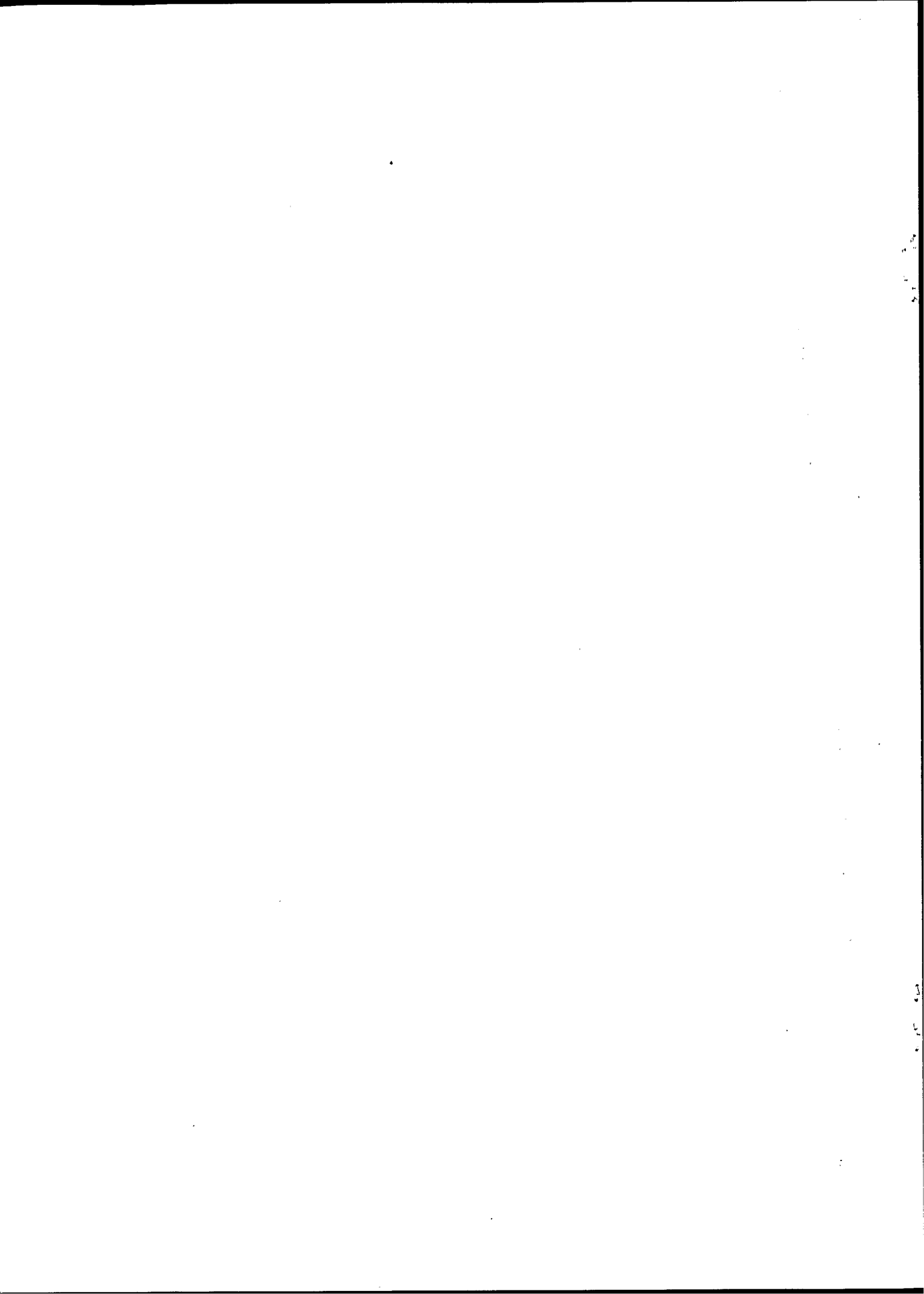


**COMPORTAMENTO DO COBRE DURANTE O INTEMPERISMO  
DAS ROCHAS XISTOSAS CUPRÍFERAS DO SALOBO 3 $\alpha$ ,  
SERRA DOS CARAJÁS**

M.C. Toledo-Groke<sup>1</sup>, A.J. Melfi<sup>2</sup>, J.C. Parisot<sup>3</sup>

1. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil
2. Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, Brasil
3. ORSTOM, França



## ABSTRACT

The copper deposit of Salobo 3 $\alpha$ , Serra dos Carajás, northern Brazil, consists of a metasedimentary sequence, with disseminated copper sulfides generally following the rock planar structures.

The alteration blanket, about 60 m thick, is the product of the weathering of this sequence under equatorial climatic conditions. It presents about the same copper content (0.96% CuO in average) as the primary ore (1.05% CuO in average). Unlike weathering products derived from other copper sulfides deposits, there are in Salobo 3 $\alpha$  no supergene minerals as sulphates, silicates and oxides. Only malachite is present, but locally and in small quantities, not accounting for the copper contents found throughout the profile.

The results of this work show that in the weathering mantle copper can be associated with secondary phases formed either by neof ormation or transformation mechanisms. These phases are sometimes directly related with the primary minerals they are derived from (pseudomorphs), but they can also be found as remobilisation products. Thus, in the weathering profile, copper is associated, besides malachite, with the following phases:

- silicates: weathering products of biotite (biotite-vermiculite and vermiculite-type minerals) containing up to 18% CuO and nontronites found in the fissural system (up to 5% CuO);
- ferruginous minerals: iron oxihydroxides either derived from garnet and amphibole (pseudomorphs) or found in the fissural system and in the secondary plasma (up to 6% CuO);
- manganiferous minerals: cryptomelane found in the fissural system (up to 25% CuO).

Although the higher copper contents are found in the silicates and manganiferous minerals, the ferruginous phases are the most important ore minerals due to its greater abundance throughout the weathering mantle.

## RESUMO

O depósito de cobre do Salobo 3 $\alpha$ , Serra dos Carajás, é constituído por uma seqüência de rochas metassedimentares (Seqüência Salobo), mineralizadas por sulfetos de cobre que ocorrem disseminados ou em níveis milimétricos a centimétricos, concordantes com as estruturas das rochas.

Este depósito é recoberto por um manto de alteração de espessura média de cerca de 60 m, produto do intemperismo sob condições climáticas equatoriais, e que conserva aproximadamente os teores médios do minério primário (1,05% CuO para o minério sulfetado e 0,96% CuO para o minério alterado, segundo dados da DOCEGEO — Farias & Saueressig, 1982).

O cobre contido no perfil de alteração não é devido a minerais de cobre originados no decorrer do intemperismo, como sulfatos, silicatos e óxidos, que são inexistentes. Por outro lado, os carbonatos de cobre (malaquita) ocorrem apenas localmente, em quantidades reduzidas, principalmente próximo à base do perfil, isto é, no contato entre rocha sã e zona alterada. Sua ocorrência não justifica os teores de cobre encontrados no material alterado.

Esta pesquisa permitiu concluir que o cobre, a partir da sua liberação dos sulfetos primários, é fixado em diversas fases secundárias. Estas fases são formadas por neof ormation ou por transformação, e estão diretamente ligadas à alteração dos minerais primários (formação de pseudomorfoses) ou indiretamente (remobilização dos produtos dissolvidos). Assim, o cobre é fixado, além da malaquita, em:

a) fases silicáticas: produtos de transformação das biotitas, sobretudo minerais tipo vermiculita e interestratificados B-V, com até 18% CuO, e esmectitas verdes tipo nontronita do sistema fissural, com até 5% CuO;

b) fases ferruginosas: oxihidróxidos de ferro de várias localizações: pseudomorfoses de granada e anfibólios, sistema fissural e plasma secundário argilo-ferruginoso, com até 6% CuO;

c) fase manganesífera: criptomelana do sistema fissural, com até 25% CuO.

Embora os teores mais altos em cobre sejam encontrados nos silicatos e minerais de manganês, os oxihidróxidos de ferro representam a fase cupríf era mais importante pela sua maior abundância em termos globais no manto de alteração.

## INTRODUÇÃO

O depósito de cobre do Salobo 3 $\alpha$  (Província Mineral de Carajás, Pará) apresenta um espesso manto de alteração intempérica (espessura média da ordem de 60 m), com teores médios de 0,96% CuO, que pouco diferem dos teores das rochas primárias mineralizadas com sulfetos de cobre (1,05% CuO, sendo 1,60% CuO para o minério rico e 0,60% CuO para o minério pobre,

Farias & Saueressig, 1982).

Estes teores em cobre do chamado "minério alterado" não são, contudo, devido aos minerais secundários de cobre comumente encontrados em situações semelhantes, tais como carbonatos, silicatos, sulfatos e óxidos (Koud, 1985); a quase totalidade desse cobre provém da sua fixação pelas diversas fases secundárias geradas durante o

processo intempérico. Esta particularidade justificou a realização de uma pesquisa de natureza mineralógica, micromorfológica e química sobre o material alterado, com os objetivos de caracterizar o processo e os mecanismos de alteração que afetaram aquelas rochas, e reconhecer o comportamento do cobre ao longo da alteração, ou seja, sua localização nas diversas fases secundárias e nas diversas fácies de alteração.

Este trabalho tem o objetivo de apresentar sucintamente os resultados daquela pesquisa (Toledo-Groke, 1986), com ênfase na localização do cobre nas fases secundárias.

## A ÁREA DE ESTUDO E A MINERALIZAÇÃO PRIMÁRIA

O depósito cuprífero do Salobo 3a pertence à Província Mineral de Carajás, e está situado à margem direita do igarapé Salobo, afluente do rio Itacaiúnas, entre os paralelos 5°46'42" e 5°48'12" sul e os meridianos 50°31'24" e 50°33'41" oeste. Encontra-se a cerca de 60 km a noroeste das grandes jazidas de ferro de Carajás, e a 140 km a sudoeste de Marabá.

A região está inserida no domínio tropical úmido e é recoberta pela floresta Amazônica. O regime de chuvas apresenta duas estações contrastantes: a estação chuvosa, de novembro a maio, quando ocorrem mais de 90% das precipitações anuais, e a estação seca, de junho a outubro, com precipitações esporádicas. A média anual de chuvas é de 2.200 mm. A temperatura média oscila entre 19 e 31°C, sendo a média das mínimas de 20,8°C e das máximas, 26,6°C (DOCEGEO, 1981).

As rochas portadoras da mineralização cuprífera estão inseridas na Sequência Salobo-Pojuca, de idade Proterozóico Inferior, constituída por um conjunto de rochas metassedimentares de direção N70W e mergulhos acentuados para NE e SW, agrupadas em cinco unidades estratigráficas: quartzito, gnaiss superior, formação ferrífera bandada, xistos e gnaiss inferior, do topo para a base. Todas as unidades apresentam contatos concordantes e transicionais entre si, e são cortadas por rochas intrusivas básicas (560 Ma) e ácidas (1800 Ma), segundo os trabalhos prévios RADAM (1974), Viana *et al.* (1982), Farias & Sauressig (1982) e Hirata *et al.* (1982). A área do Salobo constitui-se num trecho de serras alongadas, com direção WNW, sempre com altitudes máximas de cerca de 700 m, sustentadas pelos quartzitos superiores da Sequência Salobo (Fig. 1).

Dentro da unidade dos xistos, constituindo níveis de espessura decimétrica a métrica, ocorrem rochas com elevadas proporções de magnetita e silicatos com alto teor em ferro, que foram denominadas de Formação Ferrífera fácies óxido-silicato (Martins *et al.*, 1982) que inclui a unidade dos xistos e da formação ferrífera, e que contém a maior parte da mineralização cuprífera

do Salobo. Esta mineralização é predominantemente disseminada mas restrita a certas camadas e, portanto, estratiforme. Os minerais de minério são principalmente bornita, calcocita e calcopirita; os dois primeiros são predominantes na sequência, sendo que a presença de calcopirita aumenta em direção à base dos xistos. Além destes xistos magnetíticos, ocorrem os xistos estéreis, não portadores de mineralização, onde os teores são menores que 0,38% CuO ou 0,30% Cu.

Esta mineralização apresenta evidências de origem tanto vulcanogênica como sedimentar, sendo considerada singenética, com remobilizações locais (Meyer & Farias, 1980).

## AS ROCHAS SÃS E O PERFIL DE ALTERAÇÃO

O estudo dos materiais mineralizados — as rochas primárias das unidades xistos e formação ferrífera e seus produtos de alteração — foi feito através de análises físicas, químicas, mineralógicas e micromorfológicas, com uso de técnicas diversas (difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura, microsonda eletrônica, espectroscopia de absorção infravermelho e ensaios de troca de cátions) sobre amostras coletadas em testemunhos de sondagem, galerias, chaminés e cortes de estrada. A amostragem não foi sistemática pois não havia objetivos quantitativos, mas durante a amostragem procurou-se cobrir toda a variação faciológica, tanto das rochas sãs da unidade dos xistos, como dos níveis alterados.

A Tabela 1 resume as características encontradas nas rochas sãs amostradas, agrupadas em três fácies litológicas, que podem se suceder em escala decimétrica a métrica, apresentando granulação fina a grossa, xistosidade geralmente bem marcada, com texturas porfiroblásticas, granolépidooblásticas e granonematoblásticas.

A partir das rochas primárias, os minerais endógenos são desestabilizados, causando transformações e neofomações que caracterizam os horizontes supérgenos.

As primeiras ocorrências de minerais supérgenos caracterizam o nível de transição, com a formação de malaquita e de esmectita verde cuprífera numa complexa rede fissural que corta a rocha praticamente fresca, mas já quase desprovida de sulfetos.

Em graus de alteração mais avançados, foram caracterizados outros volumes de rocha intemperizada, que se sucedem irregularmente, onde a malaquita está ausente, e a esmectita verde tem uma frequência menor que no nível de transição.

Tem-se, assim, a fácies rocha pouco alterada, onde as características texturais e estruturais estão conservadas, mas as modificações de cor e de resistência e o aparecimento de compostos ferruginosos oxidados atestam um avanço no processo intempérico, verificado microscopicamente,

através do início de alteração pseudomórfica de anfibólios e granadas.

Ainda conservando as estruturas litológicas e texturas petrográficas, a fácies rocha alterada mostra evolução nas cores e na friabilidade, além de acusar o início de alteração das biotitas em um conjunto de minerais de composições variadas, tipo vermiculita e interstratificados B-V e finalmente caulinita, o que contribui para aumentar as possibilidades de ocorrência de minerais secundários, somando-se, nesta fácies, argilo-minerais 2:1 e 1:1 aos oxihidróxidos de ferro localizados nas pseudomorfofos de granadas e

anfibólios. O sistema fissural, a partir desta fácies, apresenta também criptomelana, além dos compostos de ferro.

A fácies rocha muito alterada registra o desaparecimento parcial das texturas petrográficas, causado pela instalação de um plasma secundário argilo-ferruginoso, proveniente de remobilizações do material secundário e que serve de matriz aos grãos de minerais resistentes ou em alteração, e às pseudomorfofos dos minerais já completamente alterados.

Finalmente, a fácies rocha muito alterada sem conservação das estruturas é caracterizada

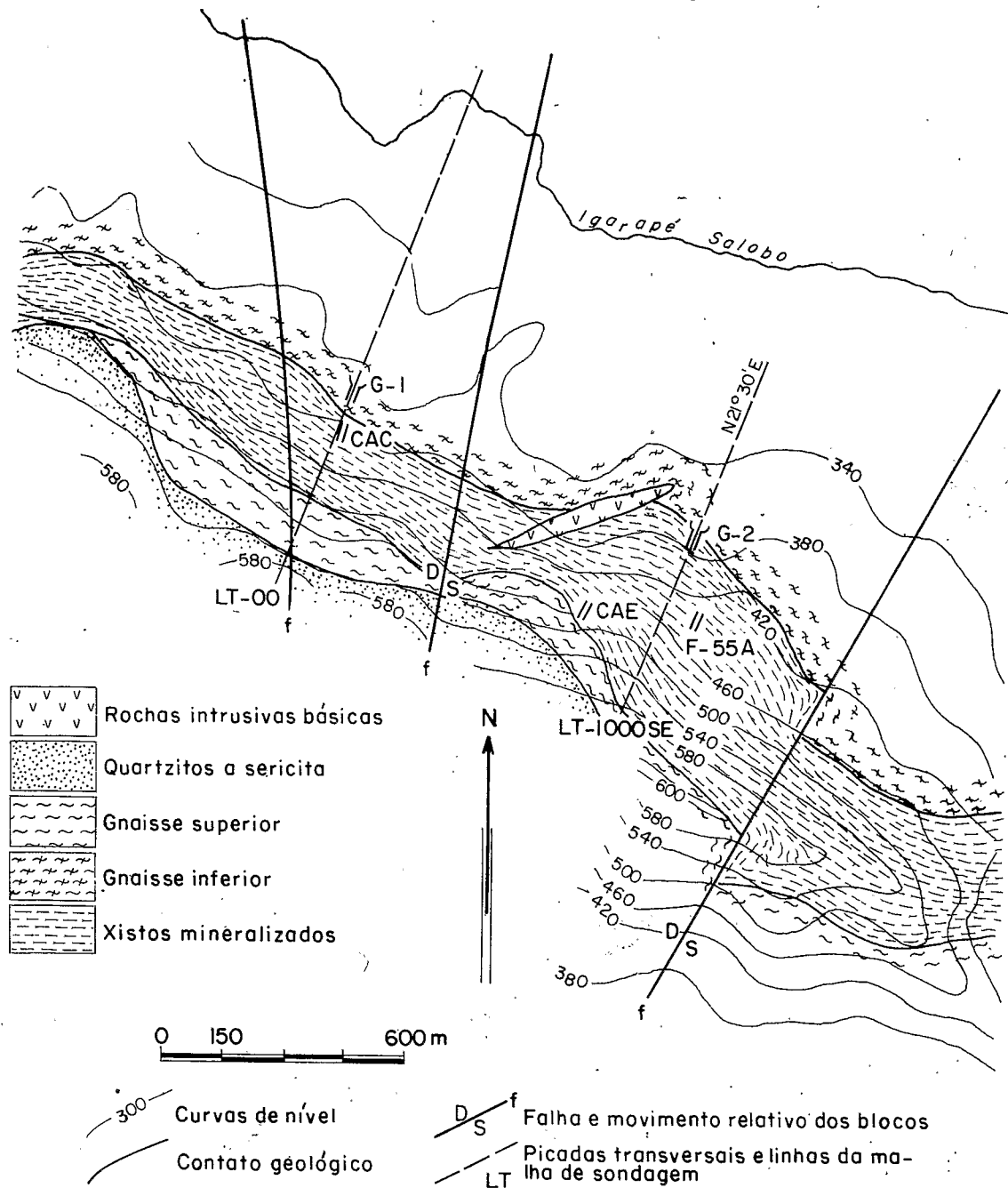


Figura 1 — Mapa geológico simplificado da Jazida Salobo 3α, Serra dos Carajás. Fonte: DOCEGEO (Farias & Sauressig, 1982).

Tabela 1 — Características das rochas metassedimentares cupríferas do Salobo 3 $\alpha$  (Serra dos Carajás).

Fácies	Min. essenciais	Min. acessórios	Observações
Biotita xisto	Biotita	quartzo ** granada (almadina) anfíbólio (cumingtonita) magnetita	Textura orientada Feições de alteração metamórfica: cloritização das biotitas e anfibólios; fissuras com clorita e mineso-taíta
Anfíbólio-biotita xisto	Anfíbólio (cumingtonita/grunerita), Magnetita	* sulfetos de ferro e cobre * anfíbólio (riebeckita) * clorita, mineso-taíta * ilmenita, olivina, plagioclásio * turmalina (schorlita) * stülpnomelana	
Formação ferrífera		sulfetos de Fe, de Cu ou mistos quartzo anfíbólio (riebeckita)	Textura maciça

\* minerais esporádicos

\*\* eventualmente essencial

pela ocorrência de nódulos ferruginosos constituídos por pseudomorfoses de granadas, em meio a um material predominantemente remobilizado (plasma secundário argilo-ferruginoso e sistema fissural).

A característica fundamental desta alteração é a formação e manutenção de pseudomorfoses, definindo assim o caráter isovolume ao longo de grande parte do perfil, embora a variabilidade faciológica do material não permita a realização de balanços isovolumétricos. A imobilidade do ferro, guardando as estruturas primárias, retarda a destruição das texturas petrográficas. Não obstante, este elemento também sofre remobilizações, atestadas pela sua deposição no sistema fissural.

A sucessão vertical irregular das fácies de alteração mostra que o controle estrutural (forte mergulho) auxiliado pela heterogeneidade petrográfica é suficientemente eficiente para descaracterizar o efeito da profundidade na distribuição daquelas fácies.

Esta estrutura litológica predominantemente xistosa condiciona, como para os filossilicatos em escala de cristal, também para o manto de alteração em escala mais ampla, uma percolação através de direções preferenciais (direções de xistosidade) próximas da vertical; conseqüentemente, o escoamento é rápido, não sendo atingido o equilíbrio das reações, originando um perfil de alteração espesso, mas onde os processos nem sempre são intensos, como é atestado pela ocorrência de minerais tipo 2:1, num ambiente tropical, quente e úmido, em princípio favorável à monossilicização e alitização.

#### AS FILIAÇÕES MINERALÓGICAS E A FIXAÇÃO DO COBRE PELAS FASES SECUNDÁRIAS

O estudo detalhado do perfil de alteração descrito no item anterior permitiu reconhecer as filiações mineralógicas, com o aparecimento e modificações das diversas fases secundárias e a

distribuição do cobre entre aquelas fases (Tabela 2).

Os sulfetos da rocha são alterados rapidamente na base do perfil, o que é concluído pela ausência de uma zona de cementação e também pela ausência de pseudomorfoses dos sulfetos. O cobre é, portanto, liberado para lixiviação ou participação nas neoformações ou transformações que se seguem no processo intempérico. Assim, ele será incorporado sucessivamente a fases secundárias relacionadas às pseudomorfoses, ao plasma secundário e ao sistema fissural:

#### Evolução em pseudomorfoses

*Anfíbólios* — Estes minerais (Fig. 2, Tabela 3) (cumingtonita-grunerita) alteram-se a partir da formação de um primeiro produto secundário no microsistema de contato, representado pelas descontinuidades intra e intercristais, caracterizando o padrão de alteração linear cruzada e pelicular (Stoops *et al.*, 1979). Este primeiro produto da alteração supérgena dos anfibólios é um filossilicato semelhante à vermiculita, opticamente, mas com composição química próxima à da nontro-nita, e praticamente isento de cobre.

Em seguida, a alteração se generaliza, distribuindo-se por toda a rede de descontinuidades dos cristais; neste estágio, o material secundário não tem grandes diferenças composicionais em relação ao anterior, mas apresenta-se bastante ferruginizado, o que impede o exame de suas características ópticas, e contém traços de cobre. Posteriormente, o material é desestabilizado, bem como as relíquias de anfíbólio, e ocorre a lixiviação dos elementos, restando apenas oxihidróxidos de ferro, com impurezas de silício, alumínio e cobre (até 4% CuO), formando uma estrutura ferruginosa tipo *box-work*, bastante porosa, que permanece no perfil de alteração.

As características morfológicas e químicas desta evolução podem ser acompanhadas na Figura 2 e Tabela 3.

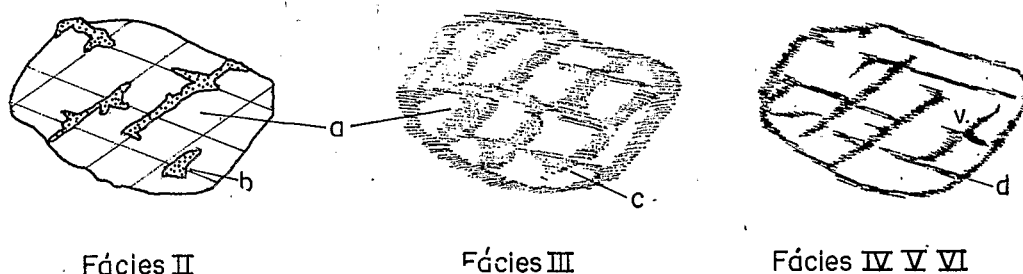


Figura 2 — Alteração dos anfibólios da série cumingtonita-grunerita. As letras a a d correspondem aos diferentes produtos de alteração (ver Tabela 3).

**Granada** — Como para os anfibólios, a alteração das granadas tipo almandina (Fig. 3, Tabela 4) se dá inicialmente através do microssistema de contato, mas, neste caso, mesmo os produtos mais precoces são essencialmente ferruginosos e já contêm cobre. A alteração prossegue, com o alargamento das descontinuidades às custas da progressiva dissolução dos volumes reliquiais de granada isolados pela rede daquelas descontinuidades, ocorrendo simultaneamente a precipitação de diversas gerações de produtos ferruginosos com teores variáveis em cobre; esta precipitação ocorre de maneira a sublinhar o padrão geométrico de descontinuidades típico das granadas formando estruturas ferruginosas tipo *box-work*, porém, menos porosas que no caso dos anfibólios. Nestes produtos secundários foram detectados teores de até 5% CuO. A Figura 3 e a Tabela 4 indicam as características químicas e morfológicas dos diversos estágios de alteração.

**Biotitas** — Estes minerais (Fig. 4, Tabela 5), inicialmente desprovidos de cobre, sofrem alteração pseudomórfica progressiva, em direção à caolinita, passando por estágios intermediários diversos, que incluem fases tipo interestratificados B-V e vermiculita, e que formam uma faixa mais ou menos contínua quando colocados em diagramas de composição como os triangulares da Figura 4. Este comportamento mostra uma evolução geoquímica gradativa desde a biotita até a caolinita, como pode ser observado também na Tabela 5.

São os estágios intermediários (vermiculitas e interestratificados B-V, aqui agrupados sob a denominação de "biotita alterada") que fixam o cobre, com teores de até mais de 15% CuO nas análises por microsonda sobre pseudomorfos. A fase caolínica apresenta-se sem cobre, indicando sua liberação nos estágios finais de evolução da biotita.

Estes produtos vermiculíticos mostram resistência ao fechamento de sua estrutura de 14Å para 10Å com o aquecimento, conforme testes efetuados com DRX, quando vermiculitas normais o fazem completamente. Vermiculitas aluminosas exibem o mesmo comportamento de resistência após aquecimento, devido à existência

de uma camada hidroxialuminosa no espaço interfoliar, firmemente ligada, que dificulta este fechamento (Tardy & Gac, 1968; Seddoh *et al.*, 1969).

Ensaio de troca de cátions indicam que pequena parte do cobre troca-se facilmente com outros cátions.

Além dos filossilicatos argilosos, a alteração das biotitas, ricas em ferro, produz a individualização de produtos ferruginosos, também cupríferos, em geral depositados nos espaços interlamelares, abertos durante a alteração.

Foram também observadas outras evoluções para as biotitas, em esmectitas, que apresentam um enriquecimento em cobre menos importante que a biotita alterada (vermiculita e interestratificado B-V) acima descrita. Estas esmectitas em pseudomorfos são bem menos comuns, e foram interpretadas como outro tipo de alteração anterior (Toledo-Groke, 1986).

**Clorita** — As cloritas, que ocorrem nas rochas em fissuras de origem não-superficial, intraminerais (nas granadas) ou transminerais, ou ainda associadas à cloritização incipiente de biotitas e anfibólios, alteram-se diretamente em caolinita e oxihidróxidos de ferro. Estes produtos secundários apresentam-se como pseudomorfos geralmente, mas muitas vezes confundem-se com o plasma secundário devido às reduzidas dimensões dos cristais originais de clorita. Os oxihidróxidos de ferro desta alteração, essencialmente goethita, contêm até 1,2% CuO em análises por microsonda.

**Magnetita e quartzo** — Estes minerais aparecem como residuais, mostrando contudo traços de intemperismo físico e de dissolução, quando observados em detalhe. A magnetita pode apresentar auréolas de goethita secundária ao redor de seus cristais.

**Turmalina e anfibólio tipo riebeckita** — Não foram observadas transformações ou neofomações ligadas à alteração destes minerais, tendo sido observados, contudo, sinais de intemperismo físico em grãos esporádicos.

**Outros minerais** — Os demais minerais constantes da Tabela 2 não foram encontrados na amostragem disponível dos níveis alterados, por sua escassez.

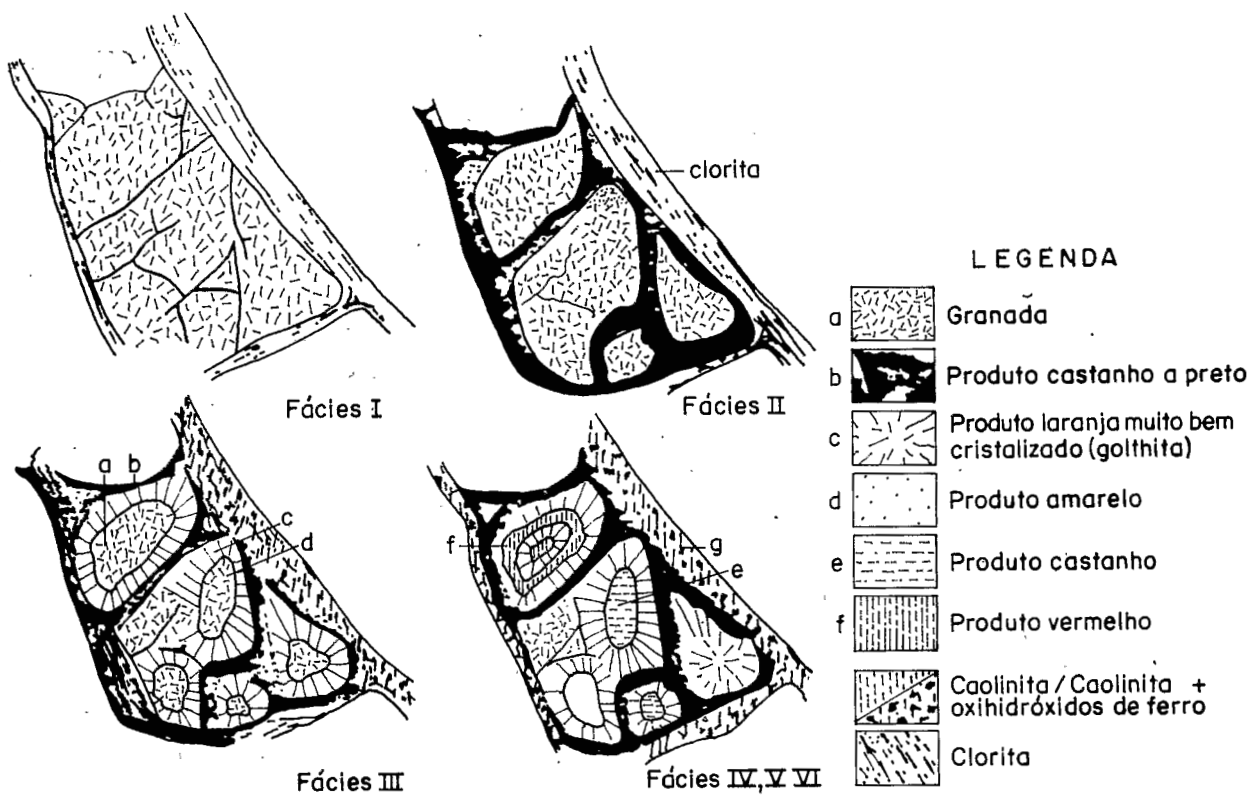


Figura 3 — Diversos estágios de alteração das granadas. As letras *a* a *f* representam as diversas gerações de produtos ferruginosos (ver Tabela 4).

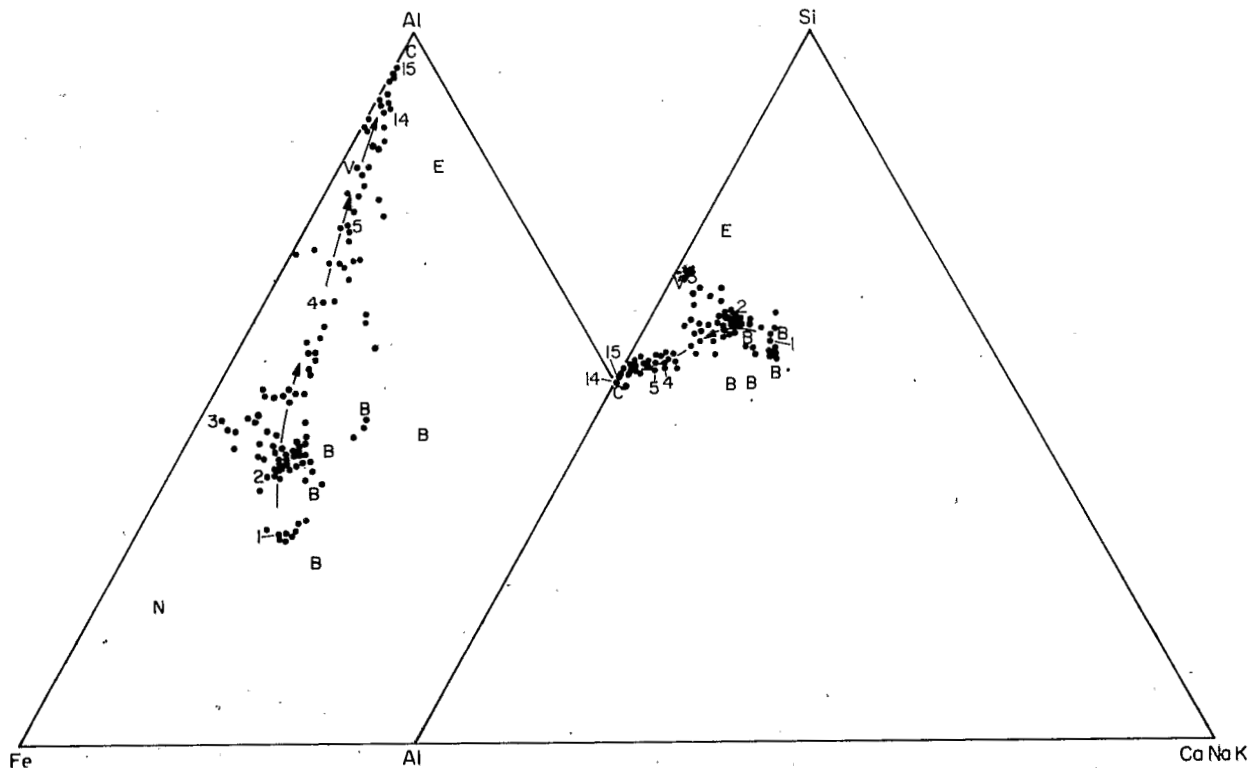


Figura 4 — Diagramas triangulares Al/Fe/CaNaK e Si/Al/CaNaK mostrando a distribuição dos pontos de análise por microsonda sobre produtos de alteração das biotitas em pseudomorfozes de várias amostras de diferentes níveis e perfis. B, V, E, N e C representam, respectivamente, biotita, vermiculita, esmectita, nontronita e caolinita de referência, segundo Deer *et al.* (1971). Os números 1 a 5, 14 e 15 representam as análises da Tabela 5.



Tabela 2 — Evolução dos minerais primários e aparecimento dos minerais secundários cupríferos ao longo do perfil de alteração.

Fácies	N.T. (II)	R.P.A. (III)	R.A. (IV)	R.M.A. (V)	R.M.A.,(VI) s/cons. estr.
Anfibólio	in. alt. sem Cu	idem traços Cu	box-work Fe 0,2-4,3% CuO	idem	idem (destr. parc.)
Granada	in. alt. 2,5% Cu	goethita 0,5-5,5% CuO	box-work Fe (alt. parc.)	box-work Fe	idem (destr. parc.)
Biotita	sã	alteração incipiente	vários est. de alt. (até 15% CuO)	idem	caol. ou alter.
Clorita	sã	caol. + goeth. até 1,2% CuO	idem	idem	idem
Sulfetos	raros	ausentes	idem	idem	idem
Magnetita	sã	sinais de dissolução	idem	idem	min. residual
Quartzo	são	sinais de dissolução	idem	idem	min. residual
Plasma II			início de instalação	abundante	idem
Malaquita	freqüente	rara	idem	idem	ausente
Esm. verde	abundante 1,6-4,6% CuO	menos freqüente	eventual	idem	idem
Criptomelana		início de instalação	freqüente até 30% CuO	idem	idem
Oxihidróxidos de Fe		início de instalação	freqüente até 5,5% CuO	idem	idem

### Os produtos do plasma secundário e do sistema fissural de origem supérgena

*Plasma secundário* — O aparecimento de um plasma secundário argilo-ferruginoso, sem vestígios das texturas e estruturas originais inicia-se de maneira mais marcante no nível rocha alterada, a partir da remobilização dos diversos elementos presentes no meio de alteração. Trata-se de um material matricial, constituído por uma mistura de homogeneidade variável entre caolinita e oxihidróxidos de ferro mais ou menos individualizados, normalmente sob a forma de goethita, e esmectita subordinada.

A composição química deste plasma secundário, obtida através de microcroanálises, mostra uma variação entre materiais mais ou menos ferruginosos, sempre com silício e alumínio em proporções compatíveis com a presença predominante de caolinita e subordinada de esmectita (Tabela 6 e Fig. 5).

A presença de cobre neste material (até 7% CuO) está relacionada aos produtos ferruginosos, já que a caolinita é sempre desprovida de cobre, nestes perfis.

Tabela 3 — Composição química dos anfibólios tipo cumingtonita-grunerita (a) e de seus produtos de alteração (b, c e d). Análises por microsonda eletrônica, corrigidas para 100% (ver Fig. 2).

	a	b	c	d
SiO <sub>2</sub>	51,07	62,59	58,12	7,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,07	2,18	3,40	5,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	36,81	34,19	36,47	82,39
MnO	0,48			
MgO	10,64	0,64	1,18	0,04
CaO	0,20	0,14	0,47	2,92
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,11	0,39	0,09
K <sub>2</sub> O	0,02	0,16	0,10	0,06
CuO			0,14	4,29

\* Fe total considerado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

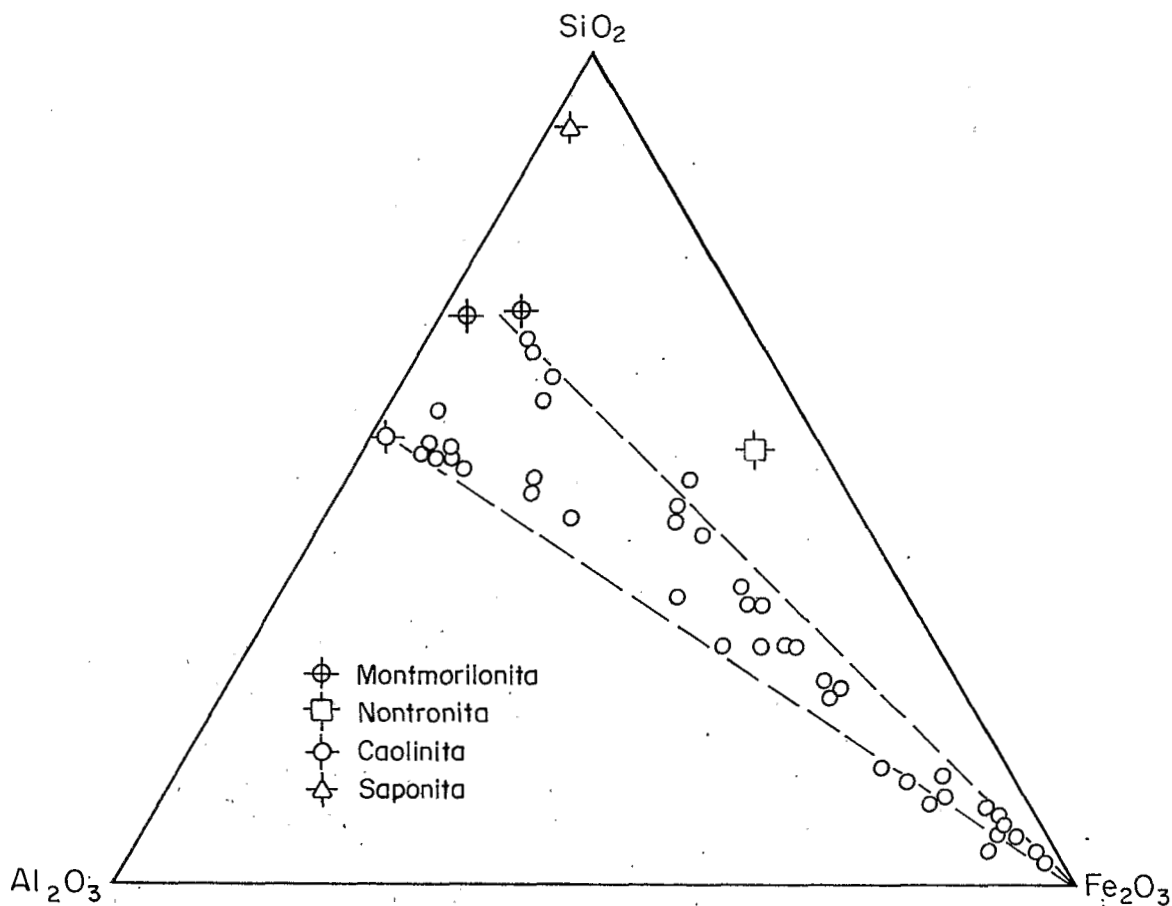


Figura 5 — Diagrama triangular  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  mostrando a distribuição dos diversos pontos de análise por microsonda do plasma secundário argilo-ferruginoso, comparada com alguns minerais padrões e relações moleculares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da caolinita e da montmorilonita (linhas tracejadas) (ver Tabela 6).

*Sistema fissural* — O sistema fissural de origem supérgena é representado pelas esmectitas verdes e malaquita, predominantes na base do perfil e pelos oxihidróxidos de ferro e criptomelana, predominantes nas porções médias e superiores, conforme indica a descrição do perfil de alteração.

— malaquita

A malaquita é o único mineral de cobre reconhecível, formada na base do perfil, onde é freqüente mas não abundante, e desestabilizando-se nas porções mais evoluídas.

— esmectitas verdes

As esmectitas verdes foram identificadas como nontronita através de análises por difração de raios X e microsonda eletrônica. Seus teores em cobre variam de 1,6 a 4,6% CuO. Apresentam a seguinte composição química média (em %):  $\text{SiO}_2 = 48,63$ ,  $\text{TiO}_2 = 0,01$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,20$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 24,25$ ,  $\text{MgO} = 0,71$ ,  $\text{CaO} = 1,17$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 0,03$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0,03$ ,  $\text{CuO} = 1,98$ , que corresponde à seguinte fórmula:

Tabela 4 — Composição química das granadas (almandina) (a) e de seus produtos de alteração (b a f). Análises por microsonda eletrônica, corrigidas para 100% (ver Fig. 3).

	a	b	c	d	e	f
$\text{SiO}_2$	37,04	29,64	6,97	39,21	6,28	12,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20,80	13,96	7,62	3,57	9,78	8,14
$\text{Fe}_2\text{O}_3^*$		49,65	82,29	53,92	79,54	77,54
FeO	36,77					
MnO	2,76	0,55	0,12			
MgO	2,00	3,52				
CaO	1,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
$\text{K}_2\text{O}$	0,02	0,10		0,48		
CuO	0,05	2,45	3,31	3,06	4,49	2,04

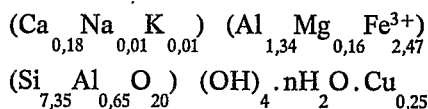
\* Fe total considerado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tabela 5 — Composição química das biotitas (a) e de seus produtos de alteração (b e g). Análises por microsonda eletrônica (ver Fig. 4).

	a	b	c	d	e	f	g
SiO <sub>2</sub>	33,45	32,19	28,16	39,79	42,18	43,89	44,48
TiO <sub>2</sub>	1,09	1,42	3,52	0,56	0,31	0,07	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,30	14,09	12,18	26,26	28,01	35,07	35,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	34,72	29,43	21,83	19,96	13,06	7,32	2,70
MnO	0,12	0,33		0,11	0,32		
MgO	1,82	5,46	6,33	1,82	1,24	0,08	0,12
CaO		0,13	0,11	0,09		0,04	
Na <sub>2</sub> O	0,11			0,04	0,06	0,12	
K <sub>2</sub> O	8,05	4,14	0,58	3,02	2,05	0,10	0,08
CuO		5,95	11,40	0,88	0,17	0,16	0,03
Total	92,66	93,14	84,11	92,53	87,40	86,85	82,86

\* Fe total considerado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

mula estrutural, não considerando o cobre em sua estrutura:



Os ensaios de troca de cátions efetuados sobre estas argilas mostram que apenas uma pequena parte do cobre é trocável facilmente. — oxihidróxidos de ferro

Os produtos ferruginosos (principalmente goethita) contêm sempre cobre, quer estejam no plasma primário, no plasma secundário ou no sistema fissural. Neste caso, os teores em cobre variam de menos de 1% a até 5% CuO, em microanálises. A composição média (em %) é a seguinte: SiO<sub>2</sub> = 3,02, TiO<sub>2</sub> = 0,04, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,48, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 75,24, MnO = 0,10, MgO = 0,09, CaO = 0,06, K<sub>2</sub>O = 0,03, CuO = 2,11

— criptomelana

A criptomelana é o produto secundário que possui maiores teores em cobre exceção feita à malaquita, chegando a mais de 20% CuO em análises por microsonda eletrônica (Tabela 7).

Tabela 6 — Composição química do plasma argilo-ferruginoso. Análises por microsonda eletrônica, corrigidas para 100% (ver Fig. 5).

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	48,88	42,98	49,71	20,14	6,62
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,53	0,16	0,73	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,72	20,10	37,30	12,31	4,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7,30	17,62	8,86	54,74	87,12
MnO		0,03	0,07	0,21	0,20
MgO	0,83	1,95	1,13	3,01	0,05
CaO	0,07	0,15	0,07	0,10	
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,08	0,15	0,02	0,13
K <sub>2</sub> O	0,95	2,83	1,32	2,26	0,05
CuO	1,76	3,68	0,93	6,63	1,15

\* Fe total considerado como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## LOCALIZAÇÃO DO COBRE NAS DIVERSAS FASES SECUNDÁRIAS CUPRÍFERAS

A partir do reconhecimento das diversas fases-suporte do cobre, procurou-se investigar a natureza destas associações:

### Fases silicáticas

No caso dos filossilicatos portadores de cobre (produtos da alteração das biotitas e esmectitas verdes), há basicamente duas posições possíveis para o cobre em sua estrutura: a posição octaédrica e a posição interfoliar. Existe na literatura específica várias citações sobre filossilicatos cupríferos, sejam primários ou secundários, sendo que a maioria deles é encontrada nos ambientes superficiais, e foi formada provavelmente pela reação de filossilicatos normais com íons de cobre liberados pela oxidação de sulfetos. Neste trabalho, aquelas duas possibilidades são cogitadas.

Os resultados obtidos durante o estudo dos filossilicatos cupríferos provenientes da alteração das biotitas do Salobo 3α fornecem algumas indicações sobre a localização dos íons cobre em sua estrutura. A posição interfoliar sob a forma de uma camada hidroxícúprica fortemente presa,

Tabela 7 — Composição química da criptomelana do sistema fissural. Análises por microsonda eletrônica.

	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	0,41	0,75	7,62	0,03	0,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,40	1,28	4,41	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,93	1,70	6,83	2,73	4,02
MnO	13,25	43,55	38,58	45,16	57,87
K <sub>2</sub> O	0,09	0,48	1,31	0,28	2,12
CuO	3,68	15,67	15,75	17,63	6,44
BaO	n.d.	1,56	0,78	1,32	n.d.
Total	22,24	64,99	75,28	67,60	75,01

análoga à camada hidroxialuminosa das Al-vermiculitas, é sugerida pelo seu comportamento de resistência ao fechamento da estrutura com aquecimento. A dificuldade de extração de todo o cobre em ensaios de troca de cátions confirma que estes íons estão firmemente ligados à estrutura, como seria de se esperar numa camada hidroxidríptica interfoliar (Toledo-Groke, 1986). Ildefonse *et al.* (1986) confirmaram estes resultados, estudando o mesmo material.

As esmectitas verdes — nontronitas cupríferas — contêm cobre em sua estrutura, já que não há outra fase mineral associada; contudo, a natureza cristaloquímica desta associação não é conhecida, sendo viáveis as hipóteses de localização octaédrica (cobre absorvido, em substituição isomórfica) ou interfoliar (cobre adsorvido). Os ensaios de troca de cátions indicam também aqui que a maior parte do cobre não é facilmente trocável, estando ou em posição octaédrica, ou interfoliar fortemente ligado. Estão em curso estudos que tentarão esclarecer este problema.

#### Fase ferruginosa

Além de aparecerem nas pseudomorfozes de diversos minerais primários, os oxihidróxidos de ferro ocorrem ainda no sistema fissural e no plasma secundário argilo-ferruginoso, sempre contendo teores variáveis em cobre, que são de menos de 1% até 7% CuO. A Tabela 8 compara os teores em cobre em análises por microsonda sobre oxihidróxidos de ferro em diferentes localizações. A variabilidade da relação molecular CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostra que se trata de uma associação heterogênea, que poderia ocorrer como subs-

tituição isomórfica ou adsorção. Segundo Chao & Theobald (1976) a fixação de metais pesados como o cobre por compostos tipo oxihidróxidos de ferro e de manganês pode ocorrer através da combinação de uma série de mecanismos. Veiga (1983) estudou especificamente este problema, no mesmo material do Salobo 3α, concluindo que a fixação do cobre se deu por co-precipitação ou adsorção posterior, descartando a possibilidade de substituição isomórfica.

#### Fase manganésifera

Sendo uma fase monomineralica constituída exclusivamente por criptomelana, as possibilidades para a localização do cobre são: dentro dos túneis como o potássio, substituindo o manganês no centro dos octaedros, ou ainda adsorvido, fora da estrutura da criptomelana.

Apontam para a posição octaédrica os cálculos de parâmetros de cela unitária, executados a partir de dados difratométricos (Tabela 9), que indicam uma deformação na estrutura do mineral, o que seria natural no caso da substituição do íon Mn<sup>4+</sup> (0,60Å) pelo íon Cu<sup>2+</sup> (0,72Å) ou Cu<sup>+</sup> (0,96Å). Outros autores já cogitaram desta possibilidade, em minerais análogos (Grüner, 1943; Fleischer & Richmond, 1943; Mathieson & Wadsley, 1950, entre outros). Por outro lado, sendo bem menor que o potássio (1,33Å), o cobre não poderia substituí-lo em seu papel de estabilizador da estrutura, nos túneis, mas existem lá espaços vazios onde ele poderia se alojar.

A espectroscopia de absorção infravermelha na região espectral próxima a 100 cm<sup>-1</sup> poderia

Tabela 8 — Comparação entre os teores em cobre (% CuO) e as relações moleculares CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para oxihidróxidos de ferro de diferentes localizações.

	Alteração de anfibólio		Alteração de granada		Plasma secundário		Alteração de biotita		Sistema fissural	
SiO <sub>2</sub>	8,75	5,80	7,90	5,46	12,04	10,08	4,03	6,62	2,17	3,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,86	9,10	5,37	5,60	8,14	9,79	6,27	4,21	0,52	2,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88,49	82,06	82,39	83,10	77,54	74,59	84,47	87,12	92,08	90,81
CuO	0,62	3,16	4,29	5,40	2,04	4,94	5,49	1,15	4,19	2,55
CuO / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol	0,014	0,077	0,105	0,131	0,053	0,133	0,131	0,027	0,091	0,056

Tabela 9 — Parâmetros de cela unitária calculados para a criptomelana do Salobo 3 $\alpha$ , a partir de dados de DRX, comparados com cálculos de outros autores. 1. Ramsdell (1942) e Buser & Graf (1955); 2. Richmond & Fleischer (1942); 3. Bystrom & Bystrom (1950); 4. Butler & Thirsk (1952); 5. Vallareli (1967); 6. Hypólito (1980); 7. ASTM; 8. Beauvais (1984); 9. e 10. Este trabalho.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$a_0 = b_0$	9,82	9,82	9,84	9,83	9,86	9,83	9,84	9,853	9,878	9,881
$c_0$	2,86	2,83	2,85	2,862	2,86	2,84	2,85	2,840	2,841	2,836

fornecer dados cristalográficos sobre os cátions existentes nos canais. Contudo, não foi possível a realização de análises nesta faixa, pela falta de equipamentos adequados. Observa-se a partir das microanálises do material (Tabela 6) que geralmente as análises mais ricas em cobre acusam valores menores para o potássio, sugerindo que o cobre estaria ocupando suas posições. Tem-se, portanto, indícios de ocupação octaédrica ou nos túneis. A hipótese de adsorção, seja por co-precipitação ou adsorção posterior, não pode ser completamente descartada com os dados disponíveis até o momento.

### CONCLUSÕES

A diferença de comportamento entre os diferentes silicatos perante a alteração foi aqui bem evidenciada: os filossilicatos sofrem transformações; a estrutura micácea desfavorece uma ação mais drástica da água (dissolução), condicionando uma rápida percolação das soluções através dos planos de clivagem, promovendo trocas entre íons do retículo cristalino sem destruição do arcabouço básico filossilicático. No caso dos outros silicatos, anfibólios e granadas, a alteração promove a hidrólise das estruturas, com neoformação ou não de fases secundárias que reaproveitam parcialmente os elementos liberados.

As rochas inalteradas que originaram o manto de alteração em questão possuem cobre exclusivamente associado aos sulfetos, já que as análises químicas pontuais por microsonda demonstraram que nenhum dos outros minerais primários formadores das litologias presentes contém sequer traços de cobre.

No manto de alteração, os teores em cobre são similares aos encontrados no minério primário: média de 1,05% CuO para este, e 0,96% CuO para o minério alterado, apesar da não existência de minerais de cobre em quantidades significativas que expliquem tais teores.

Verificou-se uma mudança progressiva de localização do cobre ao longo do processo de alteração. Tem-se, assim, a seguinte sucessão de fases-suporte para o cobre, após sua liberação dos sulfetos:

- malaquita e esmectita verde
- primeiros produtos de alteração de granadas e anfibólios

- produtos de alteração de biotitas (“biotita alterada”)
- produtos secundários do sistema fissural (criptomelana é oxihidróxidos de ferro).

A medida que as fases mineralógicas se desestabilizam, o cobre se torna disponível para participar de outras neoformações ou para se inserir nas transformações.

Na rocha praticamente fresca (nível de transição), o cobre proveniente da desestabilização da quase totalidade dos sulfetos participa da formação da malaquita e da esmectita verde cuprífera. Nesta fase, os outros minerais ainda não contêm cobre.

Quando granadas e anfibólios formam seus primeiros produtos de alteração, o cobre está presente, vindo da malaquita que se desestabiliza.

Na transformação de biotita em “biotita alterada” (interestratificados + minerais tipo vermiculita possivelmente hidroxícúprica), o cobre também está presente, proveniente da progressiva desestabilização da malaquita.

Granadas e anfibólios alteram-se, então, totalmente, sempre apresentando cobre nos produtos ferruginosos neoformados.

O sistema fissural de origem supérgena, constituído por produtos manganésíferos (criptomelana) e ferruginosos (oxihidróxidos de ferro, principalmente goethita), contém cobre proveniente da desestabilização das fases cupríferas anteriores: esmectita verde, malaquita e biotita alterada, que se transforma em caolinita isenta de cobre.

Assiste-se, portanto, à transferência de cobre entre várias fases mineralógicas, sem que haja sua eliminação do perfil. Esta sucessão vertical de fases-suporte para o cobre ocorre em outras regiões anteriormente estudadas, mas principalmente com a formação de minerais secundários de cobre (sulfetos, carbonatos, silicatos, fosfatos e óxidos de cobre — Koud, 1985 e Mookherjee & Tenjikai, 1985). No caso da jazida do Salobo 3 $\alpha$ , o único mineral secundário de cobre é a malaquita, formada na base do perfil de alteração, sendo que os demais minerais cupríferos que se formam não têm no cobre o seu elemento essencial, mas sim uma impureza.

Considerando-se que o cobre deve ter representado uma fase iônica razoavelmente disponí-

vel ao longo do processo de alteração, e considerando-se também a diversidade mineralógica das fases supérgenas que o fixaram, parece provável que vários mecanismos possam ter agido para esta fixação, como a substituição isomórfica ou a adsorção em seus diversos tipos.

Os filossilicatos provenientes de alteração das biotitas e a criptomelana são as mais ricas entre as fases secundárias portadoras de cobre. Entretanto, os oxihidróxidos de ferro constituem a principal fase cuprífera, por estarem melhor representados no manto de alteração, embora apresentem teores mais baixos. De fato, Veiga (1983) sugeriu que 80% do cobre contido no minério alterado do Salobo 3 $\alpha$  está associado aos oxihidróxidos secundários de ferro.

## AGRADECIMENTOS

As análises foram efetuadas pela primeira autora em diversos laboratórios além da USP, aos quais expressamos nossos agradecimentos: Laboratório de Petrologia da Superfície (Universidade de Poitiers, França), Laboratório de Microscopia Eletrônica (ORSTOM, Bondy, França), Laboratório de Microsonda Eletrônica (BRGM-CNRS, Orleans, França) e Laboratório de Mineralogia e Cristalografia (Universidade de Paris VI e VII, França). Para sua realização, os autores contaram com o apoio financeiro da FAPESP, CNPq e FINEP. Este trabalho resume uma parte da tese de doutoramento da primeira autora (Toledo-Groke, 1986).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DOCEGEO (1981) Projeto Carajás — Jazidas Salobo 3 $\alpha$  e 4 $\alpha$ . Relatório de pesquisa para o DNPM, 1.
- FARIAS, N.F. & SAUERESSIG, R. (1982) Pesquisa geológica da jazida de cobre Salobo 3 $\alpha$ . I Simp. Geol. Amaz., Belém, Anais, p. 39-45.
- HIRATA, W.K.; RIGON, J.C.; KADEKARU, K.; CORDEIRO, A.A.C.; MEIRELES, E.M. (1982) Geologia regional da Província Mineral de Carajás. I Simp. Geol. Amaz., Belém, Anais, p. 100-107.
- ILDEFONSE, Ph.; MANCEAU, A.; PROST, D.; TOLEDO-GROKE, M.C. (1986) Hydroxy-Cu-vermiculite formed by the weathering of Fe-biotites at Salobo, Carajás, Brazil. *Clays Clay Min.*, **34**:338-345.
- KIBONZI-KOUYELA, B. (1986) Étude thermodynamique du comportement du cuivre dans les altérations de surface. Relatório D.E.A., Univ. Poitiers, 35p. [inédito].

- KOUD, J.M. (1985) *Pétrologie, minéralogie, métallogénie et géochimie des gites de cuivre du Niari au Congo*. Thèse Doct., Université Louis Pasteur, Strasbourg, 181p.
- MARTINS, L.P.B.; SAUERESSIG, R.; VIEIRA, M.A. M. (1982) Aspectos petrográficos das principais litologias da seqüência Salobo. I Simp. Geol. Amaz., Belém, Anais, p. 253-262.
- MOOKHERJEE, A. & TENGIKAI, S.G. (1985) Some unusual geochemical features of the oxidized zone at the central sector of the Singhbhum Copper-belt, India. Proc. III Intern. Sem. on Later., Tokyo, p. 25-41.
- PARISOT, J.C.; DELVIGNE, J.; TOLEDO-GROKE, M.C. (1983) Petrographical aspects of the supergene weathering of garnet in the "Serra dos Carajás" (Pará, Brazil). *Sci. Geol., Mem.*, **72**:141-148.
- PARISOT, J.C.; TOLEDO-GROKE, M.C.; CREACH, M. (1986) Altération supergène de protos cuprifères au Brésil — premiers résultats. *Comm. 11ème Réunion de Sc. de la Terre, Clermont Ferrand*.
- RADAM (1974) Folha SB-22/Araguaia e parte da folha SC-72/Tocantins. Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra. Levantamento de recursos naturais, **4**, DNPM, Projeto RADAM Brasil, Rio de Janeiro, 510p.
- SEDDOH, F.K.; PEDRO, G.; ROBERT, M.; DEJOU, J. (1969) Sur l'évolution des biotites et la formation d'intergrades à 14A (vermiculite-chlorite) dans les arènes granitiques de Tazilly (Massif de Luzy, Morvan Méridional). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **268D**, **15**:1901-1904.
- STOOPS, G.; ALTEMULLER, H.J.; BILDOM, E.B.A.; DELVIGNE, J.; DOBROVOLSKY, V.V.; FITZPATRICK, E.A.; PANEQUE, P.; SLEMAN, J. (1979) Guidelines for the description of mineral alterations in soil micromorphology. *Pedologie*, **XXIX**, Ghent, **1**:121-135.
- TARDY, Y. & GAC, J.Y. (1968) Minéraux argileux et vermiculite-Al dans quelques sols et arènes des Vosges. Hypothèse sur la neoformation des minéraux à 14A. *Bull. Serv. Cart. Géol. Als. Lor.*, **21-4**: 285-304.
- TOLEDO-GROKE, M.C.; PROST, D.; ILDEFONSE, Ph.; MELFI, A.J.; DELVIGNE, J.; PARISOT, J.C. (1985) Alteração dos minerais na zona supérgena da formação cuprífera do Salobo 3 $\alpha$  (Serra dos Carajás, Brasil). *Rev. Bras. Geoc.*, **15**:293-299.
- TOLEDO-GROKE, M.C. (1986) Intemperismo das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3 $\alpha$ , Serra dos Carajás. Mecanismos de alteração dos minerais primários e localização do cobre nos produtos secundários. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 173p. [inédito].
- VEIGA, M.M. (1983) Propriedades geoquímicas da ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério alterado do Salobo 3 $\alpha$  — Serra dos Carajás. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 182p. [inédito].