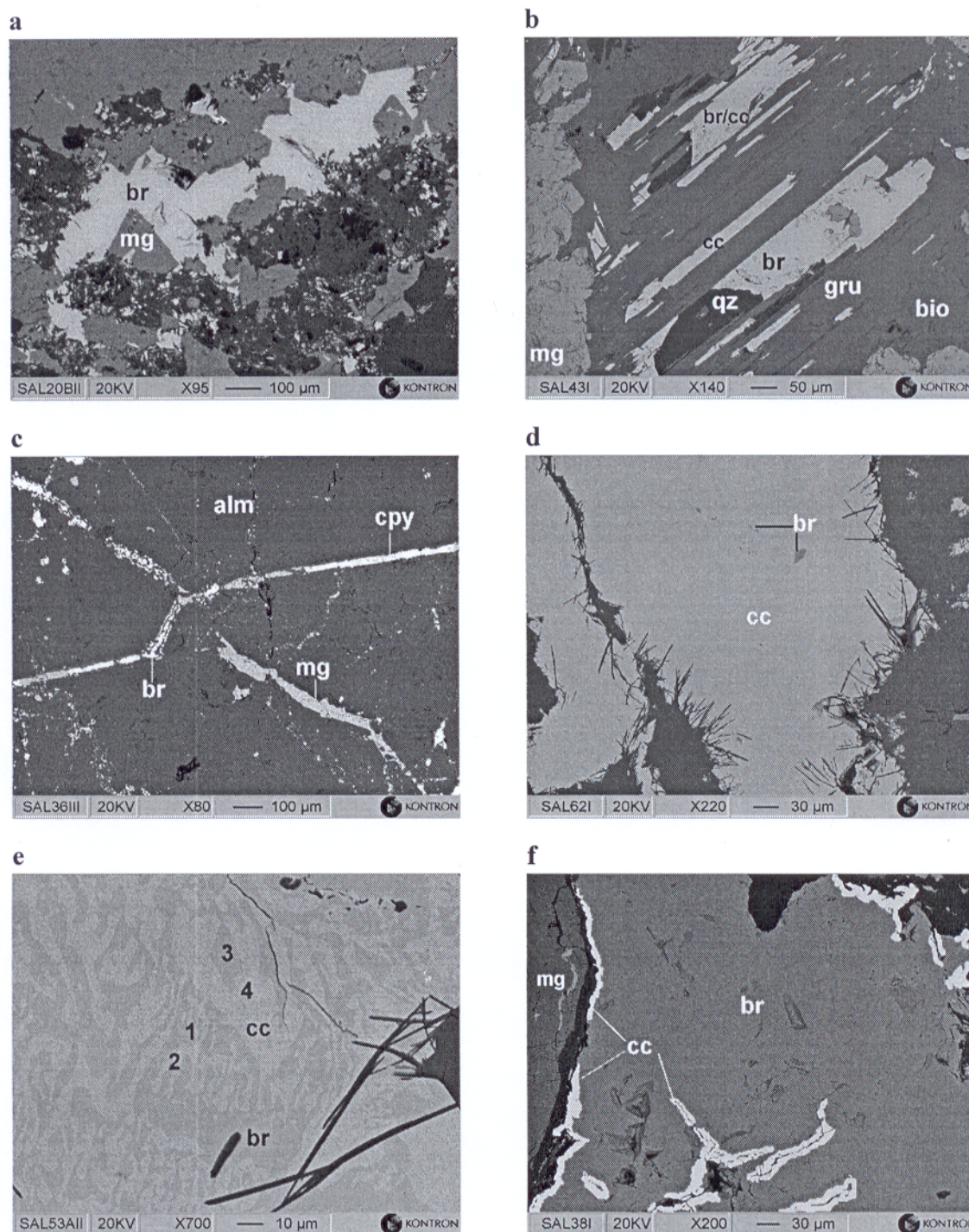


Figura 6. a) Bornita (br) em contato com cristais hipidiomórficos de magnetita (mg); b) lâminas micrométricas de bornita (br) e bornita/calcocita (br/cc) intercaladas e orientadas ao longo dos planos de clivagem da biotita (bio) e grunerita, associadas com blastos de magnetita (mg) e quartzo (qz); c) *stringers* de bornita (br)-calcopirita (cpy) e magnetita (mg) preenchendo as fraturas da almandina (alm); d) *blebs* microscópicos de bornita (br) incluídos na calcocita (cc); e) intercrescimentos complexos (gráficos e mirmequíticos) de bornita/calcocita (br/cc), 1 e 3 br e, 2 e 4 cc (maiores quantidades de Fe); f) texturas de substituição bornita-calcocita (br-cc) numa matriz de magnetita (mg). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 5. Composição química (% peso) da bornita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE.

% peso (MSE)														
amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal15b1	26,32	0,00	12,77	0,00	0,02	61,93	0,07	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	101,22
sal15b2	25,12	0,07	12,75	0,00	0,00	63,36	0,00	0,00	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	101,39
sal15b3	25,77	0,02	12,83	0,02	0,00	62,21	0,02	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	100,97
sal15b4	25,67	0,00	12,64	0,00	0,00	62,11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	100,44
sal15b5	25,80	0,03	12,75	0,02	0,00	62,25	0,07	0,00	0,00	0,01	0,06	0,01	0,00	101,00
sal15b6	25,95	0,00	12,73	0,00	0,00	61,69	0,04	0,01	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	100,56
sal15b7	25,21	0,00	12,83	0,00	0,05	62,70	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	100,85
sal20b1	25,51	0,02	11,74	0,00	0,00	63,52	0,02	0,03	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	100,93
sal20b2	25,52	0,00	11,30	0,00	0,00	62,93	0,03	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	99,83
sal20b3	25,03	0,01	11,49	0,00	0,00	63,30	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	99,89
sal20b4	25,60	0,01	11,59	0,03	0,01	64,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	101,32
sal20b5	25,16	0,00	11,28	0,00	0,00	63,40	0,04	0,01	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	100,00
sal20b8	25,25	0,01	11,67	0,00	0,00	63,30	0,03	0,03	0,08	0,01	0,00	0,03	0,00	100,40
sal382	25,89	0,01	12,31	0,00	0,02	63,28	0,06	0,00	0,10	0,00	0,01	0,01	0,00	101,69
sal383	25,83	0,03	12,00	0,00	0,06	63,10	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	0,08	0,00	101,16
sal385	25,60	0,00	11,81	0,00	0,00	63,90	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	101,35
sal53a2	25,05	0,00	11,12	0,01	0,05	61,96	0,03	0,00	0,18	0,00	0,13	0,01	0,00	98,54
sal53a3	25,31	0,00	11,33	0,00	0,01	61,69	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,00	98,42
sal53a7	25,87	0,00	11,14	0,00	0,00	62,38	0,04	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	99,46
média	25,55	0,01	12,00	0,00	0,01	62,79	0,03	0,01	0,05	0,01	0,02	0,01	0,00	

% peso (MEV/EDS)											
sal63ib	sal57ciibm2	sal57ciicm3	sal37iicm3	sal53aiicm3	sal57bib	sal37iicm1	sal372b	sal15be			
S	25,0	24,8	25,1	26,0	25,2	25,2	25,8	25,8	26,4		
Fe	10,1	10,3	10,4	10,6	10,7	10,7	10,7	10,7	10,8		
Cu	64,9	64,9	64,5	63,4	64,1	64,1	63,5	63,5	62,8		
Si											
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		

sal37iia	sal57c4c	sal43aa	sal3iia	sal15bd	sal626b	sal18aiic	sal63ib	sal18aiid	sal46bih	sal43ie	sal38ib
25,8	24,8	25,0	24,7	26,9	25,3	25,3	24,2	25,3	24,9	25,0	24,6
10,9	11,1	11,1	11,1	11,1	11,2	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4	11,4
63,3	64,1	63,8	64,1	61,9	63,7	63,4	64,4	63,4	63,8	63,7	63,9
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,0	100,01	100,00	100,1	100,0

sal3iib	sal20biia	sal20bi	sal20bif	sal36iiib	sal54biib	sal57cic	sal54b3f	média	teórica
24,8	24,9	25,8	25,3	24,9	24,8	24,4	24,8	25,2	25,55
11,5	11,6	11,6	11,9	12,4	12,6	12,7	13,0	11,3	11,13
63,8	63,6	62,5	62,7	62,7	62,7	62,9	62,2	63,6	63,32
		0,1	0,1						
100,00	100,00	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	100,1	

Tabela 6. Composição química (% atômico) (normalizada 100 %) para S, Fe e Cu da bornita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE.

MSE	S	Fe	Cu	Total	MEV/SDE	S	Fe	Cu	Total
amostra					amostra				
sal15b1	40,56	11,30	48,14	100,00	sal3iia	39,0	10,1	51,0	100,0
sal15b2	39,01	11,36	49,63	100,00	sal3iib	39,0	10,4	50,6	100,0
sal15b3	39,94	11,42	48,64	100,00	sal18aiic	39,7	10,1	50,2	100,0
sal15b4	39,95	11,29	48,76	100,00	sal18aiid	39,7	10,2	50,1	100,0
sal15b5	39,99	11,34	48,67	100,00	sal20biia	39,1	10,4	50,4	100,0
sal15b6	40,31	11,35	48,34	100,00	sal15bd	41,7	9,9	48,4	100,0
sal15b7	39,27	11,47	49,27	100,00	sal15be	41,1	9,7	49,3	100,0
sal20b1	39,68	10,48	49,84	100,00	sal20bie	40,3	10,4	49,3	100,0
sal20b2	40,03	10,17	49,80	100,00	sal20bif	39,7	10,7	49,6	100,0
sal20b3	39,38	10,38	50,24	100,00	sal36iiib	39,1	11,2	49,7	100,0
sal20b4	39,66	10,31	50,04	100,00	sal37iia	40,3	9,8	49,9	100,0
sal20b5	39,55	10,18	50,27	100,00	sal37iib	40,3	9,6	50,0	100,0
sal20b8	39,53	10,49	49,99	100,00	sal37iicm1	40,3	9,6	50,1	100,0
sal382	39,90	10,89	49,20	100,00	sal37iicm3	40,6	9,5	49,9	100,0
sal383	40,01	10,67	49,31	100,00	sal38ib	38,8	10,4	50,9	100,0
sal385	39,62	10,49	49,89	100,00	sal43ie	39,3	10,3	50,5	100,0
sal53a2	39,96	10,18	49,86	100,00	sal46bih	39,1	10,3	50,6	100,0
sal53a3	40,21	10,33	49,45	100,00	sal53aa	39,3	10,0	50,7	100,0
sal53a7	40,59	10,03	49,38	100,00	sal53aiiam1	39,3	9,8	50,9	100,0
média	39,85	10,74	49,41		sal53aiicm3	39,6	9,6	50,8	100,0
					sal54biib	39,0	11,3	49,7	100,0
					sal54b3f	39,0	11,7	49,3	100,0
					sal57bib	39,5	9,7	50,8	100,0
					sal57c4c	39,1	10,0	50,9	100,0
					sal57cic	38,5	11,5	50,0	100,0
					sal57ciibm2	39,0	9,3	51,6	100,0
					sal57ciicm3	39,5	9,4	51,2	100,0
					sal62ib	39,3	9,4	51,5	100,0
					sal626b	39,6	10,0	50,4	100,0
					sal63ib	38,3	10,3	51,5	100,0
					média	39,5	10,1	50,3	100,0

A composição química da bornita obtida por microsonda eletrônica (MSE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV/SDE) está apresentada nas tabelas 5 e 6. Nos dados da MSE observam-se teores (em % atômico) de S (39,01-40,59 %), Fe (10,03-11,47 %) e Cu (48,14-50,27 %) com pequenas variações composicionais situadas na margem de 1-2 %, quando comparadas com a bornita estequiométrica. Nos dados do MEV/EDS observam-se teores (em % atômico) de

S (38,3-41,7 %), Fe (9,3-11,7 %) e Cu (48,4-51,6 %) apresentando também a mesma margem de variação encontrada com a microsonda, confirmando desse modo a qualidade dos resultados (Cu, Fe e S) por este método. Os teores dos metais Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb somam um máximo 0,2 % atômicos. É relevante nesses dados a presença de Ag < 0,18 % peso. Os conteúdos em Cu (61,69-64,03 % peso) deste trabalho confirmam os realizados pela Salobo Metais S.A. que indicam uma média de Cu (63,3 % peso), que é menor que o Cu (63,55 % peso) estequiométrico.

Quando plotadas as composições químicas da bornita (MSE) no diagrama Cu-Fe-S (Figura 7), observam-se que elas estão enriquecidas em ferro e empobrecidas em cobre em relação à bornita estequiométrica. Os controles composicionais na fase bornita foram estudados por Brett & Yund (1964), Sugaki *et al.* (1975), Grguric & Putnis (1998), entre outros, no diagrama Cu-Fe-S. Segundo Sugaki *et al.* (1975), a bornita apresenta uma solução sólida com digenita e calcocita, e uma solução sólida intermediária (SSI) a temperaturas > 300 °C quando se apresenta enriquecida em ferro. O teor máximo de ferro dessa bornita solução sólida pode ser aproximada pela composição desta quando coexiste com uma solução sólida intermediária (SSI) a 350°C (Cu 57,7; Fe 15,9; S 26,4 % em peso) (Sugaki *et al.* 1975). Quando comparada o teor de Fe (12,83 % de MSE e 12,96 % de MEV/SDE) da bornita do Salobo com o Fe (15,9 % peso) da SSI, ela é menor do máximo conteúdo de ferro permitido a essa temperatura. Talvez estas tenham sido as condições que permitiram o enriquecimento em ferro (conseqüentemente o empobrecimento do cobre) na bornita do Salobo. A baixas temperaturas, a solução sólida de bornita com calcocita e digenita de alta temperatura torna-se complexa porque há considerável composição em ferro que a estequiométrica bornita.

Como visto na tabela 6, algumas análises da bornita do Salobo contêm quantidades de S acima do ideal (40 % atômico). Na figura 7, elas estão próximas da fórmula química $\text{Cu}_5\text{FeS}_{4,05}$ conhecida como “x-bornita” e/ou anômala (Sillitoe & Clark 1969) que se forma à baixa temperatura. Segundo Brett & Yund (1964), essa fase anômala não é estável a temperaturas elevadas, já que se descompõe em minutos dentro de misturas de bornita estequiométrica, digenita e calcopirita. É provável que alguns grãos de bornita do Salobo, por este fato, formaram-se também a baixa temperatura. Não foi evidenciada esse tipo de fase anômala pelas análises de DRX.

Na bornita ocorrem calcopirita na forma de pequenas gotículas ou microvênulas, que podem estar “contaminando” essa fase, ou seja, modificando a sua composição. Esses “contaminantes” microscopicamente visíveis podem influenciar as análises microquímicas por MSE e MEV/SDE. Não somente essas texturas modificam a composição química da bornita como também pode estar influenciada pela matriz de magnetita e silicatos de ferro, em que se hospedam os grãos finos de bornita. Essa pequena modificação composicional pode ser devida também às reações no estado sólido (oxidação), no entanto isto não é análogo aos processos de deposição de minérios, que envolvem precipitação a partir de soluções aquosas.

Portanto, as variações composicionais não afetam os parâmetros de cela unitária da bornita tetragonal, pois os valores obtidos $a\ 10,937 \pm 0,001\ \text{\AA}$ e $c\ 21,883 \pm 0,001\ \text{\AA}$ são idênticos aos parâmetros de cela unitária da bornita estequiométrica $a\ 10,94\ \text{\AA}$ e $c\ 21,88\ \text{\AA}$ (PDF: 14-323). As análises por MSE indicam que a bornita do Salobo tem composição $\text{Cu}_{4,94}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{3,98}$ com leve diferença da bornita estequiométrica Cu_5FeS_4 . Encontra-se dentro do campo da bornita de acordo com outros estudos de Brett & Yund (1964).

Calcocita (Cu_2S). É o segundo sulfeto de importância no minério do Salobo (média de 2,2 %). Da mesma forma que a bornita, os cristais e grãos finos de calcocita ocorrem disseminados na magnetita (Figura 8a) e em lâminas alternadas com a biotita, grunerita (Figura 6b) e faialita. Às vezes esses grãos preenchem os espaços intersticiais da magnetita hipidiomórfica e por vezes associam-se a penetrações de grunerita e greenalita (Figura 8b). Este sulfeto forma ainda intercrescimentos mirmequíticos e substituições complexas com bornita (Figuras 6e, 8c e 8d). Também pode apresentar inclusões de bornita (Figura 6f), já citado anteriormente.

A composição química da calcocita do Salobo (Tabela 7) mostra que as concentrações de S (19,50-21,11 % peso) tem um desvio de 1 % da estequiométrica S (20,15 % peso), enquanto as de Cu (77,75-79,48 % peso) encontram-se 2 % abaixo da estequiométrica Cu (79,85 % peso). As análises de MEV/SDE mostram variações apenas de 1 % para S (19,2-21,5 % peso) e Cu (78,2-80,3 % peso). Os resultados analíticos do cobre confirmam também aquelas obtidas pela Salobo Metais S.A. (Souza & Vieira 1998), que indicam uma média de 79,8 % de Cu. Essa calcocita apresenta Fe (< 0,96 % peso, MSE e < 0,9 % peso MEV/SDE), na maioria dos pontos analisados.

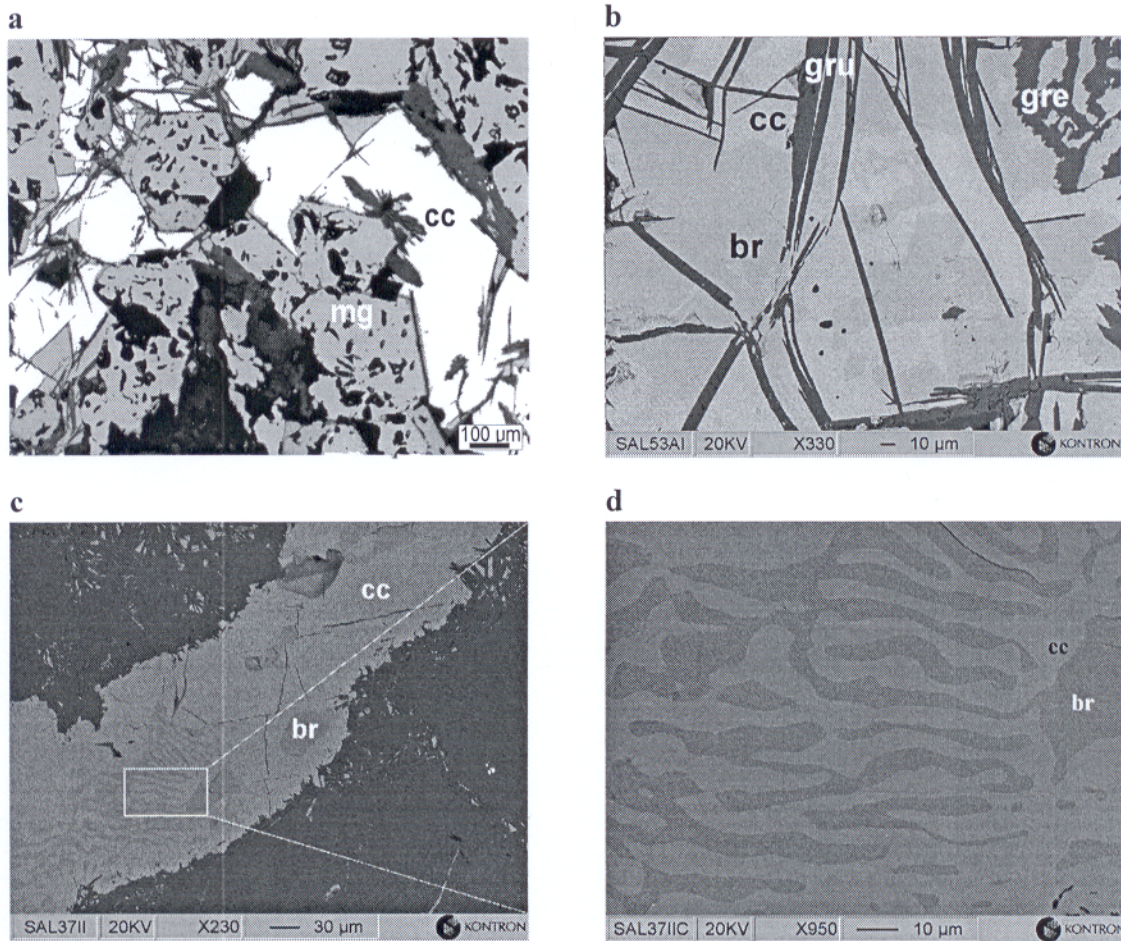


Figura 8. a) Calcocita (cc) disseminada e em contato com cristais de magnetita (mg); b) intercrescimentos de calcocita (cc) e bornita (br) associados com penetrações de grunerita (gru) e greenalita (gre); c) calcocita (cc) formando intercrescimentos complexos com bornita (br) numa matriz de ganga; d) ampliação da imagem anterior mostrando a distribuição dos finos intercrescimentos de br/cc. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Nota-se a qualidade das análises por MEV/SDE para o ferro, cujo limite de detecção acima de 0,2 % peso confirma a confiabilidade desse método.

Tabela 7. Composição química (% peso) da calcocita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE.

% peso (MSE)														
amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal384	21,11	0,00	0,96	0,00	0,00	78,84	0,06	0,00	0,06	0,00	0,07	0,01	0,00	101,12
sal53a1	20,17	0,00	0,18	0,02	0,00	78,42	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	98,82
sal53a5	19,96	0,01	0,26	0,00	0,00	78,02	0,00	0,00	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	98,35
sal53a9	20,20	0,00	0,26	0,00	0,02	77,75	0,02	0,00	0,04	0,00	0,06	0,06	0,00	98,41
sal621	19,77	0,00	0,03	0,02	0,00	79,48	0,05	0,00	0,06	0,02	0,05	0,01	0,00	99,49
sal622	19,51	0,00	0,00	0,00	0,00	79,29	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,02	0,00	98,94
sal623	19,54	0,00	0,06	0,04	0,01	79,43	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,00	99,21
sal624	19,50	0,00	0,05	0,00	0,01	78,73	0,00	0,01	0,10	0,00	0,01	0,07	0,00	98,48
sal625	19,59	0,02	0,03	0,00	0,00	79,43	0,00	0,05	0,09	0,01	0,00	0,02	0,00	99,25
sal627	19,56	0,00	0,17	0,00	0,00	79,16	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	98,98
média	19,89	0,00	0,20	0,01	0,00	78,86	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,02	0,00	

% peso (MEV/SDE)												
	sal18aia	sal62ic	sal62id	sal18aiib	sal57c4b	sal37iia	sal37iic	sal37iiib	sal57bia	sal37iid	sal38ic	sal57c4d
S	19,7	19,7	19,9	20,1	20,2	21,1	21,1	20,7	20,0	21,5	19,4	20,9
Fe								0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Cu	80,3	80,3	80,1	79,9	79,8	79,0	78,9	79,1	79,9	78,3	80,3	78,8
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	100,0

sal53ab	sal533aii	sal46bid	sal38ia	sal46big	sal37iic	sal63ia	sal37iic	sal37iic	sal53aiib	sal57ciia	sal626a	média
dm4					m4		m2		m2	m1		
19,9	20,1	20,0	21,0	19,8	21,0	19,2	21,0	21,0	20,3	20,4	20,0	20,3
0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	0,4
79,7	79,5	79,5	78,5	79,6	78,3	80,1	78,3	78,2	78,9	78,7	79,1	79,3
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	100,1	100,0	100,1	100,0	100,0	100,0

No diagrama enxofre-cobre (S-Cu) (Figura 9), a calcocita mostra um campo de estabilidade estreito. Ela é estável desde temperatura ambiente até 103,5 °C, quando se reordena para a forma hexagonal (na natureza não ocorre como fase mineral, Roseboom 1966). Estudos do sistema enxofre-cobre (Roseboom 1966, Potter 1977 e Craig & Scott 1982) indicam que se produz ampla gama de fases, com certas ambigüidades devido a forte tendência desse sistema de exibir metaestabilidade e a uma semelhança nos padrões de difração de raios-X e propriedades

óticas. No intervalo de 19,5 a 21,11 % peso de S do Salobo (20 a 22,2 % peso teórico) além de calcocita, podem ser formadas digenita, djurleíta e outras duas a três fases cristalinas de alta temperatura (calcocita hexagonal e digenita de alta temperatura). Não é surpresa, portanto, que as concentrações de S e Cu da calcocita do Salobo sejam diferentes daquelas da calcocita teórica formando misturas de fases estabelecidas ou alguma fase metaestável.

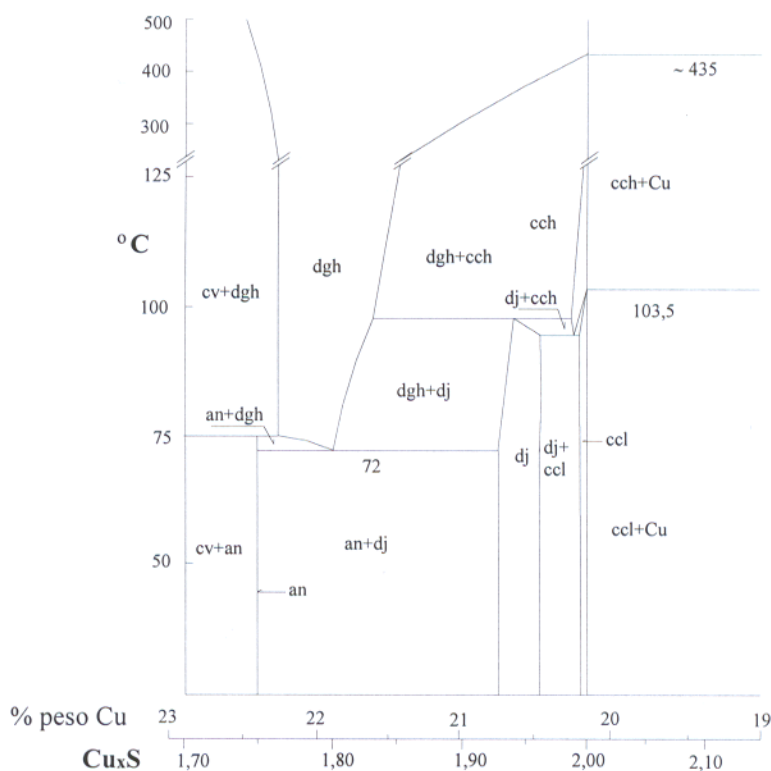


Figura 9. Diagrama de fases do sistema enxofre-cobre na região de baixa e alta temperatura para Cu_2S adaptado de Roseboom (1966) e Potter (1977). Anilita-an (Cu_7S_4 ortorrômbico), covelita-cv (CuS hexagonal), digenita-dgh de alta temperatura (Cu_9S_5 cúbica), djurleíta-dj ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ monoclinica), calcocita-ccl de baixa temperatura (Cu_2S monoclinica), calcocita-cch de alta temperatura (Cu_2S hexagonal), Cu-cobre. X de Cu_xS representa a proporção atômica do cobre.

Há duas explicações sobre essas diferenças composicionais. Segundo Putnis (1977), são possíveis a partir de estruturas ordenadas e quando existe uma ligeira deficiência em cobre, como é o caso da calcocita do Salobo. Mas deve-se considerar ainda a presença de ferro modificando a composição da calcocita. Segundo Evans (1981), o ferro na calcocita ocorre quando a estrutura é altamente desordenada, isto deve alterar as relações do sistema binário Cu-S.

No diagrama Cu-S (Figura 9) acima de 435°C existe uma solução sólida de calcocita hexagonal (Cu_2S) com digenita. Nesta temperatura esta fase se inverte para digenita (Cu_9S_5). Segundo Roseboom (1966), a 300 °C a digenita em equilíbrio com calcocita pode incorporar grandes quantidades de ferro na sua estrutura até atingir a composição ideal de bornita. Mas a calcocita hexagonal é instável e somente durante o esfriamento para a calcocita monoclinica, que é estável, incorpora o ferro na sua estrutura. Portanto os conteúdos de ferro, da calcocita do Salobo podem ter sido incorporados sob essas condições. A digenita não foi confirmada pelas análises por DRX, no entanto, segundo Barton (1973) e Pósfal & Buscek (1994) ela é estável em temperatura ambiente se contiver pequenas quantidades de ferro.

A proporção atômica de cobre na fórmula de calcocita Cu_xS (Evans 1981) do Salobo varia com $x = 1,97\text{-}2,02$ (excetuando a amostra sal38a4 com $x=1,94$). Para $x = 1,97$ estabelece-se a fórmula de $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ semelhante a $\text{Cu}_{1,969}\text{S}$ da fase djurleíta determinada por Roseboom (1966) e Putnis (1977). Esses autores, no entanto, mostram que alguma calcocita pode estar no limite de detecção. A transformação de calcocita para djurleíta ocorre a 93°C (Figura 9) devido à oxidação superficial (Richardson 1995). Em outro extremo, quando $x = 2,02$ a calcocita é praticamente estequiométrica ($\text{Cu}_{2,02}\text{S}$).

A exposição das superfícies esbranquiçadas da calcocita do Salobo às condições ambientais transforma, em poucos segundos em superfícies amarronzadas, indicando mudanças de estado de oxidação, portanto de composição correspondendo a djurleíta. Essa variação da cor é mais intensa quanto maior for o tempo de exposição dos grãos de calcocita, chegando atingir cores amarronzadas escuras.

As variações de S e Cu na calcocita monoclinica modificaram os parâmetros da cela unitária $a\ 15,214 \pm 0,028\ \text{\AA}$, $b\ 11,862 \pm 0,016\ \text{\AA}$ e $c\ 13,424 \pm 0,027\ \text{\AA}$ do Salobo, menores que os parâmetros $a\ 15,235\ \text{\AA}$, $b\ 11,885\ \text{\AA}$ e $c\ 13,496\ \text{\AA}$ ($\beta = 116,26$) da calcocita da ficha PDF 33-490. Isso também evidencia que o ferro pode estar afetando a estrutura da calcocita ou existe uma elevada mobilidade dos átomos de cobre (Evans 1981) que permite uma rápida e fácil transformação de uma fase em outra, como por exemplo djurleíta.

S e Cu na calcocita podem ter sofrido oxidação pelo calor gerado durante o processamento das amostras ou devido à presença de alguma impureza como oxigênio (Potter 1977) (explicado pelos baixos totais $\sim 98\%$ MSE). É comum observar no minério do Salobo intercrescimentos de

calcocita e bornita e inclusões de bornita, que podem estar “contaminando” a calcocita com teores de Fe e, portanto, alterando sua composição.

Algumas análises da calcocita por MSE podem ter sido afetadas pelo ferro da hematita usada como padrão (Sillitoe & Clark 1969), ou pela presença desse elemento nas minúsculas inclusões de magnetita. Dentre os elementos analisados por MSE (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Ag, Sb, Te, Au e Pb) somente a Ag (0,01-0,11 % em peso) apresenta relevância na composição de calcocita e possivelmente pode estar substituindo Cu (Roseboom 1966). A soma total desses elementos é de 0,3 % peso.

Calcopirita (CuFeS_2). No minério do Salobo representa 0,5 % peso. Ocorre como grãos irregulares disseminados, com até 3 mm de diâmetro, preenchendo espaços intersticiais da magnetita (Figura 10a), biotita, quartzo, faialita e granada. Em algumas amostras (furo F247), a calcopirita foi observada em faixas milimétricas a micrométricas alternadas com magnetita e/ou com grunerita, Fe-actinolita (Figura 10b) e outros silicatos. Também ocorre como pequenos cristais xenomórficos formando agregados e/ou vênulas preenchendo fraturas nos silicatos ao lado da bornita e magnetita (Figura 6c). Usualmente ocorre como lamelas alongadas seguindo a orientação {111} da bornita (Figura 10c). Essas texturas sugerem que as lamelas são produtos de exsolução da bornita a altas temperaturas (Brett & Yund 1964, Craig & Scott 1982 e Grguric & Putnis 1998). Os tamanhos dessas lamelas variam de algumas unidades de micrômetros até 200 μm . É comum ainda a ocorrência de intercrescimentos mirmequíticos com a bornita (Figura 10d).

As análises químicas por MSE (Tabelas 8 e 9) mostram teores (% atômico) de S (48,69-49,31) e Cu (24,01-24,76), 1% abaixo do estequiométrico S (50 %) e Cu (25 %). Já os teores de Fe (26,19-27,12) estão 2 % acima do estequiométrico Fe (25 %). As análises por MEV/SDE mostram teores (% atômico) de S (48,8-50,8), Fe (24,5-25,8) e Cu (24,4-25,6) divergindo 1 % da calcopirita estequiométrica. Os teores em Cu (33,89-34,78 % peso) analisado por MSE deste estudo confirmam os teores de Cu (34,5 % peso) obtidos pela Salobo Metais S.A. (Souza & Vieira 1998). Este último abaixo do cobre estequiométrico (34,63 % peso).

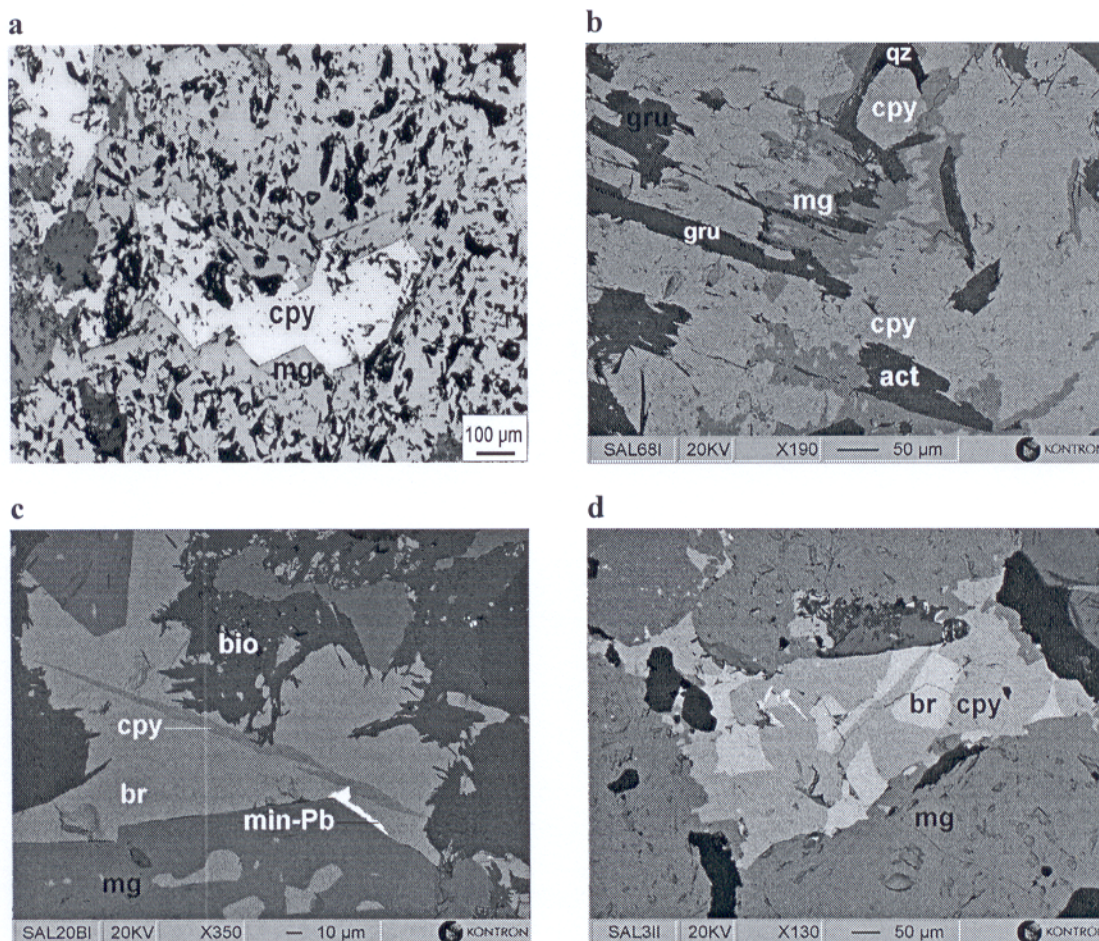


Figura 10. a) Calcopirita (cpy) xenomórfica em contato com blastos de magnetita (mg); b) alternancia micrométrica de calcopirita (cpy) com magnetita (mg), grunerita (gru) e Fe-actinolita (act). Nota-se a inclusão de calcopirita (cpy) em quartzo (qz); c) lamelas exsolvidas de calcopirita (cpy) seguindo as direções cristalográficas da bornita (br) numa matriz de magnetita e biotita (bio). Nota-se uma rara inclusão de um mineral de Pb (min-Pb) bordejando a bornita (br); d) intercrescimentos gráficos complexos de bornita (br) e calcopirita (cpy) seguindo os planos da magnetita (mg). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 8. Composição química (% peso) da calcopirita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE.

% peso (MSE)														
amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal15b1	35,19	0,05	30,16	0,00	0,00	33,96	0,05	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	99,45
sal15b2	34,94	0,00	30,04	0,00	0,00	34,52	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	99,57
sal15b3	34,66	0,00	30,15	0,00	0,01	34,68	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	99,56
sal15b4	35,06	0,00	30,52	0,00	0,00	34,11	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	99,79
sal15b5	34,86	0,00	30,32	0,00	0,00	34,54	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	99,73
sal15b6	34,70	0,00	29,93	0,01	0,00	33,89	0,01	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,21	98,87
sal15b7	34,67	0,00	29,78	0,00	0,02	34,13	0,07	0,00	0,04	0,05	0,00	0,01	0,00	98,77
sal672	34,92	0,00	31,08	0,00	0,00	34,73	0,00	0,01	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	100,87
sal673	34,51	0,00	30,84	0,00	0,03	34,14	0,08	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	99,68
sal674	35,08	0,02	31,51	0,00	0,00	34,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,65
sal675	34,83	0,00	31,16	0,00	0,00	34,56	0,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	100,64
sal676	34,41	0,00	30,68	0,01	0,02	34,68	0,02	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	99,93
sal677	34,84	0,00	31,73	0,00	0,00	34,09	0,05	0,00	0,05	0,07	0,01	0,00	0,00	100,84
sal6713	34,83	0,04	30,37	0,02	0,04	34,78	0,07	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	100,28
média	34,82	0,01	30,59	0,00	0,01	34,34	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	
% peso (MEV/SDE)														
sal3iic	sal3iid	sal15bf	sal20bia	sal20bib	sal28aiid	sal36iiaa	sal66aic	sal673aa	sal68ia	média	teórica			
S	34,2	34,3	35,7	35,2	35,4	34,7	33,9	34,7	34,5	34,5	34,7	34,94		
Fe	30,6	30,8	30,3	30,1	29,8	30,9	31,2	31,1	30,2	30,9	30,6	30,43		
Cu	35,2	35,0	34,0	34,7	34,8	34,4	34,9	34,2	35,4	34,6	34,7	34,63		
	100,00	100,1	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0			

Tabela 9. Composição química (% atômico e normalizado para 100 %) para S, Fe e Cu da calcopirita do Salobo obtidas por MSE e MEV/SDE

MSE	S	Fe	Cu	Total	MEV/SDE	S	Fe	Cu	Total
sal15b	49,31	26,68	24,01	100,00	sal3iic	49,2	25,3	25,5	100,0
sal15b	48,99	26,59	24,42	100,00	sal3iid	49,2	25,4	25,4	100,0
sal15b	48,69	26,73	24,58	100,00	sal15bf	50,8	24,7	24,4	100,0
sal15b	49,03	26,91	24,06	100,00	sal20bia	50,3	24,7	25,0	100,0
sal15b	48,81	26,78	24,40	100,00	sal20bib	50,5	24,5	25,0	100,0
sal15b	49,08	26,74	24,18	100,00	sal28aiid	49,7	25,4	24,9	100,0
sal15b	49,04	26,61	24,35	100,00	sal36iiaa	48,8	25,8	25,4	100,0
sal672	48,89	26,58	24,53	100,00	sal66aic	49,7	25,6	24,7	100,0
sal673	48,89	26,71	24,40	100,00	sal673aa	49,5	24,9	25,6	100,0
sal674	49,09	26,92	24,00	100,00	sal68ia	49,5	25,5	25,0	100,0
sal675	48,85	26,70	24,45	100,00	média	49,7	25,2	25,1	
sal676	48,69	26,55	24,76	100,00					
sal677	48,79	27,12	24,09	100,00					
sal6713	49,08	26,19	24,73	100,00					
média	48,95	26,70	24,35						

Da mesma forma que bornita, os resultados analíticos por MSE mostram variações nas concentrações de Cu, Fe e S e, quando plotadas no diagrama Cu-Fe-S (Figura 11), localizam-se em direção ao vértice do ferro, no campo entre a solução sólida intermédia (SSI) e mais próximo da calcopirita ideal. As concentrações de ferro obtidas por MEV/SDE estão situadas no campo da calcopirita estequiométrica, algumas delas confundindo-se com as concentrações químicas obtidas por MSE.

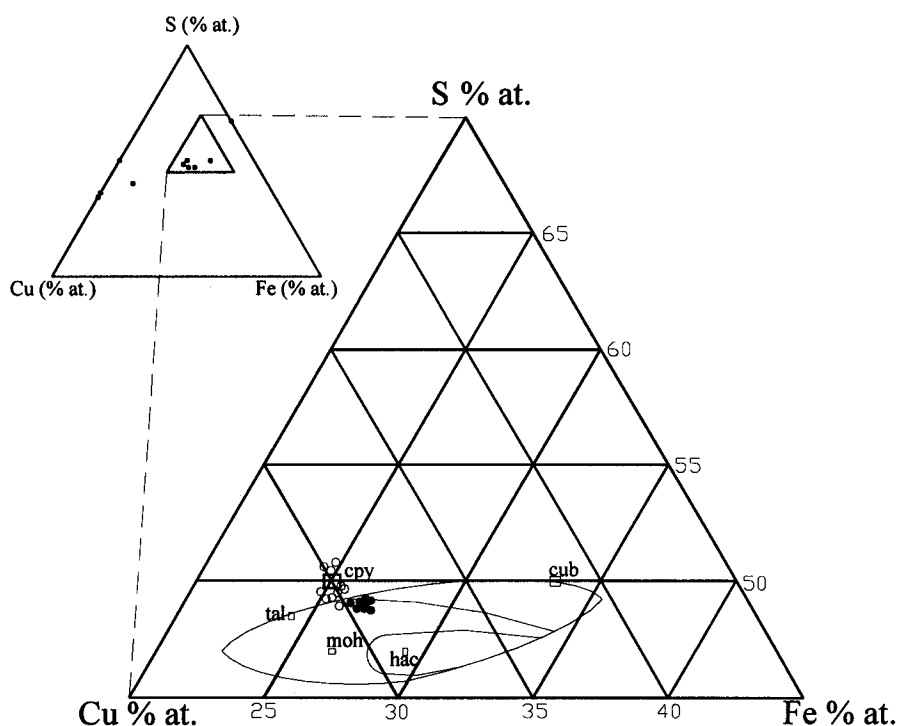


Figura 11. Variação composicional da fase calcopirita do Salobo no diagrama Cu-Fe-S (adaptado de Sugaki *et al.* 1975) (em círculos fechados = MSE e em círculos abertos = MEV/SDE). Calcopirita-cpy, talnakhita-tal, mooihekita-moh, haycockita-hac e cubanita-cub.

Sugaki *et al.* (1975) ressaltam que calcopirita tem um campo estreito de solução sólida a 350 °C, entre CuFeS_2 estequiométrico e $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$ e com razões atômicas Cu/Fe de 1 a 0,87, respectivamente (segundo Missack *et al.* 1989, a calcopirita é formada a partir de uma solução sólida de calcopirita a 500 °C). A solução sólida é tetragonal como a calcopirita natural. A solução sólida intermediária SSI envolve a cubanita CuFe_2S_3 (Yund & Kullerud 1966) e uma fase

rica em cobre $\text{Cu}_{1,20}\text{Fe}_{1,11}\text{S}_{2,00}$, tendo razões Cu/Fe de 0,50 e 1,08, respectivamente (Sugaki *et al.* 1975). Calcopirita e SSI são completamente miscíveis acima de 450 °C (Cabri 1973). Assim, pela variação em ferro dois aspectos são observados na calcopirita do Salobo: I) tendência para o campo de calcopirita solução sólida, devido à composição ser mais rica em Fe com razão Cu/Fe=0,91 e; II) a razão Cu/Fe=0,91, compatível com as razões da SSI, não apresenta concentrações enriquecidas em cobre. Sendo assim, a calcopirita se correlaciona melhor com I, com o excesso de ferro incorporando-se à alta temperatura.

O enriquecimento em ferro da calcopirita está também relacionado à coexistência com bornita ou/e idaíta dentro da calcopirita estequiométrica CuFeS_2 . A calcopirita solução sólida apresenta diversos campos divariantes com fases portadores de Fe como calcopirita + bornita (uma das assembléias comuns no depósito do Salobo), calcopirita + pirita, calcopirita + solução sólida intermediária e, calcopirita + idaíta (Sugaki *et al.* 1975).

As lamelas orientadas de calcopirita na bornita (Figura 10c) duas interpretações. Por um lado, Oudin (*apud* Misack *et al.* 1989) as interpreta como um produto de substituição epitaxial de uma solução sólida intermediária SSI, porém na calcopirita do Salobo não foram observadas texturas de substituição envolvendo essas lamelas. O mais provável é que elas sejam originadas por um mecanismo de exsolução a alta temperatura (Brett & Yund 1964 e Craig & Scott 1982) a partir da associação de calcopirita solução sólida, bornita solução sólida, pirita e pirrotita (Sugaki *et al.* 1975). Esse mecanismo é resultado de uma combinação da aparente estabilidade termodinâmica da bornita do Salobo e a rápida cinética de exsolução ao longo de articulações bornita-calcopirita. Essa cinética é facilitada pela elevada população de vacâncias nos sítios catiônicos em composições próximas da bornita do Salobo, a qual permitiu uma rápida difusão de cátions.

Os parâmetros da cela unitária da calcopirita tetragonal do Salobo $a\ 5,287 \pm 0,004\ \text{\AA}$ e $c\ 10,420 \pm 0,004\ \text{\AA}$ são semelhantes com os parâmetros $a\ 5,289\ \text{\AA}$ e $c\ 10,423\ \text{\AA}$ da calcopirita da ficha PDF:37-471, indicando que o excesso de Fe não modifica os parâmetros da calcopirita.

As fórmulas químicas calculadas de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{2,00}$ (MSE) e $\text{Cu}_{1,0}\text{Fe}_{1,0}\text{S}_{2,0}$ (MEV/SDE) são praticamente semelhantes com a da calcopirita teórica, porém as razões atômicas de Cu/Fe variam de 0,89 a 0,94 (MSE) (média Cu/Fe:0,91 e Me/S:1,04), como influência direta da maior presença em ferro. Isso sugere também que pouco ou nada de substituição existiu por parte dos outros

elementos Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb, cujas soma total de concentrações é 0,2 % peso. É provável que Ag e As na calcopirita, sejam provenientes das inclusões de Te-Ag e dos minerais sulfoarsenetos. Elas serão discutidas mais diante.

2.3 SULFETOS NÃO CUPRIFEROS (SULFOARSENETOS, ARSENETOS E ELEMENTOS NATIVOS)

Cobaltita (CoAsS). Cristais micrométricos (10-30 μm) idiomórficos e hipidiomórficos de cobaltita ocorrem alojados preferencialmente na magnetita e faialita, como pequenos agregados e mais raramente em grãos subesféricos ao lado da bornita-calcocita ou calcopirita, exibindo suas faces cúbicas (Figuras 12a, 12b e 12c). Apresentam-se em cor branca, elevada refletividade e fraca anisotropia. O desenvolvimento idiomórfico da cobaltita pode ser consequência da sua cristalização precoce ou como produto metamórfico de alta temperatura que deu origem ao desenvolvimento de blastos (Ramdohr 1980). A cobaltita ocorre quase sempre associada à saflorita (Figura 12d), por vezes formando texturas de substituição ou como mútuos intercrescimentos. Foram observadas também texturas de substituição com niquelina (Figura 12e). Essas texturas sugerem que a cobaltita formou-se após a niquelina e a saflorita. Os cristais de cobaltita ocasionalmente contêm inclusões de ouro, prata (Figura 12e) e Te-Ag (Figura 12f).

As microanálises químicas (Tabela 10) mostram concentrações (% peso) de S (16,5-18,0), Co (26,1-33,6) e As (46,4-49,2) distintas da cobaltita teórica. A cobaltita do Salobo contém ainda pequenas quantidades de Fe (0,6-3,3 % peso) em todas as amostras e Ni (1,35-5,49 % peso) e Cu (0,48-3,83 % peso) em algumas amostras. A composição química plotada no diagrama CoAsS-NiAsS-FeAsS da figura 13 mostra um campo distintivo de 300 a 500 °C do sistema CoAsS-NiAsS-FeAsS (Gervilla *et al.* 1996), portanto a uma temperatura mais elevada do que a 400 °C proposta por Réquia *et al.* (1995).

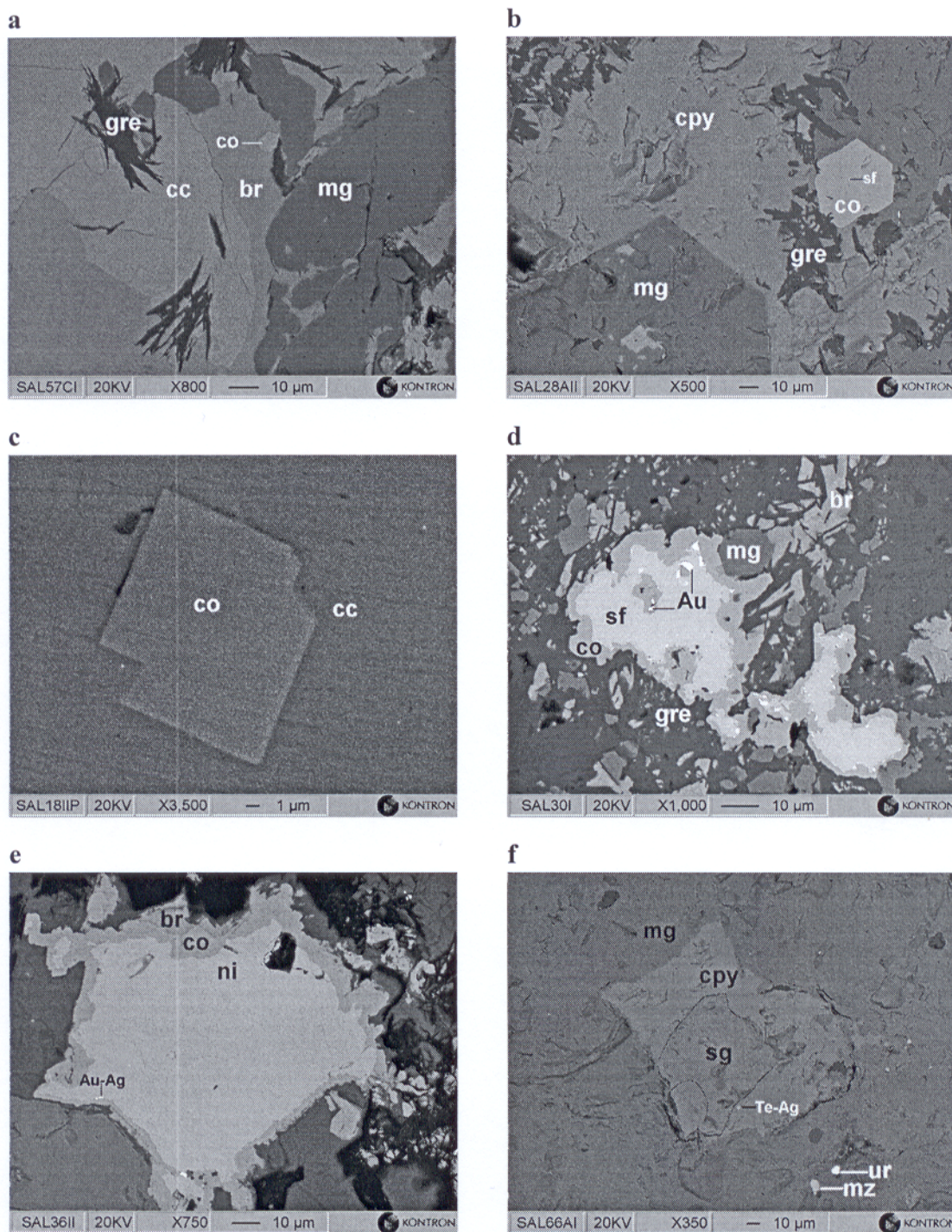


Figura 12. a) Cristal diminuto de cobaltita (co) situada na borda de um cristal de bornita (br); b) cristal idiomórfico de cobaltita (com diminuta inclusão de saflorita sf) associada com magnetita (mg), calcopirita (cpy) e greenalita (gre); c) cobaltita micrométrica (co) cúbica incluída na calcocita (cc); d) reações de substituição de cobaltita (co) e saflorita (sf). Nota-se ouro (Au) nas bordas de reação desses arsenetos; e) texturas de substituição niquelina-cobaltita. Note-se ouro e prata (Au-Ag) nas bordas de reação dessas fases; f) substituição de siegenita (sg) por calcopirita (cpy) numa matriz de magnetita (mg). Nessa matriz ocorrem diminutas inclusões de Te-Ag, uraninita (ur) e monazita (mz). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 10. Composição química (% peso) da cobaltita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica.

	sal18aiie	sal18af	sal28aii	sal28aiib	sal30ib	sal30	sal36iic	sal36iid	sal46bia	sal54b3c
S	18,0	17,9	18,0	17,8	17,8	16,9	17,0	17,0	16,6	16,6
Fe	0,6	0,2	0,9	1,7	1,8	1,3	0,8	0,8	1,3	1,1
Co	30,4	30,2	33,0	31,7	31,8	33,0	32,8	33,6	30,6	32,5
Cu	2,1	2,5	0,9				0,5			1,2
As	49,0	49,2	47,3	48,8	48,5	48,9	47,3	47,3	48,8	47,1
Ni							1,7	1,4	2,7	1,6
total	100,1	100,0	100,1	100,0	99,9	100,1	100,1	100,1	100,0	100,1

sal53b3d	sal57cla	sal57c3c	sal57cib	sal57cif	média	teórica
16,5	16,7	16,7	16,5	16,7	17,1	19,3
2,1	0,4	1,3	3,0	3,3	1,4	
32,2	32,3	26,1	26,8	27,1	30,9	35,5
		3,8	1,8	1,7	1,0	
47,8	49,0	46,9	46,4	47,3	48,0	45,2
1,4	1,7	5,2	5,5	3,9	1,7	
100,0	100,1	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0

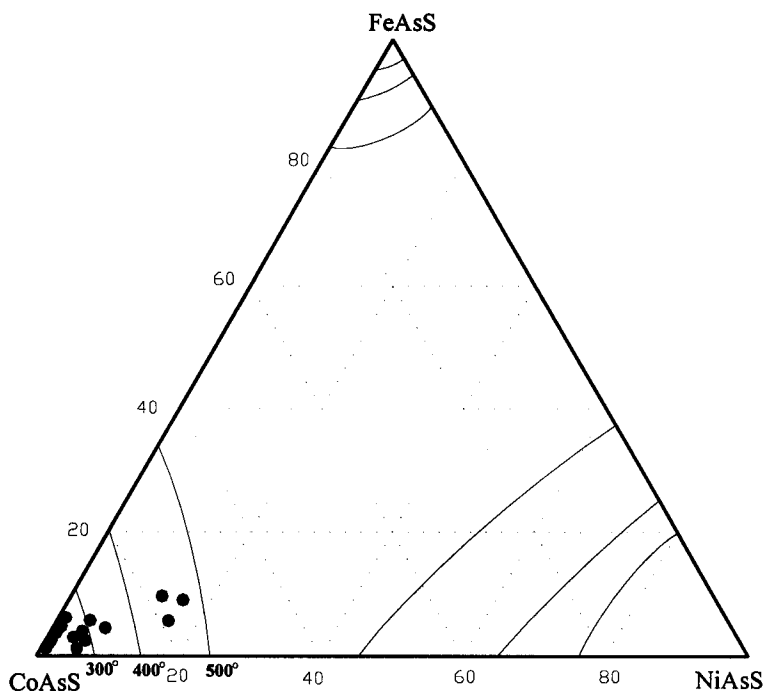


Figura 13. Variação da composição química da cobaltita do Salobo no diagrama FeAsS-CoAsS-NiAsS (% mol). Também são mostrados os limites experimentais de solução sólida determinados por Klemm (1965) e Gervilla *et al.* (1996).

Segundo Klemm (1965) e Klein & Hurlburt (1993) é comum a existência de substituições iônicas entre Co, Fe e Ni na cobaltita. Nas concentrações de Co, Fe e Ni da cobaltita do Salobo, observam-se correlações negativas entre Co-Fe ($\rho = -0,6$) e Co-Ni ($\rho = -0,8$) (Figura 14), sugerindo que substituições de Co por Fe e Ni têm ocorrido modificando a composição estequiométrica da cobaltita. Elas ocorrem dentro dos limites de solução sólida do diagrama FeAsS-CoAsS-NiAsS para temperaturas entre 300 a 500 °C.

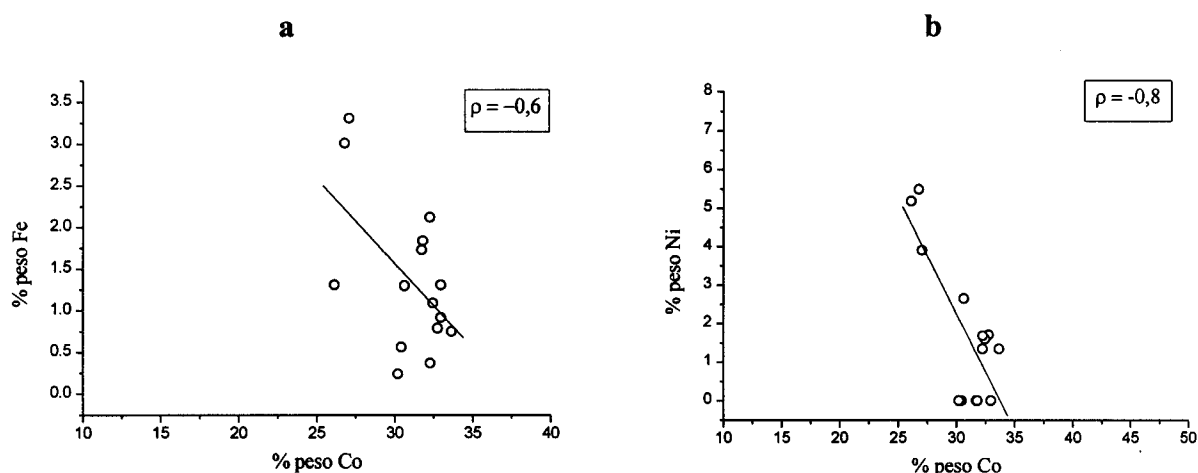


Figura 14. Diagramas de dispersão a) Co-Fe e b) Co-Ni das cobaltitas do Salobo.

Observa-se também um excesso de As (média 48,0 % peso) na cobaltita do Salobo quando comparado com As (45,2 % peso) da cobaltita teórica. Por sua vez S (média 17,1 % peso) encontra-se empobrecido (Tabela 10). Essas variações são atribuídas às distribuições desordenadas de As e S na estrutura da cobaltita (Klein & Hurlburt 1993) e a substituições iônicas entre estes elementos que ocorrem nos limites de soluções sólidas a 550 °C (Bayliss 1982).

Cobre na cobaltita do Salobo pode estar refletindo os sulfetos de cobre associados sempre com essa fase mineral ou devido ao tamanho pequeno (10-30 μm) dos grãos de cobaltita que foram analisados.

Com base na formula estrutural MX_2 (Klemm 1965), a cobaltita do Salobo apresenta a seguinte fórmula química $\text{Co}_{0,89}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,04}\text{Cu}_{0,03}\text{As}_{1,09}\text{S}_{0,9}$.

Saflorita (CoAs_2). Ocorre invariavelmente formando texturas de substituição em formas globulares irregulares com a cobaltita, às vezes em mútuos intercrescimentos (Figura 12d). O tamanho varia de poucos micrômetros até 200 μm . Nas texturas da saflorita do Salobo ocorrem inclusões de ouro, por vezes nas bordas de reação com a cobaltita.

Tabela 11. Composição química (% peso) da saflorita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica

	sal30ia	sal30ie	sal46bic	sal54b3a	sal54b3b	sal54b3e	sal57c3d	média	teórica
S		0,3	0,8					0,2	
Fe	1,9	1,9	1,2	0,9	1,2	0,9	0,4	1,2	
Co	25,1	25,4	24,8	25,9	25,0	25,7	26,5	25,5	28,23
Cu			0,5					0,1	
As	73,0	72,4	71,0	73,3	72,3	72,3	72,5	72,4	71,77
Ni			0,9		1,6	1,2	0,6	0,6	
Au			0,8					0,1	
Total	100,0	100,0	100,0	100,1	100,1	100,1	100,0	100,1	100,00

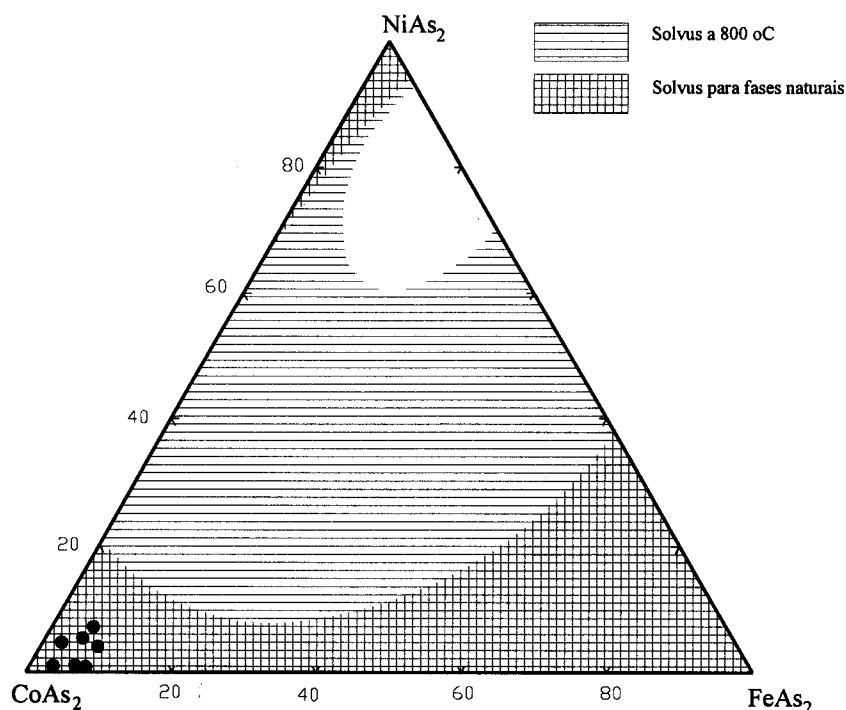


Figura 15. Diagrama CoAs_2 - NiAs_2 - FeAs_2 (% mol) mostrando os solvus para fases sintéticas (800 $^{\circ}\text{C}$) e naturais (< 800 $^{\circ}\text{C}$) (Roseboom 1963 e Radcliffe & Berry 1968). (Os círculos fechados correspondem às composições da saflorita do Salobo).

As análises químicas da saflorita do Salobo mostram teores mais altos de As (média 72,4 % peso) e mais baixos de Co (média 25,5 % peso) quando comparados com a saflorita teórica (Tabela 11). A saflorita do Salobo contém ainda Fe (0,4-1,9 % peso) e Ni (< 1,6 % peso). O ferro foi detectado em todos os pontos analisados, o mesmo não ocorrendo com o Ni. Os teores de As e Co na saflorita do Salobo mostram variações pequenas (< 2 %). Ainda foram detectados S, Cu e Au.

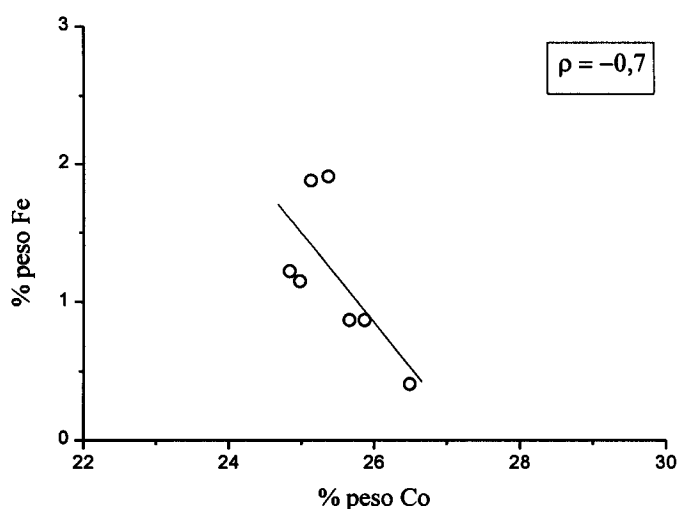


Figura 16. Diagrama de dispersão de Co-Fe da saflorita do Salobo.

As concentrações de Co, Fe e Ni (Figura 15) se situam no campo da saflorita natural. O ferro correlaciona-se negativamente com cobalto (Figura 16), sugerindo uma substituição entre esses dois elementos. Co e Ni não se correlacionam entre si.

Segundo Radcliffe & Berry (1968), a saflorita natural apresenta ampla solubilidade entre $(\text{Co, Fe, Ni})\text{As}_{1,89}$ e $(\text{Co, Fe, Ni})\text{As}_2$. A saflorita do Salobo com $\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{0,04}\text{As}_{2,01}$ enquadram-se nessa variação. Os teores de S e Cu nas análises da saflorita são devidos à presença de sulfetos de cobre com os quais está associada, enquanto o ouro tem a ver com a presença de minúsculas inclusões.

Niquelina (NiAs). Identificada por meio do MEV/SDE, ocorre como cristais hexagonais em contato com a cobaltita que a substitui. No contato entre a niquelina e a cobaltita podem ser observadas inclusões de Ag-Au (Figura 12e).

A concentração de As (49,4 % peso) está 6 % abaixo do As teórico, enquanto a de Ni (43,6 % peso) é compatível (Tabela 12). Contêm quantidades menores de Co (6,8 % peso) e Fe (0,2 % peso). A fórmula estrutural da niquelina corresponde a $\text{Ni}_{0,98}\text{Co}_{0,15}\text{As}_{0,87}$.

Tabela 12. Composição química (% peso) da niquelina e siegenita do Salobo (MEV/SDE) comparadas com as teóricas.

	Niquelina				Siegenita			
	sal36iia	sal36iib	média	teórica	sal66aia	sal66aib	média	teórica
Fe	0,2	0,2	0,2		0,3	0,4	0,4	
Co	6,5	7,2	6,8		35,9	35,6	35,8	57,96
As	49,5	49,4	49,4	56,07				
Ni	43,8	43,4	43,6	43,93	18,3	18,4	18,3	
Cu					3,5	3,7	3,6	
S					42,0	41,9	41,9	42,04
total	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0	100,0	100,0	100,00

Siegenita $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{S}_4$. Ocorre em diminutos grãos irregulares (30 μm) na calcopirita, hospedadas por magnetita. Apresenta-se fracamente anisotrópica, com elevada refletividade e em cor amarela, confundindo-se com a calcopirita. Sua identificação só foi possível por meio de MEV/SDE (Figura 12f). Siegenita e calcopirita mostram típicas texturas de substituição, sugerindo que calcopirita é posterior à formação de siegenita. Sua composição química é semelhante à da siegenita teórica (Tabela 12), gerando a fórmula estrutural $\text{Co}_{1,86}\text{Ni}_{0,96}\text{Cu}_{0,17}\text{S}_4$.

Molibdenita (MoS_2) Ocorre em cristais tabulares milimétricos disseminados preferencialmente na biotita, magnetita e grunerita. Por vezes está associada com quartzo, bornita e calcopirita. Sob o microscópio apresenta-se em agregados corrugados com diversas orientações (Figura 17a), revelados pelo seu pleocroísmo. Nesses agregados os cristais estão intercrescidos com bornita, formando contatos retilíneos e curvados com terminações agudas denteadas. Podem ser observados também como delgadas lamelas curvadas curtas nos sulfetos de cobre.

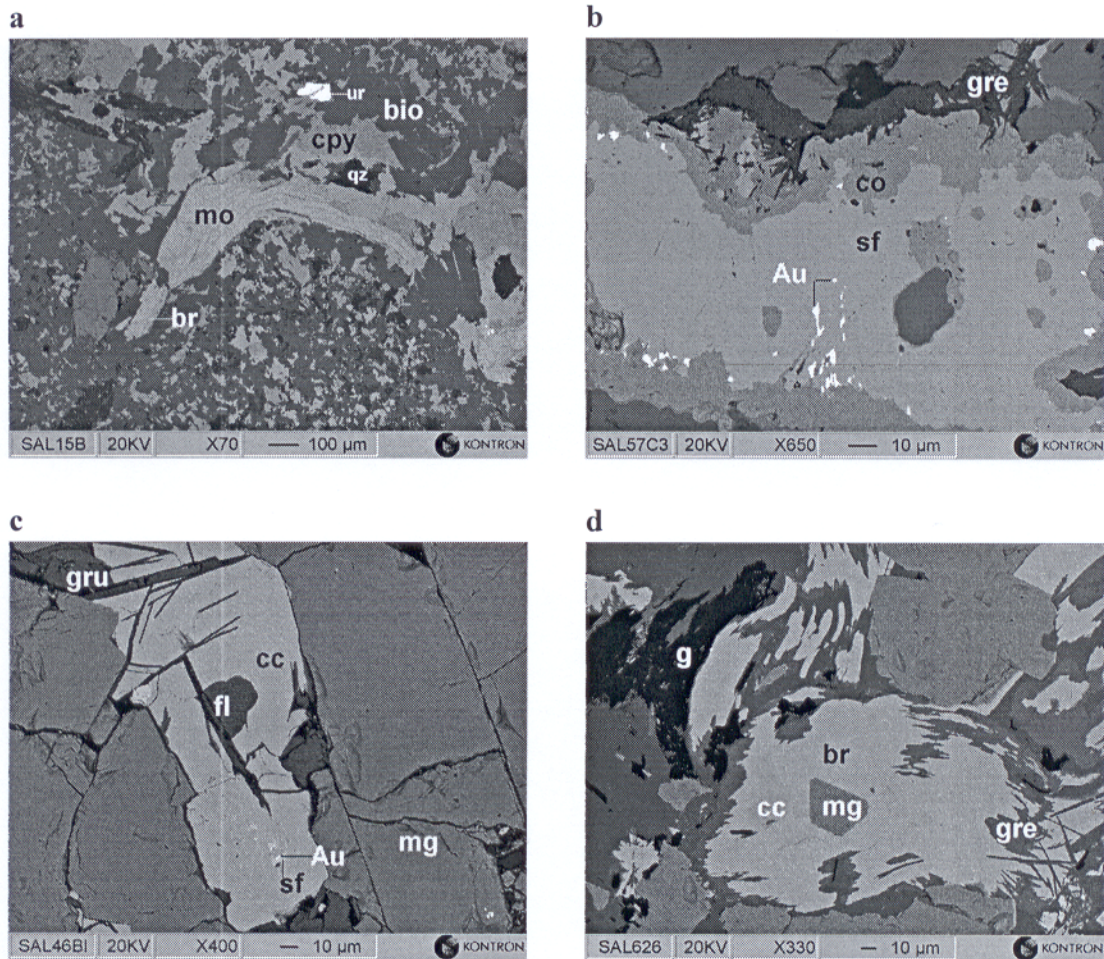


Figura 17. a) Agregado de cristais de molibdenita (mo) intercrescidos com bornita (br), e associados com calcopirita (cpy) e quartzo (qz) numa matriz de biotita (bio). Na biotita (bio) ocorrem inclusões de uraninita (ur); b) inclusões de ouro (Au) na saflorita (sf) e nas bordas de reação de saflorita - cobaltita; c) calcocita hipidiomórfica com inclusões de ouro (Au) micrométrico e saflorita (sf) numa matriz de magnetita. Nota-se grunerita (gru) e fluorita substituindo a calcocita; d) típica textura metamórfica mostrando a grafita (g), greenalita (gre) e magnetita (mg) recrystalizada associada intimamente a intercrescimentos complexos de br/cc. Nota-se uma inclusão de magnetita nesses intercrescimentos. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 13. Composição química (% peso) da molibdenita do Salobo (MEV/SDE) comparada com a teórica

	sal15ba	sal15bb	sal15bc	sal15bii33k	sal43iii	sal43iiib	média	teórica
S	42,5	41,8	41,3	42,5	42,4	43,9	42,4	40,96
Fe	0,3		0,3		0,5	0,3	0,2	
Cu	0,6	0,7	0,5			0,4	0,4	
Mo	56,7	57,5	57,9	57,5	57,0	55,5	57,0	59,94
Total	100,1	100,0	100,0	100,0	99,9	100,1	100,0	100,00

Os teores de S e Mo da molibdenita divergem dos teóricos (Tabela 13). Essa variação e a textura placosa determinam a formação dos politipos romboédrico (3R) e hexagonal (2H) da molibdenita (Newberry 1979a). O primeiro politipo surge na ausência de fortes tensões mecânicas e quando há impurezas de Sn, Ti, Bi, W, Re e Fe durante a mineralização de cobre em sistemas hidrotermais porfiríticos (Fron del & Wickman 1970 e Newberry 1979b). Esse aspecto não foi observado na molibdenita do Salobo. O segundo politipo surge quando a intensa pressão tectônica produz texturas placosas durante o metamorfismo (Ramdohr 1980 e Pinheiro 1997) e isto provavelmente ocorreu com a molibdenita do Salobo. Esse fato é também comprovado pelas análises por DRX, já que a molibdenita apresenta orientação preferencial nos picos (00l) ($l=2n$ onde $n=1-5$) da molibdenita hexagonal (PDF:37-1492) e não assim nos picos (00l) ($l=3n$ onde $n=1-5$) da molibdenita romboédrica (PDF:17-744) sugeridos por Wickman & Smith (1970).

Ouro e prata. O ouro nativo ocorre livre ou como inclusões ($< 10 \mu\text{m}$). Seus grãos são arredondados a irregulares e curvados, preferencialmente na saflorita e nos contatos de reação da cobaltita-saflorita e cobaltita-niquelina (Figuras 12d, 12e e 17b), raramente nos sulfetos de cobre (Figura 17c), na magnetita e nos silicatos. Partículas de ouro com 2 mm foram observadas em algumas amostras de furos de sondagem nos xistos das formações ferríferas.

A prata é rara. Ocorre como diminutas inclusões ($5 \mu\text{m}$) na niquelina e sempre na presença de ouro (Figura 12e).

A distribuição de ouro nos arsenetos e nos contatos entre os arsenetos e diarsenetos é consistente com a afinidade desses metais nobres com a fusão de arsenetos, em vez de uma fusão de sulfetos (Gervilla *et al.* 1996).

Tabela 14. Composição química (% peso) do ouro e Te-Ag do Salobo (MEV/SDE)

	ouro e prata										Te-Ag	
	sal30ic	sal30id	sal46bib	sal57c3a	sal57c3b	sal48ia	sal48ib	g3	sal36iie	sal36iif	sal66ai d	g3
S											27,6	
Fe	1,0	0,8	0,4		0,6	0,5	1,0	2,2	1,3	0,9	8,0	4,8
Co	4,0	5,2	5,2	3,1	2,2	2,0	2,2		6,9	3,1	17,3	
Ni			0,3						1,0	0,9	9,2	
Cu	8,2	8,4	6,7	8,5	1,0	5,8	1,8	13,8	3,1		9,9	5,1
As	2,1	4,5	5,3	2,2	0,3		0,7		15,6	4,4		0,2
Ag			1,6	1,0	9,3	3,4	8,6	4,1	26,3	65,7	2,2	60,3
Au	84,8	81,1	80,5	85,2	86,7	88,3	85,7	79,6	45,8	24,9		
P								0,4				
Te											25,2	28,2
Pb												1,2
Total	100,1	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	100,1	100,0	99,9	99,4	99,8

O ouro e a prata mostram grande variação composicional, indicando ampla substituição iônica entre si. São observados dois grupos de substituição (% peso): a) Au (79,6-88,3 %) - Ag (< 9,3) e, b) Au (< 45,8) - Ag (26,3-65,7 %) (Tabela 14). Devido às minúsculas inclusões analisadas, os teores de As, Co, Ni, Fe e Cu, presentes no ouro e prata, estão influenciados pelos sulfetos de cobre, saflorita, cobaltita ou niquelina hospedeiros.

Te-Ag. Foi identificado com auxílio de MEV/SDE como diminutas inclusões (~ 1 µm) na bornita e calcopirita (associadas à siegenita) (Figura 12f). As análises químicas (Tabela 14) revelam Te (25,2-28,2 %), grande variação de Ag (2,2-60,3), Cu (5,14-9,9%) e Fe (4,84-8,0%) e, ainda quantidades de S, Co, Ni, As e Pb. Excluindo Te, Ag e Pb, os demais elementos devem estar refletindo os sulfetos de cobre e cobalto hospedeiros desta fase. Não foi possível determinar esta fase pela grande variação em Ag, mas pode bem corresponder a um telureto de prata.

Grafita. Forma agregados tipo espirais onduladas, esferulíticas fibrorradiais (< 1mm) ou por vezes como finos cristais placosos, inclusos nos silicatos, em variadas orientações, refletindo-se na xistosidade da rocha (Figura 17d).

2.4 ÓXIDOS, FOSFATOS, FLUORITA E CARBONATOS

Magnetita ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$). A magnetita é um mineral muito importante no minério de cobre do Salobo, alcançando em média 53 %. Usualmente ocorre em cristais octaédricos (0,01- 2,00 mm), às vezes muito deformados, formando agregados compactos e maciços. Também ocorre em lamelas, vênulas e/ou *stringers* preenchendo fraturas nos anfibólios, na faialita, almandina e biotita. Ao microscópio ótico a magnetita apresenta-se em agregados de cristais idioblásticos a xenoblásticos. Os idioblásticos são denteados e triangulares, em contato com a bornita, calcocita e calcopirita; os xenoblásticos estão em contatos curvados com os silicatos. A forma desses cristais define uma textura granoblástica, sugerindo recristalização metamórfica (Figura 17d).

Tabela 15. Composição química (% peso) da magnetita (MSE)

	sal388mt	sal53a8	sal6712	sal386	sal388	sal53a4	sal53a6	média
SiO ₂	0,00	0,11	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
TiO ₂	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO (*)	92,60	92,36	91,54	91,79	91,76	91,92	92,17	92,02
MnO	0,53	0,03	0,00	0,34	0,52	0,06	0,30	0,25
NiO	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
MgO	1,28	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19
CaO	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Total	95,69	92,576	91,92	92,13	92,27	91,99	92,46	92,72

(*) calculado como FeO total. A deficiência < 100 % na soma total dos componentes da magnetita, é devida a que as análises por MSE não distinguem suas valências Fe^{+2} e Fe^{+3} . As análises em FeO são idênticas às análises de FeO: 92,4 % obtidas para MSE por Wechsler *et al.* (1984).

A magnetita é praticamente pura, com variáveis teores de MnO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, NiO, MgO e CaO (Tabela 15). Isso se reflete no parâmetro de sua cela ($a\ 8,396 \pm 0,001\ \text{\AA}$) igual ao da magnetita da ficha PDF:19-629 ($a\ 8,396\ \text{\AA}$). Para comparação posterior, a magnetita analisada pelo MEV/SDE mostra uma média do Fe (77,2 % peso).

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Películas em cores vermelhas a marrons deste mineral recobrem grãos da magnetita. Sob o microscópio, mostra-se em rosetas a fibrorradiais (Figura 18b). Por vezes envolve a calcopirita.

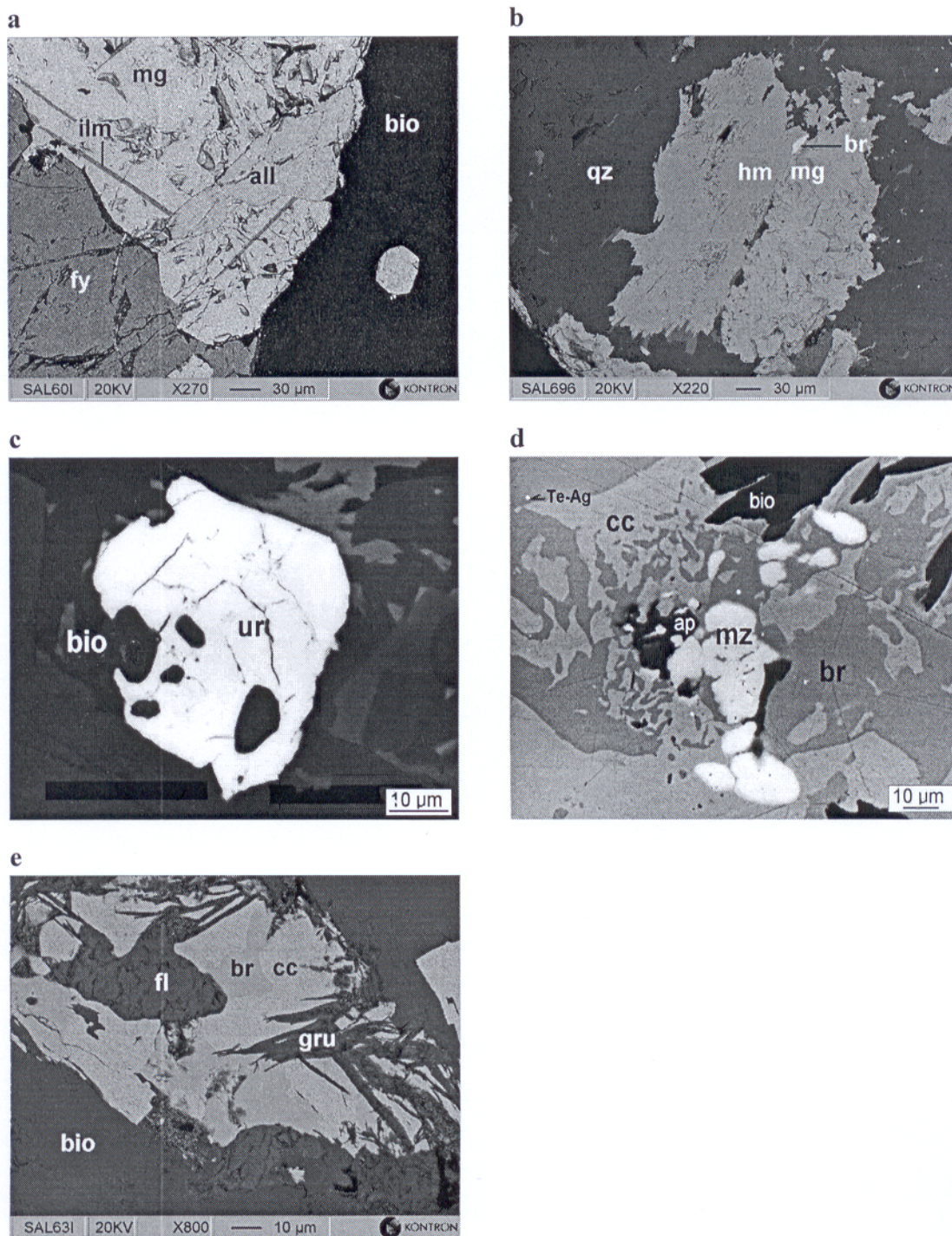


Figura 18. a) Magnetita (mg), associada a fayalita (fy) e biotita (bio), com inclusões de ilmenita (ilm) lamelar. Nota-se allanita (all) fraturando a magnetita.; b) hematita (hm) em associação típica com magnetita numa matriz de quartzo (qz). Observam-se diminutas inclusões de bornita (br) nos óxidos de ferro; c) grão de uraninita (ur) incluído numa matriz de biotita (bio); d) inclusões diminutas de uma fase Te-Ag, apatita (ap) e monazita (mz) nos intercrescimentos complexos de bornita (br) e calcocita (cc); e) fluorita (fl) incluída na bornita (br) e calcocita (cc). Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Ilmenita (FeTiO_3). Ocorre formando texturas lamelares de exsolução orientadas na magnetita, por vezes curvadas. São lamelas de poucos micrômetros até 200 μm de comprimento (Figura 18a).

Tabela 16. Composição química (% peso) da ilmenita (MEV/SDE) comparada com a teórica

	sal60 a	sal60i b	sal60i c	sal684	sal684 b	media	teórica
TiO ₂	49,6	46,2	50,1	50,0	50,1	49,2	52,7
FeO	49,7	52,9	49,0	43,5	43,6	47,8	47,3
MnO	0,7	0,9	0,8	6,4	6,2	3,0	
Total	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9	100,0	100,0

Sua composição química é semelhante com a ilmenita teórica (Tabela 16). Essa lamelas contêm pequenas quantidades de Mn. Isto, segundo Chernet (1999), é indicativo da origem primária da ilmenita.

Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Com aspecto terroso, normalmente recobrando a magnetita e os silicatos.

Malaquita $\{\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2\}$. É rara e ocorre como películas sobre a magnetita e silicatos, quando na presença de sulfetos de cobre.

Siderita (FeCO_3). Foi encontrada no furo F150 formando películas sobre a magnetita e biotita bandada. Ela é rara e foi identificada por DRX.

Uraninita (UO_2). Diminutos cristais idiomórficos e hipidiomórficos de mineral de urânio ($< 100 \mu\text{m}$) ocorrem inclusos nos sulfetos de cobre, na magnetita e/ou nos silicatos (Figuras 12f e 18c). Este mineral pode ser confundido com a cobaltita, saflorita, siegenita, niquelina, ouro e ainda com Te-Ag, devido à sua forma e elevada refletividade exibidas ao microscópio. Alguns cristais apresentam-se microfraturados.

Os teores de UO_2 variam de 68,8-84,9 % peso e os de PbO de 5,0-24,1 % peso. Detectam-se ainda quantidades variáveis de FeO , Ce_2O_3 , SO_3 , ThO_2 e Nd_2O_3 (Tabela 17). A presença de FeO , SO_3 e SiO_2 nas análises podem estar refletindo os minerais hospedeiros. As concentrações de Pb sugerem origem por decaimento nuclear do U . A morfologia dos cristais e sua composição química indicam tratar-se de uraninita com a fórmula $\text{U}_{0,71}\text{Pb}_{0,27}\text{O}_2\text{-U}_{0,76}\text{Pb}_{0,08}\text{O}_2$.

Tabela 17. Composição química (% peso) da uraninita (MEV/SDE)

	sal15bgu	sal15bhu	sal66ai f	g6a2	ppa6	g38a3
FeO			6,0	7,3	4,2	8,6
PbO	24,1	23,8	22,6	20,3	9,0	5,0
ThO ₂						0,5
UO ₂	72,5	72,9	68,8	71,9	83,0	84,9
Ce ₂ O ₃			1,5	0,0	0,7	0,2
Nd ₂ O ₃			1,2	0,5		
SO ₃	3,5	3,3			2,6	0,7
CoO					0,4	
SiO ₂					0,2	0,1
total	99,9	100,0	100,1	100,0	99,9	100,0

Os maiores teores de chumbo podem ser indicativos de maior decaimento de urânio (alteração críptica, Kotzer & Kitzer 1993 e Fayek & Kyser 1997). Por sua vez, os baixos conteúdos de chumbo em algumas análises, a elevada refletividade e a presença de poucas microfraturas sugerem que a uraninita ainda esta pouco alterada.

Monazita $\{(\text{Ce},\text{La},\text{Nd})\text{PO}_4\}$. Cristais diminutos (10 μm) de monazita ocorrem como inclusões isoladas na magnetita e nos sulfetos de cobre (Figura 18d). Os cristais confundem-se por vezes com a uraninita, devido ao tamanho e a elevada refletividade, sendo possível a sua diferenciação por meio de MEV/SDE.

As análises de MEV/SDE mostram teores muito variáveis de (% peso): P_2O_5 (22,2-37,8), Ce_2O_3 (29,0-39,3), La_2O_3 (19,7-25,3 % peso) e Nd_2O_3 (7,7-11,9) (Tabela 18). A fórmula estrutural a partir dos teores médios $(\text{Ce}_{0,49}\text{La}_{0,32}\text{Nd}_{0,13})\text{P}_{1,01}\text{O}_4$ é compatível com a monazita teórica CePO_4 .

Tabela 18. Composição química (% peso) da monazita e apatita (MEV/SDE)

	monazita						apatita		
	sal66ai e	ppa2	g36 a5	g35 a1	g36 a3	média	g35/12a6	g35/12 a4	média
SiO ₂		0,2	0,5		1,3	0,4			
P ₂ O ₅	33,8	24,7	22,2	37,5	37,8	31,2	40,5	40,8	40,6
La ₂ O ₃	21,9	24,7	25,3	20,6	19,7	22,4			
Ce ₂ O ₃	34,6	39,3	38,0	34,2	29,0	35,0			
Nd ₂ O ₃	10,2	8,5	11,9	7,7	9,8	9,6			
FeO		0,2	0,2		2,5	0,6	0,5	0,7	0,6
CoO		0,8				0,2			
As ₂ O ₃		1,8	1,8			0,7			
MnO							0,1		
CaO							57,3	57,0	57,2
F (*)							1,6	1,5	1,6
Total	100,5	100,0	99,9	100,0	100,1	100,1	100,0	100,0	100,0

(*) F equivalente a O (16/(2*19))

g3=galeria G3

Apatita {Ca₅(PO₄)₃F}. Foi identificada por análises químicas e imagens de MEV/SDE. Ocorre como inclusões muito pequenas nos sulfetos de cobre (Figura 18d). As análises químicas (Tabela 18) indicam que pode ser o tipo flúor-apatita.

Fluorita (CaF₂). Ocorre em agregados cristalinos (µm a mm) e/ou massas irregulares preenchendo interstícios e fraturas da magnetita e silicatos intimamente associados com os sulfetos de cobre (Figuras 17c e 18e). A cor é branca a rósea e violácea, indicando variações químicas (Möller *et al.* 1976).

Tabela 19. Composição química (% peso) da fluorita (MEV/SDE) comparada com a teórica

	Sal46bi fla	sal46bi flb	sal46bi flc	Sal63i c	média	teórica
F	50,4	49,8	49,7	46,5	49,1	48,7
Ca	48,7	48,8	49,5	52,6	49,9	51,3
Fe		0,2	0,5	0,9	0,4	
Cu	0,9	1,2	0,4		0,6	
	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	

As análises químicas efetuadas por MEV/SDE revelam composições próximas de F e Ca (Tabela 19). Os teores de Fe e Cu provavelmente são dos sulfetos de cobre hospedeiros.

2.5 SILICATOS

Os silicatos constituem cerca de 40 % em peso das rochas mineralizadas com distribuição heterogênea. Destacam-se as micas (biotita e muscovita); granada (almandina); anfibólio (grunerita, Fe-actinolita, riebeckita, hornblenda hastingsita e actinolita); olivina (faialita) e albita. Ocorrem ainda como acessórios as turmalinas (dravita e schorlita), greenalita, minnesotaíta, stilpnomelana, quartzo e allanita.

A composição química de maioria deles é apresentada na tabela 20.

Biotita $\{(K)(Mg,Fe)_3(Al,Fe)Si_3O_{10}(OH,F)_2\}$. É abundante no minério do Salobo e ocorre como cristais placosos prismáticos curtos e formando agregados retos e curvos em contato principalmente com magnetita. Raramente foi encontrada muscovita $\{KAl_2Si_3AlO_{10}(OH,F)_2\}$.

Os sítios octaédricos da biotita estão ocupados por um máximo permitido de seis unidades atômicas (apfu), sendo que sua composição química corresponde a $(K_{0,82})(Mg_{0,35}Fe_{2,53}Mn_{0,01})_{\Sigma 2,89}(Ti_{0,04})(Si_{2,7}Al_{1,3})_{\Sigma 4}O_{10}(OH)_2$ na fórmula estrutural $K(Mg,Fe^{+2})_{3-2}(Al,Fe^{+3},Ti)_{0-1}(Si_{3-2},5Al_{1-1,5})_{\Sigma 4}O_{10-11}(OH,F)_{2-1}$ (Deer *et al.* 1992).

Almandina $\{Fe_3Al_2(SiO_4)_3\}$. Nódulos compactos e cristais disseminados (até 0,5 cm) de granada preenchem interstícios da magnetita e demais silicatos. Vários nódulos foram tectonicamente deformados em meio a texturas granoblásticas.

A química da almandina mostra quantidades de moléculas de grossularita e espessartita: $alm_{75,1}gro_{7,8}sp_{17,1}$. Sua fórmula estrutural é $(Fe_{2,31}Mn_{0,53}Ca_{0,48})_{\Sigma 3,08}Al_{1,98}(Si_{2,95}Al_{0,05})_{\Sigma 3,00}O_{12}$.

Faialita (Fe_2SiO_4) . Ocorre em agregados tabulares, usualmente com grunerita, magnetita, albita e almandina. Às vezes confunde-se com a greenalita, devido a que ambos esses silicatos apresentam cristais prismáticos em cor verde. As análises por MEV/EDS mostram, além dos teores de Fe e Si, pequenas quantidades de Mn, sendo sua fórmula estrutural $(Fe_{1,96}Mn_{0,04}SiO_4)$, praticamente idêntica à teórica.

Tabela 20. Composição química (% peso) e proporções atômicas (% atômico) dos silicatos do minério do Salobo.

	Biotita	Almandina	Grunerita	Fe-actinolita	Faialita	Greenalita MSE	Greenalita MEV/EDS	Allanita
SiO ₂	33,8	35,7	51,1	54,7	29,7	33,74	38,2	32,3
TiO ₂	0,6					0,01		
Al ₂ O ₃	14,9	20,8	2,1			1,02	2,2	16,2
Fe ₂ O ₃								18,9
FeO ¹	37,7	33,4	38,9	21,6	69,2	52,17	57,3	
MnO	0,1	7,5	0,4	0,3	1,1	0,98	0,6	
NiO						0,02		
MgO	2,9		5,6	11,2		0,90	1,7	
CaO		2,7	0,1	12,1	0,1	0,28		9,2
K ₂ O	8,1		1,1					
H ₂ O								
La ₂ O ₃								10,7
Ce ₂ O ₃								12,8
Nd ₂ O ₃								2,1
Cl	1,9		0,1				0,7	
	100,0		99,4					
(-O=Cl)	0,4							
Total	99,6	100,1	99,4	99,9	100,1	89,12	100,6	102,1
Si	5,4	5,9	7,9	8,0	1,0	2,05	2,0	2,9
Al	2,6	0,1	0,1					0,8
Al	0,2	3,9	0,3			0,07	0,1	0,9
Ti	0,1							
Fe+3								1,3
Fe+2	5,1	4,6	5,0	2,6	2,0	2,65	2,6	
Mn		1,1	0,1			0,05		
Ni								
Mg	0,7		1,3	2,4		0,08	0,14	
Ca		0,5		2,0		0,02		0,9
K	1,6		0,2					
OH								
La								0,4
Ce								0,4
Nd								0,1
Cl								

¹ Ferro assumido como FeO (total), exceto para a allanita que foi considerado como Fe₂O₃.

Anfibólios. Ocorrem em finos grãos irregulares, às vezes friborradiais, em íntima associação com magnetita, faialita, albita, almandina e quartzo. As análises de DRX e MEV/SDE mostram o domínio da grunerita. Os demais, riebeckita, hornblenda, hastingsita, actinolita e Fe-actinolita ocorrem em menor quantidade.

As análises químicas mostram uma fase de anfibólio mais rica em Fe (5,04 apfu) e pobre em Mg (1,28 apfu) correspondente à grunerita da série cummingtonita-grunerita, e outra de anfibólio com Fe (2,64 apfu), Mg (2,43 apfu) e Ca (1,9 apfu), com uma relação $X = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0,34$ correspondente a Fe-actinolita (para $X = 0,0-0,5$; Deer *et al.* 1992) da série tremolita - actinolita.

Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Ocorre como agregados tabulares em contato com a faialita, magnetita e outros silicatos. Foi confirmada pelas análises de DRX.

Dravita $\{\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}$ e **schorlita** $\{\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4\}$. Apresentam-se em cristais prismáticos disseminados em contato com a magnetita, quartzo e demais silicatos. Foram confirmadas por DRX, sendo a dravita a mais comum das turmalinas.

Quartzo (SiO_2). Ocorre em agregados cristalinos nos interstícios dos demais silicatos e da magnetita. Também como vênulas que cortam silicatos. Às vezes está associada com os sulfetos de cobre.

Stilpnomelana $\{\text{K}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Fe})_8(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{O},\text{OH})_{27}\}$. Ocorre como placas foliadas e corpos aveludados em contato com a biotita e, às vezes, com granada, magnetita e minnesotaíta.

Minnesotaíta $\{\text{Fe}^{+2},\text{Mg}\}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$. Ocorre com a greenalita e por vezes com a stilpnomelana, como placas microscópicas em contato com a faialita, biotita e magnetita, com as quais pode-se confundir.

Greenalita $(\text{Fe}^{+2},\text{Fe}^{+3})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Em geral é de aspecto terroso e ocorre nos interstícios ou recobrindo a faialita, magnetita, biotita e, por vezes granada e grunerita. É o

silicato mais abundante nas amostras analisadas e encontra-se quase sempre associado com a minnesotaíta. Segundo Guggenheim *et al.* (1982), esse tipo de associação é indicativo de substituição de greenalita por minnesotaíta, porém, por MSE ou MEV/SDE, é difícil encontrar evidências dessa substituição.

As análises químicas de MSE mostram que a proporção na relação $\text{Si}/(\text{Si}+\text{M}) = X_{\text{Si}}$ (onde $\text{M} = \text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$) = 0,427 é semelhante com a proporção $X_{\text{Si}} = 0,428$ das greenalitas da mina de ouro Overlook, EUA (Rasmussen *et al.* 1998). A proporção $X_{\text{Si}} = 0,424$ (MEV/SDE). Essa comparação foi realizada pela dificuldade do recálculo da sua fórmula estrutural.

Allanita $(\text{Ca,Ce})_2(\text{Fe}^{+2},\text{Fe}^{+3})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{OH}$. Foi identificada por MEV/SDE e ocorre em cristais xenomórficos (200 μm) inclusos na magnetita (Figura 18a). As análises químicas mostram além de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 , ETR leves e Ca. Sua fórmula química $(\text{Ca}_{0,89}\text{Ce}_{0,42}\text{La}_{0,36}\text{Nd}_{0,07})_{\Sigma 1,74}(\text{Al}_{0,93}\text{Fe}_{2,2})_{\Sigma 3,13}(\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{0,8})_{\Sigma 3,72}\text{O}_{12}(\text{OH})$ indica tratar-se da fase mineral allanita.

3 MINERALOGIA DE PROCESSOS

Neste capítulo enfatiza-se o comportamento mineralógico dos minerais de minério do depósito do Salobo nos produtos da moagem. Os minerais de minério formam finas disseminações com poucas partículas > 1 mm. Conseqüentemente, com vista ao seu tratamento metalúrgico, o minério deve ser reduzido a tamanhos de grãos finos. À redução, realizada por o processo de cominuição, seguiu-se o estabelecimento de uma distribuição de tamanhos de grão e quantificação dos minerais de minério. Posteriormente, os produtos cominuídos (com 80 % de passante) foram submetidos a análises microquímicas e, suas características mineralógicas, como textura e forma, avaliadas detalhadamente. Finalmente no minério reduzido a um tamanho específico, foram realizadas análises de liberação mineral.

3.1 CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Trabalhos prévios sobre moagem do minério de cobre do Salobo (CVRD 1982 e CVRD/Supes/Gicor 1989) mostram que a liberação dos sulfetos de cobre na moagem primária ocorre entre 200 malhas (74 μ m) e 270 malhas (53 μ m) com 80 % passante e, na remoagem em – 400 malhas (-37 μ m) com 90 a 100 % passante. Estudos recentes de liberação com ciclones estabeleceram 150 malhas (100 μ m) com 80 % passante (Fonte: Fluxograma do processo de moagem da Salobo Metais S.A.)(SUTEC, informação oral 1999). Isso significa que a moagem deve ser dirigida para a produção de finos. Com esse argumento, foram orientados os testes da moagem realizados nesta pesquisa.

3.1.1 Distribuição de tamanhos classificados pelo peneiramento

Os resultados das diferentes distribuições de tamanho dos testes de moagem a seco e a úmido classificados por peneiramento são mostrados na tabela 21 e representados nas figuras 19 e 20 em função das porcentagens passantes e diferentes tamanhos de corte de partículas para diferentes tempos de moagem.

As figuras 19 e 20 mostram um comportamento similar das distribuições de tamanhos do material cominuído, podendo-se notar maior obtenção de finos a maiores tempos de moagem. Nessas curvas ocorrem duas fases de distribuição para diferentes tempos:

Tabela 21. Distribuição granulométrica em % peso passante dos produtos da moagem classificados por peneiras do minério do Salobo para diferentes tempos de cominuição.

SECO							
Faixa (malhas)	Tamanho de corte (μm)	% peso passante					
		40'	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
+ 8	2360	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
-8 + 14	1180	99,5	99,7	99,7	99,7	99,7	99,8
-14 + 28	592	96,3	98,8	98,9	99,1	99,2	99,4
-28 + 48	296	68,7	91,0	96,8	97,9	98,4	98,7
-48 + 100	148	51,7	75,2	92,8	96,4	97,3	98,1
-100 + 200	74	31,1	48,6	80,0	87,5	91,3	95,0
-200 + 270	53	23,7	33,2	62,1	71,4	75,9	86,1
-270 + 400	37	9,7	21,5	47,1	53,6	55,8	60,1

ÚMIDO							
Faixa (malhas)	Tamanho de corte (μm)	% peso passante					
		40'	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
+ 8	2360	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
-8 + 14	1180	99,5	99,7	99,8	99,9	99,9	99,9
-14 + 28	592	98,9	99,4	99,7	99,7	99,8	99,8
-28 + 48	296	88,5	98,7	99,4	99,5	99,7	99,8
-48 + 100	148	60,9	88,5	98,8	99,1	99,4	99,7
-100 + 200	74	41,4	61,5	89,5	94,0	97,1	99,3
-200 + 270	53	33,7	49,8	83,6	88,0	91,4	97,2
-270 + 400	37	30,2	46,1	72,0	77,3	84,0	89,2

- curvas com tempos de moagem de 40' e 1 hora (a seco e a úmido) mostram-se gradativas, sendo mais alongadas a seco que a úmido. Também essas curvas são mais alongadas com relação aos outros tempos de moagem. Isto mostra que quantidade considerável de amostra de minério alimentada ao moinho ainda não se fragmentou ou está parcialmente fragmentada produzindo menor quantidade de finos;

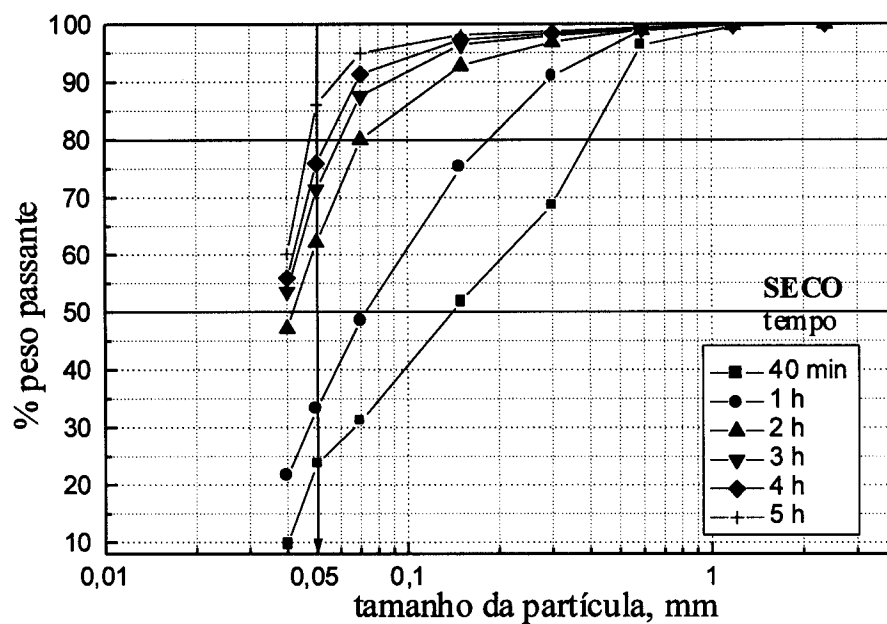


Figura 19. Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por peneiras a diferentes tempos de moagem a seco. Tamanho de corte 80 %, ~50 μ m (4h).

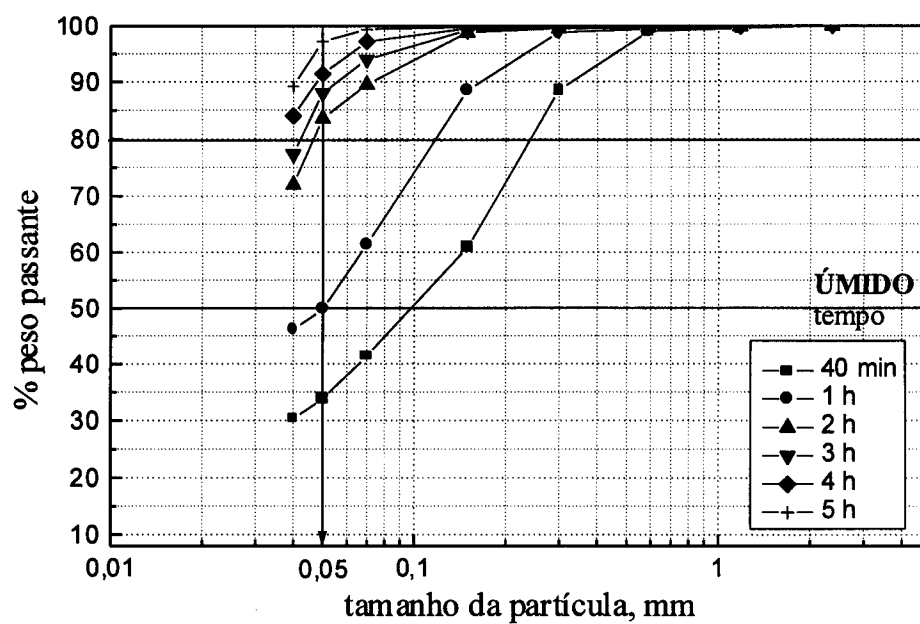


Figura 20. Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por peneiras a diferentes tempos de moagem a úmido. Tamanho de corte 80 %, ~50 μ m (1 a 2 h).

- curvas com tempos de moagem entre 2 a 5 horas (seco e a úmido) são homogêneas e curtas com relação aos outros tempos de moagem, sendo quase lineares na moagem a úmido. Essas curvas mostram que a maiores tempos de moagem o minério tende a fragmentar-se em maior proporção que a menores tempos e, portanto, a moagem tende a produzir uma maior quantidade de finos. As curvas com comportamento quase linear da moagem a úmido mostram que o minério se cominui mais e com maior produção de finos que na moagem a seco.

A produção de finos, e por conseguinte a liberação das partículas dos sulfetos de cobre, é afetada pelas condições do meio à que foi submetida a moagem do minério de cobre, portanto é lógico que os diâmetros de corte serão menores na moagem a úmido que a seco com o aumento de tempo. As curvas de classificação ilustram que uma produção de finos, com 80 % passante e $< 53 \mu\text{m}$, são dadas a tempos de 4 horas na moagem a seco e de 1 a 2 horas para moagem a úmido.

3.1.2 Distribuição de tamanhos classificados por ciclones

Os resultados da distribuição de tamanhos efetuados a úmido no *cyclosizer* (amostras provenientes da peneira - 400 malhas com moagem a seco e a úmido) são mostrados na tabela 22 e representados nas figuras 21 e 22, em função das porcentagens de passantes e diferentes tamanhos de corte de partículas para diferentes tempos de moagem.

As curvas de distribuição das figuras 21 e 22, em ambos casos, mostram semelhanças de comportamento granulométrico e seguem as curvas gradativas observadas nas figuras 19 e 20 da classificação por peneiras. Esse comportamento é detalhado a seguir:

- as curvas com tempos de moagem de 40 minutos e 1 hora para a moagem a seco estão mais escalonadas que aquelas da moagem a úmido, as quais se encontram quase sobrepostas. Isso demonstra que na moagem a seco o tempo de cominuição produz diferentes % em peso passante, fato que não ocorre na moagem a úmido;

Tabela 22. Distribuição granulométrica em % peso passante dos produtos da moagem classificados por ciclones do minério do Salobo para diferentes tempos de cominuição.

SECO							
Ciclone	Tamanho efetivo de Separação (d_i) (μm)	% peso passante					
		40 min	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas
C1	26,9	69,7	73,7	81,7	86,7	89,2	91,9
C2	19,2	40,2	44,9	63,6	70,5	74,1	81,2
C3	13,9	22,5	26,7	45,2	53,5	57,2	67,0
C4	9,4	16,5	19,8	36,6	45,1	49,1	58,8
C5	7,5	10,0	13,6	24,2	32,9	38,2	44,7

ÚMIDO							
C1	26,9	55,2	59,2	69,1	72,1	77,5	84,6
C2	19,2	38,7	40,5	55,5	57,1	60,0	69,4
C3	13,9	26,1	27,1	39,5	42,9	46,5	53,3
C4	9,4	20,4	21,6	32,7	36,4	40,0	45,9
C5	7,5	12,4	12,5	21,2	25,4	28,6	32,9

- no tempo de moagem de 1 a 2 horas (a seco e a úmido) as curvas mostram um intervalo na distribuição de tamanhos, semelhante ao da classificação pelo peneiramento. Nesse intervalo começa a maior cominuição do material, portanto, maior quantidade de finos;
- as curvas entre 2 e 5 horas de moagem, em ambos casos, são quase paralelas e escalonadas em intervalos de 1 hora. Como é lógico, há uma maior produção de finos conforme aumenta o tempo de moagem.

Nas curvas de distribuição obtidas da ciclonagem pode ser observada a quase linearidade das curvas com os tempos de moagem. Há uma leve diferença no tamanho efetivo de separação da fração (C3) (Tabela 22), em ambos casos, indicativo que o comportamento dos grãos na separação não é homogêneo.

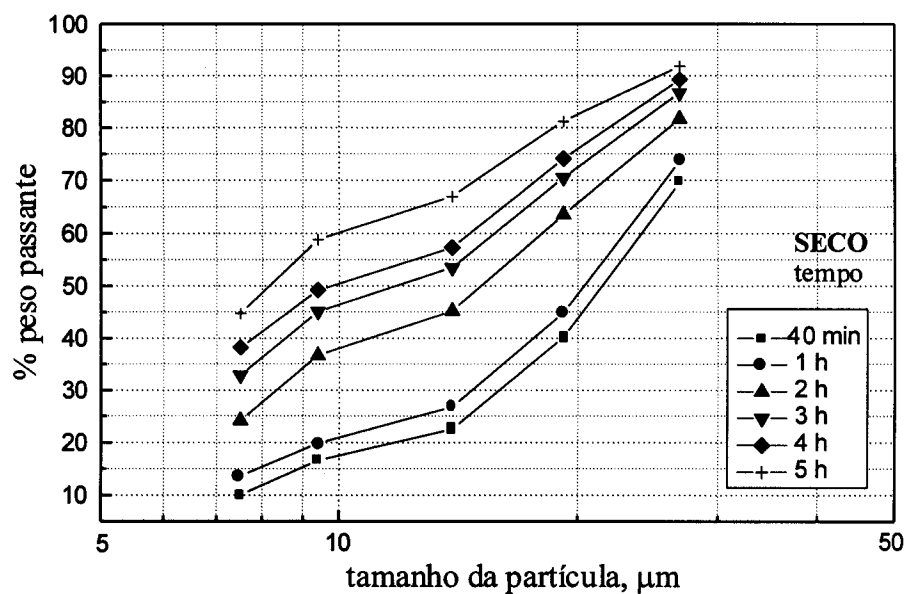


Figura 21. Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por ciclones a diferentes tempos de moagem a seco.

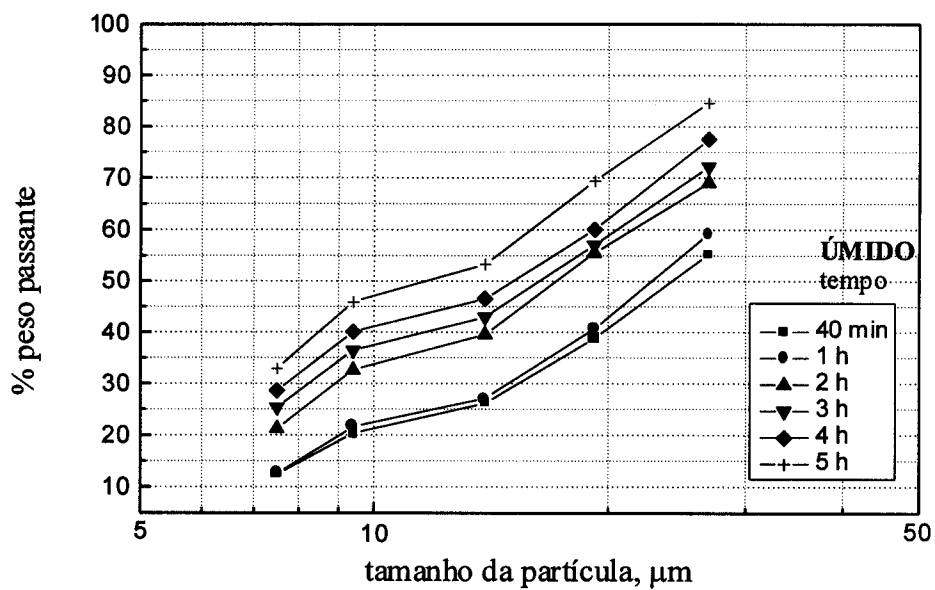


Figura 22. Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados por ciclones a diferentes tempos de moagem a úmido.

3.1.3 Distribuição de tamanhos classificados no peneirador Alpine

Os resultados da distribuição de tamanhos efetuado no peneirador a jato de ar Alpine para tamanhos - 400 malhas da moagem a seco são mostrados na tabela 23 e representados na figura 23. Cada tamanho de abertura (30, 20 ou 10 μm) da peneira mostra dois produtos acumulados: *oversize* (retido) e *undersize* (passante), ambos somam 100 %.

Tabela 23. Distribuição granulométrica em % acumulada dos produtos da moagem a seco classificados pelo peneiramento a jato de ar Alpine a diferentes tempos de moagem.

Abertura (μm)	% acumulada											
	40 min		1 h		2 h		3 h		4 h		5 h	
	OS	US	OS	US	OS	US	OS	US	OS	US	OS	US
30	84	16	78	22	70	30	59	41	66	34	39	61
20	50	50	48	52	27	73	20	80	17	83	12	88
10	28	72	27	73	12	88	7	93	6	94	5	95

OS = *oversize*

US = *undersize*

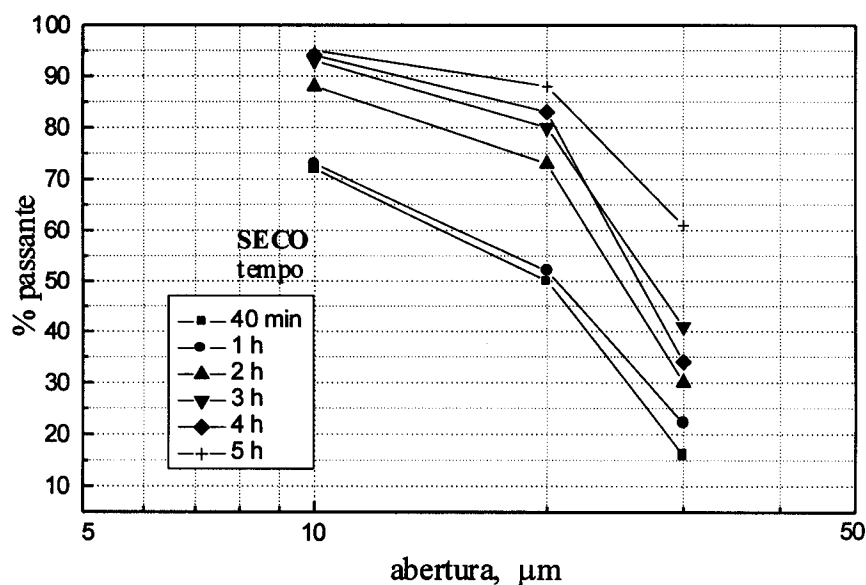


Figura 23. Distribuição de tamanho de partícula dos produtos classificados pelo peneirador Alpine a diferentes tempos da moagem a úmido.

As curvas de distribuição deste método de classificação (Figura 23), plotadas em função da % passante, são semelhantes em comportamento granulométrico, indicando acréscimos graduais na produção de finos pela moagem a seco. Essa análise confirma os resultados feitos com o método de classificação por ciclones a úmido (para moagem a seco), já que mostra o mesmo comportamento de distribuição em função do tempo de moagem, inclusive com o intervalo entre as curvas para tempos de moagem de 1 a 2 horas. Uma relativa exceção é dada pela moagem a seco entre 3 e 4 horas, cujas curvas cruzam-se, sendo atribuído às pequenas quantidades de amostra usadas no peneiramento (< 1 g). Pela semelhança com os dados da ciclonagem, adiante não serão considerados os resultados deste método de classificação.

3.2 QUANTIFICAÇÃO MINERAL EM PARTÍCULAS DE DIFERENTE TAMANHO

Foram considerados os tempos de moagem de quatro horas a seco e duas horas a úmido porque eles representam a ocorrência de tamanhos de corte com 80 % peso passante (tamanho de corte a - 270 malhas, 53 μm). Foram contadas partículas (por vezes < 11000) das seções polidas contendo bornita, calcocita, magnetita e silicatos (incluída a fluorita), seguindo as observações de Vigneau *et al.* (2000) e Wedd, M. *apud* Vigneau *et al.* (2000) que recomendam uma quantidade mínima de partículas, 500 e 1500, respectivamente.

Tabela 24. Quantificação mineral (% volume) para os produtos cominuídos a seco (4 horas) e a úmido (2 horas).

Faixa Peneira(malhas)	Corte (μm)	% volume (SECO)				% volume (ÚMIDO)					
		br+cc	mg	sk	total	cc	br	br+cc	mg	sk	total
-14+28	592	1,9	32,2	65,8	100,0	0,1	2,8	2,9	42,9	54,3	100,0
-28+48	296	5,6	53,4	41,0	100,0	2,6	2,8	5,4	48,2	46,4	100,0
-48+100	148	1,9	61,8	36,3	100,0	1,6	1,9	3,5	51,9	44,6	100,0
-100+200	74	2,6	64,9	32,5	100,0	2,3	2,3	4,7	52,4	43,0	100,0
-200+270	53	5,2	54,2	40,5	100,0	2,7	2,7	5,4	50,6	44,0	100,0
-270+400	37	6,0	42,1	51,9	100,0	2,9	1,4	4,3	29,7	66,1	100,0
Ciclone (*)											
C1	26,9	14,5	56,4	29,1	100,0	6,62	3,1	9,7	65,4	24,9	100,0
C2	19,2	12,4	52,0	35,6	100,0	6,55	3,4	10,0	50,8	39,2	100,0
C3	13,9	14,0	44,5	41,5	100,0	4,00	5,6	9,6	54,5	35,9	100,0
C4	9,4	8,7	46,9	44,4	100,0	5,60	4,4	10,0	51,9	38,1	100,0
C5	7,5	6,9	45,5	47,6	100,0	3,83	6,8	10,6	52,5	36,9	100,0

Br+cc= fases bornita + calcocita; mg=magnetita; sk = silicatos e fluorita

(*) ciclonagem a úmido. C1..C5 corresponde ao número da série de ciclones

Os resultados dessas análises (% volume) se encontram na tabela 24 e representam uma combinação dos métodos automáticos dos analisadores de imagens Quantimet 500 e 600 e manual Cameo. Devido à grande quantidade de amostras necessárias para as análises e à limitada disponibilidade do MEV, foram consideradas bornita e calcocita (br+cc) como uma única fase na moagem a seco, e separadas (br e cc) na moagem a úmido (sendo estes somados somente para comparação). A quantificação de calcopirita não foi considerada pelas quantidades exíguas existentes nas seções polidas.

3.2.1 Quantificação volumétrica dos sulfetos de cobre nas partículas

As frações volumétricas dos sulfetos de cobre (br + cc) nas partículas das moagens a seco e a úmido, para os tamanhos de corte entre 592 e 37 μm , mostram-se análogas (Figura 24a) e com tendência a aumentar, entre 2 a 6 %, em direção aos grãos mais finos. Uma descontinuidade dessa tendência é observada no tamanho de grão de 296 μm , que registra % volume de $\sim 5,5$ %, tanto para moagem a seco como a úmido. Isto pode significar que há uma maior quantidade de sulfetos de cobre neste tamanho de partícula, quase semelhante com as frações mais finas (53 e 37 μm).

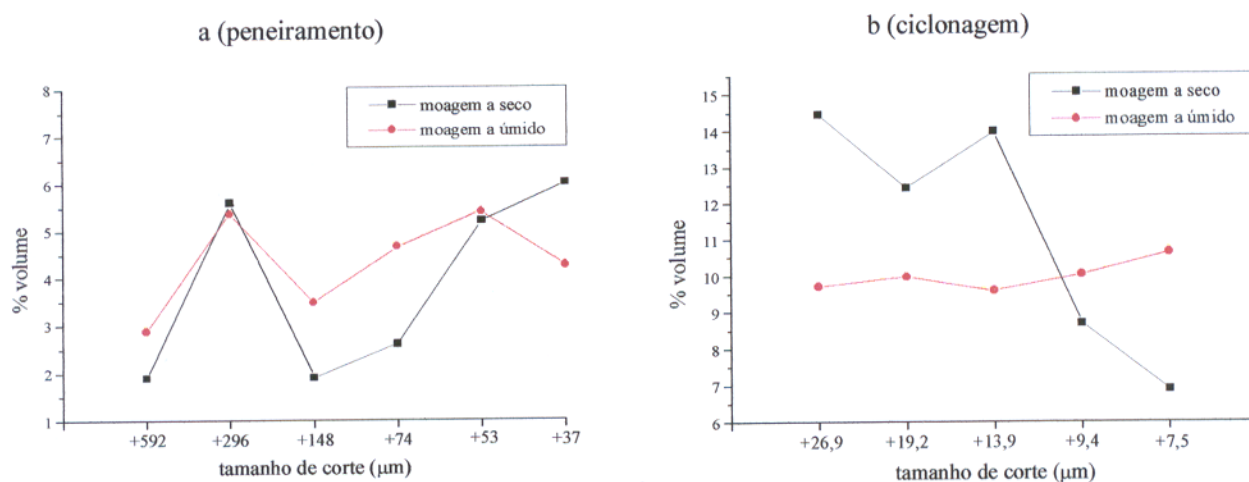


Figura 24. Comparação de frações volumétricas vs. tamanhos de corte dos sulfetos de cobre (br, cc e cpy) das moagens a seco e a úmido: a) peneiramento e b) ciclonagem.

Por sua vez nos tamanhos de grão entre 26,9 a 7,5 μm , as frações volumétricas têm comportamentos diferentes (Figura 24b), com tendências decrescentes para a moagem a seco (14 a 7 %) e, constante para a moagem a úmido (em torno de 10 %). Para quatro horas de moagem a seco, observa-se, também, que o tamanho de grão 13,9 μm contém uma proporção de sulfetos de cobre nas partículas ~ 14 %, relativamente semelhante com o tamanho de grão 26,9 μm , significando que ainda há maior concentração de sulfetos de cobre em tamanhos $> 13,9$ μm . Assim, a fração volumétrica na moagem a seco é dependente do tamanho de grão e aquela da moagem a úmido independente.

Comparando a frações volumétricas do peneiramento e cicloneagem, nota-se nitidamente que as maiores frações de sulfetos de cobre nas partículas estão em tamanhos de grão < 53 μm (> 6 %), com maior significado entre 26,9 e 7,5 μm (7 a 15 %). Ressalta-se que as frações $< 26,9$ estão influenciadas pelo método de classificação por ciclones, que permite maiores proporções volumétricas quando a densidade é maior, como acontece com os sulfetos de cobre associados à magnetita.

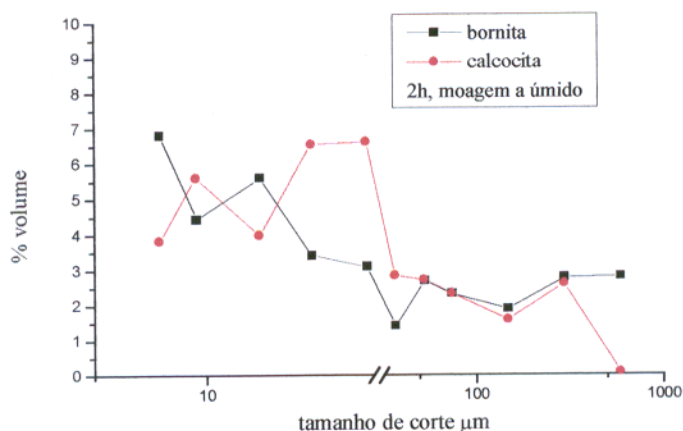


Figura 25. Frações volumétricas da bornita e calcocita em função do tamanho de grão (592 a 7,5 μm) para 2 horas de moagem a úmido.

Tratando especificamente as frações volumétricas de bornita e calcocita, para duas horas de moagem a úmido (Figura 25), podem ser observados comportamentos proporcionais ~ 3 % (Tabela 24) entre os tamanhos de grão de 296 a 37 μm , indicando que nesse intervalo de tamanhos de grão a bornita e calcocita ocorrem em frações iguais nas partículas. Entretanto os comportamentos das frações volumétricas, para tamanhos entre 26,9 a 7,5 μm , são inversamente

proporcionais, mas com ampla variação fracional (3 a 7 % bornita e 7 a 3 % calcocita) entre os teores de bornita aumentando e os de calcocita diminuindo com a diminuição do tamanho de corte.

As frações volumétricas de bornita e calcocita nos produtos de moagem encontram-se na faixa das frações volumétricas obtidas para o ROM (< 7 % volume bornita e < 4 % volume calcocita, tabela 4). As variações existentes entre as diferentes frações são atribuídas aos métodos de classificação usados.

3.2.2 Quantificação volumétrica da magnetita e silicatos nas partículas

a) Quantificação volumétrica da magnetita e silicatos (inclui a fluorita). É claro que a moagem a seco estabelece maior abundância de magnetita (32-65%) nas partículas, à medida que o tamanho de corte diminui até 74 μm em detrimento dos silicatos (decréscimo de 66 a 33 %) (Figuras 26a e 26c). Por sua vez, na moagem a úmido, a abundância de magnetita é menor que na moagem a seco, favorecendo maior presença de silicatos (54 a 43 %) nas partículas. Essas diferenças volumétricas sugerem que a dureza da magnetita e dos silicatos bem como o tempo de moagem controlam a fração volumétrica até 74 μm , devido à tendência dessas fases a fragmentar-se mais, conforme maior o tempo de moagem. Nitidamente, após de 74 μm até 37 μm , os silicatos são favorecidos na moagem a úmido, porque a água permite a maior desagregação de partículas finas, originalmente agregadas em partículas grandes.

Para tamanhos de 26,9 a 7,5 μm , a moagem a seco produz frações mais decrescentes de magnetita (56 a 45 %) e mais crescentes de silicatos (29 a 48 %) que na moagem a úmido, que produz frações de magnetita (~50 %) e silicatos (40 %) quase constantes (Figuras 26b e 26d). As maiores frações de magnetita nas partículas são favorecidas pela classificação por ciclones que permite classificar fases minerais com maior densidade como a da magnetita. Fato interessante é que os ciclones produzem maior fração de silicatos na moagem a seco, isso como consequência do maior tempo de moagem (4 horas) usado na cominuição. Então, quanto maior o tempo de moagem a seco maior será fração de silicatos e, quanto menor o tempo de moagem a úmido maior será a fração de magnetita nas partículas finas.

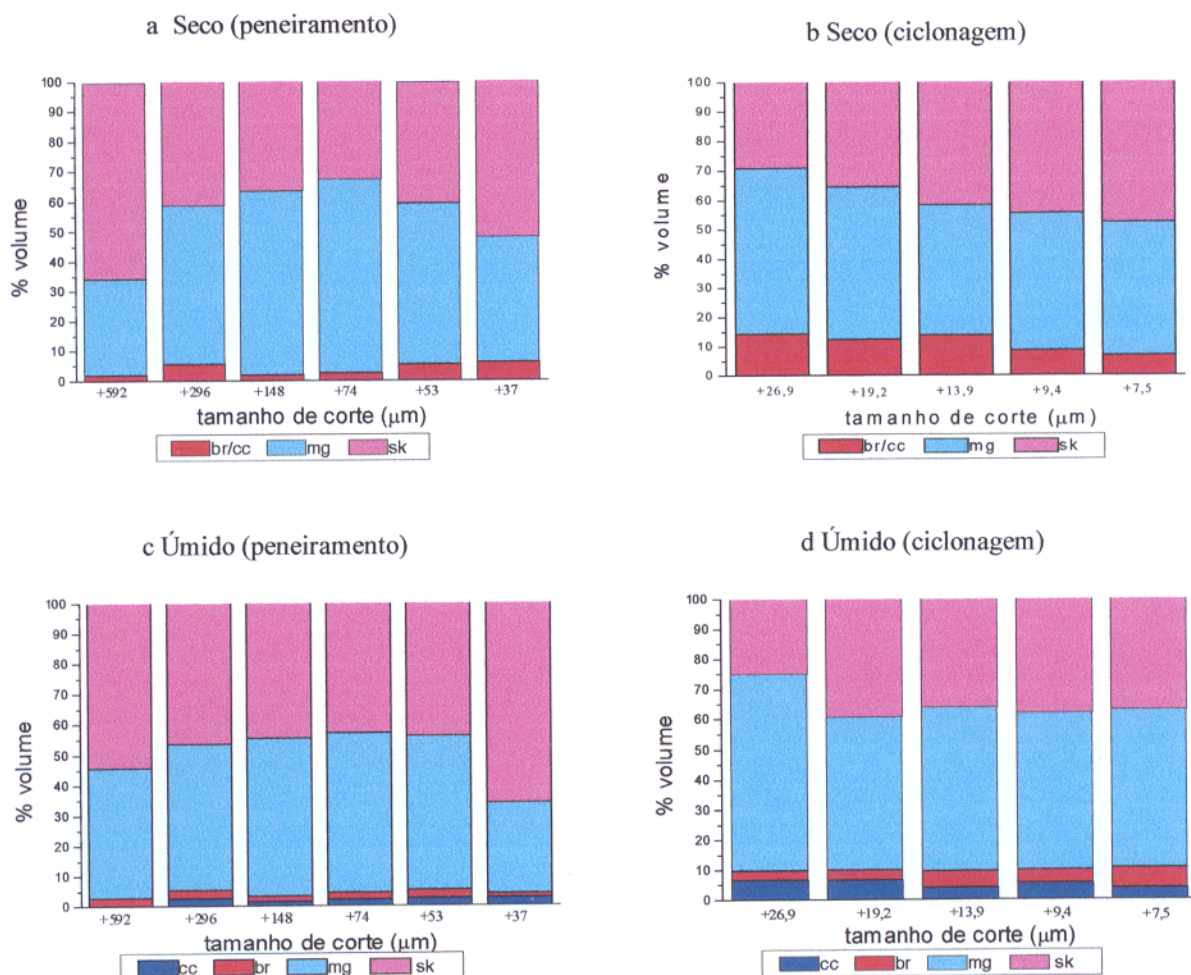


Figura 26. Histogramas de frações volumétricas dos produtos de cominuição para a magnetita e silicatos (incluído fluorita) e sulfetos de cobre: a) moagem a seco $> 37 \mu\text{m}$; b) moagem a seco $< 37 \mu\text{m}$; c) moagem a úmido $> 37 \mu\text{m}$ e; d) moagem a úmido $< 37 \mu\text{m}$ (bornita-br, calcocita-cc, magnetita-mg e silicatos-sk).

b) Identificação mineral dos silicatos quantificados. O resultado da quantificação mineral descrita no item anterior não indica que fases minerais estão presentes nos silicatos dos produtos de cominuição, por isso foram realizadas análises mineralógicas por DRX (em todos os tempos de moagem e tamanhos de grão) para a identificação das fases minerais (Figura 27).

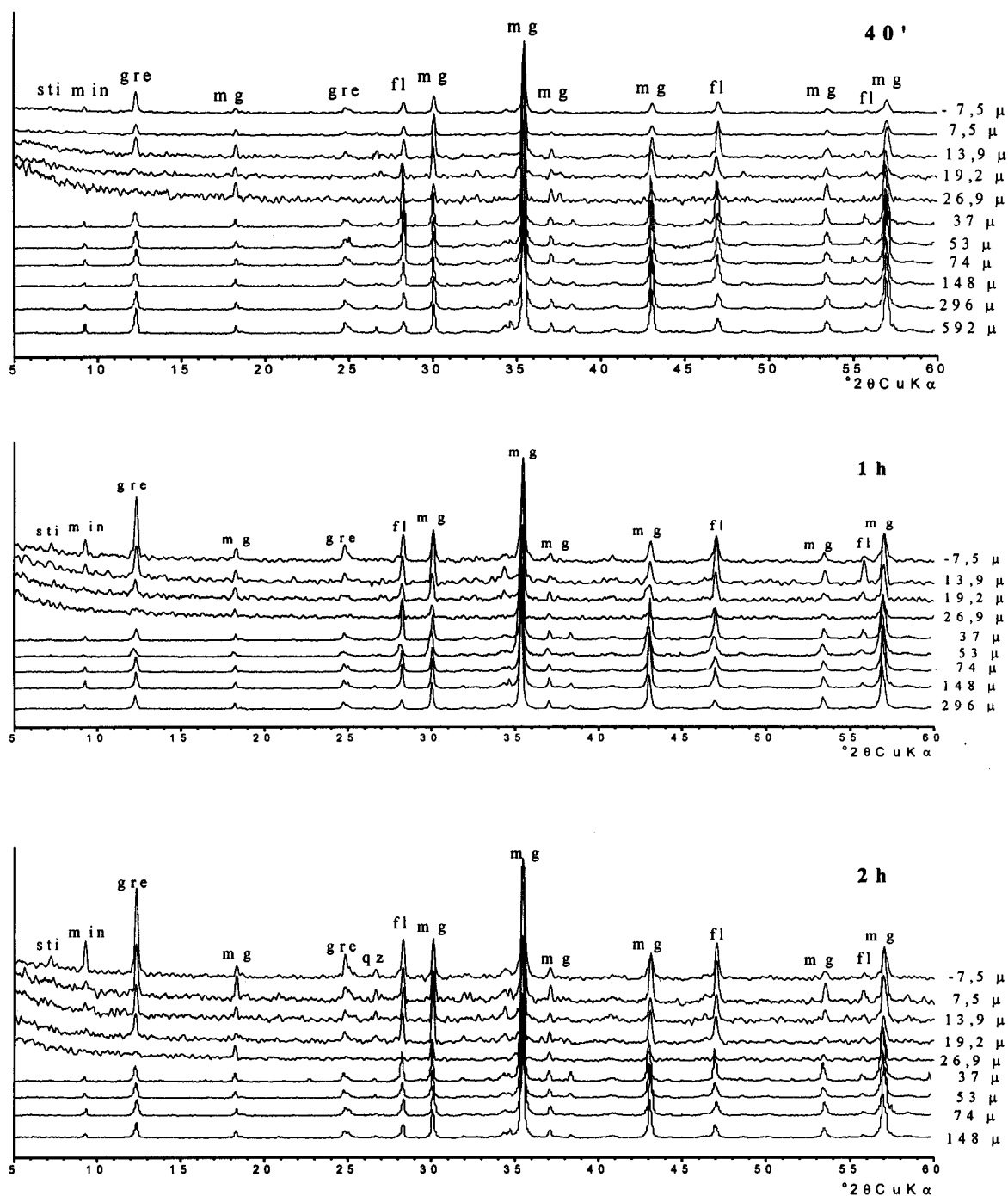
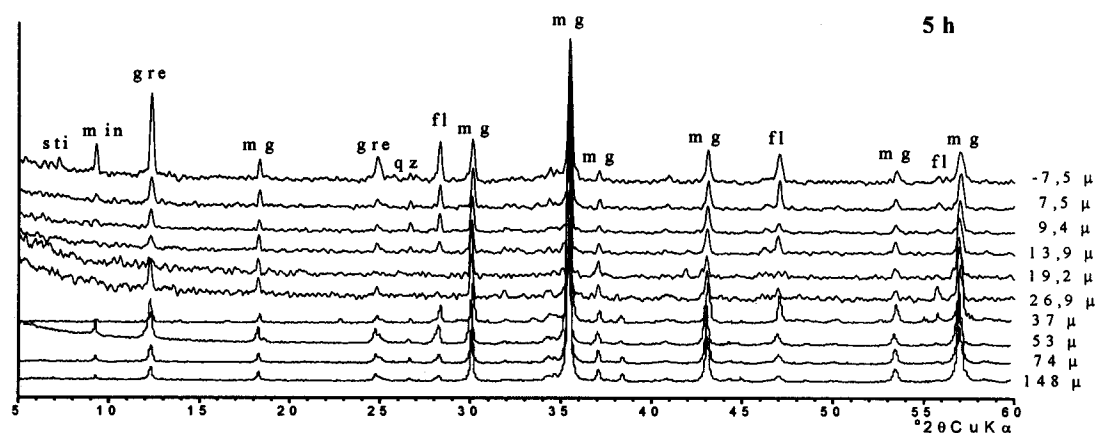
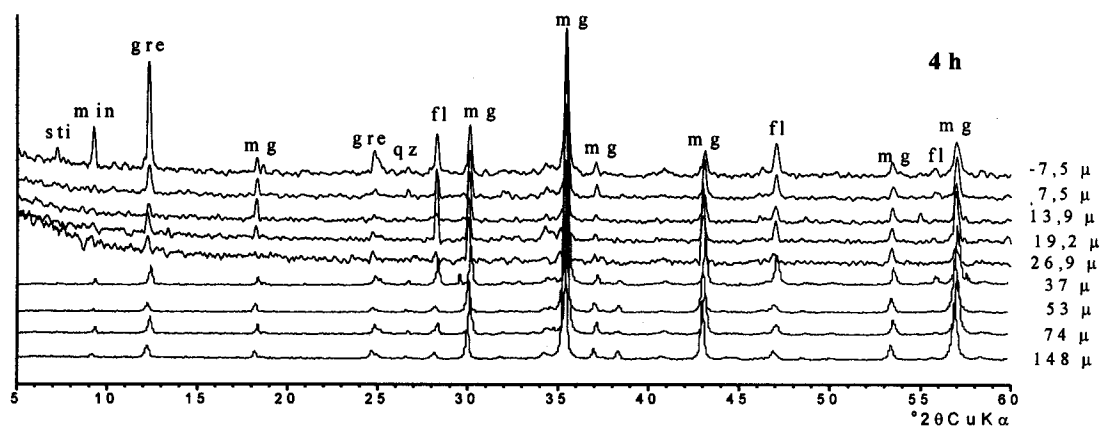
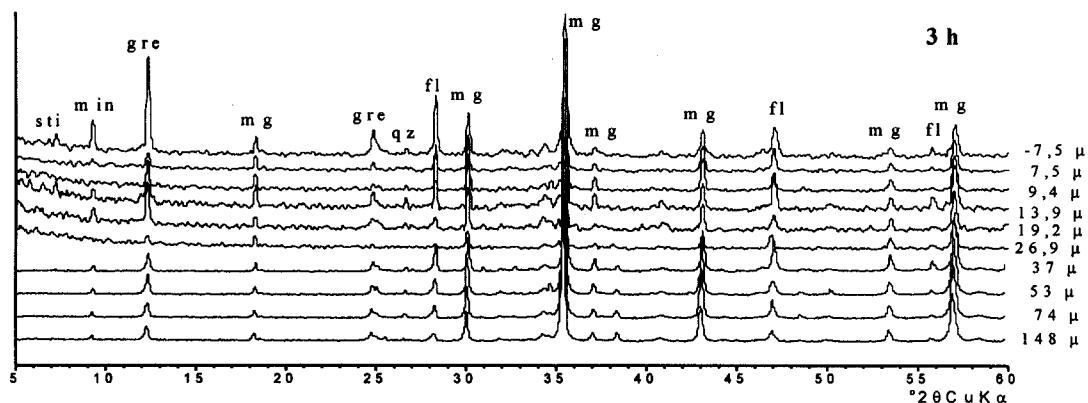


Figura 27. Resultados de DRX ilustrando as fases minerais presentes nos produtos de cominuição com o tempo de moagem e tamanho de grão. (magnetita-mg, greenalita-gre, minessotaíta-min, stilpnomelana-sti, quartzo-qz, fluorita-fl, moagem a úmido).

.....continuação



Essas análises mostram alta intensidade das reflexões da magnetita, confirmando ser a principal fase dos produtos cominuídos. Outras reflexões de menor intensidade que aquelas da magnetita correspondem à greenalita, minnesotaíta, stilpnomelana, quartzo e fluorita, os quais indicam menores quantidades que as da magnetita. A fluorita tende a aumentar em quantidade quando o grão é mais fino ($7,5\ \mu\text{m}$) e o tempo de moagem é maior que 1 hora. Esses minerais de ganga, ainda em partículas finas ($< 26,9\ \mu\text{m}$), não mostram reações químicas e não deslocam as reflexões de intensidade destas.

Outros silicatos (biotita, faialita e granada), sulfetos de cobre e hematita identificados no ROM não apresentam suficiente quantidade para serem detectados pelo difratômetro ou se confundem com as outras fases identificadas. As frações $> 592\ \mu\text{m}$ dos produtos cominuídos não foram analisadas devido às quantidades exíguas geradas na moagem.

Esses resultados têm influência do método de classificação e dureza do mineral, como a seguir comentado:

- os minerais mais densos (magnetita) e menos densos (silicatos e fluorita) dos produtos de cominuição classificados por peneiras ($592\text{-}37\ \mu\text{m}$) mostram uma distribuição quase homogênea dessas fases com relação ao tamanho de grão e tempo de moagem, sugerindo que este método não modifica as quantidades minerais do ROM. Isto sugere também uma dependência apenas do tamanho das partículas. Mas, em tamanhos entre $26,9$ a $7,5\ \mu\text{m}$, há maior quantidade de magnetita que de silicatos, com nítida influência da ciclonagem na classificação granulométrica, que faz com que partículas mais grossas e mais densas, como a magnetita (e sulfetos de cobre), sejam descarregadas homogeneamente em cada fração granulométrica e, as partículas mais finas e menos densas, como os silicatos e a fluorita, sejam descarregadas nas frações granulométricas mais finas (isto é função da velocidade com que os grãos atravessam um meio fluido, Hockings 1981 e Greet & Smart 1997). Ressalta-se, ainda, uma maior abundância de greenalita e minnesotaíta, bem como da stilpnomelana na fração $-7,5\ \mu\text{m}$ que são os resíduos da ciclonagem;
- a moagem afeta mais os minerais moles que duros. As reflexões da magnetita sugerem que esta não foi afetada pela cominuição e distribui-se quase homogeneamente nos produtos cominuídos. Por sua vez, as reflexões menos intensas dos silicatos mais moles, além de estarem distribuídas

heterogeneamente nos produtos, foram afetadas pela redução e/ou danificadas. Em tempos maiores de moagem os minerais mais moles como a greenalita, minnesotaíta, stilpnomelana e fluorita (dureza < 4 Mohs) tendem para granulometrias mais finas, sendo mais preponderante na fração -7,5 µm, aumentando-se com isso a presença de cristalitos.

3.3 QUÍMICA MINERAL DOS PRODUTOS DE COMINUIÇÃO

As análises microquímicas foram efetuadas sobre seções polidas dos produtos cominuídos, moídos a tempos de moagem a seco e a úmido de 40' e uma hora (considerados mínimos), cinco horas (considerados máximos) e, para os tamanhos de corte com 80 % em peso passante (53 µm), equivalentes a quatro horas a seco e duas horas a úmido. Ressalta-se que a maioria das análises foi efetuada por MEV/SDE e em alguns casos específicos por MSE.

O MEV/SDE foi usado principalmente devido à qualidade dos resultados obtidos nas análises do ROM, como demonstrado no capítulo anterior, e também pela grande quantidade de amostras geradas na cominuição. As análises microquímicas nos produtos da cominuição foram feitas com os mesmos padrões e condições de operação do MEV usadas nas análises do ROM. As análises foram feitas sobre superfícies frescas e polidas e considerando sempre os constituintes S, Fe e Cu como base de comparação. O constituinte oxigênio não foi considerado, portanto todos os resultados com S, Fe e Cu foram normalizados para 100 %. Assim será chamada de bornita e calcocita todas as fases sulfetadas de cobre. Para conferir esses dados, foram realizadas microanálises por MSE da fração 53 µm (moída a 5 horas), as quais foram normalizadas para 100 % (sem oxigênio). Em todos os produtos de cominuição não foi possível distinguir a fase calcopirita, possivelmente devido à baixa concentração no ROM da galeria G3. Ocasionalmente foram encontrados alguns grãos identificados por MSE. Embora as análises por MEV/SDE sejam consideradas semiquantitativas, elas não são menos significativas na compreensão das tendências nas variações composicionais, do que aquelas obtidas por MSE como mostrado anteriormente.

3.3.1 A bornita nos produtos de cominuição

As análises químicas dos produtos cominuídos da bornita por MEV/SDE e MSE estão apresentados nas tabelas 25 e 26 para os tamanhos de grão 2360 a 37 µm (peneiramento) e 26,9 a 7,5 µm (ciclonação), os dois métodos empregados na classificação granulométrica.

a) A bornita com 2360 a 37 μm

As variações químicas da bornita nesses tamanhos de grão (da moagem a seco e a úmido) variam entre 1 a 3 % atômico, quando comparadas com os conteúdos médios da bornita do ROM (% atômico) (Tabela 25). No diagrama ternário Cu-Fe-S (Figura 28) a bornita apresenta notável decréscimo em cobre e acréscimo em ferro em todas as frações granulométricas, no entanto com decréscimo inicial de S (a 39,5 % at.) e posterior acréscimo desse constituinte, quando comparadas com as composições da bornita estequiométrica.

Muitos resultados de S, Fe e Cu dos tamanhos de grão 2360 μm (40') e 53 μm (4 h), (seco) e; 2360 μm (40'), 53 μm (40'), 2360 μm (2 h), 2360 μm (5 h) e 53 μm (5 h) (úmido) de bornita permanecem dentro do campo de abrangência das composições do ROM (Figura 28). Isso sugere que parte da bornita dos produtos de cominuição do Salobo pouco ou nada varia composicionalmente quando efetuada a moagem. Por outro lado outros resultados de S, Fe e Cu dos tamanhos de grão 53 μm (40'), 2360 μm (4 h), 1180 μm (4 h), 37 μm (4 h), 2360 μm (5 h) (seco) e; 1180 μm (2 h), 296 μm (2 h), 53 μm (2 h) e 37 μm (2 h) (úmido), que estão fora do campo de abrangência das composições do ROM, sugerem que a bornita varia composicionalmente durante a moagem.

Também foram calculados os coeficientes de correlação entre os resultados de S, Fe e Cu da bornita, independentemente do tamanho de grão e do tempo da moagem, sendo esses: S-Cu, (-0,93), S-Fe (+ 0,67) e Fe-Cu (-0,89) da moagem a seco e S-Cu (-0,74), S-Fe (+ 0,20) e Fe-Cu (-0,51) da moagem a úmido. Desses resultados, os coeficientes da moagem a seco e o primeiro coeficiente da moagem a úmido apresentam correlações com menor dispersão de composições, já os dois últimos coeficientes da moagem a úmido apresentam baixas correlações, indicando que há maior dispersão das composições. Isso indica que a decomposição das superfícies frescas na bornita do Salobo é gradual na moagem a seco com empobrecimento em Cu e enriquecimento em S e Fe; porem é difícil uma interpretação da decomposição da bornita na moagem a úmido. Esses resultados mostram que a cominuição, segundo o meio usado, altera as concentrações de S, Fe e Cu do ROM.

Tabela 25. Concentração média de S, Fe e Cu (% peso e % atômico) da bornita dos produtos de cominuição do minério do Salobo obtidas por MEV/SDE e normalizadas para 100 %.

Corte μm	amostra	S	Fe	Cu	tempo	amostra	S	Fe	Cu	tempo
2360	402s	25,1	11,4	63,5	100,0	402h	25,5	11,9	62,6	100,0
53	408s	25,4	12,8	61,8	100,0	408h	24,5	12,8	62,7	100,0
26,9	40c1	24,9	13,0	62,1	100,0	40c1	24,7	12,9	62,4	100,0
7,5	40c5	25,4	14,0	60,6	100,0	40c5	24,5	14,5	61,0	100,0
2360	42s	26,6	13,2	60,2	100,0	22h	25,2	12,0	62,8	100,0
1180	43s	25,9	13,0	61,1	100,0	23h	25,6	12,1	62,3	100,0
296	45s	25,8	12,8	61,4	100,0	25h	25,8	12,1	62,1	100,0
53	48s	24,9	12,4	62,7	100,0	28h	25,8	12,5	61,7	100,0
37	49s	26,7	13,2	60,1	100,0	29h	25,9	12,9	61,2	100,0
26,9	4c1	24,3	13,5	62,2	100,0	2c1	26,0	13,4	60,6	100,0
19,2	4c2	24,9	13,2	61,9	100,0	2c2	26,0	13,5	60,5	100,0
13,9	4c3	25,0	14,0	61,0	100,0	2c3	24,6	13,9	61,5	100,0
9,4	4c4	25,2	13,8	61,0	100,0	2c4	25,2	14,4	60,4	100,0
7,5	4c5	25,9	15,0	59,1	100,0	2c5	25,8	14,9	59,3	100,0
2360	52s	26,2	12,6	61,2	100,0	52h	24,8	12,5	62,7	100,0
53	58s	25,0	12,8	62,2	100,0	58h	25,1	12,5	62,4	100,0
26,9	5c1	25,0	13,7	61,3	100,0	5c1	24,2	13,1	62,7	100,0
7,5	5c5	24,6	14,5	60,9	100,0	5c5	25,1	14,4	60,5	100,0
2360	402s	39,4	10,3	50,3	100,0	402h	39,9	10,7	49,4	100,0
53	408s	39,7	11,5	48,8	100,0	408h	38,6	11,5	49,9	100,0
26,9	40c1	39,1	11,7	49,2	100,0	40c1	38,8	11,6	49,6	100,0
7,5	40c5	39,7	12,5	47,8	100,0	40c5	38,5	13,1	48,4	100,0
2360	42s	41,2	11,7	47,1	100,0	22h	39,6	10,8	49,6	100,0
1180	43s	40,3	11,6	48,1	100,0	23h	40,0	10,9	49,1	100,0
296	45s	40,2	11,5	48,3	100,0	25h	40,3	10,8	48,9	100,0
53	48s	39,1	11,2	49,7	100,0	28h	40,3	11,2	48,5	100,0
37	49s	41,3	11,7	47,0	100,0	29h	40,4	11,6	48,0	100,0
26,9	4c1	38,3	12,2	49,5	100,0	2c1	40,4	12,0	47,6	100,0
19,2	4c2	39,1	11,9	49,0	100,0	2c2	40,4	12,0	47,6	100,0
13,9	4c3	39,2	12,6	48,2	100,0	2c3	38,6	12,6	48,8	100,0
9,4	4c4	39,5	12,4	48,1	100,0	2c4	39,3	12,3	47,6	100,0
7,5	4c5	40,3	13,4	46,3	100,0	2c5	40,2	13,3	46,5	100,0
2360	52s	40,7	11,3	48,0	100,0	52h	39,0	11,3	49,7	100,0
53	58s	39,3	11,5	49,2	100,0	58h	39,3	11,3	49,4	100,0
26,9	5c1	39,2	12,3	48,5	100,0	5c1	38,2	11,9	49,9	100,0
7,5	5c5	38,6	13,1	48,3	100,0	5c5	39,3	13,0	47,7	100,0
Para comparação		S	Fe	Cu	Total					
Bornita teórica % peso		25,55	11,13	63,32						
ROM (MEV/SDE) % peso		24,2-26,9	10,1-13,0	62,2-64,9						
Média ROM (MEV/SDE) % peso		25,2	11,3	63,6	100,1					
ROM (MEV/SDE) % atômico		39,5	10,1	50,3	99,9					

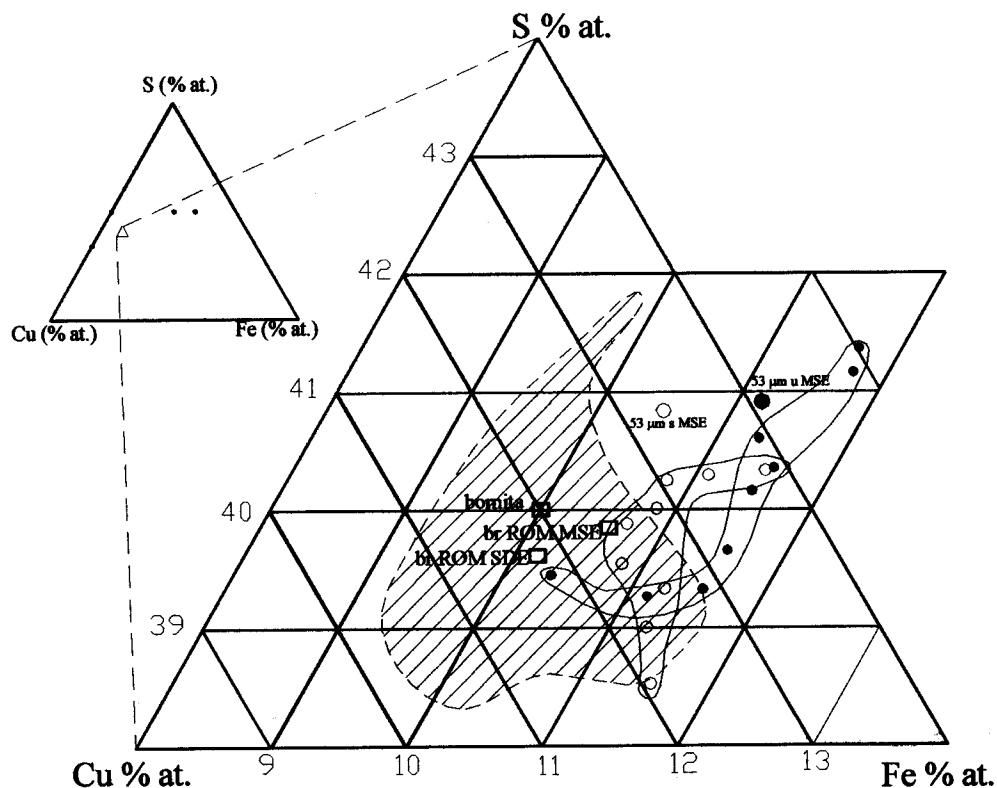


Figura 28. Variação composicional dos produtos de cominuição da bornita com 2360 - 37 μm no diagrama ternário Cu-Fe-S (círculos fechados = moagem a seco e círculos abertos = moagem a úmido). Para efeito de comparação foi plotada também a média das análises químicas da bornita do ROM por MEV/SDE (e seu campo de composições, área achurada) e MSE, assim como do tamanho de grão 53 μm (s seco, u úmido) para 5 horas de moagem por MSE.

b) A bornita com 26,9 – 7,5 μm

Os resultados químicos de S, Fe e Cu, para esses tamanhos de grão mostram variações entre 3-4 % atômico (Tabela 25), quando comparados com os conteúdos médios da bornita do ROM, acima da margem de variação dos tamanhos de grão 2360-37 μm (1-3 %). No diagrama da figura 29, esses resultados, na sua maioria, estão fora do campo de abrangência dos teores de S, Fe e Cu do ROM e dos produtos obtidos no peneiramento. Isso sugere que houve variação na composição desses componentes em todas as frações granulométricas atribuídos à moagem. Ressalta-se a tendência do enriquecimento da bornita em ferro (> 12 %) bem superior ao do

peneiramento ($< 12\%$). Constata-se assim, um decréscimo no teor de cobre praticamente em todas as frações ciclonadas.

Essas variações químicas podem ser devidas a: efeitos de preparação de amostras (Kelsall 1995); diminutos tamanhos de grão usados na medição; no caso do ferro, à influência da magnetita hospedeira da bornita ou; às reações no estado sólido próprias de oxidação, devido à interação meio-mineral e intercâmbio químico que ocorrem na cominuição.

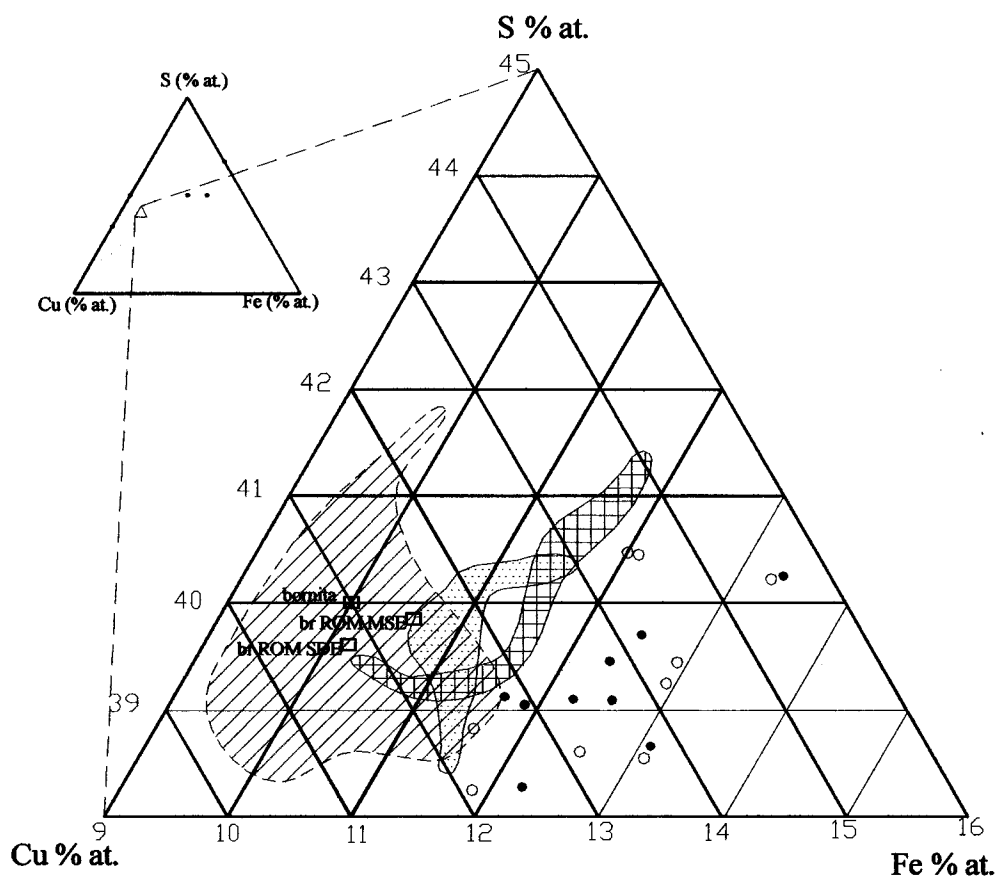


Figura 29. Variação composicional da bornita dos produtos de cominuição em 26,9 – 7,5 μm no diagrama ternário Cu-Fe-S (círculos fechados, moagem a seco e círculos abertos, moagem a úmido). Para efeito de comparação foram plotadas também a média das análises químicas do ROM e dos tamanhos 2360-37 μm por MEV/SDE com seus respectivos campos de abrangência (área hachurada ROM, área pontilhada moagem a seco e área quadriculada moagem a úmido).

c) A bornita com 53 μm por MSE

A tendência da variação composicional em S, Fe e Cu da bornita foi confirmada por MSE. Foram analisados grãos da fração 53 μm da moagem a seco e a úmido (5 h). Os resultados dessas análises (Tabela 26) mostram que os constituintes S, Fe e Cu não completam 100 % peso, em ambos modos de moagens, sugerindo a presença de oxigênio nessas análises (entre 7 e 8 %).

Tabela 26. Composição química da bornita obtida por MSE na fração 53 μm (moagem a seco e a úmido, 5 horas).

SECO	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
%peso	24,44	0,01	10,97	0,00	0,04	57,72	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	93,22
Recalculada	26,22	0,01	11,76	0,00	0,04	61,92	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	100,00
% at.	40,83		10,52			48,65								100,00
ÚMIDO														
% peso	24,33	0,01	11,52	0,00	0,00	56,41	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	92,31
Recalculada	26,36	0,01	12,48	0,00	0,00	61,11	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	100,00
%at.	40,96		11,13			47,91								100,00

* (Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb) % peso = 0,10 a seco e 0,04 a úmido.

Para comparação	S	Fe	Cu	Total
Bornita teórica % peso	25,55	11,13	63,32	
ROM (MSE) % peso	25,03-26,32	11,12-12,83	61,69-64,03	
Média ROM (MSE) % peso	25,19	11,25	63,56	100,00
Média ROM (MEV/SDE) % peso	25,2	11,3	63,6	100,0
ROM (MSE) % atômico	39,01-40,59	10,03-11,47	48,14-50,27	
ROM (MEV/SDE) % atômico	39,5	10,1	50,3	99,9

Os resultados químicos de S, Cu e Fe obtidos por MSE nessas frações, se recalculados para 100 %, seguem a mesma tendência de enriquecimento em Fe e empobrecimento em Cu, daqueles obtidos por MEV/SDE (Figura 28). Esses resultados são similares aos obtidos por MEV/SDE, ressaltando a qualidade dos resultados da composição química da bornita obtidas por MEV/SDE.

d) Influência do tempo de moagem e tamanho de grão na variação composicional da bornita dos produtos de cominuição

Os resultados mostram clara tendência de modificação química de S, Fe e Cu da bornita cominuída. Essa variação pode ser devida à existência de superfícies oxidadas (finas monocapas ou multicapas) de constituintes $M_{1-n}S$ e $nM(OH)_2$ (Yin *et al.* 1995 e Fullston *et al.* 1999) que

influenciam ou mascaram as composições das bornitas de superfícies frescas. Por isso, faz-se necessário estimar a variação química da bornita nos diferentes produtos de moagem, relacionado-o com a análise química obtida para a bornita do ROM. Para estimar essa variação usou-se a fórmula descrita por Greet & Smart (1997):

$$\% \text{ variação composicional} = (c \text{ ROM} - c \text{ Produto})/c \text{ ROM} \quad (1)$$

c ROM = concentração química do enxofre (S) ou metal (M) do ROM

c Produto = concentração química do enxofre (S) ou metal (M) dos produtos da cominuição

Variações negativas são consideradas como reduções e positivas como oxidações.

Tabela 27. Variação composicional (%) do S, Fe e Cu da bornita cominuída em relação ao ROM.

Corte	Tempo/ μm amostra	SECO (%)			Tempo/ amostra	ÚMIDO (%)		
		S	Fe	Cu		S	Fe	Cu
	40'				40'			
2360	402s	-0,4	1,5	-0,1	402h	1,3	5,9	-1,6
53	408s	0,7	14,0	-2,7	408h	-2,9	13,3	-1,2
26,9	40c1	-1,0	15,6	-2,3	40c1	-2,0	14,5	-1,8
7,5	40c5	1,0	24,4	-4,7	40c5	-2,7	28,8	-4,0
	4 h				2 h			
2360	42s	5,5	17,3	-5,3	22h	0,2	6,8	-1,3
1180	43s	2,7	15,1	-3,8	23h	1,6	7,6	-2,0
296	45s	2,3	14,4	-3,5	25h	2,4	7,4	-2,3
53	48s	-1,1	10,2	-1,4	28h	2,5	11,1	-2,9
37	49s	5,9	17,4	-5,4	29h	2,9	15,0	-3,8
26,9	4c1	-3,7	20,3	-2,1	2c1	3,1	19,4	-4,7
19,2	4c2	-1,2	17,5	-2,6	2c2	3,1	19,7	-4,7
13,9	4c3	-0,9	24,8	-4,1	2c3	-2,5	23,6	-3,2
9,4	4c4	0,2	22,8	-4,1	2c4	-0,1	28,1	-4,9
7,5	4c5	2,8	33,1	-7,0	2c5	2,7	32,2	-6,8
	5 h				5 h			
2360	52s	3,8	12,3	-3,7	52h	-1,5	11,1	-1,4
53	58s	-0,7	13,8	-2,2	58h	-0,5	11,4	-1,8
26,9	5c1	-0,9	21,3	-3,4	5c1	-3,8	16,5	-1,4
7,5	5c5	-2,3	28,8	-4,2	5c5	-0,5	28,1	-4,8

Vale ressaltar que os resultados obtidos com base nestes procedimentos são apenas aproximativos (Tabela 27), já que a MEV/SDE não é a técnica adequada para determinar a variação na composição química de superfícies oxidadas. Os resultados na variação das concentrações de S ou do metal foram também plotados na figura 30, podendo ser discutidas as influências do tempo de moagem e do tamanho de grão na variação composicional da bornita.

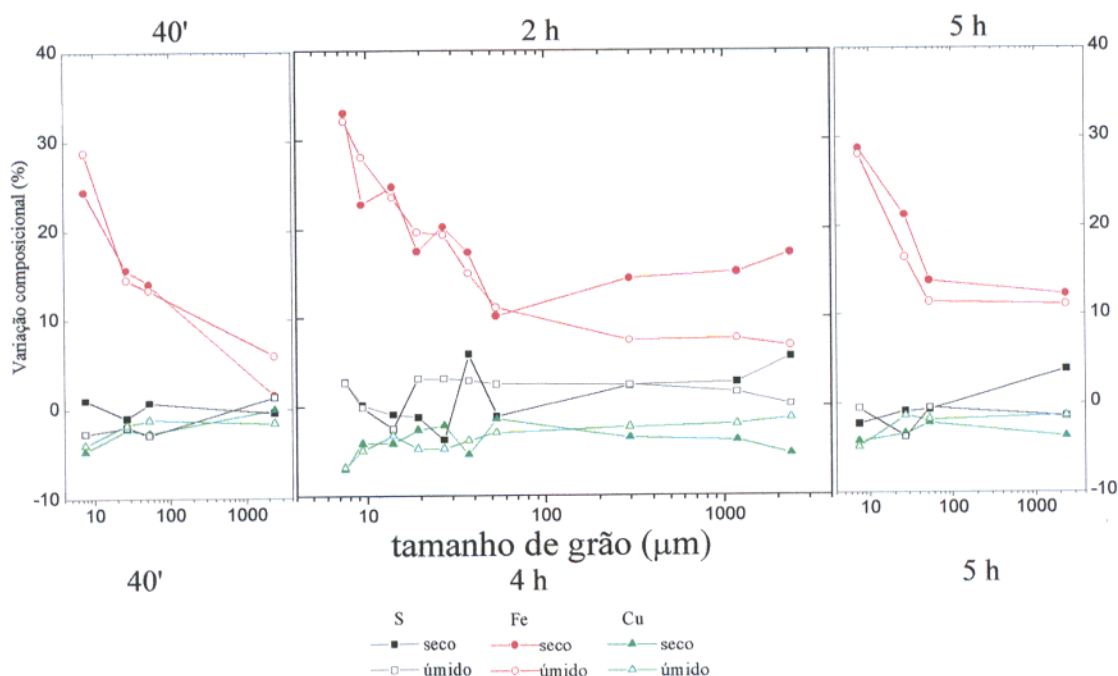


Figura 30. Variação na concentração química de S, Fe e Cu da bornita, plotada em função do tamanho de grão 2360-7,5 μm e tempos de moagem: 40 minutos mínimo (seco e úmido), melhor distribuição granulométrica a 4 horas (seco) e 2 horas (úmido) e, 5 horas máximo (seco e úmido).

d1) Influência do tempo de moagem

As variações composicionais do enxofre em todos os tempos de moagem considerados neste estudo são negativas e positivas que podem dar lugar à formação por vezes de superfícies redutoras e por outras de superfícies oxidadas (Figura 30). Elas variam entre - 4 a 6 %. Por sua vez, as do ferro mostram-se oxidantes (1,5 a 33 %) ocorrendo a oxidação já a partir de tempos menores de moagem (curvas à esquerda, figura 30). Isso significa que as superfícies da bornita, sujeitas à cominuição em curto tempo já formam diferentes fases oxidadas (à exceção das frações 2360 a 53 μm da curva de 4 horas a seco para as quais a variação composicional do Fe é maior

que da curva de 2 horas a úmido, pode ser atribuída às variações analíticas ou ao meio de moagem a úmido). As variações do cobre tendem a ser ligeiramente redutoras (-0,1 a -7 %) e variam pouco em todos os tempos e meios de moagem considerados.

As curvas de variação composicional não mostram uma gradação nítida (com algumas exceções para o Fe nos tamanhos maiores que 53 μm) com o tempo, estando pelo geral no mesmo nível para os dois meios de moagem. Assim, a variação composicional do S, Fe e Cu é independente do tempo e meio de moagem.

d2) Influência do tamanho de grão

É muito difícil entender a variação irregular das proporções atômicas do S para tamanhos de grão entre 2360 a 7,5 μm (Figura 30), já que o S tende a formar fases oxidadas e redutoras em qualquer tamanho de grão. Pode-se supor que as superfícies formadas por camadas de fases oxidadas durante a cominuição são constantemente removidas pela própria cominuição, formando, em seu lugar, outras ou as mesmas fases. Isso corresponde a superfícies de bornita deficientes em S quando a variação composicional é redutora ou as fases com ganho de S quando a variação composicional é oxidante. Observe-se que essa variação irregular ocorre na moagem a seco e a úmido.

Na variação composicional do Fe se observam duas tendências de variação: a primeira corresponde a tamanhos de grão entre 2360 a 53 μm (Figura 30), em que há uma estreita faixa de variação composicional oxidante (~10 %) e provavelmente corresponda a uma fase oxidante, exceto a 40 minutos de moagem em que a variação composicional é crescente; e a segunda corresponde aos grãos mais finos, entre 53 a 7,5 μm , em que a bornita se oxida mais (10 a 30 %) com tendência a formar diferentes fases conforme o tamanho de grão.

As concentrações de cobre mostram variações composicionais redutoras (entre -1 a -5 %), e com tendência a serem estáveis nos tamanhos de grão entre 2360 a 9,4 μm , mas com uma leve tendência a uma maior variação composicional (-7 %) quando o tamanho de grão é mais fino (7,5 μm) (perto da área limite de detecção que é ~5 μm). Essa faixa estreita de variação composicional sugere que as superfícies de bornita produzem camadas com as mesmas fases oxidadas de cobre, em todos as áreas superficiais geradas na cominuição.

Pelo exposto, torna-se claro que o tamanho de grão produz variações composicionais mais notáveis para o Fe (para tamanhos de grão mais finos) que para S e Cu, os quais apresentam apenas leves variações em todos os tamanhos de grão. Isso demonstra que a redução de tamanho de grão adquire muita importância na variação composicional de S, Fe e Cu quando se trata dos grãos mais finos.

3.3.2 A calcocita nos produtos de cominuição

A mesma metodologia analítica da bornita, foi aplicada a calcocita (Tabelas 28 e 29).

a) A calcocita com 2360 – 37 μm

A maioria das análises químicas mostra variações de S e Cu na calcocita. Com exceção da fração 37 μm , os grãos entre 2360 a 53 μm , apresentam teores (% peso) de S (20,1-22,1 da moagem a seco e 19,8-22,0 da moagem a úmido) (Tabela 28) superiores aos da calcocita do ROM (19,2-21,5 %); por sua vez, as concentrações de Cu (75,6 - 79,3 % da moagem a seco e 77,0 -78,4 % da moagem a úmido) são menores que as de Cu (78,2-80,3 %) do ROM. Algumas frações (402s, 408s e 25h) mostram teores dentro da faixa de variações do ROM.

É notável a presença de Fe tanto na moagem a seco como a úmido variando entre 0,5 a 4,2 % na moagem a seco e de 0,8 a 3,2 na moagem a úmido, geralmente acima da concentração média (0,39 %) do ROM.

b) A calcocita com 26,9 – 7,5 μm

As concentrações (% peso) de S (19,4-22,6) da calcocita com 26,9-7,5 μm são semelhantes às de 2360-53 μm (Tabela 28) e, portanto, superiores à média do ROM. Já as do Cu (77,5-71,8 %) são menores do que às de 2360-53 μm e muito menores do que a média do ROM. As concentrações de Fe (2,4-6,0 % peso) são superiores às dos grãos com 2360-37 μm estando acima do teor médio do ROM.

Os conteúdos de S e Cu do ROM da calcocita do Salobo sofrem variação durante a cominuição sob efeito do tempo de moagem e tamanho de grão. Como na bornita, esta variação é afetada, em grande parte, pela maior presença de Fe nos grãos da calcocita, principalmente os grãos mais finos.

Tabela 28. Concentração média do S e Cu na calcocita dos produtos de cominuição do minério do Salobo obtidas por MEV/SDE e normalizadas para 100 %.

SECO (% peso)						ÚMIDO (% peso)				
Corte μm	Tempo/ Fração	S	Fe	Cu		Tempo/ Fração	S	Fe	Cu	
40'						40'				
2360	402s	20,2	0,5	79,3	100,0	402h	20,5	1,5	78,0	100,0
53	408s	20,5	1,2	78,3	100,0	408h	19,8	2,6	77,6	100,0
26,9	40c1	20,7	2,4	76,9	100,0	40c1	19,5	3,0	77,5	100,0
7,5	40c5	22,5	4,9	72,6	100,0	40c5	20,0	5,6	74,4	100,0
4 horas						2 horas				
2360	42s	22,1	2,1	75,8	100,0	22h				
1180	43s	21,5	2,8	75,6	100,0	23h	22,0	1,0	77,0	100,0
296	45s	21,0	1,8	77,2	100,0	25h	20,5	1,1	78,4	100,0
53	48s	20,1	3,1	76,8	100,0	28h	21,0	1,3	77,7	100,0
37	49s	23,9	4,2	71,9	100,0	29h	24,6	3,2	72,2	100,0
26,9	4c1	20,1	3,4	76,5	100,0	2c1	21,5	2,8	75,7	100,0
19,2	4c2	20,2	3,7	76,1	100,0	2c2	21,5	3,1	75,4	100,0
13,9	4c3	20,6	4,2	75,2	100,0	2c3	20,8	4,0	75,2	100,0
9,4	4c4	22,0	5,5	72,5	100,0	2c4	22,0	4,8	73,2	100,0
7,5	4c5	22,2	6,0	71,8	100,0	2c5	22,6	5,4	72,0	100,0
5 horas						5 horas				
2360	52s	21,9	2,2	75,9	100,0	52h	21,1	0,8	78,1	100,0
53	58s	20,3	2,7	77,0	100,0	58h	20,4	2,5	77,1	100,0
26,9	5c1	20,3	3,0	76,7	100,0	5c1	19,4	3,1	77,5	100,0
7,5	5c5	21,3	4,7	74,0	100,0	5c5	22,2	5,5	72,3	100,0

Para comparação	S	Fe	Cu	Total
Calcocita teórica % peso	20,15		79,85	
ROM (MEV/SDE) % peso	19,2-21,5	< 0,9	78,2-80,3	
Média (ROM) (MEV/SDE) % peso	20,3	0,4	79,3	100,0

c) A calcocita com 53 μm por MSE

As análises químicas de calcocita (S, Cu e Fe) por MSE da fração 53 μm (58s moagem a seco e 58h moagem a úmido) não fecham em 100 % (Tabela 29). Isto sugere a presença de outros constituintes, possivelmente o oxigênio. Recalculados a 100 %, os teores de S, Cu e Fe apresentam variação composicional na ordem de grandeza observada com as análises de MEV/SDE.

Tabela 29. Composição química da calcocita obtida por MSE na fração 53 μm (moagem a seco e a úmido, 5 horas).

SECO	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
%peso	19,54	0,00	1,52	0,00	0,00	70,90	0,01	0,01	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	92,05
Recalculada	21,22	0,00	1,65	0,00	0,00	77,02	0,01	0,01	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	100,00
ÚMIDO														
%peso	20,03	0,00	1,93	0,01	0,00	69,87	0,01	0,00	0,14	0,00	0,01	0,00	0,00	92,00
Recalculada	21,77	0,00	2,09	0,01	0,01	75,94	0,01	0,00	0,15	0,00	0,01	0,00	0,00	100,00

* (Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb) % peso = 0,09 a seco e 0,17 a úmido.

Para comparação	S	Fe	Cu	Total
Calcocita teórica	20,15		79,85	
ROM (MSE) % peso	19,50-21,11	<0,96	77,75-79,48	
Média ROM (MSE) % peso	19,89	0,20	78,86	98,95
Média (ROM) (MEV/SDE) % peso	20,3	0,4	79,3	100,0

As concentrações médias recalculadas de S (21,22 %) e Cu (77,02 %) da moagem a seco e S (21,77 %) e Cu (75,94 %) da moagem a úmido são superiores às composições médias do S (19,89 %) e Cu (78,86) do ROM (Tabela 29). Da mesma forma que nas análises de MEV/SDE, o Fe (1,65 % da moagem a seco e 2,09 % da moagem a úmido) apresenta concentração superior à do ROM. Esses resultados confirmam os obtidos por MEV/SDE.

d) Influência do tempo de moagem e tamanho de grão na variação composicional da calcocita nos produtos de cominuição

Foram utilizados os mesmos procedimentos empregados com a bornita. Os resultados obtidos estão na tabela 30 e na figura 31.

d1) Influência do tempo de moagem

As variações composicionais do enxofre situam-se entre -14,2 e 11,4 % (exceto para 37 μm , 17,4-20,9 %) em todos os tempos de moagem, em decorrência de superfícies redutoras ou oxidadas. Algumas frações não mostram variação (próximas a 0), ou seja, S não varia. Por sua vez o cobre apresenta ligeira redução (até - 9,4 %) com relação ao ROM (Tabela 30 e Figura 31), nos diferentes tempos de moagem. A inflexão a 37 μm , para tempos de quatro horas de moagem a

seco e duas horas de moagem a úmido, pode ser devido à presença de tamanhos de grão menores que 37 μm , que ocorrem nessa fração, influenciando as análises. O ferro na calcocita produz maiores mudanças composicionais (17 a 1430 %) do que o S e o Cu, refletindo a formação de superfícies oxidadas em todos os tempos de moagem. A 40' de moagem a seco já ocorre a variação da concentração do ferro, que aumenta a tempos maiores (4 a 5 horas). Por sua vez, na moagem a úmido as curvas de variação do ferro apresentam a mesma forma nos diferentes tempos de moagem.

Tabela 30. Variação composicional (%) do S, Fe e Cu da calcocita cominuída do Salobo (moagem a seco em tempos de 40', 4 e 5 horas, e moagem a úmido em tempos de 40', 2 e 5 horas) em relação ao ROM.

SECO % peso					ÚMIDO % peso			
Corte	Tempo/ μm Fração	S	Fe	Cu		S	Fe	Cu
40 min					40 min			
2360	402s	-0,4	16,9	0,0	402h	0,8	289,1	-1,6
53	408s	1,3	194,9	-1,3	408h	-2,6	577,6	-2,2
26,9	40c1	1,8	522,0	-3,0	40c1	-4,2	662,2	-2,2
7,5	40c5	10,6	1144,2	-8,4	40c5	-1,8	1328,2	-6,1
4 horas					2 horas			
2360	42s	8,7	446,2	-4,4	22h			
1180	43s	5,9	628,2	-4,6	23h	8,7	146,2	-2,9
296	45s	3,1	372,6	-2,6	25h	1,2	170,3	-1,1
53	48s	-1,2	701,8	-3,2	28h	3,2	220,5	-1,9
37	49s	17,4	979,5	-9,3	29h	20,9	709,6	-8,9
26,9	4c1	-1,0	763,2	-3,5	2c1	5,8	608,2	-4,5
19,2	4c2	-0,7	849,6	-4,0	2c2	6,0	693,2	-4,9
13,9	4c3	1,3	987,8	-5,2	2c3	2,5	913,7	-5,1
9,4	4c4	8,3	1297,4	-8,5	2c4	8,2	1129,2	-7,7
7,5	4c5	9,4	1427,7	-9,4	2c5	11,4	1276,9	-9,2
5 horas					5 horas			
2360	52s	7,9	458,7	-4,3	52h	3,8	94,9	-1,5
53	58s	0,0	587,8	-2,9	58h	0,4	540,8	-2,8
26,9	5c1	-0,1	669,2	-3,3	5c1	-4,5	700,0	-2,3
7,5	5c5	4,7	1116,7	-6,7	5c5	9,3	1310,3	-8,8

As curvas de variação composicional do S e Cu (e Fe) na calcocita, em geral, são semelhantes em todos os tempos de moagem. Não se observam gradações significativas entres essas curvas, sugerindo que as superfícies da calcocita formam fases (oxidadas) semelhantes segundo o tempo de moagem (exceto a 40', seco e grãos grossos). Da mesma forma que na bornita, a variação composicional do S e Cu é independente do tempo e meio de moagem.

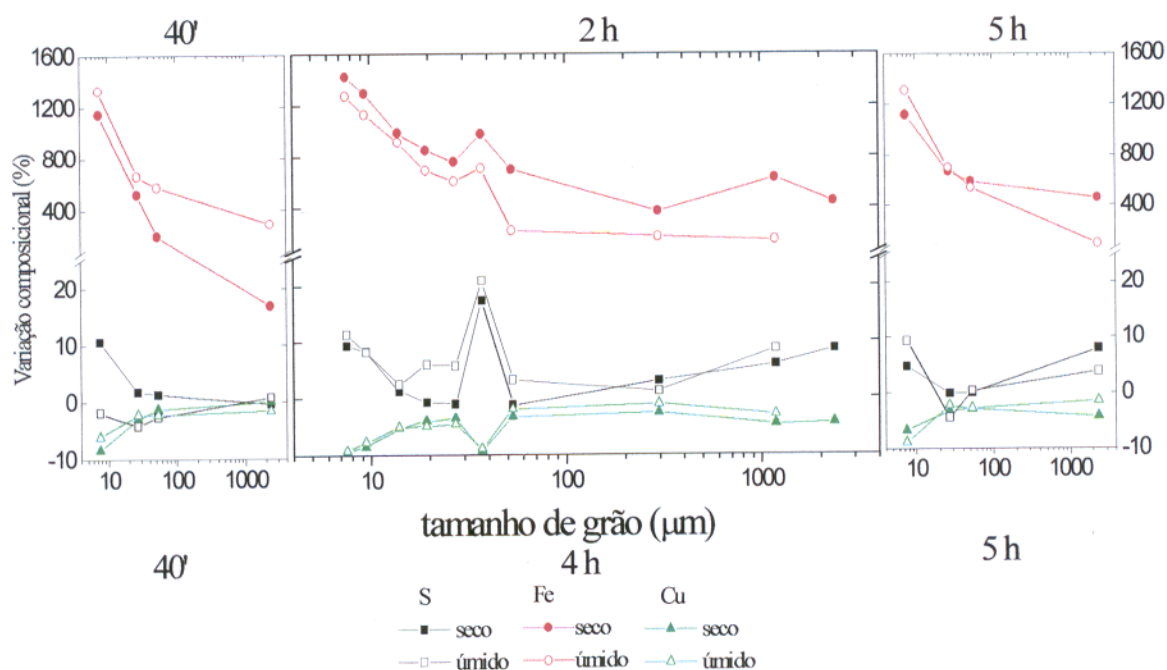


Figura 31. Variação na composição de S e Cu (e Fe) da calcocita plotadas em função do tamanho de grão 2360-7,5 μm e tempos de moagem: 40 minutos mínimo (seco e úmido), melhor distribuição granulométrica a 4 horas (seco) e 2 horas (úmido) e 5 horas máximo (seco e úmido).

d2) Influência do tamanho de grão

As concentrações de S e Cu da calcocita apresentam ligeiras variações composicionais em função do tamanho de grão, quando comparadas com a calcocita do ROM (Figura 31).

O enxofre sofre pouca variação (-0,4 a -2,6) a 40 minutos de moagem a seco e a úmido, para os tamanhos de grão de 2360 e 53 μm, indicando que a superfície da calcocita se oxida muito pouco nesse tempo de moagem. Por outro lado, em tamanhos mais finos 26,9-7,5 μm as curvas mostram que o S tende a oxidar-se (se excetuando aqueles da moagem a úmido) até 11 %. Para esses mesmos tamanhos de grão e tempos de 2, 4 e 5 horas (de moagem a seco e a úmido) as

curvas são aproximadas às do ROM, com uma variação < 12 %. A inflexão em 37 μm sugere que o S de 2360 a 53 μm tende, em geral, a sofrer menos oxidação que de 26,9 a 7,5 μm que tende a maior oxidação. Isso também indica que há uma limpeza das superfícies oxidadas de calcocita (influência da ciclonagem nesses tamanhos de grão), promovendo novamente a oxidação.

A variação de concentrações de cobre nos tamanhos de grão entre 2360 a 53 μm e em todos os tempos de moagem (40 minutos, 2, 4 e 5 horas de moagem a seco e a úmido) é praticamente constante ($-3 \pm 1,5$ %) (exceto para o tamanho de grão 2360 μm da moagem a seco, 40 min, que é 0,02 %, Tabela 30). Entre 53 a 7,5 μm o cobre tende a reduzir-se (1,3 a 9,4 %). Disto pode concluir-se que entre 2360 a 53 μm formam-se fases simples oxidadas de cobre e entre 53 a 7,5 μm fases múltiplas de cobre.

As curvas de variação das concentrações de Fe (seco e úmido) mostram a tendência a uma maior oxidação deste constituinte quando o tamanho de grão é mais fino, porém foram observadas diferenças de variação entre 2360 a 53 μm , a 40' (seco e úmido) e, 4 h (seco) e 2 h (úmido). A 40' a variação composicional é menor (17-195 %) a seco e maior (289-578 %) a úmido, sugerindo que o meio aquoso aumenta a oxidação das superfícies de calcocita. Entretanto, a 4 e 2 horas a variação química é (146-220 %, úmido) e (446-702 %, seco) o que é atribuído ao diferente tempo de moagem. No geral, as curvas de variação composicional do ferro sugerem a formação de múltiplas camadas com fases oxidadas de diferente composição em Fe à medida que o tamanho de grão diminui.

Portanto, na calcocita dos produtos de cominuição, é claro que a moagem produz leves modificações composicionais no S e Cu, independentemente do tempo de moagem. É notável como a presença do Fe modifica a composição da calcocita, sendo maior para os grãos mais finos.

3.3.3 A calcopirita na fração 53 μm por MSE

Da mesma forma que bornita e calcocita, os resultados químicos da calcopirita (fração 53 μm , 5 horas de moagem a seco) (Tabela 31) obtidos por MSE, mostram que os constituintes S, Fe e Cu não completam 100 % peso, sugerindo a presença de oxigênio nessas análises (5 %).

Tabela 31. Composição química da calcopirita obtida por MSE na fração 53 µm (moagem a seco)

SECO	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
%peso	32,77	0,01	31,05	0,00	0,01	30,43	0,04	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,00	94,41
Recalculada	34,71	0,01	32,89	0,01	0,01	32,23	0,04	0,01	0,05	0,01	0,03	0,00	0,00	100,00
%at	49,65	0,01	27,00	0,00	0,01	23,25	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	100,00

* (Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb) % peso = 0,16 a seco

Para comparação	S	Fe	Cu	Total
ROM (MSE) % peso	34,41-35,19	29,78-31,73	33,89-34,78	
Média ROM (MSE) % peso	34,82	30,59	34,34	99,75
Média ROM (MEV/SDE) % peso	34,7	30,6	34,7	100,0
ROM (MSE) % atômico	48,69-49,31	26,19-27,12	24,01-24,76	
Média ROM (MSE) % atômico	48,95	26,70	24,35	
Média (ROM) (MEV/SDE) % atômico	49,7	25,2	25,1	

Os resultados químicos recalculados (% atômico) de S (49,65), Fe (27,00) e Cu (23,25) da calcopirita mostram-se levemente diferentes se comparados com o S (48,95), Fe (26,70) e Cu (24,35) do ROM. A tendência ao enriquecimento em S e Fe e ao empobrecimento em Cu sugere também variações na composição da calcopirita.

3.3.4 Fatores que afetam as variações composicionais dos sulfetos de cobre

3.3.4.1 Sulfetos de cobre resultantes da cominuição

As mudanças composicionais de S, Fe e Cu na bornita, calcocita e calcopirita, que ocorrem durante o processo de cominuição, podem ser ilustradas no diagrama do sistema Cu-Fe-S (Figura 32). A interpretação das possíveis fases formadas durante a moagem, em termos de relações de equilíbrio de fases é inerentemente delicada, devido às reações que ocorrem nas superfícies dos sulfetos e envolvendo mudanças (se bem que relativas) na composição dos sulfetos. Por essa razão não se deve esperar que os eventuais produtos de oxidação possam formar relações de equilíbrio com os sulfetos de cobre após a alteração destes (Yund & Kullerud 1966). Obviamente, as tendências das linhas de variação composicional dos sulfetos devem ser vistas apenas como estimativas. Essas linhas mostram ganhos em ferro, leves perdas em cobre, e relativos ganhos (ou perdas) de S.

- A **bornita** dos produtos cominuídos, com concentrações de Fe enriquecidos e de Cu empobrecidos, está localizada abaixo da composição $\text{Cu}_5\text{FeS}_{4,05}$ de bornitas anômalas ou bornitas-X (Yund & Kullerud 1966 e Sillitoe & Clark 1969) e segue a direção da calcopirita. Essa fase bornita foi controlada pelas relações de fase no sistema Cu-Fe-S (Figura 32), desde a temperatura ambiente até $\sim 500^\circ\text{C}$ (esta é sugerida pela ocorrência de hematita formada sob elevada temperatura durante a moagem, conforme será mostrado no item magnetita) que provavelmente foi alcançada na moagem. A bornita com essas concentrações constitui “misturas complexas” ricas em ferro (Grguric & Putnis 1998) e podem ter sido formadas antes do advento de associações exclusivamente oxidadas.

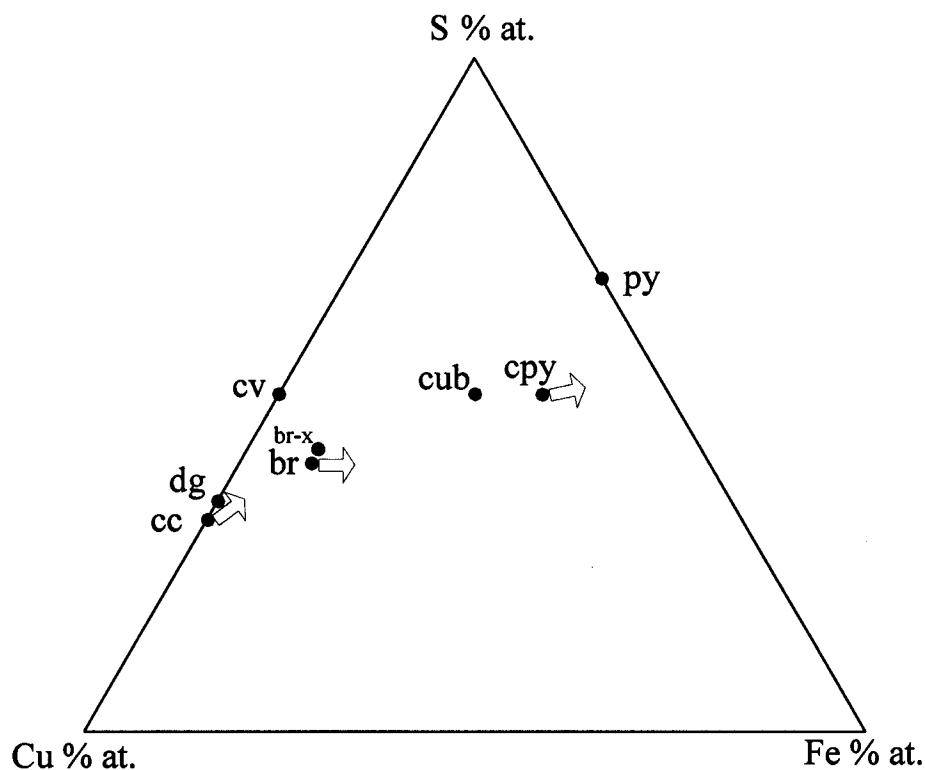


Figura 32. Diagrama Cu-Fe-S ilustrando as tendências (setas) de variação química da bornita, calcocita e calcopirita ocorridas durante a moagem (adaptado de Sillitoe & Clark 1969) (calcocita-cc, digenita-dg, covellita-cv, bornita-br, bornita anômala-br-x, calcopirita-cpy, cubanita-cub e pirita-py).

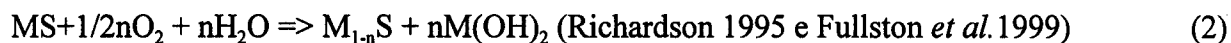
- A **calcocita** (S:21,22-21,77 % e Cu:77,02-75-94%) do Salobo, fortemente influenciada pela presença de ferro (< 2 %), forma $\text{Cu}_{1,84}\text{Fe}_{0,04}\text{S}_{1,0}$ e $\text{Cu}_{1,77}\text{Fe}_{0,06}\text{S}_{1,0}$ que corresponde à digenita $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ teórica (Roseboom 1966) ou $\text{Cu}_{8,9}\text{Fe}_{0,1}\text{S}_5$ ($\text{Cu}_{1,78}\text{Fe}_{0,02}\text{S}$) proposta por Grguric & Putnis (1998). Antes, a digenita, substitui a djurleíta ($\text{Cu}_{1,93}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$) (Roseboom 1966 e Putnis 1977). A transformação de calcocita para digenita estável ocorre na presença de Fe (Morimoto & Koto 1970 e Morimoto & Gyobu 1971), a partir de ~ 70 °C. A digenita pode incorporar Fe na sua estrutura sob 300 °C, quando chega a formar soluções sólidas com calcocita.

- A **calcopirita** cominuída do Salobo rica em ferro e pobre em cobre, encontra-se levemente orientada na direção da pirita no sistema Cu-Fe-S (Figura 32). Sendo calcopirita o mais estável dos sulfetos, são necessárias temperaturas elevadas (557 °C) para modificá-la (Barton 1973 e Sugaki *et al.* 1975) e sua decomposição em pirita e uma solução sólida de calcopirita a temperaturas elevadas é pouco provável, pois não há evidências de pirita formada durante a moagem. A composição da calcopirita cominuída é a mesma do ROM e a variação composicional observada é devida à existência de sulfatos formados durante a moagem em decorrência de disponibilidade de oxigênio e água.

Pelo exposto, conclui-se que os sulfetos de cobre binários (Cu-S) e ternários (Cu-Fe-S) formaram-se no estágio inicial de oxidação e foram controlados pelo sistema Cu-Fe-S. O enriquecimento em ferro segue a existência das assembléias bornita-calcopirita e calcocita-digenita, tendo como produtos finais bornita com “misturas complexas”, djurleíta e digenita e $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,08}\text{S}_2$ como resposta ao equilíbrio de fases.

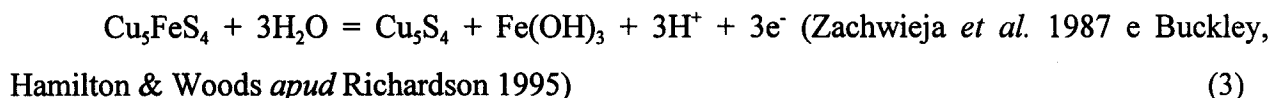
3.3.4.2 Oxidação dos sulfetos de cobre

É mais provável que as modificações químicas na composição dos sulfetos de cobre cominuídos sejam decorrência de superfícies oxidadas. O mecanismo aceito para o estado de oxidação inicial dos sulfetos de cobre é:



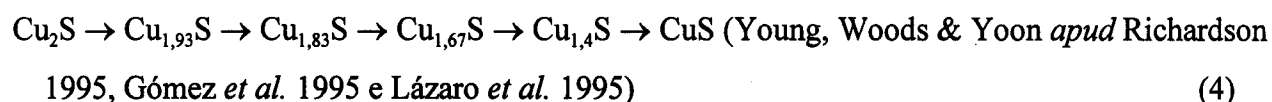
O qual envolve a migração do metal da superfície externa seguida de dissolução. Uma camada de óxidos complexos de metal ou hidróxidos de metal é formada sobre uma superfície rica em enxofre. Esta consiste de retículos de sulfetos deficientes em metal ($M_{1-n}S$), polissulfetos ou enxofre elementar dependendo da extensão da oxidação (Fullston *et al.* 1999).

A **bornita** oxida-se de acordo com a seqüência de reação:



Como resultado dessa reação, o Fe forma hidróxidos de ferro e o Cu camadas sub-superficiais de Cu_5S_4 como fase remanescente, durante a moagem. Os decréscimos de Fe dos oxidróxidos e a variação em S nas camadas subseqüentes, formam esse sulfeto bem como Cu_2S . Essas camadas tênues semelhantes com embaçados, que estão mascarando as superfícies da bornita, são as que influenciam a composição química desta. As diversas tonalidades em cor observadas sob as superfícies da bornita, indicam a ocorrência delas. Segundo Vaughan *et al.* (1987) e Pratesi & Cipriani (2000) quando se tem um excesso catiônico em ferro, como na bornita do Salobo, ocorrem passivações rápidas e, em havendo deficiência catiônica, ocorrem passivações retardadas. Um exemplo disto são os embaçamentos retardados em cor laranja que, às vezes, ocorrem na bornita do Salobo (que se formam em maior tempo de exposição ao meio seco e úmido da moagem).

Na **calcocita**, a variação composicional devida à oxidação pode ser avaliada pela seguinte seqüência de reações:



correspondente a uma progressiva formação de cinco fases distintas de sulfetos de cobre. Destes, somente a calcocita (Cu_2S), djurleíta ($Cu_{1,93}S$) e a fase $Cu_{1,83}S$ foram determinadas quimicamente nos produtos de cominuição. Os decréscimos em cobre permitem a formação de djurleíta e da fase $Cu_{1,83}S$. Este último, provavelmente digenita, com presença de ferro.

Da mesma forma que na bornita, foram observadas películas em tons amarronzados sobre as superfícies recentes dos grãos da calcocita. Elas se formam em poucos segundos, indicando mudanças no estado de oxidação e, portanto afetando a composição da calcocita (Figura 33). A variação da cor nas superfícies dos grãos de calcocita é distintiva e sua intensidade aumenta com o tempo.

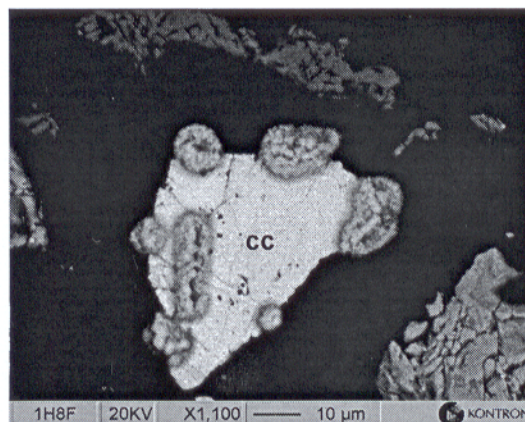
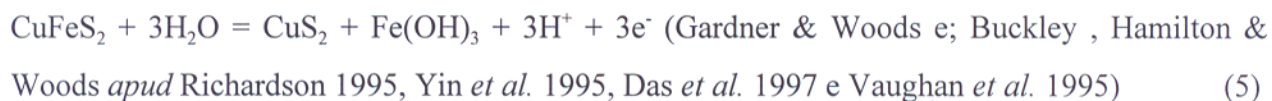


Figura 33. Calcocita mostrando oxidação superficial nas bordas e fraturas. Imagem de elétrons retroespalhados no MEV.

Embora a **calcopirita** seja estável a agentes externos, como com os meios a seco e a úmido da moagem, a relativa preponderância do íon ferro sobre cobre pode ter contribuído para reações do tipo:



Este sulfeto forma monocapas delgadas de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})$ e a fase metaestável CuS_2 , passivando as superfícies de calcopirita. Mesmo que não sejam detectadas essas fases nos produtos cominuídos, elas certamente ocorrem e afetam a composição química da calcopirita.

A concentração de enxofre, por vezes sem variação composicional nos sulfetos de cobre, pode estar na realidade formando espécies de sulfatos solúveis (Greet & Smart 1997), sujeitos a

serem removidas ou não pela própria ação da moagem (extensiva). Assim, as superfícies dos sulfetos aparecem relativamente intactas no que concerne ao S.

A redução de tamanhos aumenta a área de reação superficial dos grãos, aumentando com isso a solubilidade dos sulfetos, especialmente da calcocita. Este fato produzido na ciclonagem expõe as superfícies das partículas finas a velocidades de rotação elevadas, fazendo com que estas sofram modificações superficiais por oxidação e dissolução.

Conclui-se que os sulfetos de cobre do Salobo mostram-se instáveis em contato com o meio de moagem, formando diversos produtos de oxidação, os quais influenciam suas composições químicas.

3.3.4.3 Fontes do ferro

O excesso de ferro nos sulfetos de cobre cominuídos pode também provir de várias fontes:

- de partículas coloidais altamente reativas como sais de ferro (Figueira *et al.* 1998), isto, devido ao ferro gerado no desgaste das bolas, da carcaça do moinho e da ação abrasiva das partículas impactadas pelos meios de moagem. A perda do metal ferro produz uma variação no ambiente químico do moinho e promove processos de corrosão eletroquímica, envolvendo mecanismos de *pitting* e *saplling* (Austin *et al.* 1987);
- da solubilização do ferro (Welham 1997a) como produto de lixiviação dos sulfetos de cobre. Esse ferro solubilizado reage com as superfícies recentes dos sulfetos de cobre produzindo passivações impermeáveis só detectadas por métodos adequados (XPS, AES, RBS) (Pratesi & Cipriani 2000);
- de alguma oxidação do ferro para o estado férrico (Fe^{+3}) ocorrida após a abertura do moinho. Isto é consistente com a oxidação natural dos sulfetos;
- da provável oxidação da magnetita (Pratt *et al.* 1996) e ilmenita (Zhong & Cui 1987), gerando hidróxidos férricos precipitados nas superfícies dos grãos. O primeiro autor sugere que isto ocorre principalmente quando há grande quantidade de magnetita.

3.3.4.4 Influência da fragmentação na variação composicional

Apesar de as teorias de fragmentação assumirem que um material é frágil, de fato os cristais podem estocar energia sem quebrar-se, vindo a ser liberada somente quando a ação da força cessa. Quando ocorre fratura, parte da energia estocada transforma-se em energia livre de superfície, que é uma energia potencial dos átomos da nova superfície formada. Devido a esse aumento de energia, as superfícies, quando recém-formadas, são quimicamente mais ativas e, portanto, mais adequadas à ação da oxidação. O aquecimento externo e o repentino resfriamento dos sulfetos de cobre podem ter produzido tensões internas entre elas, liberando energia (Figueira *et al.* 1998)

3.3.5 A magnetita nos produtos de cominuição

a) A magnetita em 53 μm por MSE e MEV/SDE.

A magnetita analisada por MSE (53 μm , 5 horas de moagem a seco e a úmido) mostra teores de FeO sem variação significativa ($\sim 0,5$ % peso) em relação ao FeO do ROM (Tabela 32). A variação do ferro analisado pelo MEV/SDE (77,2 % peso em 37 μm e 77,7 % peso do ROM) é a mesma das análises por MSE. A variação observada pode ser devida aos grãos finos usados nas análises ou pode ter ocorrido uma oxidação da superfície da magnetita.

Tabela 32. Composição química da magnetita (% peso) por MSE na fração 53 μm

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Total
Produtos	0,67	0,03	0,26		92,71*	0,04		0,06	0,14	93,91
ROM					92,02					

* média de 3 pontos e calculado como FeO total.

b) Análise de cristalinidade na magnetita dos produtos cominuídos.

Estudos de Plescia *et al.* (1995) e Welham (1997b) indicam que a magnetita modifica sua composição química se submetida à intensa moagem. Essa modificação deve refletir-se na diminuição do espaçamento d da reflexão (311) e no aumento das larguras da reflexão a meia altura (FWHM) a maiores tempos de moagem. Por isso, foram realizados estudos de

cristalinidade na magnetita cominuída em tamanhos muito finos (frações 26,9; 19,2; 13,9; 9,4 e 7,5 μm e tempos de 40', 1, 2, 3, 4 e 5 horas, úmido), por DRX na reflexão (311) (Tabela 33 e Figura 34).

Tabela 33. Resultados das análises de cristalinidade na magnetita por DRX em função do tempo de moagem e tamanho de grão (média de 3 análises). Moagem a úmido.

TEMPO (minutos)	D (Å)*	FWHM (°2 θ)	TAMANHO (μm)	d (Å)	FWHM (°2 θ)
26,9 μm			40 minutos		
40	2,532	0,123	26,9	2,532	0,123
60	2,533	0,133	19,2	2,536	0,131
120	2,536	0,126	13,9	2,532	0,132
180	2,539	0,126	9,4	2,533	0,143
240	2,535	0,134	7,5	2,536	0,154
300	2,536	0,121			
7,5 μm			5 horas		
40	2,536	0,154	26,9	2,536	0,121
60	2,534	0,157	19,2	2,536	0,133
120	2,536	0,163	13,9	2,538	0,140
180	2,537	0,152	9,4	2,538	0,145
240	2,538	0,165	7,5	2,535	0,154
300	2,535	0,154			

* variação média de 0,06 %

Observações:

PDF 19-629 Silício, reflexão (111), Si 100% = 28,45 (2 θ), d=3,135 (Å).

DRX reflexão (111) Si 100 % = 28,42 (2 θ), amostra silício de calibração da firma Philips.

DRX reflexão (111) Si 100 % = 28,42 (2 θ) amostra silício elementar, padrão interno.

PDF 19-629 Magnetita; reflexão (311); 35,42 (2 θ); d = 2,532 (Å)

O espaçamento d da reflexão (311) da magnetita cominuída (26,9 e 7,5 μm) para tempos de moagem de 40 a 300' mostra-se flutuando entre 2,532-2,539 Å (Figura 34a) e levemente maior que o d (2,530 Å) do ROM. Já as curvas da FWHM (Figura 34b) mostram-se quase horizontais e constantes com o tempo de moagem. Tanto d como FWHM são independentes do tempo de moagem, mas dependentes do tamanho de grão. Isto é confirmado pelas figuras 34c e 34d, em que d e FWHM variam com o tamanho de grão sem influência do tempo de moagem.

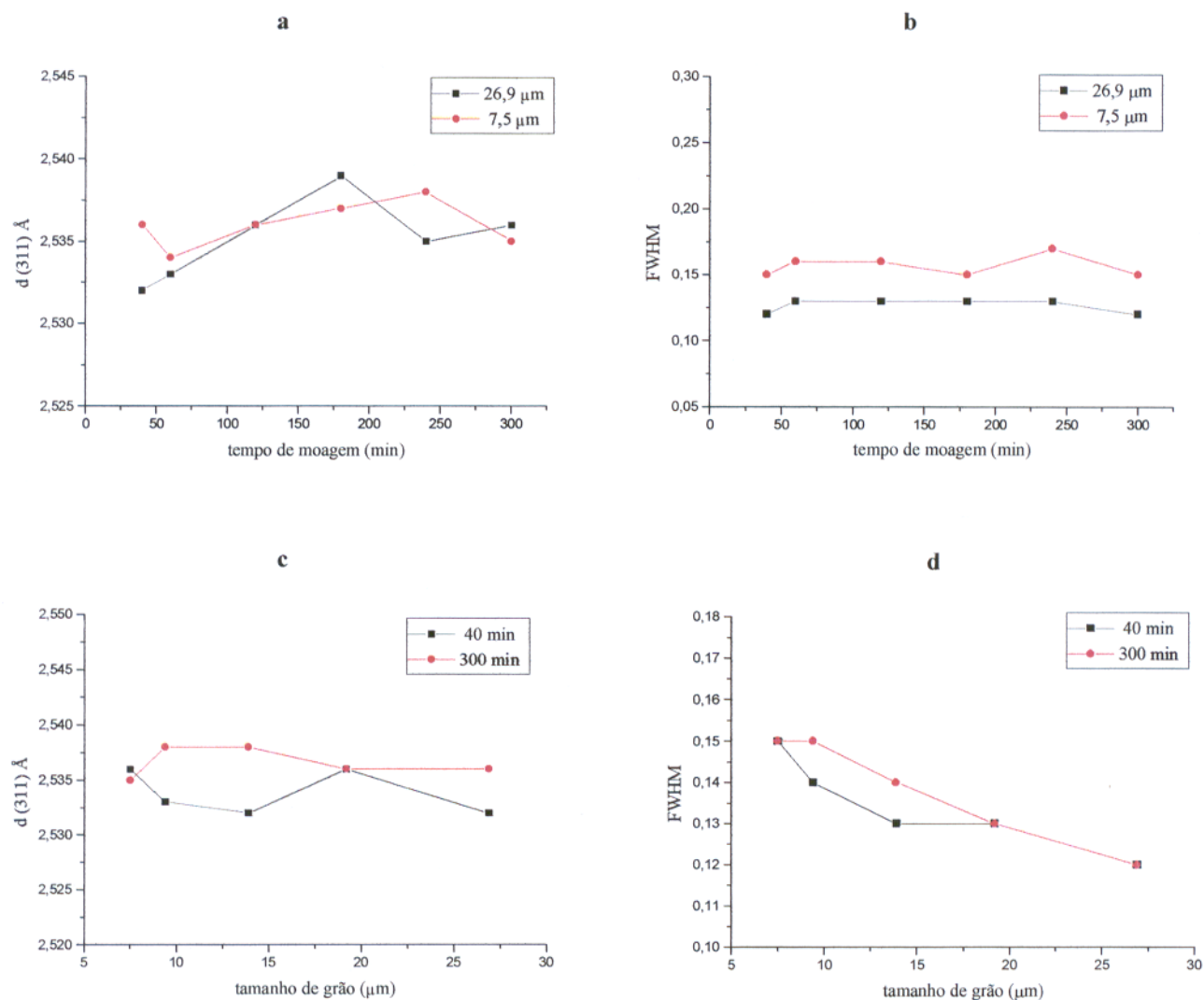
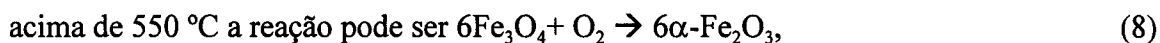


Figura 34. a) espaçamento d da reflexão (311) da magnetita vs. tempo de moagem; b) largura da reflexão a meia altura (FWHM) da reflexão (311) da magnetita vs. tempo de moagem; c) espaçamento d da reflexão (311) da magnetita vs. tamanho de grão e; d) largura da reflexão a meia altura (FWHM) da reflexão (311) da magnetita vs. tamanho de grão

A flutuação do espaçamento d pode ser atribuída à magnitude de erro instrumental (milésimos) ou então porque ocorreram alterações químicas durante a moagem. A oxidação de magnetita produzindo hematita (ou maghemita) (Plescia *et al.* 1995 e Pratt *et al.* 1996) é provável. Isto é confirmado visualmente, pelo finos recobrimentos amarelo-avermelhados que ocorrem sobre as superfícies das bolas e da carcaça do moinho, indicativos da presença de hematita. Esse mesmo fato pode ter acontecido nas superfícies da magnetita. Autores como

Cornell & Schwertmann (1996) indicam que na magnetita existem capas passivadas de ferro oticamente não visíveis.

Segundo Lepp (1957) e Cornell & Schwertmann (1996), a formação de hematita é dada pelas seguintes transições:



Isso sugere que temperaturas elevadas podem ter acontecido durante a moagem do minério do Salobo.

Os dados decrescentes da FWHM (elas são inversas aos propostos por Plescia *et al.* 1995) são atribuídos à deformação dos cristalitos da magnetita durante a fragmentação (Welham 1997b). A deformação aumenta o número de limites de grão (área superficial específica) e os defeitos cristalinos no retículo mineral, diminuindo a FWHM sem modificar a composição química.

Pelo exposto, a magnetita não sofre variação composicional e não tem sua cristalinidade afetada pelo tempo de moagem (até 300 min), porém mostra oxidação superficial.

3.3.6 Os silicatos nos produtos de cominuição

Os silicatos greenalita (razões $X_{\text{Si}} \approx 0,423$ MSE igual ao $X_{\text{Si}} \approx 0,424$ MSE do ROM), grunenita, almandina, monazita e allanita (inclui o fosfato apatita) dos produtos de cominuição foram analisados quimicamente por MSE e MEV/SDE (Tabela 34). Eles mostram concentrações químicas praticamente semelhantes às do ROM. Isto sugere que eles não sofreram nenhuma variação composicional durante a moagem.

Tabela 34. Composições químicas (% peso) e (% atômicos) dos silicatos, allanita, monazita e apatita obtidas por MSE e MEV/SDE, frequentemente observados nos produtos de cominuição do depósito de Salobo,

	Greenalita (*)	Greenalita	Grunerita	Almandina	Allanita	Monazita	Apatita
SiO ₂	33,77	38,4-39,3	50,7-52,2	35,3	30,6		
TiO ₂							
Al ₂ O ₃	0,41	0,6-0,7	< 2,8	19,8	16,7		
Cr ₂ O ₃							
Fe ₂ O ₃					19,2		
FeO	53,75	57,8-58,4	40,6-47,4	38,9		1,8-4,2	1,1
MnO	0,73	0,7-0,9	0,3-0,5	2,7			
NiO	0,02						
MgO	0,29	0,3-0,3	0,4-1,8	0,0			
CaO	0,27	0,1-0,2	< 0,1	2,6	9,6		55,9
Na ₂ O		0,3-0,8	< 0,9	0,7			
K ₂ O			< 2,5				
P ₂ O ₅						29,6-30,5	43,0
La ₂ O ₃					10,3	23,8-24,7	
Ce ₂ O ₃					13,0	32,3-32,9	
Nd ₂ O ₃					1,5	8,4-10,9	
H ₂ O							
F (Cl)		0,7-0,9	0,0-0,2				
Total	89,24						
Si	2,06	2,07-2,11	7,99-8,28	5,90			
Al	0,00		0,00				
Al	0,03	0,03-0,05	0,00-0,52	3,91			
Ti							
Fe ⁺³	0,00						
Fe ⁺²	2,74	2,59-2,63	5,35-6,29	5,44			
Mn	0,04	0,04	0,04-0,07	0,38			
Ni							
Mg	0,03	0,02-0,03	0,09-0,43				
Ca	0,02			0,46			
Na	0,00						
K	0,00		0,00-0,51				
OH	0,00						
Cl							

(*) MSE

3.4 TEXTURAS MINERALÓGICAS NOS PRODUTOS DE COMINUIÇÃO

As texturas mineralógicas foram identificadas, por meio de imagens do MEV, para os grãos entre 1360 e 7,5 μm . Os grãos iguais ou menores que 7,5 μm apresentam baixas resoluções no MEV devido às restrições de magnificação. Os sulfetos de cobre apresentam cores cinza a branca variando segundo o grau de oxidação e hidratação, confundindo-se com monazita, minerais de ETR e Te-Ag. A magnetita tem tonalidades cinzas, os silicatos (e a fluorita) tonalidades cinzas escuras (de difícil distinção) e a resina, que contém as fases minerais, tonalidade negra.

Os sulfetos de cobre observados nos produtos cominuídos ocorrem em cristais e grãos finos irregulares disseminados, finas bandas alternadas com os silicatos, vênulas em fraturas e/ou *stringers* compridos/curtos, diminutas inclusões e intercrescimentos mirmequíticos de br/cc e br/cpy. Essas ocorrências são semelhantes aos observados no ROM, porém à medida que o tamanho de grão se torna mais fino ocorrem intensas modificações físicas próprias da cominuição. Isto pode ser explicado da seguinte forma:

- cristais e disseminados (Figura 35a) de sulfetos de cobre (bornita e calcocita) na ganga (magnetita, silicatos e fluorita) variam em tamanho desde 300 μm até frações submicroscópicas (- 7,5 μm) com tamanhos médios (53 a 37 μm), encontrando-se espalhados em todas as partículas dos produtos de cominuição. Muitos desses cristais ainda assumem contatos lineares com os agregados idiomórficos a hipidiomórficos de magnetita e mostram preenchimento de fraturas de greenalita. Nos grãos entre 53 a 7,5 μm , os sulfetos encontram-se liberados (Figura 35b). Os grãos - 7,5 μm , dos sulfetos liberados, embora em pequena quantidade, podem ser facilmente arrastados nas lamaz. Os disseminados, que são de difícil liberação, são aqueles que devem consumir maior energia durante a moagem;

- finas bandas alternadas (Figura 35c) com os silicatos (principalmente grunerita e greenalita) ocorrem em todos os tamanhos de partículas dos produtos cominuídos (incluídos os de - 7,5 μm). A presença de silicatos alternando e formando partículas mistas com os sulfetos de cobre (especialmente em tamanhos finos) prejudica a liberação total destes últimos. Essas finas bandas são classificadas como difíceis ou impossíveis de terem completa liberação;

- vênulas em fraturas e/ou *stringers* da magnetita e silicatos são observados raramente. Isto é devido ao processo de fragmentação que permitiu liberá-los, total ou parcialmente, confundido-se com partículas mistas ou apresentando-se como inclusões.
- inclusões lenticulares de bornita em calcocita e vice-versa (Figura 35d) são comuns nos produtos cominuídos, especialmente abaixo de $< 53 \mu\text{m}$. Elas podem ter sido originadas a partir da fragmentação de partículas que possuíam texturas mirmequíticas e/ou bandadas. A liberação dessas inclusões é problemática quando estão associadas à magnetita e silicatos;
- os intercrescimentos complexos de bornita/calcocita (Figura 35e) ocorrem em todos os tamanhos de partículas. Nos grãos maiores que $53 \mu\text{m}$ raramente se observa grãos liberados em decorrência do imbricamento mútuo entre as fases br/cc, magnetita e silicatos. Já para grãos menores que $53 \mu\text{m}$, há maior liberação dos sulfetos, porém se observa ainda textura de intercrescimentos mirmequíticos (br/cc). A abundância de calcocita nos intercrescimentos de br/cc parece prejudicar a separação de bornita da calcocita, já que ela sofre uma maior variação composicional. Observa-se também que grãos de sulfetos encontram-se fraturados, por vezes seguindo os limites dos intercrescimentos, e por outras aleatoriamente, indicando com isso que a cominuição não é seletiva.

Ocasionalmente foram observadas superfícies de oxidação nas bordas e nas fraturas dos grãos dos sulfetos, produzindo texturas de substituição (Figura 33).

Várias fases de intercrescimento (associações minerais) foram observadas nas partículas dos produtos de cominuição: magnetita-silicatos-bornita-calcocita; magnetita-bornita-calcocita; bornita-calcocita; silicatos-bornita-calcocita e; magnetita-silicatos. Essas fases, presentes como intercrescimentos binários ou ternários (às vezes quaternários), em tamanhos finos, indicam uma textura de intercrescimento (*interlocking*) muito fina. Essas fases intercrescidas podem ser liberadas em tempos maiores de moagem, porém produzindo maior quantidade de finos, que serão perdidos nas lamas.

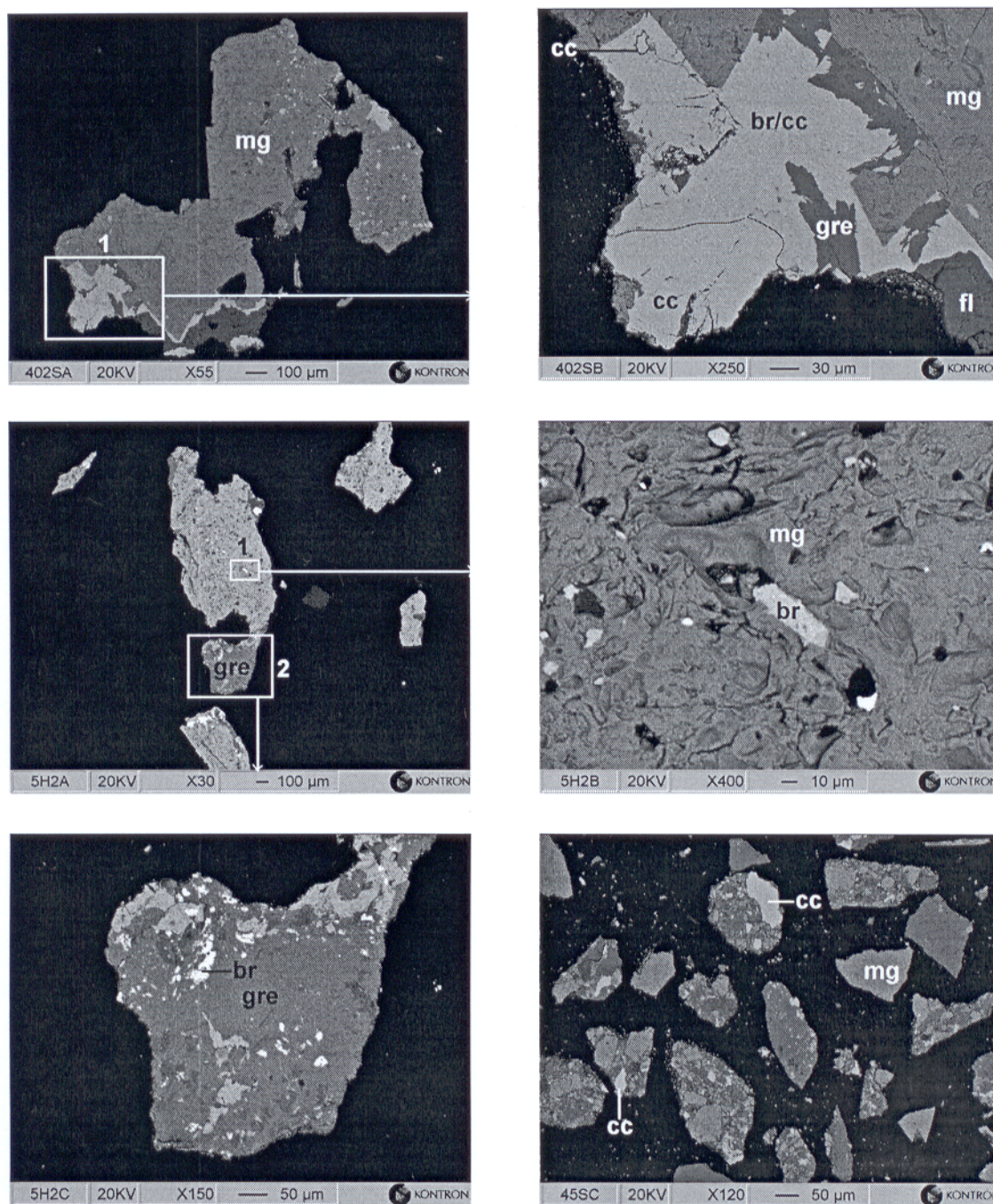


Figura 35 a) Cristais e grãos finos de sulfetos de cobre (bornita, br e calcocita, cc) disseminados em magnetita (mg), silicatos (gre) e fluorita (fl), em frações de tamanhos $> 53 \mu\text{m}$. Nota-se em detalhe (figuras nos quadros 1 e 2) que os sulfetos estão finamente dispersados apresentando grãos com limites curvados irregulares e retilíneos. Essas texturas são de difícil liberação, (402sa=40'/2360 $\mu\text{m}/\text{seco}$, 5h2a=5 h/2360 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 45sc=4 h/296 $\mu\text{m}/\text{seco}$). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

continua.....

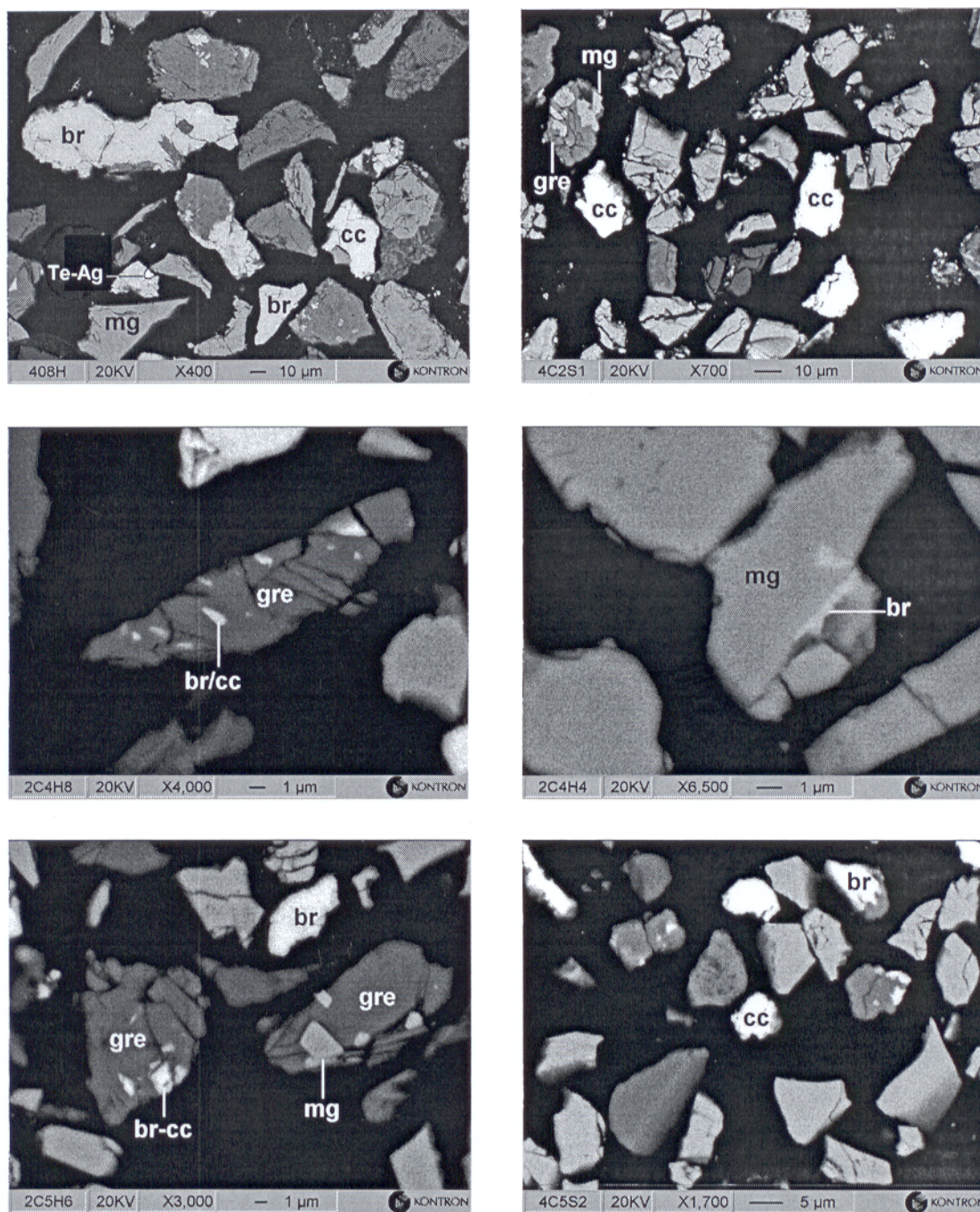


Figura 35 b) Cristais e grãos finos de sulfetos de cobre (bornita, br e calcocita, cc) liberados e mistos com magnetita (mg) e silicatos (greenalita, gre), em frações de tamanhos $\leq 53 \mu\text{m}$. Nota-se que alguns grãos de sulfeto estão ainda disseminados na magnetita e silicatos em tamanhos ultrafinos de difícil ou impossível liberação, sendo perdidos frequentemente como lamelas. Na figura superior à esquerda, Te-Ag incluído em sulfeto de cobre (408h=40'/53µm/úmido, 4c2s1=4 h/19,2 µm, 2c4h8=2 h/9,4 µm/úmido, 2c4h4=2 h/9,4 µm/úmido, 2c5h6=2 h/7,5 µm/úmido e, 4c5s2=4 h/7,5 µm/seco). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

continua.....

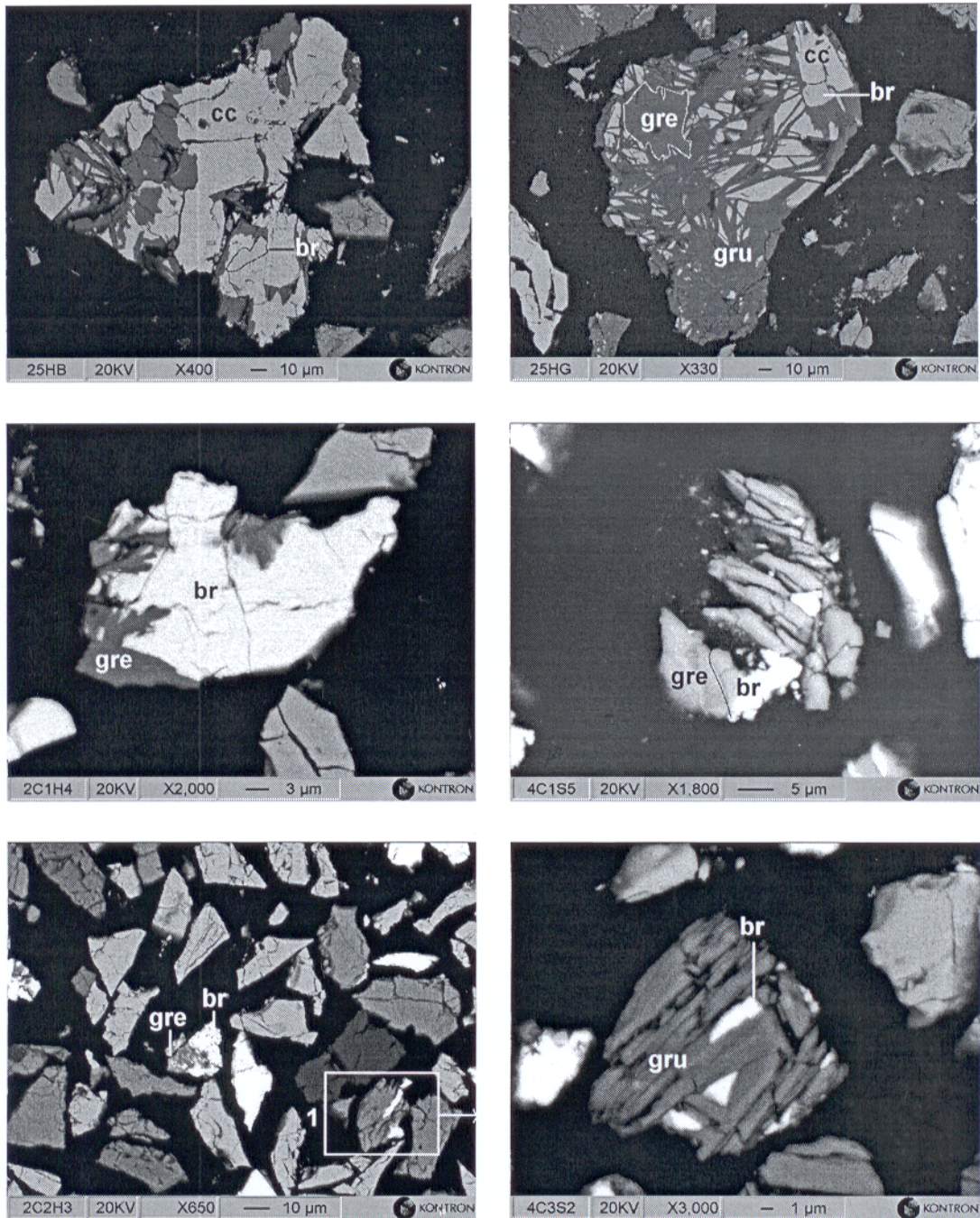


Figura 35 c) Bandas micrométricas de sulfetos de cobre (bornita, br e calcocita, cc) intercaladas com silicatos (grunerita bandada, gru e greenalita, gre) em tamanhos de partículas 296-13,9 µm. Essas texturas são difíceis ou impossíveis de ter completa liberação. Observam-se ainda grãos de sulfetos de cobre liberados e mistos com magnetita. (25hb=2 h/296 µm/úmido, 25hg=2 h/296 µm/úmido, 2c1h4=2 h/26,9µm/úmido, 4c1s5=4 h/26,9µm/seco, 2c2h3=2 h/19,2µm/úmido, 4c3s2=4 h/13,9µm/seco) Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

continua.....

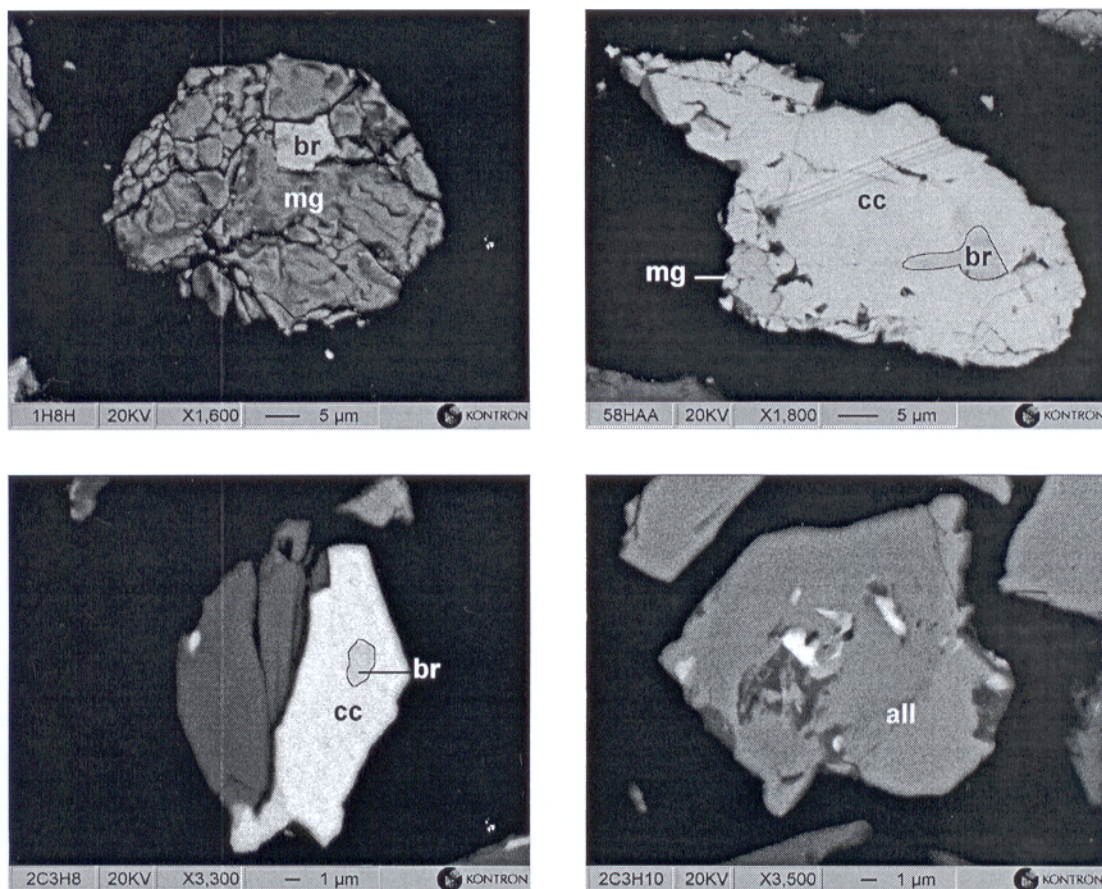


Figura 35 d) Inclusões ultrafinas de bornita (br) em magnetita (mg) e calcocita (cc) liberada em tamanhos de partículas $< 53 \mu\text{m}$. Esse tipo de textura pode ter sido causado a partir da fragmentação de partículas dos disseminados, texturas mirmequíticas ou bandadas. A inclusão de bornita em magnetita intensamente fraturada (figura superior à esquerda) é praticamente difícil de liberar. A figura inferior à direita mostra um grão de allanita (all) com uma inclusão ultrafina não identificada (provavelmente sulfetos de cobre, uraninita ou Te-Ag). (1h8h=1 h/53 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 58haa=5 h/53 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 2c3h8=2 h/13,9 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 2c3h10=2 h/13,9 $\mu\text{m}/\text{úmido}$) Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

continua.....

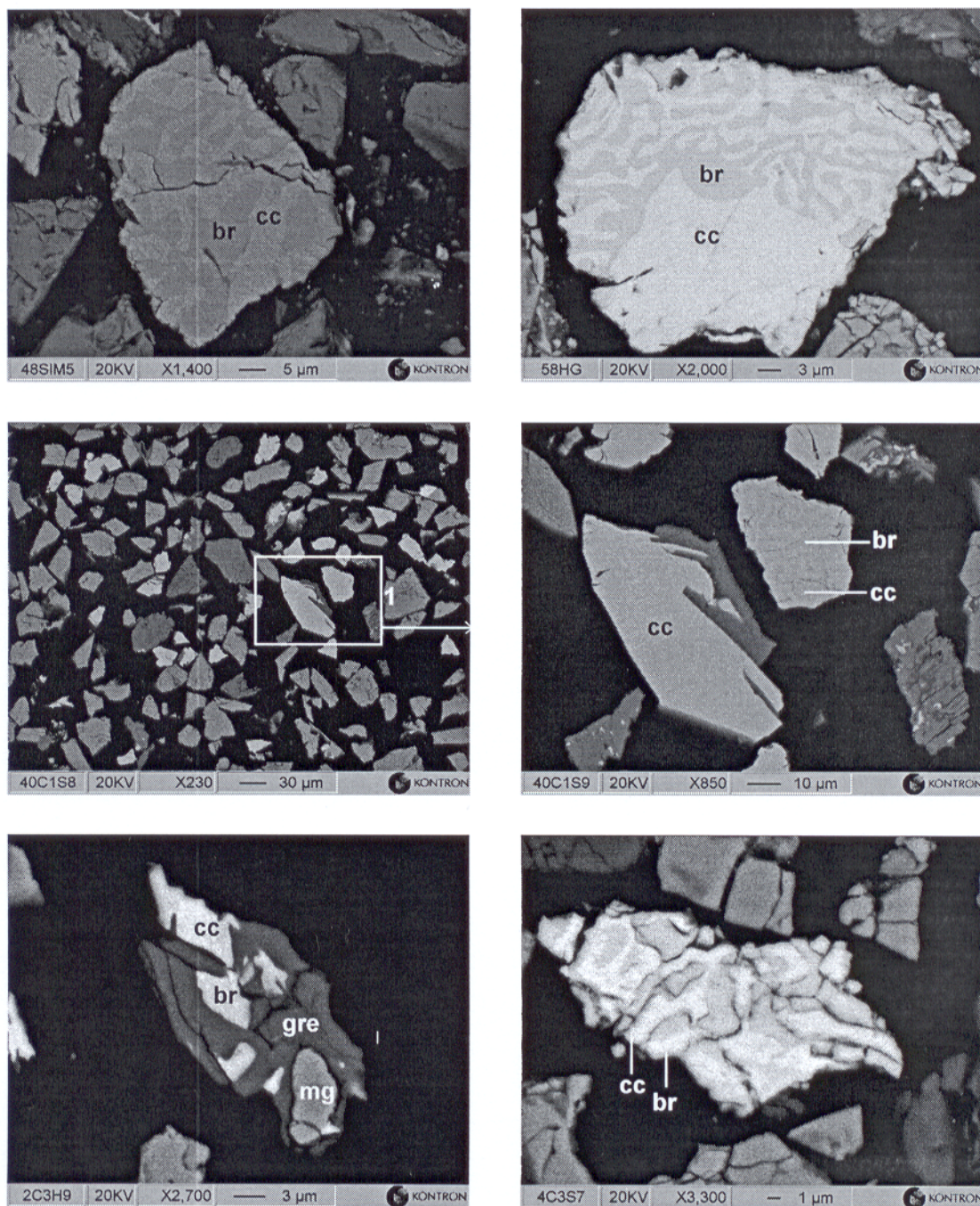


Figura 35 e) Texturas mirmequíticas complexas de bornita (br)/calcocita (cc) em tamanhos de partículas $\leq 53 \mu\text{m}$, totalmente liberados e não liberados. A figura superior à esquerda e a inferior à direita ilustram intercrescimentos fraturados sem seguir (não sempre) os limites curvos dos grãos das fases, entretanto as figuras superior direita e intermediárias (quadro 1 em detalhe) mostram-se compactas. A figura inferior à esquerda mostra intercrescimentos complexos de sulfetos de cobre ultrafinos com magnetita (mg) e silicatos (greenalita, gre) em tamanhos de partícula $13,9 \mu\text{m}$ (48sim5=4 h/53 $\mu\text{m}/\text{seco}$, 58h6=5 h/53 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 40c1s8=40'/26,9 $\mu\text{m}/\text{seco}$, 40c1s9=40'/26,9 $\mu\text{m}/\text{seco}$, 2c3h9=2 h/13,9 $\mu\text{m}/\text{úmido}$, 4c3s7=4 h/13,9 $\mu\text{m}/\text{seco}$). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

3.5 LIBERAÇÃO MINERAL

3.5.1 Quantidades minerais e graus de liberação em partículas de tamanho diferente

A liberação dos sulfetos de cobre foi quantificada a partir de imagens de MEV e tratadas com o analisador de imagens Quantimet 500 na UFPa. Previamente às análises de liberação mineral, as imagens foram processadas usando alguns recursos do analisador de imagens como: preenchimento mínimo e tonalidade branca (*Fill minima* e *Fill White*), delineamento (*delineate-grey menu*) e encobrimento de partículas ultrafinas (*prune-binary menu*) (Leica 1995). Isto permitiu transformar a estereologia das partículas (King & Schneider 1998) para fins de otimização das análises.

Foram feitas análises de liberação em:

- 100 % de sulfetos em partículas (livres de ganga), aceitas como totalmente liberadas (Tabela 35) e,
- em partículas mistas (sulfetos e ganga) com quantidades menores que 100 % de sulfetos em partículas (Tabela 38). Classificaram-se as partículas mistas com porcentagens de sulfetos entre 0,1-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50, 50-60, 60-70, 70-80, 80-90 e 90 a 99,9 % (Tabela 35) conforme os trabalhos de Petruk (1986) e Petruk & Lastra (1996). As porcentagens dos sulfetos nessas partículas encontram-se sem liberação.

Os espaços vazios da tabela 35, no intervalo de grão (13,9-7,5) e percentual de 0,1-10 e 10-30, indicam que seus dados não foram detectados pelo analisador de imagens Quantimet 500 devido aos seus limites de detecção ($\sim 4 \mu\text{m}$) (da tabela 35 se tem $30 \% * 13,9 \mu\text{m} / 100 \% \approx 4 \mu\text{m}$). Portanto inclusões ou fases sulfetadas de cobre intercrescidas com magnetita ou silicatos, menores que $4 \mu\text{m}$ são dificilmente mensuráveis.

Os resultados de liberação mineral aparente referem-se inteiramente a grãos de sulfetos sem problemas do efeito *slicing* (Austin & Luckie 1986, Petruk 1991, Petruk & Lastra 1997) (orifícios e contato entre partícula – resina, Gabas 1999), que ocorre durante a preparação das seções polidas.

Tabela 35. Quantidades minerais (% volume) e graus de liberação em partículas de diferentes tamanhos para 2 horas de moagem a úmido.

Tamanho	% de sulfetos de cobre em partículas											No
(μm)	0,1-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-99,9	100	(*)
592	47,4	5,3	5,3	10,5	10,5			5,3	15,8			89
296	12,3	14,2	10,3	12,3	3,9	6,5	11,0	12,3	7,7	9,7		1885
148	8,2	9,9	10,0	6,8	5,5	8,9	6,8	12,3	13,0	13,0	5,5	2609
74	10,5	7,0	10,6	7,5	7,8	8,5	7,5	8,8	6,9	12,7	12,1	4515
53	0,3	2,9	5,0	9,9	5,9	6,8	5,9	10,7	13,3	22,1	17,2	5406
37	0,5	1,0	1,0	2,0	3,0	5,0	5,0	8,5	15,0	24,0	35,0	1385
26,9	1,3	1,8	2,0	1,8	3,3	3,3	4,8	6,6	6,6	16,1	52,4	2849
19,2		0,3	0,3	0,9	2,7	3,3	3,9	5,4	8,7	21,5	53,1	3239
13,9				0,3	0,6	1,8	2,3	4,5	5,8	14,9	69,8	6523
9,4			0,2	0,9	2,5	2,6	3,3	4,6	5,7	12,6	67,7	10323
7,5			0,2	0,5	0,7	2,5	3,0	3,9	4,6	9,5	75,1	4462

(*) Número de partículas contadas

a) Partículas com sulfetos totalmente liberados de ganga. Os resultados do grau de liberação de 100 % de sulfetos em partículas (Figura 36) revelam que este aumenta gradativamente de 5 a 75 % à medida que o grão se torna mais fino. Liberações de sulfetos de cobre acima de 50 % somente são alcançados quando os grãos são $< 29,6 \mu\text{m}$.

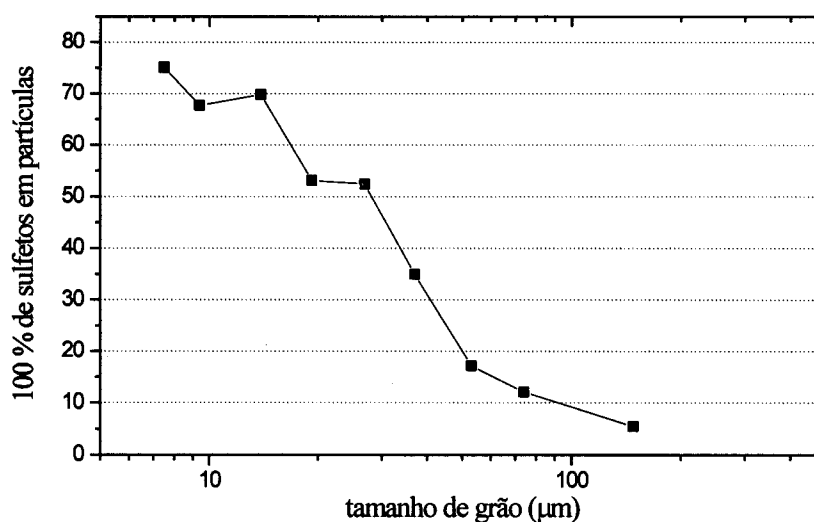


Figura 36 Grau de liberação dos sulfetos de cobre 100 % livres de ganga segundo o tamanho de grão.

b) Partículas mistas. Se a liberação mineral aparente para 100 % dos sulfetos de cobre em partículas for baixa, é porque os sulfetos estão distribuídos, em grande parte, como partículas mistas com grãos de magnetita e silicatos, em todo o espectro de tamanhos de grão (Tabela 35). Isto é ilustrado na figura 37, na qual, para maiores tamanhos de grão, maior porcentagem de sulfetos sem liberar e distribuídos em faixas menores (% sulfeto na partícula), em contraste, como é lógico, a menores tamanhos de grão, maior porcentagem de sulfetos tendentes a liberar e distribuídos em maiores faixas (% sulfeto na partícula). Especificamente, ocorrem duas zonas em função do tamanho de partícula:

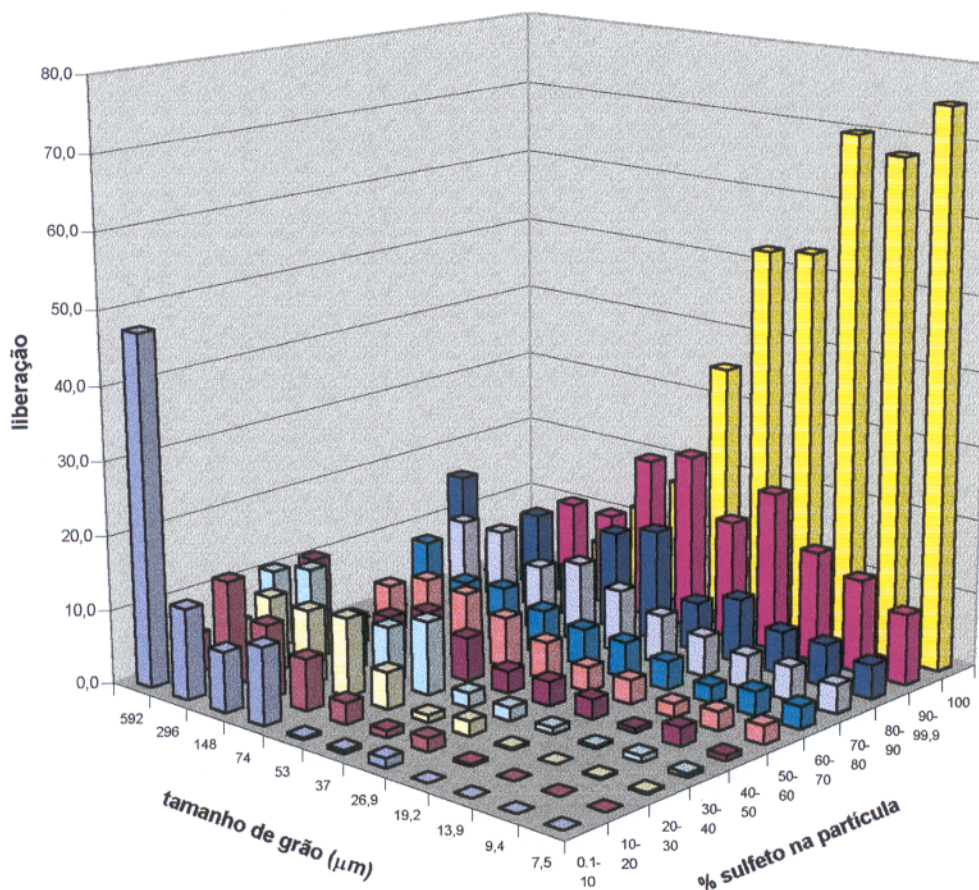


Figura 37. Distribuição de sulfetos de cobre liberados (100 % livre da ganga) e de sulfetos em partículas mistas sem liberar em todo o espectro de tamanhos de grão.

- para partículas entre 592 a 37 μm a liberação aparente dos sulfetos de cobre está na margem de 0,3 a 24 % (Tabela 35 e Figura 37) e distribuído em partículas mistas de 0,1 a 99,9 % de sulfetos

de cobre nas partículas. Isso significa que quanto maiores o tamanho de grão, menor será a liberação de sulfetos de cobre, porque eles se encontram-se encapsulados na partícula. Naturalmente há uma clara tendência a aumentar a quantidade de sulfetos no % de sulfetos na partícula, isto é, ainda sem liberar, quando o tamanho do grão é menor. No tamanho de grão de 37 μm e distribuição 90-99,9 % de sulfetos em partículas, os sulfetos de cobre teriam uma liberação aparente > 20 %. Isso sugere que ainda há sulfetos de cobre sem liberar em tamanhos finos.

- para partículas entre 26,9 a 7,5 μm a proporção de sulfetos aumenta gradativamente de 0,3 até 21,5 %, restrito a 30 até 99,9 % de sulfeto na partícula. Entre 0,1-30 % de sulfeto na partícula a liberação de sulfetos é baixa, devido estes ocorrerem em menor proporção. As maiores proporções de sulfetos (9,5 a 21,5 %) com 90-99,9 % de sulfetos nas partículas ocorrem abaixo de 26,9 μm bem menor que a liberação total aparente determinada em 52,4 %. Isso sugere que a liberação de sulfetos de cobre tende a ser maior para partículas de tamanho de grão menores que 26,9 μm .

A figura 37 mostra também que entre 592 – 7,5 μm ocorre uma zona de 40 a 90 % de sulfetos nas partículas, sugerindo que eles se encontrem em partículas mistas (magnetita-silicatos-bornita-calcocita; magnetita-bornita-calcocita; silicatos-bornita-calcocita) independentes do tamanho de partícula.

Pelo exposto, conclui-se que os sulfetos de cobre tendem a uma maior liberação em partículas menores que 26,9 μm . Os sulfetos presentes em partículas mistas, isto é, sem liberar e em diferentes proporções (em todo o espectro de tamanhos de grão), contribuem com uma maior liberação, melhorando o grau de liberação.

3.5.2 Proporções minerais em partículas com diferentes graus de liberação

A distribuição de proporções volumétricas dos sulfetos de cobre, para partículas liberadas e não liberadas, foi também expressa como campo de liberação acumulada (CLA). Isto é (da tabela 35), para um determinado tamanho de grão, a quantidade mineral totalmente liberada mais a quantidade mineral na partícula mista (Petruk 1984, Reid *et al.* 1984, Jones 1987 e Petruk & Lastra 1996) (Tabela 36 e Figura 38).

Tabela 36. Campos de liberação acumulada (%) para os sulfetos de cobre segundo os tamanhos de grão e % de sulfetos nas partículas (2 horas de moagem a úmido).

% Sulfeto na Partícula	Tamanho de partícula (μm)										
	592	296	148	74	53	37	26,9	19,2	13,9	9,4	7,5
100	0,0	0,0	5,5	12,1	17,2	35,0	52,4	53,1	69,8	67,7	75,1
90	0,0	9,7	18,5	24,8	39,3	59,0	68,5	74,6	84,7	80,3	84,6
80	15,8	17,4	31,5	31,7	52,6	74,0	75,1	83,3	90,5	85,9	89,2
70	21,1	29,7	43,8	40,5	63,3	82,5	81,7	88,6	95,0	90,5	93,1
60	21,1	40,6	50,7	48,0	69,2	87,5	86,5	92,5	97,3	93,8	96,1
50	21,1	47,1	59,6	56,6	76,0	92,5	89,8	95,8	99,1	96,4	98,6
40	31,6	51,0	65,1	64,4	81,9	95,5	93,1	98,5	99,7	98,9	99,3
30	42,1	63,3	71,9	71,9	91,8	97,5	94,9	99,4	100,0	99,8	99,8
20	47,4	73,6	81,9	82,5	96,8	98,5	96,9	99,7		100,0	100,0
10	52,6	87,7	91,8	89,5	99,7	99,5	98,7	100,0			
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0				

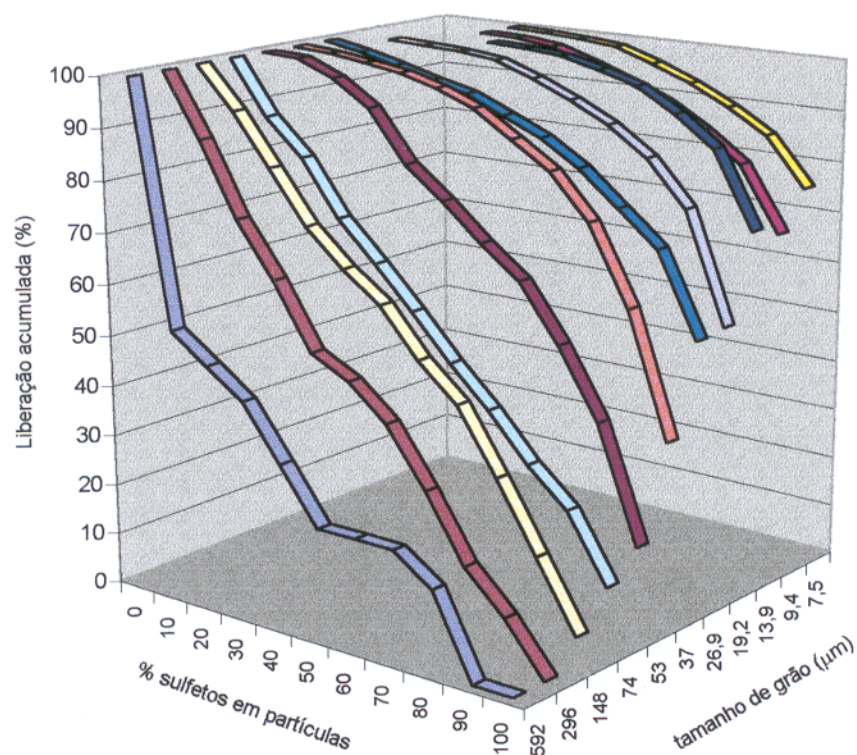


Figura 38. Curvas de liberação acumulada segundo os tamanhos de grão e % de sulfetos de cobre em partículas.

Esses resultados mostram que as curvas de liberações acumuladas aumentam escalonadamente entre 592 a 53 μm (Figura 38) com menores proporções de sulfetos liberados. Isso demonstra que a liberação de sulfetos de cobre no minério é limitada a tamanhos maiores ou iguais que 53 μm . Entretanto para grãos menores ou iguais que 37 μm , as curvas mostram-se semelhantes, indicando a tendência a uma maior liberação de sulfetos. A partir dessa fração, os sulfetos de cobre nas partículas mistas começam a migrar para graus mais elevados de liberação. Porém essa tendência pode ser insuficiente para propósitos de concentração de sulfetos, devido à maior presença de sulfetos ainda sem liberar.

3.5.3 Campo de liberação acumulada (50, 70, 80 e 90 %)

Adicionalmente aos resultados expostos no item anterior, foram extrapolados (da tabela 36 e figura 38) campos de liberação acumuladas correspondentes a 50, 70, 80 e 90 % (CLA50, CLA70, CLA80 e CLA90) (Tabela 37), para expressar a quantidade de sulfetos de cobre contida nas partículas a serem liberadas. As extrapolações dos CLA foram realizadas em grãos de 37 a 7,5 μm para 50, 70, 80 e 90 %, pois suas curvas são semelhantes entre si (Figura 38) e com expressiva liberação de sulfetos.

Tabela 37. Campos de liberação acumulada (CLA) para 90, 80, 70 e 50 %

	Tamanho de grão (μm)					
	37	26,9	19,2	13,9	9,4	7,5
CLA90	56	50	67	81	72	78
CLA80	73	73	85	94	90	95
CLA70	83	89	93	100	98	100
CLA50	94	100	100	100	100	100

Esses resultados (Tabela 37), mostram que a liberação dos sulfetos de cobre, em grãos de 37 a 7,5 μm , é maior que 50 % quando CLA90 e quase total (94-100 %) quando CLA50. Entre CLA70 e CLA80, podem ser obtidas liberações de sulfetos de cobre acima de 73 %.

3.6 CONSIDERAÇÕES MINERALÓGICAS NA COMINUIÇÃO

O estudo de alguns parâmetros mineralógicos que afetam a moagem do minério de cobre do Salobo, especificamente, quantidade mineral, química mineral, texturas e liberação de sulfetos em dois modos diferentes de moagem a seco e a úmido em tempos também diferentes, permitiu observar que:

- A principal característica deste minério é que 80 % das partículas ocorrem < 270 malhas (53 μm) em tempos de moagem de 4 horas a seco e 2 horas a úmido. Este fato é de suma importância nos processos de cominuição, pois é preciso cominuir o minério em partículas finas.

- A microquímica sobre os sulfetos de cobre mostrou que há modificações químicas atribuídas à cominuição. Maiores variações químicas ocorrem em grãos de 26,9 a 7,5 μm do que entre 2360 e 37 μm . O ferro é o principal contaminante que modifica a composição dos sulfetos dando lugar a: formação de sulfetos ternários e binários de cobre no estágio inicial de oxidação e; alterações superficiais induzidas pela temperatura e moagem. As variações químicas dependem do tamanho de grão, com oxidações menores em tamanhos > 53 μm e maiores em tamanhos < 53 μm .

- O exame microscópico mostra que o minério cominuído conserva as texturas lepidoblásticas dos silicatos biotita, faialita e greenalita e granoblásticas de magnetita do ROM. Eles são dependentes da característica foliada das formações ferríferas da jazida. Uma substancial quantidade de sulfetos de cobre está presente nas disseminações em grãos < 37 μm .

- As análises de liberação mostram que a maior quantidade de sulfetos liberados ocorre em grãos muito finos, que é quando se mostram adequados à concentração.

4 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Grandes foram os esforços para desenvolver métodos adequados, ao nível de testes de bancada e planta piloto, para recuperar os sulfetos de cobre do Salobo (CVRD 1982, Andrade *et al.* 1982, Pereira *et al.* 1987, CVRD/Supes/Gicor 1989, Pena *et al.* 1989, CVRD 1997 e CVRD 1998). Circuitos convencionais envolvendo moagem e flotação mostram baixas recuperações do metal cobre, devido às partículas pequenas e moles dos sulfetos disseminados em uma rocha dura. Soma-se a esse problema, a significativa variação dos teores de Fe nos sulfetos de cobre, determinada no presente trabalho. A importância mineralógica nos processos metalúrgicos é resumida no fluxograma da figura 39:

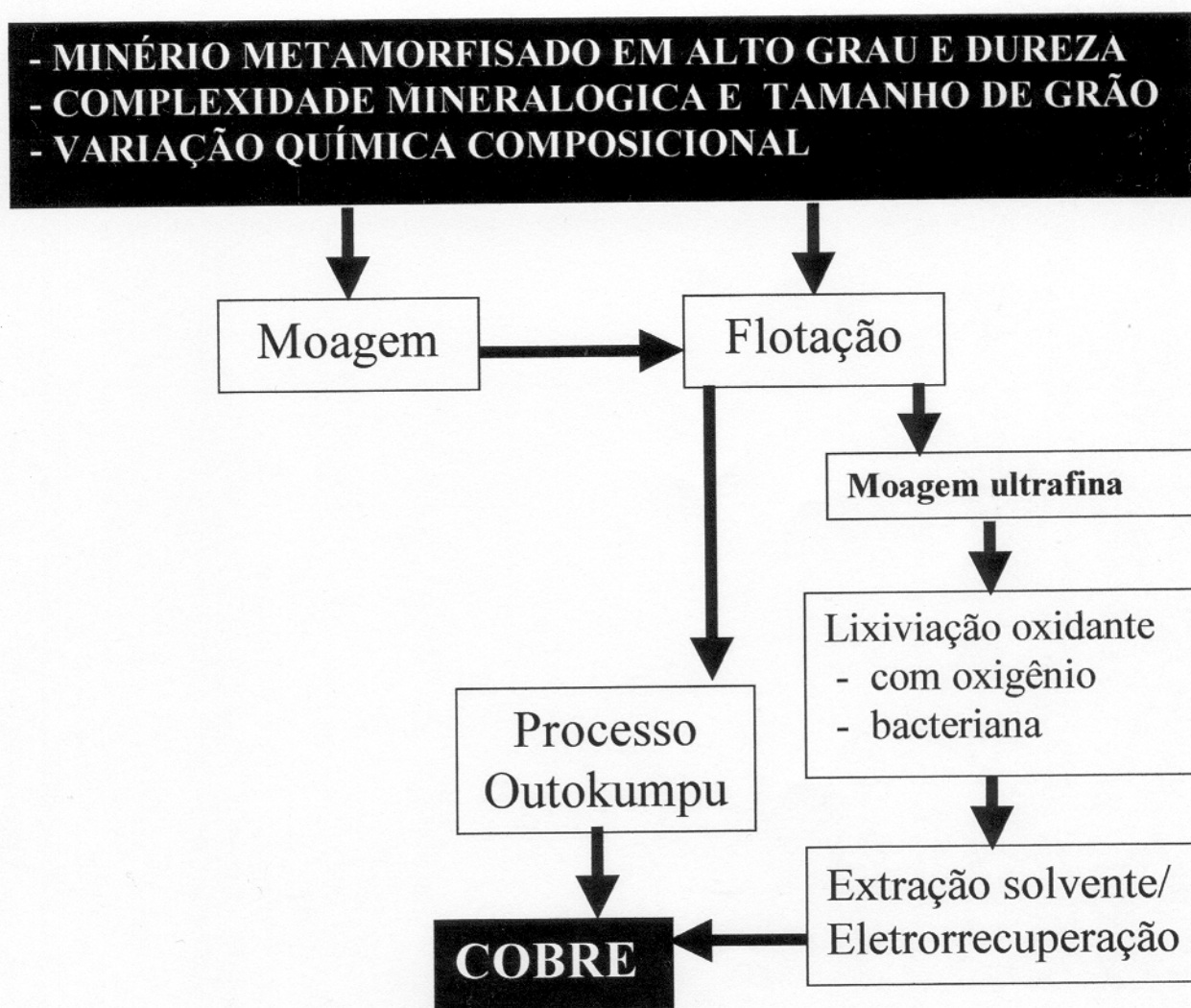


Figura 39. Fluxograma mostrando a influência dos fatores mineralógicos no beneficiamento do minério e alternativa metalúrgica.

- A importância da moagem em Salobo reside no fato desta operação gastar a maior da energia consumida no processamento mineral, já que a liberação de tamanhos $< 37 \mu\text{m}$ exige moagens extremamente finas e, mesmo assim, não melhora a separação perfeita dos sulfetos de cobre. A otimização da moagem em moinhos SAG (*Semi Autogenous Grinding*), *pebbles* e britagem do excesso de *pebbles* (Pena *et al.* 1989 e CVRD 1997) constitui um constante desafio aos operadores.

- A separação dos sulfetos de cobre foi testada por flotação em diversos estágios e flotação em colunas CVRD/Supes/Gicor (1989), ambos produzindo concentrados com separações deficientes. Isto pode ser devido à complexidade mineral, tamanho de grão e variação química dos sulfetos.

- A obtenção do metal cobre, a partir dos seus sulfetos, pode ser obtida usando-se dois tipos de processos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico. No Salobo deverá ser empregado o processo pirometalúrgico Outokumpu para tratar os concentrados de cobre. Há, no entanto, certas restrições metalúrgicas (excesso de fluorita), econômicas (processo caro) e ambientais (produção de ácido fluorídrico). Recentemente está sendo proposto o método CESL como alternativa hidrometalúrgica (Nardi *et al.* 2000), porém não há muita informação sobre sua operação no Salobo. É bastante conhecido que os sulfetos de cobre são dificilmente lixiviados devido a suas baixas cinéticas de lixiviação (especialmente calcopirita) (Lázaro *et al.* 1995), sendo por isso a preferência pelo *smelting*.

Neste trabalho a investigação de muitas variáveis de operação inteiramente metalúrgicas não foi abordada, porém aquelas relacionadas a aspectos mineralógicos permitem estabelecer diversas implicações à luz de uma melhor performance no tratamento do minério de cobre.

4.1 IMPLICAÇÕES MINERALÓGICAS NO BENEFICIAMENTO

4.1.1 Grau de metamorfismo e dureza.

Além de os sulfetos de cobre se encontrarem associados a vários minerais em diferentes paragêneses (Lindenmayer 1990, Réquia *et al.* 1995 e Siqueira 1996), eles apresentam várias feições originadas pelo metamorfismo que os afetou e que interferem no beneficiamento. É por isso que na moagem devem ser considerados os cristaloblastos grandes, abundantes e de alta

dureza de magnetita e granada, que são os que consomem muita energia durante a cominuição do minério, ao exigirem tempo maior para a liberação dos minerais de cobre (bornita, calcocita e calcopirita), de dureza baixa a média. Esse fato produz também liberação dos silicatos greenalita, minnesotaíta e stilpnomelana de dureza baixa, produzindo grãos muito finos.

a) Modelo de calibração de durezas

O índice de trabalho de Bond em testes efetuados pela CVRD/Supes/Gicor (1989) e CVRD (1998), dentre outros, variou de 14,8 a 22 kwh/t, ou seja, com grande variação, o que reflete a dureza da rocha nos diferentes tipos de minério do Salobo. Conhecendo-se a variabilidade do minério, é possível elevar as recuperações melhorando os parâmetros dos moinhos. É portanto necessário desenvolver um modelo matemático que permita calibrar a dureza da rocha nos diferentes tipos de minério.

Os modelos utilizados atualmente já incorporam parâmetros relacionados com as características dos minérios e equipamentos e as equações que descrevem a interação minério-equipamento. O modelo matemático para um circuito de moagem, incluindo a calibração do índice de trabalho de Bond, tem o embasamento na terceira teoria de cominuição de Bond (equação 9), uma base de dados da dureza do minério e fatores de correção (aplicados para alimentação *oversize*, moagem fina 80 % passante < 74 µm, eficiência do diâmetro do moinho, razão de redução para baixo tamanho e moagem em circuito aberto):

$$E = 10 Wi[1/\sqrt{(P_{80})}-1/\sqrt{(F_{80})}] \quad (9)$$

$$E = 10 Wi[1/\sqrt{(P_{80})}-1/\sqrt{F_{80}})] * CF_{Net} \quad (10)$$

E = kWh/t

Wi = índice de trabalho em kWh/t

P₈₀ = abertura da peneira pela qual passam 80 % (74 µm) da massa do produto fino

F₈₀ = abertura da peneira pela qual passam 80 % da massa da alimentação

CF_{net} = fator líquido de ajuste do moinho de bolas

Com o modelo da equação (10) desenvolvido pela MinnovEX *Technologies* (Mining Magazine 2001a) obter-se-ia um fator líquido de ajuste do moinho de bolas com dados próprios de planta, em vez dos cálculos empíricos usados normalmente como fatores de correção. Embora até o momento não tenha sido desenvolvido um modelo dinâmico completo para a cominuição, certamente o cálculo desse fator deve melhorar o rendimento de um determinado circuito. A filosofia para fazer uma base de dados de durezas deve ser descrita sob o conceito de amostra representativa, precisando-se de muitas amostras para definir os limites físicos do corpo do minério e seu grau de distribuição. Isso permitiria desenvolver circuitos simples de moagem para grandes operações de tonelagem, representando uma economia nos custos de capital e que podem operar em Salobo. Empresas como BHP, Barrick e Rio Tinto estão desenvolvendo um modelo como este. Outros como Mintec desenvolveram recentemente um novo controle do produto que é incorporado à moagem e flotação (PlanStar: Millstar e FloatStart) (Mining Magazine 2001c). As variações significativas nos tipos de minério, que mudam durante o processamento sugerem a necessidade de medições *on-line*.

b) Modificação da reologia de polpas

O processo de cominuição produz mudanças físicas no tamanho de grão do minério do Salobo e, conforme o tempo de residência, curto ou longo, do minério no moinho libera grãos finos que modificam a reologia (Klimpel & Hansen 1989 e King & Schneider 1998) de polpas, principalmente a viscosidade. A deficiência em finos baixa a viscosidade e diminui o desempenho da moagem, entretanto uma maior produção de finos eleva a viscosidade e melhora a eficiência do moinho, porém aumenta o consumo de energia. Um excesso de finos compromete o desempenho do moinho (Shoop & Kawatra 1997, Figueira *et al.* 1998 e Schuurmans & Quast 1998). Para obter polpas com uma distribuição de finos constante é necessário controladores automáticos (analisadores de granulometria) da distribuição do diâmetro de partículas a fim de elevar a eficiência nos moinhos.

4.1.2 Complexidade mineralógica e tamanho de grão

Disseminações de sulfetos de cobre são dominantes no minério formando intercrescimentos mirmequíticos de duas espécies minerais: br/cc e br/cpy. Raras vezes ocorrem

como monominerais de bornita, calcocita e calcopirita (Figura 40). Essas texturas mirmequíticas, grossas e finas, ocorrem em maior proporção do ROM até a liberação nos grãos $> 53 \mu\text{m}$ e em menor proporção nos grãos $< 53 \mu\text{m}$, se confundido com inclusões minerais.

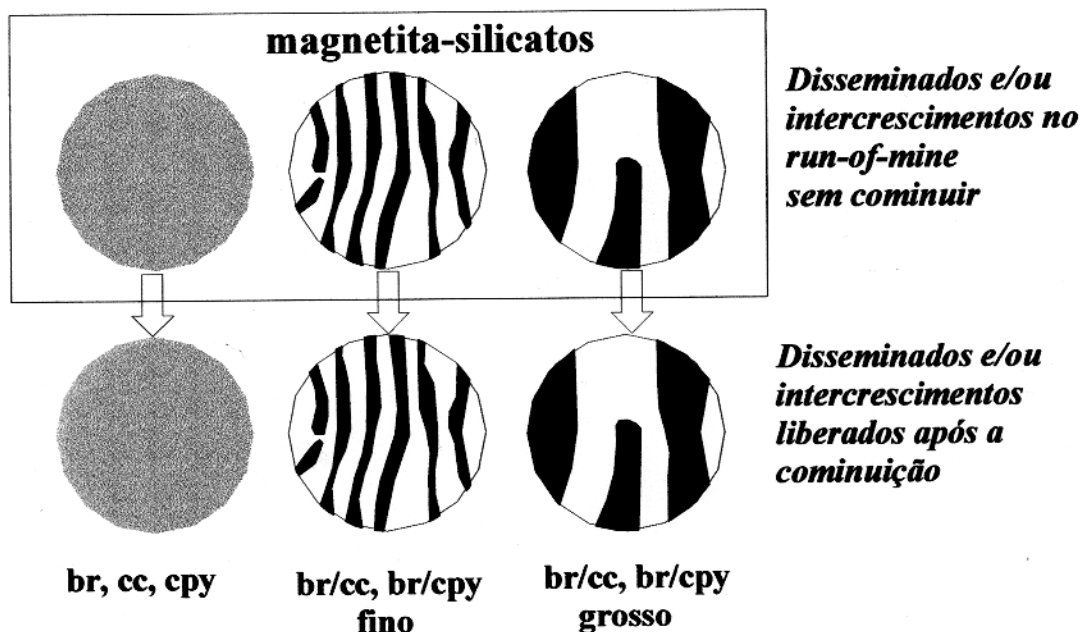


Figura 40. Modelo de intercrescimento (*interlocking*) das disseminações de sulfetos de cobre incluindo intercrescimentos mirmequíticos br/cc e br/cpy numa matriz de magnetita, silicatos e fluorita. Baseados nos modelos propostos por Amstutz (1961), Craig & Vaughan (1981) e Gasparini (1993).

Muitos autores (Reid *et al.* 1984, Greet & Smart 1997 e Chatterjee 1998) consideram que a produção de grãos com esse tipo de texturas pode ser prejudicial quando se projetam circuitos de recuperação do metal cobre, isto porque:

- esse tipo de texturas nos disseminados produz finos a ultrafinos formando lamelas com relativas perdas de sulfetos de cobre.
- a liberação desses sulfetos como finos a ultrafinos aumenta a susceptibilidade das superfícies dos sulfetos de cobre à oxidação (embaçamento), já que partículas pequenas

têm maiores áreas específicas. Já é bem conhecido o efeito do tamanho da partícula na flotação, porém o efeito líquido de muitos fatores físico-químicos relacionados ao tamanho de partícula (Feng & Aldrich 1999) é muito difícil de prever. As partículas finas do Salobo mostram baixas porcentagens de recuperação, pois as mesmas com áreas específicas grandes adsorvem reagentes excessivamente, além de possuírem comportamentos quimicamente ativos.

- a liberação dos disseminados em tamanhos de grão fino como partículas finas da rocha hospedeira é dispendiosa e prejudicial na flotação, pois partículas menores que 400 malhas (37 μm) freqüentemente não são presas pela bolha de ar.

- as texturas mirmequíticas de br/cc e br/cpy podem promover um aumento de superfícies de oxidação na calcocita, prejudicando a flotabilidade desse intercrescimento. A calcocita como simples fase, quando flotada, normalmente produz boa recuperação (Figura 41) (Tolley *et al.* 1996), mas a flotação desta altera-se na presença de bornita ou calcopirita, deprimindo-a (Gebhardt & Richardson 1987). Isto ocorre porque o ferro presente nesses sulfetos forma reações galvânicas na superfície da calcocita produzindo espécies de óxidos ou hidróxidos de ferro superficiais hidrofílicos (Fullston *et al.* 1999).

4.1.3 Variação composicional

A variação química dos sulfetos de cobre pode ocorrer em diferentes estágios do processamento, a saber: no minério *in situ*, nas operações mineiras, na estocagem, na britagem, na moagem e flotação. Os sulfetos de cobre são instáveis na presença de oxigênio e água, e quando expostos às intempéries por ocasião da lavra e processamento tendem a se oxidar via complexas reações eletroquímicas. Os grãos finos e ultrafinos apresentam superfícies facilmente expostas ao ataque dos componentes do ar atmosférico ou das soluções, estando os sulfetos de cobre sujeitos às mudanças químicas devidas à oxidação superficial. Os tamanhos de corte < 37 μm submetidos à ação de meio oxidante, facilmente se comportam como hidrofílicos.

A composição química do mineral é muito importante na flotação dos sulfetos de cobre, já que a interação entre os sulfetos de cobre e outros componentes de polpas de flotação (água,

espécies coletores ou modificantes) que ocorre por meio de mecanismos eletroquímicos, produz espécies oxidadas (Tolley *et al.* 1996 e Freeman *et al.* 2000). As espécies de hidróxidos de ferro formadas na moagem prejudicam a flotabilidade e eles dependem da atividade eletroquímica dos minerais (Yellji Rao & Natarajan 1989). A presença de um reagente ativador de superfícies como um coletor (durante a moagem) pode minimizar o efeito deletério da oxidação, durante a flotação do mineral.

Dos sulfetos de cobre analisados, de particular importância em termos químicos são os empobrecimentos em cobre, que, segundo Zachwieja *et al.* (1987), em pequenas quantidades, originam superfícies oxidadas provocando mudanças químicas. Essa oxidação pode inibir o processo de adsorção do coletor na superfície mineral, na flotação.

A concentração de sulfetos de cobre é comumente realizada por meio de processos de flotação. Neles, os reagentes químicos usados como coletores e depressores exercem forte influência elétrica ou eletrostática sobre os sulfetos, modificando suas propriedades superficiais, as quais são examinadas a seguir:

a) coleta de sulfetos de cobre.

A flotação experimental dos sulfetos de cobre do minério do Salobo foi sempre conduzida usando exclusivamente coletores tipo tiol (xantatos) (CVRD/Supes/Gicor 1989), que são os que melhor interagem com os sulfetos. Os coletores deste tipo têm uma elevada reatividade química com os íons pesados em solução ou com as superfícies minerais (os xantatos podem ser empregados também na flotação de alguns minerais oxidados após a sulfetação da superfície do mineral). No Salobo, no entanto, algumas implicações são notórias:

- a variação do conteúdo de ferro nos sulfetos de cobre pode induzir à dissolução de íons ferro, afetando o processo da flotação ao formar íons Fe^{+2} e Fe^{+3} dos minerais mais ativos (por ordem de oxidação: calcocita, bornita e calcopirita, Richardson 1995 e Fullston *et al.* 1999) precipitando-os como hidróxidos nas superfícies dos minerais (equações 2, 3 e 5, capítulo 3). Isto interfere na adsorção do coletor pelo caráter hidrofílico desses hidróxidos, de modo que são necessárias grandes concentrações de coletores para removê-los e dotar aos sulfetos de cobre superfícies limpas hidrofóbicas.

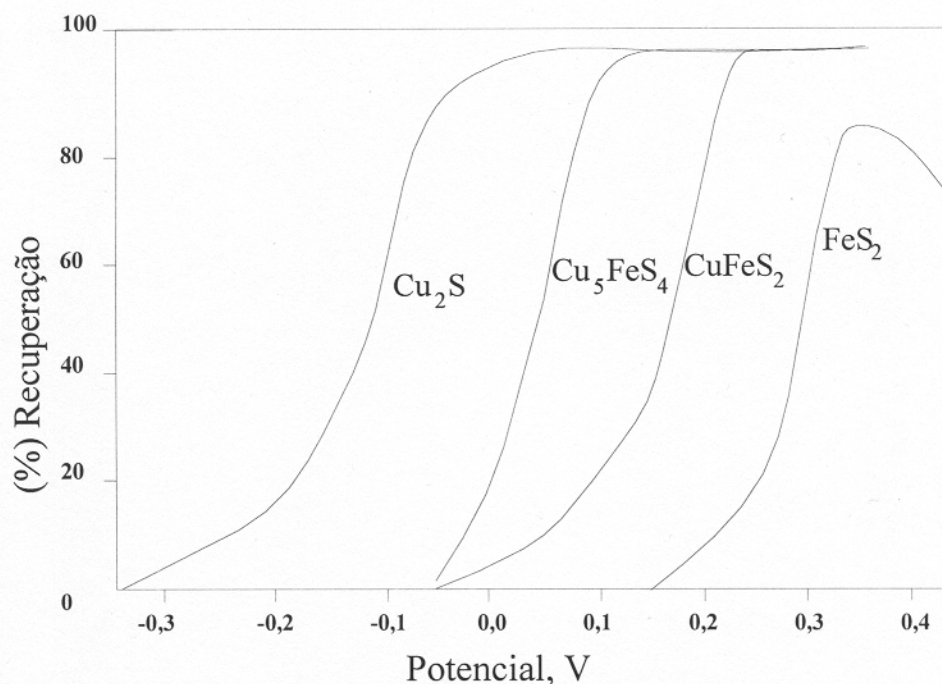


Figura 41. Relações de recuperação na flotação e potencial de condicionamento para calcocita, bornita, calcopirita e pirita. Tempo de acondicionamento = 10 min; tempo de flotação = 2 min; pH = 9,2; concentração de etil xantato = $1,44 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ para Cu_2S e $(2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ para Cu_5FeS_4 , CuFeS_2 e FeS_2 (adaptado de Richardson & Walker *apud* Richardson 1995 e Tolley *et al.* 1996).

- o cobre e ferro (que modificam as razões Cu/Fe), presentes no retículo dos sulfetos de cobre, influem na recuperação de concentrados de cobre na flotação e têm efeitos pronunciados na resposta por flotação e nos mecanismos de reação associados. Isto é mostrado nas curvas da figura 41, na qual elevadas recuperações de calcocita ocorrem com potenciais negativos e de bornita e calcopirita com potenciais positivos. As elevadas recuperações da calcocita são creditadas à formação de multicapas ou uma camada espessa de xantato cuproso (CuX) quimicamente adsorvido na superfície anterior à formação de dixantógenos (X_2) (produzido por uma oxidação eletroquímica ou por intercâmbio de reação do xantato com os produtos de oxidação). Isto leva a coleta rápida da calcocita, prejudicando, porém as recuperações da bornita (Cu/Fe:4,3-4,9) e calcopirita (Cu/Fe:0,89-0,94) que formam dixantógenos (Zachwieja *et al.* 1987 e Richardson 1995).

- segundo Gómez *et al.* (1995), a flotação de calcocita em presença de djurleíta não estequiométrica é prejudicada porque esta produz camadas oxidadas adsorvidas que passivam em alguma extensão as superfícies da calcocita inibindo a presença do xantato. Esse fato, ainda controverso, pode também prejudicar a flotação dos sulfetos mistos no Salobo.

- outro aspecto na flotação de calcocita reside no maior tempo de permanência desta na cela de flotação, já que segundo Tolley *et al.* (1996), poucos minutos são suficientes para a formação de superfícies oxidadas e inibir totalmente a flotação por qualquer coletor.

- alguns autores (Zachwieja *et al.* 1987 e Glazunov & Chernykh 1994) indicam que a flotabilidade dos sulfetos (sem incluir aqueles naturalmente hidrofóbicos) depende de uma ligeira oxidação da superfície mineral, melhorada ainda com a adição de um mínimo de xantatos. Isto decorre da elevada atividade eletroquímica da superfície mineral ao estar completamente coberta por uma camada de enxofre elementar. Este, no entanto, não foi observado nas superfícies dos sulfetos de cobre.

b) reagentes depressores dos sulfetos minerais

A oxidação do ferro que promove as variações químicas pode favorecer a flotação (Freeman *et al.* 2000), já que muitos produtos de oxidação são freqüentemente solúveis, disponibilizando cátions metálicos em solução que podem adsorver ou reagir com os sulfetos de cobre. Isto envolve:

- o mecanismo mais importante, acredita-se, é a dessorção dos xantatos de cobre quimicamente adsorvidos (CuX) (ou xantatos de ferro) e dixantógenos (X_2) da superfície dos grãos (Castro & Larrondo *apud* Richardson 1995). Dessa forma, pode-se originar novas espécies minerais nas superfícies dos grãos com comportamento similar ao dos sulfetos de cobre e que facilmente interagem com as substâncias coletoras.

- os reagentes usados para modificar a flotação são os íons HS⁻ e CN⁻ (redutores), os quais diminuem o potencial de oxidação e se adsorvem nos sulfetos para competir com a adsorção pelo coletor. Os depressores destroem a hidrofobicidade dos sulfetos via a ressulfetação de bornita/digenita/calcocita e, em consequência, deve aumentar a recuperação de sulfetos de cobre. Segundo Orwe *et al.* (1998) a adição de NaHS, mesmo que em pequenas quantidades, permite recuperar mais sulfetos de cobre em partículas finas, desde que elas estejam mais oxidadas que as partículas grossas. À sulfetação usualmente segue uma forte superfície hidrofóbica na presença do coletor xantato.

- o tratamento de sulfetos mistos suscetíveis à oxidação como calcocita e bornita (nessa ordem, Fullston *et al.* 1999) com reagentes depressores favorecem a recuperação destes, mas prejudica a recuperação de calcopirita (Clark *et al.* 2000) que é menos suscetível à oxidação. A calcopirita é flotável quando se controla o potencial da polpa (Guy & Trahar *apud* Freeman *et al.* 1995), a presença de ferro (Grano *et al.* 1994) e a natureza do espumante.

- a adição de oxigênio dissolvido favorece a flotação da calcopirita, já que aumenta o potencial de polpa e a porcentagem de adsorção na superfície mineral da calcopirita (Kuoponaportti *et al.* 1997). Como consequência do oxigênio dissolvido, há maior oxidação dos outros sulfetos favorecendo a flotação (a redução de oxigênio muda os potenciais de oxidação dos outros sulfetos, fazendo-os mais anódicos, que na presença de xantatos que permanecem em baixos níveis). Assim o excesso de oxidação da calcocita e da bornita, creditado como prejudicial, pode ser descartado como a razão para uma pobre flotação das partículas minerais finas de cobre.

Do exposto, é evidente que para um melhor entendimento da interação de coletores (xantatos e outros) (e/ou moduladores da coleta HS⁻ e CN⁻) com os sulfetos de cobre do Salobo, é imperativo ter-se um panorama claro da composição química na superfície dos sulfetos de cobre na presença desses reagentes. Essa composição química, determinada com tratamentos eletroquímicos e análises adequadas (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), permite caracterizar as

reações de adsorção ocorrentes na coleta e modulação dos sulfetos de cobre. O controle da natureza da composição química dessas espécies (pois há poucos dados disponíveis na literatura descrevendo os efeitos da oxidação de sulfetos de cobre na flotação) é importante antes da concentração de sulfetos por flotação em grande escala, pois pode otimizar substancialmente as recuperações dos sulfetos de cobre.

4.1.4 Rotas alternativas para o beneficiamento

Novas alternativas tecnológicas foram implementadas nestes últimos anos para o beneficiamento de sulfetos de cobre que ocorrem como disseminações, em tamanho fino a ultrafino, que são complexos e sofrem oxidação. Essas alternativas incluem:

- moagem ultrafina,
- flotação com moduladores de gás nitrogênio e sulfetação.

4.1.4.1 Moagem ultrafina

Muitos depósitos de metais base e preciosos descobertos recentemente são complexos e finamente granulados, como os do Salobo, sendo necessárias moagens a grãos muito finos para obter liberações adequadas dos sulfetos. A diminuição econômica a tamanhos finos está além da capacidade dos moinhos tradicionais. Por essa razão, muitas companhias estão sendo forçadas a examinar equipamentos alternativos para obter uma efetiva solução na moagem ultrafina dos seus minérios (Austin *et al.* 1987).

A tecnologia emergente para se obter ultrafinos é a moagem *stirred* (Weller & Gao 2001), a qual está sendo aplicada na produção de partículas com elevada área superficial para extração de ouro, cobre, níquel e cobalto. Os moinhos *stirred* podem ser de orientação vertical (Svedala VertiMill) ou horizontal (Netzsch). O primeiro consome menos energia que o segundo, porém com menor produção de finos que o segundo. Alguns desses moinhos estão sendo usados em Mount Isa, Mc Arthur River (tipo Netzsch, tamanhos de grão entre 30 a 7 μm), George Fischer (Pb/Zn), na mina Pasminco's Elura (Zn, moinho de areia English China Clay), Austrália. Outros fabricados pela ANI-Metprotech Vertical Mill estão sendo usados em algumas minas australianas e da Nova Zelândia (ANI 2001).

No Salobo, onde a liberação de sulfetos de cobre depende das partículas mistas (em grãos de 37 a 7,5 μm : > 50 % CLA90 e entre 94-100 % CLA50) esse tipo de moinhos *stirred* pode melhorar a liberação mineral, seguindo-se os campos de liberação acumulada (> CLA50).

4.1.4.2 Flotação com o condicionador nitrogênio e sulfetação com NaHS

A moagem do minério do Salobo exhibe a liberação dos sulfetos de cobre acima de 50 % quando os grãos são < 29,6 μm . Isto mostra que uma proporção significativa de sulfetos de cobre liberados pode ser perdida nos rejeitos de flotação, mas pode ser flotada rapidamente, desde que o valor dessa perda justifique a aplicação de processos capazes de melhorar sua recuperação.

Usando gás nitrogênio para excluir o oxigênio dissolvido (Clark *et al.* 2000) e com um cuidadoso controle dos processos de sulfetação com NaHS (Freeman *et al.* 2000) é possível aumentar a recuperação de calcocita, calcopirita e bornita em tamanhos liberados < 29,6 μm . A recuperação adicional deve vir de partículas com superfícies oxidadas ou embaçadas nas quais a oxidação superficial foi revertida. O nitrogênio (na ausência de sulfetação) tem efeitos metalúrgicos positivos em certos minérios, porque na ausência de oxigênio dissolvido alguns minérios geram íons de enxofre, ocorrendo uma sulfetação autógena, a qual melhora a recuperação de cobre.

4.2 ALTERNATIVA TECNOLÓGICA NA EXTRAÇÃO DO COBRE

Novos processos de lixiviação estão sendo desenvolvidos para reservas de minérios sulfetados, em que a calcopirita é o sulfeto predominante. Esses processos estão sendo testados em escala piloto (Kvaerner, Austrália, Dicinoski 1998; Cominco Engineering Services Ltd., Canadá, CESL 2001; dentre outros) e para comparar sua viabilidade técnica e econômica (baixos preços) com relação à tecnologia convencional. Os tradicionais métodos hidrometalúrgicos para tratar concentrados de cobre em grãos finos envolvem elevadas temperaturas e/ou pressões que facilitam a recuperação do cobre. Esses métodos, como calcinação e lixiviação, precisam de capitais intensivos e, no caso da calcinação se produzem efluentes que poluem o meio ambiente, sendo seu uso não atrativo. Novas rotas de processos emergentes no tratamento de concentrados de cobre incluem a lixiviação oxidante usando oxigênio ou bactérias, seguida de extração por solventes (SX)/eletrorecuperação (EW).

4.2.1 Lixiviação oxidante usando oxigênio

Concentrados de cobre com grãos ultrafinos são processados através de lixiviação em tanques de agitação e a pressão atmosférica (processo ALBION, Hydromet 2000) ou em autoclaves a pressão elevada (processo CESL, CESL 2001). A adição de oxigênio nesses reatores induz a reação do concentrado na presença de ácido, promovendo a oxidação dos minerais de cobre. A polpa lixiviada é submetida a uma separação sólido/líquido para separar a solução lixiviada e o resíduo oxidado. A solução lixiviada é tratada então por extração por solvente convencional e eletrorrefinação para recuperar o cobre solubilizado. O resíduo lixiviado pode ser processado em uma planta de lixiviação convencional com cianetos para recuperar o ouro e a prata.

Os parâmetros para controlar esse processo são: distribuição de tamanho de partículas que procede da moagem ultrafina; temperatura e acidez da solução lixiviada; o potencial de oxidação da solução lixiviada.

A implementação deste processo em Salobo pode trazer benefícios na extração de cobre, além da produção do metal na mina e baixas emissões ambientais.

4.2.2 Lixiviação oxidante usando bactérias

Dentro das tecnologias para o tratamento de concentrados de cobre, a biolixiviação está se tornando potencialmente atrativa por ter claras vantagens ambientais e ser economicamente competitiva. Esta rota alternativa usa naturalmente a bactéria para promover a extração de metais base e/ou preciosos dos minérios e concentrados sulfetados pela decomposição acelerada de sulfetos em óxidos. A pesquisa sobre biolixiviação está concentrada na calcopirita, já que apresenta baixas recuperações na lixiviação a pressão atmosférica (Gericke & Pinches 1999 e Mining Magazine 2001d).

Há consenso que a biooxidação dos sulfetos de cobre é devida à ação de certos microorganismos (*thiobacillus ferrooxidans*) mesofílicos ou termofílicos (Hansford & Vargas 2001) que se alimentam desses sulfetos, convertendo-os em sulfatos e outras formas solúveis. Essa ação biológica mantém ácida a solução lixiviada (Chevron Phillips Chemical Company 2000). A biolixiviação de sulfetos de cobre (como aqueles sulfetos de níquel, zinco e cobalto e

ouro) está sendo pesquisada em nível de bancada e programas de planta piloto pelas companhias BHP Billiton com a Codelco (Chile) e BacTech/Mintek com Peñoles (México) (Mining Magazine 2001d). Outras pesquisas de biolixiviação sobre calcocita na mina Quebrada Blanca, Chile (Lizama 2001) mostram que o método eleva as recuperações do cobre.

A lixiviação bacteriana foi testada por Gomes & Frenay (2000) e apresenta-se como outra alternativa metalúrgica a ser utilizada no Salobo, já que facilitaria a extração econômica de cobre do minério sulfetado.

4.2.3 Extração solvente/eletrorefinação (SX/EW)

A tecnologia SX/EW trata os licores de uma ampla variedade de processos de lixiviação, a saber: em pilhas, *dump*, *in-situ* e em tanques agitados (os quais empregaram diferentes agentes de lixiviação na dissolução do cobre, a saber: íons férricos solúveis, amônia, oxigênio e bactérias) (Mining Journal 1995 e Dicinoski 1998).

A extração por solventes (SX) processa a solução rica da lixiviação misturando-a com um licor orgânico imiscível contendo o extrator altamente seletivo para cobre. Este é transferido para o extrator. A fase “orgânica carregada” é transferida para uma solução fortemente eletrolítica (EW) e bombeada através de um conjunto de células eletrolíticas. Posteriormente, por meio de corrente de energia DC, o cobre é removido para o cátodo, semelhante com eletrorefinação. O cátodo carregado libera o cobre com um grau de pureza usualmente tipo A (99,99 %) (LME London Metal Exchange).

5 CONCLUSÕES

5.1 ASPECTOS MINERALÓGICOS DO *RUN-OF-MINE*

Salobo é um depósito incomum “minério de Cu e de óxido de Fe vulcanogênico” ou “sulfeto maciço vulcanogênico” ou de “óxidos de ferro (Cu-U-Au-ETR)” que se distingue pela abundância de magnetita com elevados teores de cobre, ouro, prata, ETR, molibdênio e urânio.

A ocorrência de sulfetos de cobre, predominantemente como disseminações finas e exibindo notáveis intercrescimentos complexos na magnetita das formações ferríferas, sugere que eles são sin ou pós-sedimentares, mas anteriores ao metamorfismo. As fases metamorfas dos sedimentos que formaram grunerita (às vezes biotita) com texturas fibroclásticas envolvendo inclusões dos sulfetos, sugerem também que estes sejam anteriores ao metamorfismo.

Os minerais econômicos portadores de cobre com suas respectivas concentrações no minério são: bornita (4 %), calcocita (2 %) e calcopirita (0,5 %). Eles estão associados a magnetita e silicatos, que constituem em média 53 % e 40 % peso, respectivamente, e são assim os principais minerais das rochas mineralizadas (minério). Outras fases como molibdenita, cobaltita, saflorita, niquelina, siegenita, ouro, prata, grafita, ilmenita, hematita, Te-Ag, uraninita e minerais de terras-raras ocorrem como acessórios. Destes, Te-Ag (telureto de Ag ?) em tamanho $< 3 \mu\text{m}$, niquelina e siegenita foram identificados no Salobo durante este trabalho. Essas fases associadas com vários minerais em diferentes paragêneses mostram que as feições do minério foram drasticamente afetadas pelo metamorfismo, dificultando a reconstrução da sua evolução mineral.

Duas principais associações de sulfetos de cobre foram reconhecidas. A primeira bornita-calcocita (br-cc e/ou br/cc) e bornita-calcopirita (br-cpy e br/cpy) foi formada a alta temperatura, relacionada com a atividade de fluidos termais ascendentes; a segunda, calcocita-djurleíta (cc-dj) de baixa temperatura foi resultante das transformações dos sulfetos disseminados devido às reações de oxidação no estado sólido.

As soluções sólidas em bornita e calcopirita foram formadas a altas temperaturas com excesso de ferro. As razões atômicas de Cu/Fe na bornita (4,3-4,9) e calcopirita (média de 0,9) permitiram a co-existência de equilíbrio de br-cpy e, portanto de br/cpy. A calcocita

provavelmente tem uma margem de solução sólida desde Cu_2S ao mínimo $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$; esta última provavelmente é metaestável.

Os sulfetos de cobre bornita, calcocita e calcopirita, apesar dos leves excessos em ferro, não se desviam significativamente dos sulfetos estequiométricos Cu_5FeS_4 , Cu_2S e CuFeS_2 . Isto é uma consequência das estabilidades termodinâmicas dessas fases e as velocidades de exsolução a temperaturas geologicamente baixas (acima de 350°C , Souza & Vieira 1998). A caracterização química desses sulfetos sugere que o campo de estabilidade de fases simples pode incluir composições levemente mais ricas em ferro, pobres em Cu e com pouca ou nada de modificação em S, estendendo-se para $\text{Cu}_{4,94}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{3,98}$ (bornita), Cu_xS $x = 1,97\text{-}2,02$ (calcocita) e $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{2,00}$ (calcopirita). As variações químicas de Cu, Fe e S estão na faixa de 1-3 % em peso.

A deficiência em cobre na calcocita foi o que deu origem à djurleíta ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$). Esse mineral ocorre intrinsecamente com a calcocita com transformações químicas a baixa temperatura (ambiente ou preparação de amostras). O decréscimo da razão Cu/S na calcocita foi seguido por um acréscimo na quantidade de cátions oxidados (cobre ou ferro) nas suas estruturas cristalinas.

As variações composicionais nos sulfetos de cobre requereram rápidas temperaturas de resfriamento. Isto pode ter ocorrido apenas localmente permitindo assim o resfriamento desses sulfetos. A estabilidade desses sulfetos está limitada a temperaturas entre 470 e 500°C , e por isso a presença de calcopirita exsolvida em uma solução sólida implica temperaturas da ordem de 450°C (Cabri 1973). Isto sugere também que as transformações com enriquecimento em ferro tomaram lugar a essa temperatura.

As ocorrências dos sulfoarsenetos como cristais idiomórficos e suas relações de fase no sistema ternário FeAsS-CoAsS-NiAsS (ou seus constituintes binários) sugerem que se formaram precocemente, alguns deles acima de 300°C e outros só acima de 500°C . A distribuição de ouro, nos arsenetos e nas bordas de contato entre os arsenetos e diarsenetos, é consistente com a afinidade desses metais nobres com a fusão de arsenetos, em vez de uma fusão de sulfetos.

5.2 A MINERALOGIA NA COMINUIÇÃO

O sucesso do processamento do minério de cobre depende de estudos mineralógicos e texturais do *run-of-mine* e dos produtos de cominuição. É essencial o conhecimento da textura dos minerais de minério (bornita, calcocita e calcopirita) e dos minerais de ganga, suas associações mútuas, a presença de minerais prejudiciais e a extensão da alteração. Por outro lado, as modificações físicas e químicas dos minerais cominuídos deram ampla informação sobre os efeitos de moabilidade do minério.

5.2.1 Modificações físicas

A moagem produziu variações físicas na granulometria do minério do Salobo, e segundo o tempo de residência, curto ou longo, do mineral no moinho, modificou a reologia da polpa. Isso estabeleceu tamanhos de corte a - 270 malhas (53 μm a 80 % peso passante, moagem de 4 horas a seco e 2 horas a úmido) adequados à liberação de sulfetos neste trabalho.

Nas duas formas de moagem usadas, as frações volumétricas dos sulfetos de cobre das partículas cominuídas são maiores nos grãos < 53 μm (> 6 % volume), com maior significado entre 26,9 e 7,5 μm (7 a 15 % volume). A moagem produz também maiores proporções de magnetita que silicatos, com clara incidência da densidade deste óxido de ferro na classificação por ciclones.

5.2.2 Modificações químicas

Nos produtos cominuídos ocorrem os mesmos minerais identificados no ROM, porém com variações químicas de S, Fe e Cu da bornita, calcocita e calcopirita. A variação química é função do tamanho de grão: as maiores variações ocorreram em tamanhos de grão de 26,9 a 7,5 μm do que na faixa de 2360 a 37 μm . Essas variações sugerem a formação de sulfetos ternários e binários durante a cominuição:

- bornita foi caracterizada como de “misturas complexas” ($\text{Cu}_{4,34-4,76}\text{Fe}_{1,03-1,04}\text{S}_{4,0}$) e calcopirita como $\text{Cu}_{0,93}\text{Fe}_{1,08}\text{S}_{2,0}$ (como uma extensão de solução sólida da calcopirita). A partir da oxidação de calcocita, com elevada incorporação de Fe na sua estrutura, formou-se também djurleíta e digenita $\text{Cu}_{1,77-1,84}\text{Fe}_{0,04-0,06}\text{S}_{1,0}$. Esses sulfetos de cobre, ternários (Cu-

Fe-S) e binários (Cu-S), podem ter sido formados no estágio inicial de oxidação, com alterações superficiais induzidas pela temperatura (25°C até elevadas temperaturas) e a cominuição. Esses sulfetos, formados e controlados pelas relações de fase no sistema Cu-Fe-S foram a resposta ao equilíbrio de fases.

- a desestabilização relativa do ferro para cobre no seu ambiente cristaloquímico sugere que aconteceu uma oxidação preferencial do ferro, presente no retículo mineral dos sulfetos, sendo o contaminante causador das modificações químicas (razões Cu/Fe) dos sulfetos. Estas formaram superfícies oxidadas nos sulfetos com diferentes produtos de oxidação $M_1 \cdot nS$ e $nM(OH)_2$. As variações químicas mostram que dependem do tamanho do grão: menor oxidação em tamanhos $> 53 \mu m$ e maior oxidação em tamanhos $< 53 \mu m$, isto, causada por uma combinação de área superficial e a fase calcocita (com elevado potencial de oxidação) mais passível de ser oxidada.

A magnetita é a principal fase hospedeira dos sulfetos e a greenalita é de maior ocorrência entre os silicatos, junto com a fluorita. Os resultados e interpretações apresentados neste estudo demonstram que a moagem do minério oxida muito pouco a magnetita e praticamente não altera os silicatos (e fluorita).

5.2.3 Relações mineralógicas com a liberação de sulfetos

Os sulfetos de cobre apresentam liberação $> 50 \%$ em grãos $< 29,6 \mu m$ e um campo de liberação acumulada CLA 90 ($> 56 \%$) para grãos $\leq 37 \mu m$. Ambos sugerem uma dependência do grão mineral não liberado dos fragmentos de minério:

Metamorfismo e dureza. O processo metamórfico deu lugar a cristaloblastos grandes, abundantes e de alta dureza, como magnetita e granada, que são os responsáveis pelo maior gasto de energia durante a moagem do minério, pois exigem maior tempo para cominuírem-se, até liberarem os minerais-minérios de cobre como bornita, calcocita e calcopirita, de dureza baixa a média. A cominuição em tempo maior, ao liberar esses sulfetos, produz também a liberação dos silicatos greenalita, minnesotaíta e stilpnomelana, todos de dureza baixa, concentrando-se portanto grande quantidade de finos.

Complexidade mineralógica e tamanho de grão. As associações mineralógicas, disseminações, o imbricamento mútuo entre as fases br-cc, br-cpy, br/cc e br/cpy e os tamanhos de grão extremamente variáveis de 5 a 300 μm dos sulfetos também são os que dificultam a liberação dos sulfetos.

Variação composicional. É evidente que a natureza da oxidação resultou em superfícies embaçadas recobrando os sulfetos minerais originados na cominuição ou durante processos geoquímicos. Esses embaçamentos se atribuem à diferença de concentrações iônicas (Cu/Fe) nos sulfetos do *run-of-mine* ou provindo de partículas coloidais altamente reativas geradas na moagem, na ação abrasiva das partículas e na provável oxidação de magnetita. O estudo estimativo da variação química nos sulfetos de cobre sugere uma ordem de oxidação $\text{cc} > \text{br} > \text{cpy}$ (Richardson 1995 e Fullston *et al.* 1999), a qual influencia a seletividade dos sulfetos na flotação.

5.3 CONSIDERAÇÕES TECNOLÓGICAS

- A variação da dureza da rocha nos diferentes tipos de minério exige o desenvolvimento de um modelo matemático que permita calibrar a dureza da rocha nos diferentes tipos de minério, o qual pode elevar as recuperações dos sulfetos e melhorar os parâmetros dos moinhos;
- A produção de finos modificando a reologia de polpas no moinho devera ser controlada *on line* a fim de elevar a eficiência dos moinhos;
- A caracterização da natureza química das espécies produzidas na oxidação superficial dos sulfetos na moagem e na flotação (na presença de ambientes inertes como nitrogênio e reagentes de flotação) precisa ser conhecida, pois isso permitiria controlar a quantidade de reagentes na flotação (ou se forem introduzidos no moinho) para facilitar a separação, além do benefício custo-capital.

- A tecnologia para o tratamento de concentrados de cobre, além das implicações mineralógicas identificadas, para se tornar potencialmente atrativa, deve ter clara vantagem ambiental e ser economicamente competitiva, isto pelo volume do minério a ser processado. A rota alternativa hidrometalúrgica parece ser a mais adequada, para isso, pode-se aproveitar a produção de grãos finos (considerando a pobre liberação dos sulfetos < 37 μm) e usar a remoagem para a produção de grãos ultrafinos. Estes, posteriormente devem ser submetidos a intensa oxidação com oxigênio ou bacteriana a fim de promover a extração do cobre. Finalmente a extração pode seguir o processo de extração solvente/eletrorrecuperação (SX/EW) a fim de obter o cobre metálico.

- A mineralogia e a microcomposição afetam muito mais os processos hidrometalúrgicos (cinética lenta de lixiviação dos sulfetos de cobre) do que as técnicas pirometalúrgicas (mais dependentes da termodinâmica dos sulfetos de cobre) para a extração de cobre. Essa é a razão porque se necessitam de poucos estudos mineralógicos e microanalíticos nos processos pirometalúrgicos. Para que possa ser viável esse processo, os custos de operação e os preços do cobre no mercado devem ser vantajosos à economia do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- AHLRICHS J.W. 1981. Application of quantitative mineralogy for solving metallurgical problems. In: AIME ANNUAL MEETING, 110. Illinois. *Proceedings...* Illinois:TMS-AIME. p.233-243.
- AL, T.A.; BLOWES, D.W.; MARTIN, C.J.; CABRI, L.J.; JAMBOR, J.L. 1997. Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12):2353-2366
- AMARAL, E.V.; FARIAS N.F.; SAUERESSIG, R.; JÚNIOR, A.V.; ANDRADE V.L. 1988. Jazida de Cobre Salobo 3A e 4A, Serra dos Carajás, Pará. In: DNPM (ed.) *Principais depósitos minerais do Brasil*, v.3, p.43-53.
- AMSTUTZ, G.C. 1961. Microscopy applied to mineral dressing. *Quarterly of the Colorado Scholl of Mines*. Fiftieth Anniversary of Froth Flotation in the U.S.A. 56(3):443-482.
- ANDRADE, V.L de; FREITAS, U.R. de; VIANA, A. Jr. 1982. Beneficiamento do minério sulfetado de cobre do Salobo 3A da região do Carajás. *CVRD revista*, 3 (7):43-47.
- ANDRADE, V.L. de; VIANA, A. Jr; RADINO, H.L. 1984. Estudos de beneficiamento do minério de cobre alterado do Salobo 3A. *CVRD revista*, 17 (5):47-52.
- ANI 2001. **ANI Ultra-fine Milling**. ANI Grinding Mills-Technical Bulletins. Bulletin Number 5. Disponível em: <http://www.ani-mills.com.au>. Acesso em: 20 nov. 2001.
- ARAÚJO, O.J.B.; MAIA, R.G.N.; JORGE JOÃO, X. DA S.; COSTA. J.B.S. 1988. A megaestruturação Arqueana da Folha Serra dos Carajás. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE GEOLOGIA, 7, Belém. *Anais...*Belém: SBG. v.1, p.324-338.
- AUSTIN, L.G.; LUCKIE, P.T.1986. An assessment of the problems of quantifying mineral liberation. In: THE METALLURGICAL SOCIETY ANNUAL MEETING, VI.. New Orleans. *Proceedings...*New Orleans: AIME. p.3-24.
- AUSTIN, L.G.; CONCHA, F.; MENACHO, J. 1987. Comminution in the copper industry of Chile: State of the Art and future Research Needs. In: COPPER 87, Chile. *Proceedings...* Chile:The Metallurgical Society of the Canadian Institute... v.2, p.19-41

- BAJWAH, Z.U.; SECCOMBRE, P.; OFFLER, R. 1987. Trace element distributions, Co-Ni ratios and genesis of Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, 22:292-300.
- BAKER, T. 1998. Alteration, Mineralization, and Fluid Evolution at the Eloise Cu-Au Deposit Cloncurry District, Northwest Queensland, Australia. *Economic Geology*, 93:1213-1236
- BANDEIRA, RL.; PEREIRA, C.E.O. 1988. O Projeto cobre Salobo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURIGIA, 13. São Paulo, 18p.
- BARTON, P.B. JR. 1973. Solid Solutions in the System Cu-Fe-S, Part I: The Cu-S and CuFe-S Joins. *Economic Geology*, 68:455-465.
- BARTON, M.D.; JOHNSON, D.A. 1996. Evaporitic-source model for igneous-related Fe oxide-(REE-Cu-Au-U) mineralization. *Geology*, 24(3):259-262.
- BAYLISS, P. 1982. A further crystal structure refinement of cobaltite. *The American Mineralogist*, 67:1048-1057.
- BISWAS, A.K.; DAVENPORT, W.G. 1980. *Extractive Metallurgy of Copper*. 2^{da} ed. Montreal, Mc Gill University. International Series on Materials Science and Technology. v.32, 250p.
- BONIFAZI G., LA MARCA F., MASSACCI, P.; PATRIZI, G. 1997. Bulk particle characterization by image analysis. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., Aachen. *Proceedings...* Aachen. v.1, p.327-342.
- BRETT, R ; YUND, R.A. 1964. Sulfur-rich bornites. *The American Mineralogist*, 49:1084-1098
- CABRI, L.J. 1973. New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology*, 68:443-454.
- CESL 2001. **The "CESL Process"**. Disponível em <http://www.cesl.com>: Acesso em: 10 out. 2001.
- CHATTERJEE, A. 1998. Role of particle size in mineral processing at Tata Steel. *International Journal of Mineral Processing*, 53:1-14.
- CHERNET, T. 1999. Mineralogical and textural constraints on mineral processing of the Koivusaarenneva ilmenite ore, Kälviä, western Finland. *International Journal of Mineral Processing*, 57:153-165.

- CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY 2000. **The use of Orfom Chemicals in Mineral Processing**. CPCHEM LP. Disponível em: <http://www.cpchem.com>. Acesso em 10 out. 2001.
- CLARK, D.W., NEWELL, A.J.H., CHILMAN, G.F.; CAPPS, P.G. 2000. Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning. *Minerals Engineering*, 13 (12):1197-1206.
- CORDEIRO, A.A. de C. 1999. Pesquisa Mineral: Panorama atual da CVRD na Amazônia. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 6., Manaus. *Boletim de Resumos expandidos....* Manaus: SBG. p.80-83.
- CORNELL, R.M.; SCHERTMANN, U. 1996. *The Iron Oxides*. VCH Verlagsgesellschaft. 573p.
- COSTA, J.B.S., PINHEIRO, R. V. L., JORGE JOÃO, X. da S. ; ARAÚJO, O. J. B. de 1991. Esboço estrutural do Proterozóico Médio da Amazônia Oriental. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, Série Ciências da Terra, 3, 9-24.
- CRAIG, J.R.; SCOTT, S.D. 1982. Sulfide phase equilibria. In: RIBBE, P.H. (ed.). *Sulfide Mineralogy*. Mineralogical Society of America, v.1, p.1-109.
- CRAIG, J.R.; VAUGHAN, D.J. 1981. *Ore microscopy and ore petrography*. New York, John Willey & Sons. 406 p.
- CVRD, 1982. *Projeto Cobre Carajás*. Estudo de pré-viabilidade. Salobo 3 Alfa. Valenorte Alumínio Ltda., Milderkaiser. v.1,133 p (Relatório técnico).
- CVRD, 1992. *A mineração no Brasil e a Companhia Vale do Rio Doce*. Rio de Janeiro, CVRD. 640p. (Memória).
- CVRD, 1996. Acordo constitui a Salobo Metais. *Journal da Vale*. Novembro, ano 23, (203):3
- CVRD, 1997. *Jazida de Cu, Au e Ag. Pará-Brasil. Estudo complementar de viabilidade. Projeto Salobo*. Relatório do projeto sobre a conclusão dos estudos de viabilidade do caso básico realizado para a Salobo Metais S.A. (conclusões). Rio de Janeiro, CVRD e BECHTEL-PMOMON-MINEROCONSULT. v.1, trabalho No. 22654. (Relatório técnico).
- CVRD, 1998. Projeto Salobo deve ter um novo sócio. *Brasil Mineral*, (159):24-27.
- CVRD, 1999. *Salobo. Porque o projeto ainda não foi deslançado*. *O Liberal*, Belém, 24 jun. Caderno Paineis, p12.
- CVRD/Supes/Gicor, 1989. *Projeto cobre Salobo, minério sulfetado. Relatório final da pesquisa tecnológica (Resumo)*. Belo Horizonte, CVRD, Supes/Gicor. v.1. 44 p. (Relatório técnico)

- DAS, K.K.; PRADIP; NATARAJAN, K.A. 1997. The Effect of Constituent Metal Ions on the Electrokinetics of Chalcopyrite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 196:1-11.
- DAVIDSON, G.J. 1992. Hydrothermal geochemistry and ore genesis of sea-floor volcanogenic copper-bearing oxide ores. *Economic Geology*, 87:889-912.
- DAVIDSON, G.J.; LARGE, R.R. 1994. Gold metallogeny and the copper-gold association of the Australian Proterozoic. *Mineralium Deposita*, 29(3):208-223.
- DAYTON, H.S. 1985. The Copper Belt. Salobo may respond to a chronic shortage and raise CVRD'S growing profile in gold. Brasil 85: Carajás & Minas Gerais. *Engineering and Mining Journal*, 186(11):44-46.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. (2^{da} ed.) Longman Scientific & Technical. 696p.
- DICINOSKI, W. 1998. **A technical revolution in copper recovery**. E&C Bulletin. Disponível em: <http://www.kvaerner.com/group/>. Acesso em: 10 out. 2001.
- DNPM/DIREX-PADCT/GTM 1997. *Caracterização de minérios e rejeitos de depósitos minerais brasileiros*. Estudos Texturais, Química Mineral e Varredura Química. Resumos Expandidos. Editor MARINI, O. 143p.
- DOCEGEO 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35, Belém. *Anexo aos Anais...* Belém:SBG. p.11-54.
- DUNCAN, I.J. 1994. Olympic Dam, *Erzmetall*, 47(8):464-469.
- EVANS, H.T. 1981. Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides. *The American Mineralogist*, 66:807-818.
- FARIAS, N.F.; SAUERESSIG, R. 1982a. Jazida de cobre Salobo 3A. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1. Belém. *Anais...* Belém: SBG. p.61-73.
- FARIAS, N.F.; SAUERESSIG, R. 1982b. Pesquisa geológica da jazida do Salobo 3A. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1. Belém. *Anais...* Belém: SBG. p.39-45.
- FAYEK, M.; KYSER, K.T. 1997. Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist*, 35:627-658.
- FENG, D.; ALDRICH, C. 1999. Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores. *Minerals Engineering*, 12(7):721-731.

- FIGUEIRA V.O.H.; ALMEIDA, S.L.M; NETO, J.P. 1998. Cominuição In: DA LUZ, A.; POSSA, M.V.; ALMEIDA,S.L. (eds.) *Tratamento de minérios*. 2ª Edição, Rio de Janeiro, CETEM/CNPQ. p.105-206.
- FIGUEIREDO, B.R.; BRUNS, R.E. 1986. Algumas características mineralógicas e geoquímicas do minério da jazida de cobre - Salobo 3A, Serra dos Carajás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34. Goiânia, *Resumos*: SBG. 174-175.
- FLORES, S.M.P. 1989. *Mineralogia e Geoquímica da Zona de Alteração do depósito de Salobo, Serra dos Carajas*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências.116p. (Tese de Mestrado).
- FRANCO, M.E. 1990. *Análise seqüencial para ouro em solo do Salobo 3A, Serra dos Carajás*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 102p. (Tese de Mestrado).
- FREEMAN W.A.; NEWELL, R.; QUAST, K.B. 2000. Effect of grinding media and NaHS on copper recovery at Northparkes mines. *Minerals Engineering*, 13 (13): 1395-1403
- FRIETSCH, R.; PAPUNEN, H.; VOKES, F.M.1979. Ore deposits in Finland, Norway, and Sweden. *Economic Geology*, 74(5):975-1001.
- FRONDEL, J.W.; WICKMAN, F.E.. 1970. Molybdenite: polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally-occurring polytypes of molybdenite. *The American Mineralogist*, 55:1857-1875.
- FULLSTON, D.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. 1999. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloides and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146:113-121.
- GABAS, S.G. 1999. *Análise de imagens aplicada à caracterização de minérios - Análise modal e liberação*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Dpto. de Engenharia de Minas. 120p. (Tese de Mestrado).
- GASPARINI, C. 1981. The significance of mineralogy applied to metal extraction In: PROCESS MINERALOGY, 110 th. Illinois. *Preceedings ...Illinois*: AIME. 33-62
- GASPARINI, C.1993. *Gold and other Precious Metals, from Ore to Market*. Berlin, Springer Verlag. 336p.
- GEBHARDT, J.E.; RICHARDSON, P.E. 1987. Differential flotation of a chalcocite-pyrite particle bed by electrochemical control. *Minerals and Metallurgical Processing*, August,140-145.

- GERICKE, M.; PINCHES, A. 1999. Bioleaching of copper sulphide concentrate using extreme thermophilic bacteria. *Minerals Engineering*, 12(8):893-904.
- GERVILLA, F.; LEBLANC, M.; TORREZ-RUIZ, J.; FENOLI P.H-A. 1996. Immiscibility between arsenide and sulfide melts: a mechanism for the concentration of noble metals. *The Canadian Mineralogist*, 34:485-502.
- GIBBS, A.K.; WIRTH, K.R.; HIRATA, W.K.; OLSZEWSKI, W. 1986. Age and composition of the Grão Para Groups volcanics, Serra dos Carajás area, northern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 16:201-211.
- GLAZUNOV, L.; CHERNYKH, S.I. 1994. Increase in mineral flotation effectiveness by creation of an elemental sulphur coating. In: MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, 4 & LATIN-AMERICAN CONGRESS ON FROTH FLOTATION, 3. *Proceedings*, v.2. p.309-318.
- GÓMEZ, F.J.; FRENAY, J. 2000. Bacterial Leaching Applied to a sulfide Ore of Copper From Salobo Mine, Carajas, PA, Brazil. Disponível em: <http://www.ulg.ac.be/facsa/uer.html#Métallurgie>. Acesso em: 10 out. 2001.
- GÓMEZ, H.; VEDEL, J.; CÓRDOVA, R.; SCHREBLER, R.; BASÁEZ, L. 1995. Effect of non-stoichiometry on the electrochemical behavior of chalcocite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 388:81-88.
- GOTTLIEB, P.; BUTCHER, A.R.; HO TUN, E.; SUTHERLAND, D.N. 2000. Applications of automated process mineralogy. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY 6. Göttingen. *Proceedings ...* Göttingen: ICAM. p.321-323.
- GOW, PA.; WALL, V.J.; OLIVER, N.H.S.; VALENTA, R.K. 1994. Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE) deposits: Further evidence of hydrothermal origins. *Geology*, 22:633-636
- GRANO, S.R.; WONG, P.L.M.; SKINNER, W.; JOHNSON, N.W.; RALSTON, J. 1994. The effect of autogenous and ball mill grinding on the chemical environment and flotation of the copper ore of mount Isa Mines Limited, Australia. In: MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, 4 & LATIN-AMERICAN CONGRESS ON FROTH FLOTATION, 3. *Proceedings*. v.2, p.351-388.
- GREET C.J.; SMART R.ST.C 1997. The effect of size separation by cyclosizing and sedimentation/decantation on mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 10 (9):995-1011

- GRGURIC, B.A.; PUTNIS, A. 1998. Compositional controls on phase-transition temperatures in bornite: A differential scanning calorimetry story. *The Canadian Mineralogist*, 36:215-227.
- GRGURIC, B.A.; PUTNIS, A.; HARRISON, R.J. 1998. An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry. *The American Mineralogist*, 83:1231-1239.
- GUGGENHEIM, S.; BAILEY, S.W.; EGGLETON, R.A.; WILKES, P. 1982. Structural aspects of greenalite and related minerals. *The Canadian Mineralogist*, 20:1-18.
- GUILLEN M.T.H. 1984. A distribuição dos elementos Cu, Au, Co, Ni, Zn, Mn e Fe em solos sobre o depósito de cobre de Salobo-3A, Serra dos Carajas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33. Rio de Janeiro. *Resumos...* Rio de Janeiro: SBG. 20:4661-4672.
- HANSFORD, G.S.; VARGAS, T. 2001. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 59:135-145.
- HENLEY, K.J. 1983. Ore-dressing mineralogy - A review of techniques, applications and recent developments. Special Publication *Geol. Soc. S. Afr.*, 7:175-200.
- HENNESSY, J.A. 1984. The importance of geology in process design. Hennessy. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY, 2. Los Angeles. *Proceedings ...* Los Angeles: ICAM. p.291-296.
- HITZMAN, W.M.; ORESKES, N.; EINAUDI, M.T. 1992. Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE), *Precambrian Research*, 58:241-287..
- HOCELLA, JR. 1995. Mineral Surfaces. Their characterization and their chemical physical and reactive nature. In: VAUGHAN, D.J.; PATTRICK, R.A.D. (eds.) *Mineral Surfaces*. Cambridge, Chapman & Hall. p.17-60.
- HOCKINGS, W.A. 1981. Measurement of liberation of finely ground iron ores. In: AIME ANNUAL MEETING, 110. Illinois. *Proceedings...* Illinois: TMS-AIME. p.245-252.
- HUHN, S.R.B.; NASCIMENTO, J.A.S. 1997. São os depósitos cupríferos de Carajás do tipo Cu-Au-U-ETR ?. In: COSTA, M.L. ; ANGÉLICA, R. (eds). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. FINEP/SBG. p.143-161
- HYDROMET 2000. **Albion Process**. HydrometNews. Disponível em: <http://www.hydromet-research.com.au/New/Archive1.html> Acesso em: 10 out. 2001.
- JÉBRAK, M. 1999. De nouveaux gisements de type Olympic Dam. *Chronique de la Recherche Minière*, (535):65-66

- JONES, M.P. 1987. *Applied Mineralogy. A quantitative approach*. London, Graham and Trotman. 259p.
- KELLER, W.D. 1982. Applications of scanning electron microscopy to clays and other fine-grained minerals. In: AIME ANNUAL MEETING, Dallas. *Preceedings...* Dallas: AIME. p.245-261.
- KELSALL, G.H. 1995. Electrochemistry and surface chemistry of sulfide minerals. In: VAUGHAN, D.J. & PATTRICK, R.A.D. (eds.) *Mineral Surfaces*. Cambridge, Chapman & Hall. p.261-302.
- KING, R.P.; SCHNEIDER, C.L. 1998. Stereological correction of linear grade distributions for mineral liberation. *Powder Technology*, 98:21-37.
- KLEIN, C.; HURLBUT, C.S. JR. 1993. *Manual of Mineralogy*, 21 Edition. New York, John Wiley & Sons, Inc. 683p.
- KLEMM, D.D. 1965. Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS₂-CoS₂-NiS₂. *Neues Jahrbuch für Mineralie Abhandlungen*, 103:205-255.
- KLIMPEL, R.R.; HANSEN, R.D. 1989. Chemistry of mineral slurry rheology control grinding aids. *Minerals & Metallurgical Processing*, 35-43.
- KOSTOV, I.; MINCEVA-STEFANOVA, J. 1982 *Sulphide Minerals. Crystal Chemistry, Parageneses and Systematics*. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller). 213p.
- KOTZER T.G.; KYSER T.K. 1993. O, U and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: Implications for determining the temporal and fluid history in ancient terrains. *The American Mineralogist*, 78:1262-1274.
- KUOPONAPORTTI, H.; SOURSA, T.; POLLANEN, E. 1997. Effects of oxygen on kinetics in sulphide ore flotation. *Minerals Engineering*, 10(11):1193-1205.
- LAUGIER, J.; BOCHU, B. 2000. CELREF. Disponível em: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/>. Acesso em: 12 jan. 2000.
- LÁZARO, I.; MARTINEZ-MEDINA, N.; RODRIGUEZ, I.; ARCE, E.; GONZALEZ, I. 1995. The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 38:277-287.
- LEICA 1995. *Image Processing and Analysis System*. Leica Q500MC Qwin User Manual. Cambridge. 214 p.

- LEPP, H. 1957. Stages in the oxidation of magnetite. *The American Mineralogist*, 42:679.
- LEROUX, D.; COOPER, M.; PETRUK, W. 1996. Mineral liberation analysis of Brunswick CuPb rougher flotation Streams. In: ANNUAL MEETING OF THE CANADIAN MINERAL PROCESSORS. 28. Ontario. *Preceedings...* Ontario: CIMMP Paper Number 32: 493-506.
- LIN, C.L.; MILLER, J.D. 1986. Effect of grain size distribution and grain type on linear and areal grade distributions. In: THE METALLURGICAL SOCIETY ANNUAL MEETING, VI.. New Orleans. *Preceedings...*New Orleans: AIME. p.405-423.
- LINDENMAYER, Z.G. 1990. *Salobo sequence, Carajás, Brazil. Geology, Geochemistry and Metamorphism*. Ontario: University of Western Ontario, Departament of Geology. 406p. (Tese de Doutorado).
- LINDENMAYER, Z.G.; FYFE, W. 1990. A origem da formação ferrífera do depósito de cobre do Salobo, Estado do Pará. In. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36. Natal. *Resumos*. Natal: SBG. p.109-110.
- LIZAMA, H. M. 2001. Copper bioleaching behaviour in an aerated heap. *International Journal of Mineral Processing*, 62:257-269.
- LONDON METAL EXCHANGE 1999. **Prices for Metals, Scrap Metals, and Related Elements**. Disponível em <http://www.metalprices.com>. Acesso em: 30 Nov. 1999.
- MACHADO W., LINDENMAYER, Z., KROGH, T. E.; LINDENMAYER, D. 1991. U-Pb geochronology of Ar. Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás área, Amazon shield , Brazil. *Precambrian Research*, 49, 329-354.
- MARLEY, F.L. 1981. Use of the microscope in flotation plant operations. In: AIME ANNUAL MEETING, 110,. Chicago. *Preceedings...* Chicago: TMS-AIME. p.373-379.
- MARTINS, L.P.B., SAUERESSIG, R.; VIEIRA, M.A.A.1982. Aspectos petrográficos das principais litologias da sequência Salobo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 1., Belém. *Anais.....*Belém: SBG. p.253-262.
- MEYER, D.J.K.; GONZALEZ, R. 1982. A descoberta de jazida de cobre Salobo 3A através da geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador, *Anais...* Salvador:SBG v.5, p.1795-1980.
- MINERALOGY DATABASE 2001. **Mineralogy database**. Disponível em: <http://www.webmineral.com>. Acesso em: 22 mar. 2002.

- MINÉRIOS & MINERALES 2000. Nov./Dez. 2000, (254):27-29.
- MINING JOURNAL 1995. Copper suplement. November 17, 325(8353):1-24
- MINING MAGAZINE 2001a. March 2001, 136-142.
- MINING MAGAZINE 2001b. July 2001, 6-12.
- MINING MAGAZINE 2001c. July 2001, 22-27
- MINING MAGAZINE 2001d. Setember 2001, 128-134.
- MISSACK, E.; STOFFERS, P.; EL GORESY, A. 1989. Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulfides in the Atlantis II deep, Red Sea. *Mineralium Deposita*, 24:82-91.
- MÖLLER, P.; PAREKH, P.P.; SCHNEIDER, M-J. 1976. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. *Mineralium Deposita*, 11:111-116.
- MORIMOTO, N.; GYOBU, A. 1971. The composition and stability of digenite. *The American Mineralogist*, 56:1889-1909.
- MORIMOTO, N.; KOTO, K. 1970. Phase relations of the Cu-S system at low temperatures: Stability of anilite. *The American Mineralogist*, 55:106-117.
- NARDI, R.; COSTA, R.S.; GONÇALVES, L.R.; TORO, C. 2000. Tecnologias para a produção de cobre e suas aplicações aos minérios da região de Carajás. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA MINERAL, 1, Carajás. CVRD, 25-27 de Abril de 2000. 12p.
- NEWBERRY, R. 1979a Polytypism in molybdenite (I): a non-equilibrium impurity-induced phenomenon. *The American Mineralogist*, 64:758-767.
- NEWBERRY, R. 1979b Polytypism in molybdenite (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. *The American Mineralogist*, 64:768-775.
- ORWE, D.; GRANO, S.R.; LAUDER, D.W. 1998. Increasing fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Papua New Guinea. *Minerals Engineering*, 11 (2):171-187.
- PENA, A.T., HILARIO, J.A., PEREIRA, C.E.; BANDEIRA, R.L. 1989. Projeto cobre Salobo. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE MINERIA, 2; CONGRESSO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO 3, EXPOSIÇÃO BRASILEIRA DE MINERAÇÃO. São Paulo: OLAMI, IBRAM. p.287-359.
- PEREIRA C.E., ANDRADE V.L.L., VIANA JR. A.; MOREIRA, L.D. 1987. Beneficiation of the Salobo 3A sulphide copper ore. In: COPPER 87, Chile. *Preceedings...* Chile:The Metallurgical Society of the Canadian Institute... v.2. p.317-327.

- PETRUK, W. 1984. Applied mineralogy in ore dressing of vulcanogenic massive sulfide ores. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY, 2. Los Angeles. *Preceedings...* Los Angeles:ICAM, p.279-290.
- PETRUK, W. 1986. Predicting and measuring mineral liberations in ores and mill products, and effect of mineral textures and grinding methods on mineral liberations. In: THE METALLURGICAL SOCIETY ANNUAL MEETING, 6., New Orleans. *Preceedings ...* New Orleans: TMS. p.393-403.
- PETRUK W. 1991. Measurements to determine mineral liberation by image analysis. *Minerals & Metallurgical Processing*, Nov. 1991, 175-178.
- PETRUK, W.; LASTRA, R. 1996. Comparison of mineral liberation data obtained by different techniques using image analysis. In: ANNUAL MEETING OF THE CANADIAN MINERAL PROCESSORS, 28., Ontario. *Preceedings...* Ontario: CIMMP, Paper Number 33: 507-522.
- PETRUK W.; LASTRA, R. 1997. Measuring mineral liberation and mineral associations from polished sections by image analysis. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., Aachen. *Preceedings ...* Aachen. v.1. p.111-120.
- PICOT, P.; JOHAN, Z. 1982. *Atlas of Ore Minerals*. B.R.G.M. Elsevier, 460p.
- PILLAI, K.J.; SEN,R; RAO, T.C.; SPOTTISWOOD, D.J. 1984. Applications of mineralogical factors in the beneficiation of complex - a case history. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY, 2., Los Angeles. *Preceedings ...* Los Angeles: ICAM. p.421-439.
- PINHEIRO, R. V. L. 1997. *Reactivation history of the Carajás and Cinzento strike-slip systems, Amazon, Brazil*. Durham: University of Durham. 408p. (Tese de Doutorado).
- PLESCIA, P.; BELARDI, G.; MARRUZZO, G. 1995. X-ray diffraction measurement of stress and strain induced in magnetite and chromite by ultrafine grinding. *Minerals and Metallurgical Processing*, Nov. 1995, 298:178-183.
- POLLARD, P.J. 2000. Hydrothermal Iron-Oxide Copper-Gold & Related Deposits. In: AMF INTERNATIONAL CONFERENCES, 4-5,12/2000. Australia. 3p.
- POLLARD, P.J.; MARK, G.; MITCHELL, L. 1998. Geochemistry of Post-1540 Ma Granites in the Cloncurry District, Northwest Queensland. *Economic Geology*, 93:1330-1344.

- PÓSFAL, M.; BUSECK, P.R. 1994. Djurleite, digenite, and chalcocite: Intergrowths and transformations. *The American Mineralogist*, 79:308-315.
- POTTER, R.W. 1977. An electrochemical investigation of the system Copper-Sulfur. *Economic Geology*, 72:1524-1542.
- PRATESI, G.; CIPRIANI, C. 2000. Selective depth analysis of the alteration products of bornite, chalcopyrite and pyrite performed by XPS, AES, RBS. *European Journal of Mineralogy*, 12:397-409.
- PRATT, A.R.; NESBITT, H.W.; MYCROFT, J.R. 1996. The increased reactivity of pyrrhotite and magnetite phases in sulphide mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration*, 56:1-11.
- PUTNIS, A. 1977. Electron diffraction study of phase transformations in copper sulfides. *The American Mineralogist*, 62:107-114.
- RADCLIFFE, D.; BERRY, L.G. 1968. The safflorite-loellingite solid solution series. *The American Mineralogist*, 53:1856-1881.
- RAMDOHR, P. 1980. *The ore minerals and their intergrowths*. 2.Ed. Vol.1 e 2. Oxford, Pergamon Press. 1205 p.
- RASMUSSEN, M.G.; EVANS, B.W.; KUEHNER, S.M. 1998. Low-temperature fayalite, greenalite, and minnesotaite from the Overlook gold deposit, Washington: Phase relations in the system FeO-SiO₂-H₂O. *The Canadian Mineralogist*, 36:147-162.
- REID, A.F.; GOTTLIEB, P.; MACDONALD, K.J.; MILLER, P.R. 1984. QEM*SEM Analysis of ore minerals: volume fraction, liberation and observational variances In: INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY, 2., Los Angeles. *Proceeding...Los Angeles: ICAM*. p.191-204.
- RÉQUIA, C.M.K.; XAVIER, P.R.; FIGUEIREDO, B. 1995. Evolução paragenética, textural e das fases fluidas no depósito polimetálico de Salobo, Província Mineral de Carajás, Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências da Terra*. 7: 27-39.
- RÉQUIA, K; FONTBOTE, L. 2000. The Salobo iron oxide Cu (-Au) deposit, Carajás, Brazil: evidences of hydrothermal alkali metasomatism in the host amphibolites. In: INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31. Rio de Janeiro, *Abstracts*. CD-ROM. Windows 95/98.

- RICHARDSON, P.E. 1995. Surface chemistry of sulfide flotation. In: VAUGHAN, D.J. & PATTRICK, R.A.D. (eds.) *Mineral Surfaces*. Cambridge, Chapman & Hall. p.261-302.
- ROBERTS, W.L.; CAMPBELL, T.J.; RAPP, G.R. 1990. *Encyclopedia of minerals*. 2.Ed., New York, Van Nostrand Reinhold, 979 p.
- ROBIE. R.A.; SEAL, R.R. II; HEMINGWAY, B.S. 1994. Heat capacity and entropy of bornite (Cu_5FeS_4) between 6 and 760 K and the thermodynamic properties of phases in the system Cu-Fe-S. *The Canadian Mineralogist*, 32:945-956
- ROLFSSON, R. 1983 Selecting crushing and grinding equipment. *World Mining*, October, 45-47.
- ROSEBOOM, E.H. 1963. Co-Ni-Fe Diarsenides: Compositions and cell dimensions. *Economic Geology*, 48:271-299.
- ROSEBOOM, E. H. Jr. 1966. An investigation of the System Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700° C. *Economic Geology*, 61 (4):641-672
- SANTOS, A.L.B. 1989. *A espectroscopia de absorção infravermelha de alterações geoquímicas de minerais de cobre e silicatos associados (Região da Serra dos Carajás-PA)*, Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 98p. (Tese de Mestrado).
- SCAINI, M.J.; BANCROFT, G.M.; KNIPE, S.W. 1997. An XPS, AES and SEM study of the interactions of gold and silver species with PbS and FeS_2 : comparison to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6):1223-1231
- SCHAPIRO, N; MALLIO, W. 1981. Process mineralogy in ore deposits development. In: AIME ANNUAL MEETING, 110,. Chicago. *Preceedings...* Chicago: TMS-AIME. p.25-30.
- SCHNEIDER, F.-U.; HACKLANDER,C.; HOBERG,H. 1997. Production and characterisation of ultrafine ground (ceramic) materials. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., Aachen. *Preceedings ...* Aachen: v.2, p.3-10.
- SCHUURMANS, A.; QUAST, K.B. 1998. Laboratory studies in comminution: Part IV. Effect of feed sizing on the grinding of a tin ore. *Proceeding Australasian Institute of Mining and Metallurgy* (AUSIMM) 303(1):25-31.
- SHOOP, K.J. ; KAWATRA, S.K. 1997. Effect of rock breakage characteristics and fines/clay content on the autogenous grindind of iron ore. *Minerals and Metalurgical Processing*, 302:14-21.

- SILLITOE, R.H.; CLARK, A.H. 1969. Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapó Mining District, Northern Chile. *The American Mineralogist*, 54:1684-1709.
- SILVA, E.R.P. 1996. *Geologia e Geoquímica das mineralizações supergênicas de ouro das áreas Salobo e Pojuca-Leste Serra Dos Carajás*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 206p. (Tese de Doutorado)
- SIQUEIRA J.B. 1990. *Organização Lito-estrutural do duplex Salo-Mirim-Serra dos Carajás*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 125p. (Dissertação de Mestrado).
- SIQUEIRA, J.B. 1996. *Aspectos litoestruturais e mineralizações do depósito Salobo 3A*. Belém: Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 157p. (Tese de Doutorado).
- SIQUEIRA, J.B.; COSTA, J.B.S; XAVIER, R.P. 1997. Microtermometria das inclusões fluidas da fluorita do depósito Salobo 3A (Carajas/PA). In: SIMPOSIO DE GEOLOGIA DO : NORDESTE, 17., Fortaleza. *Resumos expandidos*, Fortaleza: SBG. Boletim 15, p.483-488.
- SMITH, M.P.; HENDERSON, P.; PEISHAN, Z. 1999. Reaction relationships in the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit Inner Mongolia, China: implications for the relative stability of rare-earth element phosphates and fluorocarbonates. *Contrib. Mineral. Petrol*, 134:294-310.
- SOUZA, L.H.; VIEIRA, E.A.P. 1998. *Jazida de cobre Salobo/ouro/prata*. Relatório final de geologia, fase Salobo Metais S.A. (1997-1998). Salobo Metais S.A., Projeto Salobo. 81p.
- SUGAKI, A., SHIMA, H., KITAKAZE, A.; HARADA, H. 1975. Isothermal phase relations in the system Cu-Fe-S under hydrothermal conditions at 350° C and 300°C. *Economic Geology*, 70:806-823.
- SUTHERLAND, D.N. 1997. The importance of particle packing in mineral processing. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 20., Aachen. *Preceedings ... Aachen v.1*, p.245-255
- TOLEDO-GROKE, M.C.; MELFI, A.J.; PARISOT, J.C. 1987. Comportamento do cobre durante o intemperismo das rochas xistosas cupríferas de Salobo 3A, Serra dos Carajás/Pa. *Geochimica Brasiliensis*, 1(2):187-207.

- TOLEDO-GROKE, M.C.; PROST, D.; ILDELFONSE, Ph.; MELFI, A.J.; DELVIGNE, J.; PARISOT, J.C. 1985 . Alteração dos minerais na zona supérgena da formação cuprífera do Salobo 3A Serra dos Carajás, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 15:293-299.
- TOLLEY, W.; KOTLYAR, D.; VAN WAGONER, R. 1996. Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation. *Minerals Engineering*, 9 (6):603-637.
- UYTENBOGAARDT, W.; BURKE, E.A.J. 1971. *Tables for microscopic identification of ore minerals*. Elsevier, 430p.
- VAUGHAN, D.J.; TOSSELL, J.A.; STANLEY, C.J. 1987. The surface properties of bornite. *Mineralogical Magazine*, June, 51:285-293.
- VAUGHAN, D.J.; ENGLAND, K.E.R.; KELSALL, G.H.; YIN, Q. 1995. Electrochemical oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) and the related metal-enriched derivatives $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, and $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$. *The American Mineralogist*, 80:725-731.
- VEIGA, M.M. 1984. *Propriedades geoquímicas da ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério alterado do Salobo 3A, Carajás - PA*. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química. 182 p. (Tese de Mestrado).
- VIEIRA, E.A. P. de; SAUERESSIG, R.; SIQUEIRA, J.B.; SILVA E.R.P. da; REGÔ, J.L.E. CASTRO, F.D.C. de 1988. Caracterização geológica da jazida polimetálica do Salobo 3A. Reavaliação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 35., Belém. *Anexo dos Anais...* Belém: SBG. p.97-111.
- VIGNEAU, E.; LOISEL, C.; DEVAUX, M.F.; CANTONI, P. 2000. Number of particles for the determination of size distribution from microscopic images. *Powder Technology*, 107:243-250.
- WECHSLER, B.A.; LINDSLEY, D.H.; PREWITT, C.T. 1984. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$). *The American Mineralogist*, 69:754-770.
- WELHAM, J. N. 1997a. The effect of extended milling on minerals. *CIM BULLETIM*, February, 1007(90):64-68.
- WELHAM, N.J. 1997b. Enhancement of the dissolution of ilmenite (FeTiO_3) by extended milling. *Trans. Instn Min. Metall*, Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall., 106:138-141.
- WELLER, K.R ; GAO, M. 2001. Ultra-fine Grinding. *CSIRO Minerals Australia*, 24p.
- WICKMAN, F.E.; SMITH, D.K. 1970. Molybdenite polytypes occurrence. *The American Mineralogist*, 55:1843-1856.

- YELLJI RAO, M.K.; NATARAJAN, K.A. 1989. Effect of electrochemical interactions among sulfide minerals and grinding medium on chalcopyrite flotation. *Minerals & Metallurgical Processing*, August 146-151.
- YIN, Q.; KELSALL, G.H.; VAUGHAN, D.J.; ENGLAND, K.E.R. 1995. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS_2). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6):1091-1100.
- YUND, R A.; KULLERUD, G. 1966. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S. *Journal of Petrology*, 7:454-488.
- YVON, J.; MARION, P.; MICHOT, L.; VILLIERAS, F.; WAGNER, F.E.; FRIEDL, J. 1991. Development of mineralogy applications in mineral processing. *European Journal of Mineralogy*, 3:667-676.
- ZACHWIEJA, J.B.; WALKER, G.W.; RICHARDSON, P.E. 1987. Electrochemical flotation of sulfides: the bornite-ethylxanthate system. *Minerals and Metallurgical Processing*, 146-151.
- ZHONG, K.; CUI, L. 1987. Influence of Fe^{2+} ions of Ilmenite on its Flotability. *International Journal of Processing*, 20:253-265.