UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

INTEMPERISMO DAS ROCHAS MINERALIZADAS EM
COBRE DO SALOBO 3A, SERRA DOS CARAJÁS.
MECANISMOS DE ALTERAÇÃO DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E
LOCALIZAÇÃO DO COBRE NOS PRODUTOS SECUNDÁRIOS.

Maria Cristina Toledo-Groke

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melfi

TESE DE DOUTORAMENTO

Área de Concentração: Geologia Geral e de Aplicação

São Paulo
1986

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005863

INTEMPERISMO DAS ROCHAS MINERALIZADAS EM
COBRE DO SALOBO 3A, SERRA DOS CARAJÁS.
MECANISMOS DE ALTERAÇÃO DOS MINERAIS PRIMÁRIOS E
LOCALIZAÇÃO DO COBRE NOS PRODUTOS SECUNDÁRIOS.

Maria Cristina Toledo-Groke

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melfi

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. A.J.Melfi	
Examinadores:	Dr. J.H.D.Schorscher	
	Dr. M.L.L.Formoso	
	Dr. Y.Tardy	
	Dr. J.C.Goni	

São Paulo

1986

Aos meus Pais,
Filhos,
Irmãos e Amigos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS	ix
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1. OBJETO DE ESTUDO	1
2. METODOLOGIA	3
3. O COBRE NAS ROCHAS E NA ALTERAÇÃO	9
CAPÍTULO II - OS MATERIAIS ESTUDADOS E SUA LOCALIZAÇÃO.	15
1. ÁREA DE ESTUDO	15
a) Aspectos Geográficos	15
. Localização	15
. Clima	16
. Vegetação	16
b) Aspectos Geológicos e Geomorfológicos	18
. Geologia regional	18
. Geologia da jazida	21
. Geomorfologia e Formações Superficiais	24
c) Recursos Minerais da Região da Serra dos Carajás	25
2. MATERIAIS	26
a) A Rocha Sã	26
b) O Perfil de Alteração	34
. Facies Nível de Transição (II)	36
. Facies Rocha Pouco Alterada (III)	36
. Facies Rocha Alterada (IV)	36
. Facies Rocha Muito Alterada (V)	37
. Facies Rocha Muito Alterada, Sem Conservação das Estruturas (VI)	37
. Solo	37
DISCUSSÃO	38

CAPÍTULO III - ESTUDO DA ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA	39
1. INTRODUÇÃO	39
2. OS NÍVEIS DE ALTERAÇÃO	42
a) Facies Nível de Transição (II)	42
a.1) Alteração dos minerais primários	42
a.2) Sistema fissural de origem supérgena	46
a.3) Conclusão	48
b) Facies Rocha Pouco Alterada (III)	49
b.1) Alteração dos minerais primários	49
b.2) Sistema fissural de origem supérgena	52
b.3) Conclusão	53
c) Facies Rocha Alterada (IV)	54
c.1) Alteração dos minerais primários	54
c.2) Sistema fissural de origem supérgena	56
c.3) Conclusão	60
d) Facies Rocha Muito Alterada (V)	62
d.1) Alteração dos minerais primários	62
d.2) Sistema fissural de origem supérgena	64
d.3) Plasma secundário	64
d.4) Conclusão	64
e) Facies Rocha Muito Alterada, Sem Conservação das Estruturas (VI)	66
e.1) Alteração dos minerais primários	66
e.2) Sistema fissural de origem supérgena	67
e.3) Plasma secundário	68
e.4) Conclusão	68
f) Discussão	70
f.1) Alteração dos minerais primários	70
f.2) Plasma secundário	74
f.3) Produtos do sistema fissural de origem su pérgena	74
CAPÍTULO IV - ALTERAÇÃO DAS BIOTITAS	75
1. INTRODUÇÃO	75
2. ASSOCIAÇÃO 1: BIOTITA, BIOTITA ALTERADA, CAOLINITA.	77
a) Estudo Morfológico e Mineralógico	77
b) Estudo Geoquímico	82
3. ASSOCIAÇÃO 2: BIOTITA ALTERADA, ESMECTITA, CAOLINI- TA	89

a) Estudo Morfológico e Mineralógico	89
b) Estudo Geoquímico	91
4. ASSOCIAÇÃO 3: ESMECTITA	94
a) Estudo Morfológico e mineralógico	94
b) Estudo Geoquímico	94
5. DISCUSSÃO	94
a) Modificações Morfológicas	96
b) Modificações Mineralógicas e Geoquímicas	98
c) Modificações Cristalógicas	99
c.1) Camada interfoliar	100
c.2) Camada octaédrica	100
c.3) Camada tetraédrica	103
6. CONCLUSÕES	104
CAPÍTULO V - COMPORTAMENTO DO COBRE DURANTE A ALTERAÇÃO E SUA LOCALIZAÇÃO NOS PRODUTOS SECUNDÁRIOS	110
1. ASSOCIAÇÃO DO COBRE AOS PRODUTOS DO PLASMA PRIMÁRIO.	110
a) Pseudomorfoses das Granadas e Anfibólios	110
b) Pseudomorfoses de Biotitas	113
DISCUSSÃO	119
2. ASSOCIAÇÃO DO COBRE AOS PRODUTOS DO PLASMA SECUNDÁRIO	123
a) Esmectitas Verdes	123
b) Oxihidróxidos de manganês e de ferro	129
b.1) Criptomelana (sistema fissural)	129
b.2) Oxihidróxidos de ferro	130
c) Discussão	131
CAPÍTULO VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS	134
1. A ALTERAÇÃO	135
2. O COMPORTAMENTO DO COBRE	137
FOTOMICROGRAFIAS	140
BIBLIOGRAFIA CITADA E COMPLEMENTAR	151

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Localização da jazida de cobre do Salobo 3 α , Serra dos Carajás	2
FIGURA 2	- Fluxograma dos trabalhos de laboratório realizados	8
FIGURA 3	- Mapa geológico regional e coluna estratigráfica da região da Serra dos Carajás	17
FIGURA 4	- Mapa geológico simplificado da jazida do Salobo 3 α , Serra dos Carajás e localização dos perfis amostrados	20
FIGURA 5	- Representação das facies litológicas na seção geológica correspondente à galeria G-2, Salobo 3 α , Serra dos Carajás	22
FIGURA 6	- Seção geológica ideal simplificada da região dos Carajás, mostrando os recursos minerais associados	26
FIGURA 7	- Representação no diagrama K ₂ O/MgO/FeO das biotitas das rochas do Salobo 3 α , comparadas com biotitas de outras procedências	28
FIGURA 8	- Composição das biotitas do Salobo 3 α , na classificação de Deer et al. (1972)	29
FIGURA 9	- Representação no diagrama Na/Mg/Fe, dos anfibólios das rochas do Salobo 3 α	31
FIGURA 10	- Representação no diagrama Fe/Mg/Mn, das granadas das rochas do Salobo 3 α	32
FIGURA 11	- Perfil típico idealizado da alteração sobre a jazida de cobre do Salobo 3 α , Serra dos Carajás	35
FIGURA 12	- Geometria de alguns padrões de alteração	41
FIGURA 13	- Alteração dos anfibólios da série cumingtonita-grunerita	44
FIGURA 14	- Alteração das granadas	45
FIGURA 15	- Esquema-síntese da facies nível de transição.	49
FIGURA 16	- Representação no diagrama SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ das microanálises geoquímicas das cloritas e seus produtos de alteração	51

FIGURA 17 - Esquema-síntese da facies rocha pouco alterada	53
FIGURA 18 - Espectro de Absorção Infra-Vermelho para as criptomelanas do sistema fissural	58
FIGURA 19 - Análise química semiquantitativa da criptomelana do sistema fissural	59
FIGURA 20 - Representação no diagrama $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ das microanálises geoquímicas dos oxihidróxidos de ferro do sistema fissural	60
FIGURA 21 - Esquema-síntese da facies rocha alterada	61
FIGURA 22 - Representação no diagrama $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ das microanálises geoquímicas do plasma secundário argilo-ferruginoso	65
FIGURA 23 - Esquema-síntese da facies rocha muito alterada	66
FIGURA 24 - Esquema-síntese da facies rocha muito alterada sem conservação das estruturas	68
FIGURA 25 - Representação no diagrama $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ dos anfibólitos e seus produtos de alteração	69
FIGURA 26 - Representação no diagrama $SiO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ das granadas e seus produtos de alteração	71
FIGURA 27 - Difrátogramas de Raios-X para a fração micácea de diversas amostras	76
FIGURA 28 - Difrátogramas de Raios-X para a fração micácea de duas amostras, mostrando a resistência ao fechamento da estrutura dos filossilicatos durante os testes de aquecimento	79
FIGURA 29 - Diagramas $Al/Fe/CaNaK$ e $Si/Al/CaNaK$ para microanálises geoquímicas sobre pseudomorfoses de biotitas, correspondentes à associação 1	83
FIGURA 30 - Relações entre alguns parâmetros geoquímicos envolvidos na alteração das biotitas	84
FIGURA 31 - Espectros de Absorção Infra-Vermelho para algumas amostras de biotita e seus produtos de alteração	87
FIGURA 32 - Representação esquemática da associação 2: biotita, biotita alterada, esmectita e caolinita	88
FIGURA 33 - Diagramas $Al/Fe/CaNaK$ e $Si/Al/CaNaK$ para microanálises geoquímicas sobre pseudomorfoses de biotitas, correspondentes à associação 2	92

FIGURA 34 - Diagrama Al/Fe/CaNaK e Si/Al/CaNaK para micro análises geoquímicas sobre pseudomorfoses de biotitas, correspondentes à associação 3 . . .	95
FIGURA 35 - Degradação progressiva de um filossilicato 2:1	106
FIGURA 36 - Síntese da evolução superficial das biotitas do Salobo 3 α	108
FIGURA 37 - Pseudomorfose ferruginosa de granada	111
FIGURA 38 - Variação da relação molecular CuO/Fe ₂ O ₃ para os pontos analisados à Microsonda Eletrônica sobre pseudomorfose de granada	111
FIGURA 39 - Análises químicas qualitativas para biotitas e seus produtos de alteração	112
FIGURA 40 - Diagramas K int. x % CuO, Al oct. x % CuO e Si tetr. x % CuO para filossilicatos produtos de alteração das biotitas de diversas amostras e perfis	114
FIGURA 41 - Espectros de Absorção Infra-Vermelho para a esmectita verde e nontronita padrão	124
FIGURA 42 - Análise química qualitativa para a esmectita verde	124
FIGURA 43 - Comparação dos espectros de Absorção Infra-Vermelho para a esmectita verde e malaquita	126
FIGURA 44 - Estrutura da criptomelana	127
FIGURA 45 - Diagrama % K ₂ O x % CuO para criptomelana de várias amostras	127

INDICE DE TABELAS

TABELA 1	- Teores em cobre para diversos minerais, analisados por vários autores, segundo Wedepohl (1973)	10
TABELA 2	- Teores em cobre para os diversos tipos de rochas, segundo Wedepohl (1973)	12
TABELA 3	- Teores em cobre para algumas rochas de origem sedimentar, segundo Mosser (1980)	13
TABELA 4	- Características das rochas metassedimentares da jazida de cobre do Salobo 3 α , Serra dos Carajás	27
TABELA 5	- Classificação das biotitas do Salobo 3 α , Serra dos Carajás, segundo Foster (1960)	30
TABELA 6	- Composição química média das cloritas encontradas nas diversas facies litológicas do Salobo 3 α , Serra dos Carajás (análises à Microsonda Eletrônica)	33
TABELA 7	- Composição química dos anfibólios tipo cumingtonita (a) e seus produtos de alteração (b, c e d). Análises à Microsonda Eletrônica, corrigidas a 100% (v. figura 13)	43
TABELA 8	- Composição química das granadas (a) e seus produtos de alteração (b a f). Análises à Microsonda Eletrônica, corrigidas a 100% (v. figura 14).	46
TABELA 9	- Composição química da malaquita das fissuras do nível de transição (facies II), Salobo 3 α , Serra dos Carajás	48
TABELA 10	- Composição química (% peso) das cloritas e seus produtos de alteração (análises à Microsonda Eletrônica, corrigidas a 100%).	51
TABELA 11	- Composição química (% peso) da criptomelana portadora de cobre do sistema fissural (análises à Microsonda Eletrônica) (* = mesmas análises, corrigidas a 100%).	57
TABELA 12	- Composição química (% peso) do material ferruginoso do sistema fissural (análises à Microsonda Eletrônica)	59

TABELA 13 - Composição química (% peso) do material argilo-ferruginoso do plasma secundário (análises à Microsonda Eletrônica)	63
TABELA 14 - Composição química das biotitas e seus produtos de alteração na associação tipo 1	81
TABELA 15 - Fórmulas estruturais de vermiculitas, analisadas por diversos autores, na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas	85
TABELA 16 - Composição química das biotitas e seus produtos de alteração na associação tipo 2	90
TABELA 17 - Composição química dos produtos de alteração das biotitas na associação tipo 3	93
TABELA 18 - Composição da camada tetraédrica das biotitas e seus produtos de alteração	104
TABELA 19 - Microanálises geoquímicas para os diversos pontos dos perfis A e B assinalados na figura 37, para CuO e Fe ₂ O ₃ , mostrando a relação molecular CuO/Fe ₂ O ₃	111
TABELA 20 - Microanálises químicas de algumas biotitas em alteração, mostrando a coexistência, nos mesmos pontos de análise, de teores em potássio quase normais para biotitas inalteradas, com altos teores em cobre.	115
TABELA 21 - Ensaios de troca de cátions e extração sobre a fração micácea de algumas amostras.	117
TABELA 22 - Microanálises geoquímicas para pseudomorfoses de biotitas de diferentes amostras (CS-24 e CS-32), com as respectivas fórmulas estruturais, calculadas na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas.	121
TABELA 23 - Parâmetros de cela unitária calculados para a criptomelana do Salobo 3α	128
TABELA 24 - Comparação entre os teores em cobre (% CuO) e as relações moleculares CuO/Fe ₂ O ₃ para oxihidróxidos de ferro de diferentes localizações.	130

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFIAS

FOTOMICROGRAFIA	1 - Anfibólito cumingtonita (A) mostrando início de alteração através de suas descontinuidades, com a formação de produto secundário amarelo-esverdeado (P), caracterizando o padrão de alteração linear irregular. Microscópio Óptico, luz natural . .	140
FOTOMICROGRAFIA	2 - Segundo estágio de alteração dos anfibólitos cumingtonita. A: anfibólito P': produto de alteração castanho .	140
FOTOMICROGRAFIA	3 - Pseudomorfose de anfibólito cumingtonita, constituída por um "box-work" ferruginoso poroso. Microscópio Óptico, luz natural . .	140
FOTOMICROGRAFIA	4 - Granada almandina (Gr) mostrando início de alteração através de suas descontinuidades, que por sua geometria caracterizam os padrões de alteração linear cruzado, linear irregular e pelicular. Fe: oxihidróxidos de ferro; Cl: fissuras com clorita. Microscópio Óptico, luz natural . .	142
FOTOMICROGRAFIA	5 - Granada almandina em alteração (Gr), com a formação de um plasma ferruginoso castanho-preto (Fe) e coroas de goethita bem cristalizada (Fe'). Microscópio Óptico, luz natural . .	142
FOTOMICROGRAFIA	6 - Pseudomorfose de granada, constituída por um "box-work" ferruginoso poroso. Go: goethita bem cristalizada. Microscópio Eletrônico de Varredura.	142
FOTOMICROGRAFIA	7 - Biotitas em alteração (Bi) com ferruginização e deposição de caolinita (Ca) nos espaços interlamelares. Observa-se a desorganização da estrutura micácea em vários locais, e a ocorrência do plasma secundário (Pl) entre os cristais de biotita. Microscópio Óptico, luz natural . .	144
FOTOMICROGRAFIA	8 - Pseudomorfose de biotita constituída por caolinita (Ca) em meio ao plasma secundário argilo-ferruginoso (Pl) .	144
FOTOMICROGRAFIA	9 - Pseudomorfose de biotita constituída por esmectita nontronita (Esm.). Microscópio Óptico, luz natural . .	144

FOTOMICROGRAFIA 10	- Material ferruginoso (goethita em hábito globular) (Go) nos espaços interlamelares de biotita (Bi). Microscópio Eletrônico de Varredura	146
FOTOMICROGRAFIA 11	- Halóisita (Ha) e caolinita (Ca) na fração micácea. Microscópio Eletrônico a Transmissão	146
FOTOMICROGRAFIA 12	- Biotita em alteração, mostrando os estágios biotita alterada (Bi.alt.), esmectita (Esm.) e caolinita (Ca). Microscópio Óptico, luz natural . .	146
FOTOMICROGRAFIA 13	- Biotita em alteração (Bi) mostrando a evolução em esmectita (Esm.) nas bordas das lamelas. Microscópio Eletrônico de Varredura	146
FOTOMICROGRAFIA 14	- Esmectita verde (Esm) e malaquita (Mal) do sistema fissural, nível de transição. Microscópio Óptico, luz natural . .	148
FOTOMICROGRAFIA 15	- Esmectita verde ao Microscópio Eletrônico de Varredura	148
FOTOMICROGRAFIA 16	- Malaquita apresentando clivagens romboédricas, cavidades de dissolução e reprecipitações. Microscópio Eletrônico de Varredura	148
FOTOMICROGRAFIA 17	- Criptomelana do sistema fissural supergêneo, apresentando hábito botrioidal. Microscópio Eletrônico de Varredura	150
FOTOMICROGRAFIA 18	- Criptomelana (Cr) nos espaços interlamelares de biotita (Bi), com análise química qualitativa para manganês e cobre, ao longo do perfil AA ^T Microscópio Eletrônico de Varredura	150
FOTOMICROGRAFIA 19	- Depósito fissural de oxihidróxidos de ferro (goethita)(Go), em meio a pseudomorfoses de anfibólio (A) e magnetita (M). Microscópio Óptico, luz natural . .	150
FOTOMICROGRAFIA 20	- Caolinita do plasma secundário argilo-ferruginoso, cristalizada em acordeon. Microscópio Eletrônico de Varredura	150
FOTOMICROGRAFIA 21	- Cristalização de goethita acicular na superfície de cristal de magnetita. Microscópio Eletrônico de Varredura	150

AGRADECIMENTOS

Nesta oportunidade, gostaria de expressar meus sin
ceros agradecimentos a diversas pessoas e entidades que, de variada
das formas, tornaram possível a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São
Paulo - FAPESP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científic
co e Tecnológico - CNPq, que contribuíram decisivamente para a
realização deste trabalho, com a concessão de auxílios financeiros

À DOCEGEO-Geologia e Mineração S/A., que interessou
-se pelo tema deste trabalho, proporcionando a realização de viaja
gens à área, fornecendo toda a infraestrutura para os trabalhos
de campo e permitindo o nosso acesso a todos os seus dados e amostr
as.

Ao Prof. Dr. Adolpho José Melfi, pela orientação se
gura e constante, pelo exemplo de dinamismo, determinação e espí-
rito científico e pelo estímulo para cumprir todas as etapas do
trabalho, bem como pela escolha do tema, de grande interesse cienti
fífico e aplicado e pelos contatos com diversos pesquisadores e
entidades, possibilitando a realização de estágios em diferentes
laboratórios, enriquecendo assim, não só a parte analítica desta
pesquisa, mas também a minha formação.

À Prof. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira, quem
despertou meu interesse pela geoquímica, pelo apoio e amizade.
Igualmente ao Prof. Dr. Adilson Carvalho e ao Prof. Joel Barbujani
Sĩgolo.

Ao Prof. Dr. José Vicente Vallarelli, que tornou possí
vel a execução das análises microgeoquímicas preliminares.

Aos integrantes da Missão ORSTOM (Institut Français
de Recherche Scientifique pour le Développement em Cooperação) no
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, Drs. Armand

Chauvel e Jean Delvigne, além de Jean-Claude Parisot, que acompanhou de perto quase todo o trabalho, auxiliando efetivamente várias etapas. Ao Dr. Bruno Boulangê, que leu parte dos manuscritos pacientemente, enriquecendo, com suas sugestões, a versão final. Aos Drs. Claude Gense e Dominique Rambaud e ao químico Sylvain Locati por possibilitarem a realização do estágio nos laboratórios de Microsonda Eletrônica da ORSTOM em Bondy, e à Sra. Bouleau pelas análises ao Microscópio Eletrônico a Transmissão.

Ao Dr. Daniel Nahon, por tornar possível a realização do estágio na Universidade de Poitiers.

Ao Dr. Jean-Jacques Trescases e mais uma vez ao Dr. Armand Chauvel e respectivas famílias, pelo apoio durante minha permanência na França.

Aos Drs. George Calas e Alain Manceau, da Universidade de Paris VII, pelo auxílio nas análises de Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho realizadas em seus laboratórios.

À Dra. Christine Mosser, do CNRS/Universidade Louis Pasteur, Strasbourg, pelas sugestões.

Aos funcionários do Instituto de Geociências-USP, atuando na Biblioteca, na Secretaria, Laboratório de Geoquímica, Difração de Raios-X e Preparação de Amostras do Departamento de Geologia Geral, na Seção de Desenho, na Seção de Laminação, na Gráfica e na Administração, que contribuíram com sua boa vontade e simpatia.

O meu agradecimento especial aos amigos e colegas da Pós-Graduação do IGUSP e da Universidade de Poitiers - Juracy, Luciana, Maria José, Ana Maria, Nena, Tereza, Sandra, Joel, Angélica, Cesar, Sílvio, Rosa, Ivanka, Erick e tantos outros - que, com a solidariedade e carinho peculiar aos estudantes, entremearam de alegrias estes anos de trabalho.

Agradeço, finalmente, aos meus pais e irmãos pelo constante apoio, proporcionando todas as condições para que eu pudesse me dedicar à Universidade.

RESUMO

O depósito de cobre do Salobo 3 α , Serra dos Cara-jás, 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 e 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 neoformação 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 cuprífera mais importante pela sua maior abundância em termos globais no manto de alteração.

ABSTRACT

The copper deposit of Salobo 3a, 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 3a 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 shows that in the weathering mantle copper can be associated with secondary phases formed either by neoformation 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);
- . **manganesiferous minerals:** cryptomelane found in the fissural system (up to 25% CuO).

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

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. OBJETO DE ESTUDO

Com o amplo programa de prospecção mineral executado pela Rio Doce Geologia e Mineração S.A. - DOCEGEO, a partir de 1974, na região entre os rios Xingu e Araguaia, Estado do Pará, várias jazidas foram reveladas formando, juntamente com as jazidas de ferro já conhecidas, a principal província mineral brasileira, a Província Mineral de Carajás (figura 1).

O cobre é um dos principais bens desta província, apresentando um potencial considerável. A jazida de cobre do Salobo 3α é parte de um conjunto de depósitos e ocorrências cupríferas sulfetadas numa sequência de rochas metassedimentares e metavulcânicas. As mineralizações em cobre estão associadas a diferentes ambientes geológicos, sendo que os depósitos economicamente mais importantes são associados aos ambientes vulcano-sedimentar (xistos a anfibólito), vulcanogênico (xistos a anfibólito ou anfibólitos) e sedimentar (arenitos, grauvas, siltitos e pelitos negros).

Segundo Farias e Saueressig (1982), este conjunto constitui uma faixa que ultrapassa 70 km de extensão, com direção N70W, localizada a norte do flanco setentrional do sinclínio de Carajás (figura 3).

Até novembro de 1981 haviam sido perfurados cerca de 28.000 m no programa de sondagem para a pesquisa desta jazida, revelando uma cubagem de 1137.10^6 t de minério, com teor médio de 0,85% Cu (Farias e Saueressig, op. cit.).

FIGURA 1 - Localização da jazida de cobre do Salobo 3α, Serra dos Carajás (Fonte: DOCEGE0)

Estas rochas mineralizadas sofreram uma alteração em clima equatorial, que causou a destruição dos sulfetos e uma redistribuição do cobre para outras fases. O material resultante desta alteração, que pode atingir até cerca de 100 m de espessura, apresenta uma conservação aproximada dos teores em cobre do minério primário (0,85% Cu para o minério primário e 0,77% Cu para o minério alterado, segundo dados de Farias e Saueressig, 1982), sem contudo apresentar minerais secundários de cobre que justifiquem aqueles teores. Isto indica que existe outra ou várias outras formas de ocorrência adotadas pelo cobre no decorrer da alteração dos sulfetos das rochas sãs, como íon adsorvido pelas micas, óxidos de ferro e argilominerais, ou mesmo integrando suas estruturas.

Neste contexto, foram definidos como objetivos para esta pesquisa, por um lado, o estudo do processo e dos mecanismos de alteração que afetaram as rochas mineralizadas em cobre do depósito Salobo 3 α , sob os pontos de vista geoquímico, mineralógico e micromorfológico, e por outro lado, a caracterização do comportamento dinâmico do cobre ao longo da alteração, ou seja, sua localização nas diversas fases secundárias, a partir da desestabilização dos sulfetos.

2. METODOLOGIA

Os estudos sobre a alteração intempérica das rochas até há alguns anos caracterizavam-se por admitir os fenômenos como globais e generalizados em cada horizonte de alteração, definindo a sua evolução como um todo, em relação ao material inicial, o que significa definir o processo "médio" atuante na alteração, considerando cada fácies de alteração como um meio homogêneo. Além disso, consideravam as reações existentes como reações em solução, obedecendo às leis do equilíbrio químico e termodinâmico.

Nos últimos anos, contudo, a crescente utilização de equipamentos de análise sofisticados, permitiu a obtenção de

novos dados e a compreensão de que o meio de alteração é constituído por um conjunto de microssistemas justapostos, isolados momentaneamente, e diferentes entre si por suas características mineralógicas, químicas, físico-químicas e texturais (Nalovic e Pedro, 1979; Henin e Pedro, 1979; Chaussidon e Pedro, 1979 e Ilde fonse et al., 1979).

A partir da compreensão deste fato, tornaram-se claros os motivos que conduziram a uma evolução da metodologia utilizada neste tipo de estudo, evolução esta que visou considerar não somente a natureza global dos processos mas a sua localização e os seus mecanismos; não somente as reações que ocorrem em soluções diluídas, mas aquelas que se produzem nas interfaces dos minerais e nos meios mais concentrados, e ainda não somente as evoluções provenientes do movimento de percolação das soluções mas também os fenômenos onde os movimentos dos íons resultam da existência de gradientes químicos e térmicos.

Enfim, os minerais secundários resultantes da alteração nem sempre são minerais de neoformação, a partir da cristalização de íons em solução. Provêm, muitas vezes, de uma evolução progressiva por reajustamento das redes cristalinas dos minerais primários, dando origem aos minerais de transformação, o que evidencia a existência de sistemas fora do equilíbrio ou constituindo equilíbrios meta-estáveis nos níveis de alteração superficial.

Assim justifica-se a importância que adquiriram na última década, os métodos pontuais no estudo da alteração (microscopia óptica e eletrônica, microssonda eletrônica, difração de raios-X sobre material amostrado em escala microscópica ou sobre determinados microssítios em lâminas delgadas).

Os métodos globais de análise mineralógica, química ou física sobre amostras inteiras, mantêm sua importância na medida em que fornecem dados úteis no reconhecimento preliminar do material, bem como possibilitam a compreensão dos fenômenos globais da alteração, com a caracterização dos grandes processos de alteração (hidrólise, alcalinólise, acidólise) e cálculos dos balan

ços geoquímicos isovolume, isoalumínio, etc., que fornecem informações dos fenômenos ao nível da paisagem.

Para o presente estudo, foi feita uma amostragem dos testemunhos de sondagem colocados à disposição pela DOCEGEO, e também das galerias e chaminés abertas durante o programa de prospecção da jazida, bem como de cortes de estrada visitados durante os trabalhos de campo.

A amostragem foi efetuada simultaneamente à descrição macroscópica do material "*in situ*" no caso das galerias, chaminé e cortes de estrada ou dos testemunhos inteiros, no caso das sondagens. O objetivo foi obter material representativo de todas as facies litológicas atingidos pela mineralização em cobre e de todas as facies de alteração. Não foi propósito deste trabalho quantificar o cobre total contido nas diversas fases secundárias em relação ao volume do manto de alteração, o que exigiria uma outra sistemática de amostragem.

O reconhecimento preliminar do material amostrado, em laboratório, foi feito através de análises mineralógicas por **Difração de Raios-X**. Estas análises permitiram um conhecimento da mineralogia do material, embora os minerais menos abundantes só tenham sido identificados mais tarde, durante o estudo microscópico. Este método foi também utilizado sobre as frações micáceas de amostras ricas em micas, frações estas separadas manualmente a partir das amostras desagregadas, o que permitiu a identificação dos minerais presentes nas pseudomorfoses de biotitas nos vários níveis.

Todo o material foi estudado ao **Microscópio Óptico**, sendo que a maior parte das amostras exigiu um endurecimento prévio com resina (Verbeke, 1969), para possibilitar a confecção das lâminas delgadas e seções polidas.

A análise microscópica teve por objetivo não só a identificação dos minerais presentes, mas o reconhecimento dos pontos onde ocorre a alteração de cada mineral primário, e a evo

lução desta alteração através do estudo de seqüências de amostras. Estas observações possibilitaram a escolha de microssítios representativos de cada tipo e etapa de alteração dos minerais, que foram posteriormente analisados à **Microsonda Eletrônica**. Além disso, estas observações ao microscópio óptico permitiram reconhecer os microssistemas onde ocorrem os materiais a serem analisados, ou seja, reconhecer as relações microestruturais entre as diversas fases.

Parte do material disponível foi analisado quimicamente por via úmida (análise total por **Espectrofotometria de Ab**sorção Atômica, **Colorimetria e Gravimetria**), mas estes resultados não foram aqui utilizados devido à sua natureza, já que se procurava resultados mais pontuais sobre a alteração dos minerais primários e a localização do cobre.

Após esta fase inicial de reconhecimento, foi iniciada uma segunda fase nos trabalhos de laboratório, com a utilização da **Microscopia Eletrônica de Varredura** com ou sem analisador, **Microscopia Eletrônica a Transmissão**, **Microsonda Eletrônica** e **Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho**, com os seguintes objetivos:

- . **Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.):** observação dos aspectos morfológicos do material "*in natura*" sob grande aumento, incluindo as relações espaciais entre as diferentes fases minerais e morfológicas, que evidenciam muitas vezes as relações genéticas entre elas.

A análise química qualitativa sobre o materiál observado indicou a composição química qualitativa das diferentes fases observadas, a presença ou ausência de cobre em cada fase, bem como a natureza homogênea ou não da distribuição dos elementos nos materiais.

- . **Microscopia Eletrônica a Transmissão:** este método, que propiciou aumentos maiores que ao M.E.V., não foi aplicado sobre as amostras "*in natura*", mas sobre o material pulverizado, o que impos

sibilitou a observação das relações espaciais entre as diferentes fases, mas favoreceu a observação da morfologia individual dos cristais, como por exemplo, as placas hexagonais de caolinita, os tubos de haloisita e as placas ou lamelas onduladas e enrugadas de minerais micáceos em transformação.

Microsonda Eletrônica: as microanálises geoquímicas possibilitaram basicamente dois tipos de interpretação; por um lado, a partir da composição química e cálculo da fórmula estrutural, pudemos reconhecer a mineralogia de certas fases que nem sempre são facilmente reconhecíveis com precisão ao Microscópio Óptico, como é frequentemente o caso de produtos de alteração intemperica ou hidrotermal, principalmente argilominerais. Estes materiais ocorrem geralmente em cristais muito finos e intimamente associados a oxihidróxidos de ferro e manganês ou outros, o que dificulta ainda mais sua identificação ao Microscópio Óptico. Por outro lado, as análises sobre os minerais primários e seus produtos de alteração forneceram informações de grande importância na interpretação dos mecanismos de evolução daqueles minerais, que se referem aos locais (microssítios) por onde a alteração se inicia, e aos elementos que são perdidos ou fixados durante o processo.

Os resultados das microanálises, possibilitaram a construção de diagramas envolvendo os vários parâmetros geoquímicos, o que auxiliou a interpretação das evoluções observadas.

As fórmulas estruturais foram calculadas a partir dos dados expressos em porcentagens em óxidos, segundo o método de Foster (1962), que atribui, para os minerais aqui estudados, os seguintes conteúdos aniônicos:

- filossilicatos 1/1: $O_{10}(OH)_8$ (base de cálculo: 14 oxigênios)
- filossilicatos 2/1: $O_{20}(OH)_4$ (base de cálculo: 22 oxigênios)
- anfibólios : $O_{22}(OH)_2$ (base de cálculo: 23 oxigênios)
- granadas : O_{24} (base de cálculo: 24 oxigênios)

Espectroscopia de Absorção Infra Vermelho: este tipo de estudo pode trazer contribuições não somente à identificação mineralógica, como a Difração de Raios-X, mas também no que se refere a informações mais detalhadas, com relação a substituições isomórficas na rede cristalina e à identificação de modificações no retículo cristalino de minerais em curso de alteração, além da possibilidade de pesquisar a presença de impurezas minerais com uma precisão maior que a oferecida pela Difração de Raios-X. A identificação de substituições isomórficas seria o tipo de resultado mais interessante aos objetivos deste trabalho. Entretanto, não foi possível entrar neste domínio em função de limitações práticas encontradas durante a utilização dos aparelhos. Mesmo assim, este método foi útil em outros tipos de informações, que serão vistas ao longo do texto.

O fluxograma da figura 2 resume a sequência dos trabalhos analíticos.

FIGURA 2 - Fluxograma dos trabalhos de laboratório realizados.

3. O COBRE NAS ROCHAS E NA ALTERAÇÃO

Sendo um elemento calcófilo, o cobre tende a se concentrar nos sulfetos durante a cristalização magmática. Segundo Newhouse (1936) e Ramdohr (1940) (in Al Hashimi e Browlown, 1970) o cobre ocorre principalmente ou exclusivamente como calcopirita em rochas ígneas inalteradas; parcialmente ocorre também em outros sulfetos de cobre, e como elemento traço na pirita; encontra-se ainda, se bem que mais raramente, como cobre nativo.

Considerando-se os raios iônicos do Na^+ ($0,98 \text{ \AA}$) e do Fe^{++} ($0,74 \text{ \AA}$), nota-se que eles poderiam ser substituídos respectivamente por Cu^+ ($0,96 \text{ \AA}$) e por Cu^{++} ($0,72 \text{ \AA}$). Ringwood (1955) concluiu que os íons de cobre deveriam formar ligações mais fracas que o sódio ou ferro, devido a problemas de eletronegatividade, resultando numa concentração do cobre nas fases residuais do magma. A mesma conclusão, de que o cobre seria excluído das estruturas cristalinas, com preferência para o Na^+ e o Fe^{++} foi obtida por vários outros autores, a partir da aplicação de outros conceitos químicos (Curtis, 1964 e Nockolds, 1966, in Al Hashimi e Browlown, op. cit.).

Na forma de elemento traço, o cobre ocorre em silicatos ou óxidos. Traços de cobre têm sido encontrados em quase todos os minerais comuns formadores de rochas, e o mineral que apresenta um mais amplo intervalo de conteúdo em cobre é a biotita, com os valores variando de 6 a 4000 ppm Cu (Al Hashimi e Browlown, op. cit.)

Wedepohl (1973), a partir de uma compilação de análises para cobre em diversos minerais feitas por vários autores, calculou seus teores médios (tabela 1). Estas médias e as superposições dos teores para os diferentes grupos minerais mostram que o cobre não tem preferência particular por uma estrutura de silicato ou de óxido.

MINERAL (Nº DE ANÁLISES)	MÉDIA (ppmCu)	TEORES MÍNIMO E MÁXIMO (ppmCu)
olivinas (51)	115	8- 960
piroxênios (90)	120	4-1000
anfibólios (40)	78	3- 300
biotitas (660)	86	1-2000
plagioclásios (108)	62	8- 850
magnetitas (250)	76	5- 850

TABELA 1 - Teores em cobre para diversos minerais, analisa dos por vários autores, segundo Wedepohl (1973).

Al Hashimi e Browlown* (1970), estudando biotitas do batólito de Boulder, Montana (EUA) sugerem que valores mais altos que 200 ppm em cobre nas biotitas seriam sempre devido a inclusões de sulfetos, e que biotitas ígneas tendem a ter baixo conteúdo em cobre, a menos que alteração hidrotermal e/ou mineralização estejam associadas à rocha. Parry e Nackowski (1963) também encontraram sulfetos em biotitas provenientes da alteração hidrotermal, que pode ter removido ao mesmo tempo muito do cobre e outros elementos traços da estrutura da biotita, que comportaria originalmente um certo número de sítios onde a substituição diadômica poderia ocorrer, de acordo com as regras de Goldschmidt.

Lovering et al. (1970) e Graybeal (1973) (in Henley e Brown, 1974) registraram a ausência de minerais de cobre visíveis nos concentrados de biotita por eles analisados; particularmente Graybeal (op. cit.), que estudou biotitas da província cuprífera do Arizona (EUA), sugeriu que o cobre pode ocorrer **na estrutura da biotita**, em concentrações ao menos tão altas como 3.658 ppm, e que 200 ppm não é o limite como foi sugerido por Al Hashimi e Browlown (op. cit.)

Henley e Brown (1974) sugeriram que os baixos teo

res em cobre da biotita primária de Ukaparinga (cujos produtos de alteração intempérica adquirem cobre) indicam que biotitas metamórficas normalmente têm um teor em cobre mais baixo, mesmo quando a cristalização ocorre diretamente em contato com sulfetos de cobre singenéticos.

O conteúdo em cobre nas rochas estaria, segundo Al Hashimi e Browlown (1970), ligado a:

- a) grãos de sulfetos, em rochas de todos os estágios de diferenciação;
- b) concentrado como elemento traço em silicatos ou óxidos de rochas tardias;
- c) sulfetos depositados por soluções hidrotermais residuais.

Mosser (1980) fez uma compilação dos dados disponíveis na literatura sobre o conteúdo em cobre nas diversas rochas, concluindo que este conteúdo é em geral menor nas rochas graní-ticas que nas rochas mais básicas, e as grandes variações de teores que existem em cada grupo, são provavelmente devidas à existência de sulfetos de cobre.

Uma síntese de resultados de análises para cobre em diversas rochas foi feita por Wedepohl (1973) (tabela 2).

Durante a alteração superficial, o cobre é liberado a partir dos sulfetos, silicatos e óxidos, concentrando-se nas soluções, devido à alta solubilidade dos sulfatos de cobre (172 g/l a 20°C, segundo Routhier, 1965). O cobre presente nas águas meteóricas pode ser fixado pelos minerais argilosos (Correns, 1924; De Mumbrum e Jackson, 1956; Krauskopf, 1956; Heydeman, 1959; Bingham et al., 1964 e Mookherjee e Tengikai, 1985) pelos óxidos de ferro e de manganês (Krauskopf, 1956), e pela matéria orgânica (Krauskopf, 1956 e Ong e Swanson, 1966). Segundo Laville-Timsit et al. (1976), a fixação de metais por óxidos, hidróxidos e argilo-minerais é relativamente freqüente.

Nos minerais de origem sedimentar, os teores em co

bre também variam grandemente, como mostra a tabela 3 (Mosser,1980).

ROCHA	MÉDIA (ppmCu)	TEORES MÍNIMO E MÁXIMO (ppmCu)
ultramáficas	47	2-300 (1)
basálticas e gabróides	-	40-60 (2)
graníticas	-	10-20 (3)

Fontes: (1)-Edel'shteyn (1960), Bilgrami (1961), Dawson (1962), Watkinson e Irvine (1964), Zlobin e Dimitriyev (1968), Engel e Fisher (1969), Vinogradov et al. (1971) e Upton e Wadsworth (1972).
 (2)-Zlobin e Dimitriyev (1968), Smith (1969), Weigand e Ragland (1970) e Leterrier et al (1972).
 (3)-Herz e Dutra (1960), Hamaguchi et al. (1961), Hugi e Swaine (1963), Kolbe e Taylor (1966) e Isnard (1970).

TABELA 2 - Teores em cobre para os diversos tipos de rochas, segundo Wedepohl (1973).

ROCHA	TEORES MÍNIMO E MÁXIMO (ppmCu)
arenitos	9-30 (1)
argilitos continentais e marinhos	20-70* (2)
quartzitos ferruginosos do pré-Cambriano	30-1000(3)

* os maiores teores correspondem aos sedimentos argilosos de grande profundidade, compreendendo os nódulos plurimetálicos.

Fontes: (1)-Savul et al. (1958), Shoemaker et al. (1959), Morozov (1962), Hartman (1963) e Litvin (1963).
 (2)-Shaw (1954), Morita (1955), MacPherson (1958), Morozov (1962), Litvin (1963), Mokienko e Mitrofanov (1963), Fenner e Hagner (1967) e Lebedev (1967).
 (3)-Ohle (1972).

TABELA 3 - Teores em cobre para algumas rochas de origem sedimentar, segundo Mosser (1980).

Além da possibilidade de fixação do cobre pelas diversas fases supérgenas (argilominerais, óxidos de ferro e de manganês e matéria orgânica), o cobre liberado pela alteração dos sulfetos pode formar, como resultado do intemperismo dos sulfetos, minerais secundários de cobre, que apresentam uma zonalidade que depende da evolução da zona de oxidação. Os parâmetros desta evolução e que determinam a zonalidade são as condições físico-químicas e de circulação das águas, bem como as disponibilidades geoquímicas. Assim são formadas as jazidas de oxidação-cementação, com a redeposição das substâncias oxidadas e dissolvidas, seja como minerais oxidados, seja ainda como sulfetos enriquecidos, mais profundamente.

Koud (1985) encontrou a seguinte seqüência de minerais de cobre, para duas jazidas cupríferas do Congo:

topo	↑	óxidos	
		silicatos	
		carbonatos	
		sulfatos	
		sulfetos secundários	
		sulfetos primários	
base			
			ambiente supérgeno
			ambiente endógeno

Estudos termodinâmicos efetuados pelo mesmo autor, confirmaram os fundamentos teóricos para esta seqüência mineral.

Freqüentemente, a alteração de sulfetos primários, entre os quais sulfetos de cobre, produz produtos ferruginosos que fornecem informações sobre a natureza da mineralização, a partir da textura, cor e posição dos oxihidróxidos de ferro, já que cada sulfeto gera um esqueleto característico ("box work"), após sua alteração. Este fato tem sido de grande importância na classificação e identificação dos "chapêus de ferro". Numerosos autores trataram deste assunto, entre eles Blanchard e Boswell (1925 e 1930), Locke (1926), Andrew (1932), Blanchard (1939 e 1968), Graham (1965) e Koud (1985).

Na jazida do Salobo 3 α , Serra dos Carajás, objeto deste trabalho, os trabalhos prévios (DOCEGEO, 1981) mostraram que a dissolução dos sulfetos primários não é seguida da formação de uma jazida típica de oxidação-cementação. Embora haja uma conservação aproximada dos teores globais na zona oxidada em relação ao minério primário, não há enriquecimento dos sulfetos na base do perfil influenciado pelas águas supérgenas, nem a formação de importantes quantidades de minerais oxidados de cobre.

CAPÍTULO II

OS MATERIAIS ESTUDADOS E SUA LOCALIZAÇÃO

1. ÁREA DE ESTUDO

a) Aspectos Geográficos

• Localização

A jazida de cobre Salobo 3 α pertence à **Província Mineral dos Carajás**, Estado do Pará, e está situada 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; em linha reta, dista 520 km de Belém (figura 1).

A Província Mineral dos Carajás compreende não somente a Serra dos Carajás propriamente dita, que corresponde praticamente ao sinclínório dos Carajás e onde realmente estão concentradas as principais jazidas conhecidas, mas toda a região sob sua influência situada no sul do Pará, entre os rios Araguaia e Xingu, abrangendo uma área aproximada de 120.000 km².

Seus principais acidentes geográficos correspondem à Serra dos Carajás, ao norte, abrangendo várias unidades com denominações locais (Norte, Sul, Leste, Sereno, Esquecida, Buritirama, Cinzento, Salobo, Aquiri, Arqueada, São Félix, etc.), à Serra dos Gradaús a sudoeste e à Serra das Andorinhas, a sudeste.

A Serra dos Carajás, onde está situada a maior

parte das grandes jazidas, pertence ao município de Marabá; a parte sul e o extremo oeste pertencem aos municípios de Conceição do Araguaia, de Santana do Araguaia e de São Félix do Xingu.

● Clima

O regime de chuvas apresenta duas estações contrastantes: a estação chuvosa que vai de novembro a maio, quando ocorre cerca de 90% do total das precipitações anuais, e a estação seca, mais curta, de junho a outubro, com precipitações esporádicas. A média anual de chuvas foi de 2.203 mm no período de 1969 a 1979 (AMZA-Serra dos Carajás), dos quais apenas 66 mm referem-se ao período seco. Este contraste acentuado de pluviosidade é um importante fator na formação de depósitos minerais supérgenos residuais. Os platôs têm um clima bem menos úmido que as áreas baixas. 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).

● Vegetação

Ocorrem na região basicamente três tipos de vegetação: cerrado, floresta densa e floresta aberta. Especificamente na área da Serra dos Carajás, ocorre apenas floresta (RADAM, 1981), com a seguinte distribuição: a **floresta densa montana**, onde dominam as árvores de "pau-preto", cobre cerca de 350 km² das partes mais altas da Serra dos Carajás, acima de 700 m de altitude aproximadamente; a **floresta densa submontana** estende-se por cerca de 13.500 km² de área arrasada e dos contrafortes mais baixos, e é caracterizada pela castanheira; finalmente, a **floresta aberta**, com cerca de 4.500 km² de área, representa o restante da folha SB. 22X-C (Rio Itacaiúnas), onde se insere a região da Serra dos Carajás, reveste a superfície aplainada capeada por sedimentos arenosos, circunscritos às proximidades da Serra dos Carajás, e é caracterizada por grupos de babaçual e cipoal, com palmeiras e

FIGURA 3 - Mapa geológico regional e coluna estratigráfica da região da Serra dos Carajás (Modif.de Hirata et al., 1982)

castanheiras.

b) Aspectos Geológicos e Geomorfológicos

● Geologia regional

A região dos Carajás - considerada como a área delimitada a leste pelos rios Araguaia e Tocantins, a oeste pelo rio Xingu, a norte pelas serras do Bacajã, e a sul pela serra de Gradaus - corresponde à porção mais oriental da plataforma Amazônica de Suszczynski (1969) e Ferreira (1969) (in Hirata et al., 1982), e está inserida na margem oriental do craton do Guaporé (Santos, 1980).

Segundo vários trabalhos efetuados na área (Hirata et al., op. cit.; Viana, 1982; Santos, op. cit.; DOCEGEO, 1981 entre outros) a estratigrafia regional (figura 3) é composta em grande parte pelo **Complexo Xingu**, constituído por rochas polimeta-mórficas que afloram ao longo de rios ou em áreas topograficamente arrasadas. Estas rochas compreendem gnaisses, anfibolitos, migmatitos, granitos, cataclasitos, milonitos e seqüências tipo "*green stone belt*" a complexos básico-ultrabásicos estratiformes facies granulito. A idade mais antiga assinalada para as rochas deste complexo foi de 3.300 m.a.

Sobre o Complexo Xingu, a **Seqüência Salobo-Pojuca** salienta-se na topografia formando serras lineares segundo a direção WNW. Apresenta rochas metassedimentares submetidas a metamorfismo de alto grau (facies anfibolito) e retromorfisadas até facies xisto verde. Esta seqüência é cortada por intrusivas de diferentes naturezas. As jazidas e ocorrências estratiformes de cobre de Carajás estão inseridas nesta seqüência Salobo-Pojuca.

Em seguida, em direção ao topo da coluna estratigráfica, ocorre o **Grupo Grão-Pará**, portador das jazidas de ferro da

Serra dos Carajás, e que compreende três unidades litológicas. As unidades Superior e Inferior são vulcânicas basálticas representando diversos derrames com possíveis contribuições piroclásticas. A unidade intermediária, formalmente denominada de Formação Carajás, é constituída por formação ferrífera facies óxido, bandada, tipo itabirito.

A **Formação Rio Fresco** compreende uma seqüência transgressiva com clásticos grosseiros na base e clásticos mais finos até sedimentos químicos no topo, incluindo conglomerados, arenitos, siltitos, folhelhos, chert, níveis carbonatados, manganíferos (jazida de manganês do Azul), ocorrências de ouro e cobre (Serra Pelada e Bahia respectivamente), formação ferrífera bandada, além de manifestações vulcânicas básicas subordinadas (basaltos e diabásios).

Sobre esta última formação, ocorre o **Grupo Uatumã**, onde estão agrupadas as rochas vulcânicas não metamorfisadas e não dobradas, constituídas por uma seqüência diferenciada de basaltos, andesitos, riodacitos e rochas piroclásticas. Este grupo compreende a Formação Sobreiro, inferior, de caráter intermediário, e a Formação Iriri, predominantemente fêlsica.

Ocorrem intrusões graníticas cujas idades variam de 1.800 m.a. (Granito Serra de Carajás, associado à Formação Rio Fresco) a 1.400 m.a. (Granito Velho Guilherme, associado ao Grupo Uatumã). As intrusões mais recentes são freqüentemente portadoras de estanho.

Continuando em direção ao topo da coluna estratigráfica, encontramos a **Formação Gorotire**, que compreende sedimentos areníticos, às vezes conglomeráticos ou feldspáticos, siltitos e argilitos, que ocorrem tipicamente na Serra do Gorotire.

O **Supergrupo Baixo Araguaia** - denominação que substitui o termo Faixa Orogênica Araguaia-Tocantins - compreende os grupos **Estrondo** e **Tocantins**; o primeiro é composto por rochas metamórficas de facies anfibolito, como gnaisses, migmati-

Fig. 4 - MAPA GEOLÓGICO SIMPLIFICADO DA JAZIDA SALOBO 3α
SERRA DOS CARAJAS

Fonte: DOCEGEO (Farias e Saueressig, 1982)

tos, quartzitos, xistos magnesianos, e o segundo apresentando metamorfismo de facies xisto verde, com filitos, quartzitos e calcários. Nesta seqüência, são freqüentes as ocorrências de rochas intrusivas ultrabásicas, principalmente associadas ao Grupo Tocantins.

Enfim, já no Paleozóico, temos a ocorrência de sedimentos da Bacia do Maranhão, constituídos por sedimentos clásticos principalmente, mas também calcários e evaporitos, além de vulcânicas básicas toleíticas.

• Geologia da jazida

Segundo RADAM (1974), Viana et al. (1982) e Farias e Saueressig (1982), a seqüência Salobo (Proterozóico Inferior) é constituída por um conjunto de rochas metassedimentares com intrusões subordinadas. As camadas apresentam direção N70W com mergulhos acentuados para NE e SW. O vale do igarapé Salobo representa a posição aproximada do eixo de dobramento isoclinal. A tectônica rúptil foi bastante acentuada, produzindo fraturamentos de direção NNE e WNW. O conjunto foi submetido a metamorfismo facies anfibolito e retromorfolizado até facies xisto verde.

As rochas metassedimentares desta seqüência podem ser agrupadas em cinco unidades estratigráficas (quartzito, gnaiss superior, formação ferrífera bandada xistos e gnaiss inferior, do topo para a base), todas com contatos concordantes e transitacionais entre si, e cortadas por rochas intrusivas básicas (diabásios e microgabros), de idade aproximada de 560 m.a., e intrusivas de composição ácida (microgranitos) de idade aproximada de 1.800 m.a. (figuras 4 e 5).

Quartzito

Os quartzitos sustentam a topografia, formando um platô de 100 m de largura máxima e cerca de 2 km de extensão, com

FIGURA 5 - Representação dos facies litológicas no perfil geológico correspondente à galeria G-2, jazida do Salobo 3α, Serra dos Carajás (Fonte: DOCEGE0/Farias e Saue-
ressig, 1982).

espessuras da ordem de 100 a 150 m. São constituídos essencialmente por quartzo (80 a 90%), com sericita/muscovita, plagioclásio, feldspato potássico, hornblenda, clorita, turmalina, granada e zircão subordinados.

. Gnaiss Superior

O gnaiss superior constitui uma unidade de transição (100 a 200 m de espessura) entre os quartzitos e os xistos, com intercalações destas duas litologias em gnaisses tonalíticos. Apresenta como minerais principais plagioclásio albita (40 a 60%), quartzo (20 a 40%) e clorita (15 a 20%), e ainda hornblenda, biotita, turmalina, alanita, zircão e opacos subordinados. Os xistos e quartzitos intercalados são semelhantes aos das respectivas unidades. Eventualmente, podem ocorrer sulfetos de cobre nesta unidade, principalmente em níveis mais máficos de gnaisses tonalíticos.

. Formação Ferrífera Bandada

As formações ferríferas bandadas são descontínuas, com espessuras máximas de menos de 30 m, e extensão lateral máxima de cerca de 300 m, sendo constituídas por quartzo microcristalino e magnetita, distribuídos em bandas milimétricas. Normalmente, ocorrem na interface gnaiss superior/xistos, podendo também ocorrer estratigraficamente acima.

. Xisto

A unidade dos xistos é constituída por uma variedade de tipos litológicos metassedimentares, em função da abundância relativa dos minerais presentes, e pode ser subdividida como segue:

- xistos magnetíticos: rochas pretas a esverdeadas, com textura porfiroblástica ou granoblástica, de granulometria variável. Dentro do pacote de xistos, constituindo níveis de espessura decimétrica a métrica, ocorrem rochas com elevadas proporções de magnetita e silicatos com alto teor em ferro, que foram denomi-

nadas de Formação Ferrífera facies óxido-silicato (Martins et al., 1982), e que contêm a maior parte da mineralização cuprífe ra do Salobo. Esta mineralização é predominantemente disseminada, e restrita a certas camadas e portanto, estratiforme. Os mi nerais de minério são principalmente bornita, calcocita e calco pirita; os dois primeiros são predominantes na seqüência, sendo que a presença de calcopirita aumenta em direção à base dos xis tos.

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

- xistos estêreis: rochas de cor cinza a verde escuro, com textu ra porfiroblástica e granoblástica, não portadoras de minerali zação, ou onde os teores em cobre são menores que 0,3% Cu.

Ocorrem nesta unidade intrusões de rochas vulcâni cas de composição básica.

. **Gnaiss Inferior**

É a unidade que constitui a lapa dos xistos, compreendendo gnaisses tonalíticos semelhantes aos do gnaiss supe rior. Apresenta-se eventualmente mineralizada, com calcopirita em fraturas e disseminada. A espessura desta unidade não é conhecida.

• **Geomorfologia e Formações Superficiais**

As principais feições fisiográficas da região dos Carajás são as terras baixas cobertas por vegetação de floresta, e longas e sinuosas elevações formando platôs achatados ou arredondados quando sustentados por formação ferrífera. Estes platôs têm altitude de 600-700 m, com desnível de 200-300 m em relação às terras baixas florestadas, e dimensões de 2 a 8 km por 1 a 3 km. Sua altitude uniforme em centenas de quilômetros quadrados sugere

que representam resíduos de uma superfície anterior de aplainamento, amplamente distribuída. Quando a formação ferrífera está presente nestas elevações, uma canga superficial impede o crescimento de floresta densa, resultando numa série de clareiras que se sobressaem em contraste com a selva ao redor. A topografia destas clareiras é ondulada, com colinas provocando desníveis de até 100 m. É freqüente a formação de pequenos lagos sobre a canga, a partir de sua dissolução (Tolbert et al., 1971).

O relevo da região revela também influência tectono-estrutural, com a formação de zonas escarpadas relacionadas a falhas (RADAM, 1974).

A área do Salobo 3a constitui-se num trecho das serras alongadas, com direção WNW, sempre com altitudes máximas de 700 m, sustentadas pelos quartzitos superiores da sequência Salobo.

Os solos mais freqüentes na região, segundo RADAM (1974), são solos latossólicos, podzólicos e concrecionários lateríticos. Ocorrem ainda couraças ferruginosas e bauxíticas superficialmente.

Existem numerosas ocorrências de minerais econômicos ligados ao manto de alteração na Amazônia, de idade relativamente recente, como ouro, cassiterita, diamante, bauxita, caolim, manganês e cangas ricas em fragmentos de hematita de elevado teor. Tais ocorrências estão intimamente ligadas às superfícies de aplainamento, pois derivam do processo de pediplanação ou das condições paleoclimáticas que influíram na elaboração, preservação ou destruição de cada nível daquelas superfícies.

c) Recursos Minerais da Região da Serra dos Carajás

A maior parte do potencial mineral da Amazônia está concentrada na Região dos Carajás; com exceção da bauxita, cujas

jazidas de maior importância estão associadas aos platôs terciários do médio e baixo Amazonas e Paragominas, os demais bens minerais de grande uso industrial estão bem representados em Carajás.

A figura 6 mostra a associação dos diversos recursos minerais na região dos Carajás, com as unidades geológicas, segundo Santos (1981).

FIGURA 6 - Seção geológica ideal simplificada da região dos Carajás, mostrando os recursos minerais associados (Fonte: Santos, 1981).

2. MATERIAIS

a) A Rocha Sã

As rochas metassedimentares subjacentes aos perfis de alteração aqui estudados, são constituídas por uma sucessão de facies litológicas (figura 4), cujas características mineralogi

cas e texturais estão resumidas na tabela 4.

FACIES	MIN. ESSENCIAIS	MIN. ACESSÓRIOS	OBSERVAÇÕES
Biotita Xisto	Biotita	quartzo granada (almandina) anfibólio (cumingtonita) magnetita * sulfetos de ferro e cobre * anfibólio (riebeckita) * clorita, minesotaíta * ilmenita, olivina, plagioclásio * turmalina (schorlita) * stilpnomelana	Textura Orientada Feições de alteração metamórfica: cloritização das biotitas e anfibólios; fissuras com clorita e minesotaíta
Anfibólio-biotita xisto	Anfibólio (cumingtonita/grunerita) Biotita	(*) minerais esporádicos	
Formação Ferrífera	Magnetita	sulfetos de Fe, de Cu ou mistos quartzo	Textura maciça

TABELA 4 - Características das rochas metassedimentares da jazida de cobre do Salobo 3α (Serra dos Carajás)

Estes fácies litológicos podem se suceder em escala decimétrica a métrica, e apresentam granulação de fina a grossa, xistosidade geralmente bem marcada, com texturas porfiroblásticas, granolepidoblásticas e granonematoblásticas.

Todos os componentes ferromagnesianos destas rochas são bem mais próximos do polo ferrífero, como ocorre em outras formações metassedimentares do pré-Cambriano (French, 1983 e Floran e Papike, 1974). Os principais minerais primários da rocha são caracterizados a seguir:

. Biotitas

As biotitas ocorrem normalmente em cristais milimétricos

tricos, sempre bem orientados, proporcionando um aspecto xistoso às rochas, e contornando os porfiroblastos de granada e aglomerados de anfibólito. Existem dois tipos de biotitas, diferenciados pela cor de pleocroísmo, marrom para um tipo, e verde para outro.

FIGURA 7 - Representação, no diagrama triangular $K_2O/MgO/FeO$ das biotitas das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3 α , comparadas com biotitas de outras procedências, selecionadas por Deer et al. (1972).

As microanálises geoquímicas, efetuadas à Microson da Eletrônica mostram uma homogeneidade de composição, mesmo entre as biotitas de diferentes cores de pleocroísmo (figura 7). Em amostras aparentemente sãs, alguns pontos de análise revelaram baixos teores em potássio, o que foi interpretado como o início da alteração intempérica. Excluídos estes pontos, temos a seguinte composição química média (1) e fórmula estrutural correspondente (2) para as biotitas sãs:

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	CuO
(1)	33,45	13,30	34,72	0	0,11	8,05	1,82	0,12	1,09	0

A pobreza em magnésio e em alumínio octaédrico, verificada na fórmula estrutural (2), indica uma composição próxima do polo **anita**, quando consideramos a classificação de Deer et al. (1971), segundo mostra a figura 8.

Anita

Siderofilita

Flogopita

Eastonita

FIGURA 8 - Composição das biotitas do Salobo 3α, (+) na classificação de Deer et al. (1972).

Por outro lado, quando se utiliza a classificação de Foster (1960) (tabela 5), verifica-se que as biotitas do Salobo 3α posicionam-se no grupo das **siderofilitas** e **lepidomelanas**, considerando que, possivelmente, exista algum ferro trivalente compreendido nos teores em ferro obtidos apenas como ferro divalente nas análises aqui efetuadas.

As biotitas podem apresentar uma cloritização parcial, de origem metamórfica. A composição química destas cloritas (tabela 6) mostra a presença de potássio proveniente da biotita original.

	Camada Octaédrica	Camada Tetraédrica	Camada Interfoliar
carga	<0,6	-2,0 a -2,6	-2,0±0,2
Flogopita	$[(R^{+3}_{<1,0} Fe^{+2}_{<1,0} Mg_{6,0-4,0})$	$(Si_{6,0-5,4} Al_{2,0-2,6})(O_{20})(OH)_4]$	$K(Na, Ca/2)^{+2,0±0,2}_{2,0±0,2}$
cátions	6,0-5,7		
carga	<1,0	-2,0 a -3,0	-2,0±0,2
Mg-Biotita Fe ²⁺ -Biotita	$[(R^{+3}_{0,7-1,0} Fe^{+2}_{1,0-2,5} Mg_{3,5-1,0})$	$(Si_{6,0-5,0} Al_{2,0-3,0})(O_{20})(OH)_4]$	$K(Na, Ca/2)^{+2,0±0,2}_{2,0±0,2}$
cátions	5,8-5,3		
carga	<1,0	-2,0 a -3,0	-2,0±0,2
Siderofilitas Lepidomelanas	$[(R^{+3}_{1,0-2,0} Fe^{+2}_{4,5-3,0} Mg_{<0,3} Li_{0,3})$	$(Si_{6,0-5,0} Al_{2,0-3,0})(O_{20})(OH)_4]$	$K(Na, Ca/2)^{+2,0±0,2}_{2,0±0,2}$
cátions	5,8-5,3		

TABELA 5 - Classificação das biotitas, segundo Foster (1960).

. Anfibólitos

Três tipos de anfibólitos foram encontrados nestas rochas. Os dois tipos mais importantes pertencem à série cumingtonita-grunerita. O terceiro tipo, da série glaucofânio-riebeckita, ocorre esporadicamente, principalmente nas facies ferríferas.

Os primeiros (cumingtonita-grunerita) apresentam-se em grãos intensamente fraturados, com os traços das clivagens (hko) bem visíveis, e ocorrem geralmente em prismas alongados. Os da série glaucofânio-riebeckita ocorrem em grãos irregulares, sem traços de clivagens visíveis e raramente fraturados.

O reconhecimento destas espécies foi feito pelos estudos petrográficos e pelas microanálises geoquímicas para os tipos mais abundantes (1) e (2):

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	CuO
(1)	51,07	1,07	33,16	0,20	0,30	0,02	10,64	0,48	0

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	CuO
(2)	47,78	0,52	44,45	0,10	0,24	0	0,87	0,47	0

A figura 9 mostra a posição dos anfibólios aqui encontrados em relação às espécies vizinhas, segundo classificação de Deer et al. (1967).

FIGURA 9 - Representação no diagrama triangular Na/Mg/Fe, dos anfibólios das rochas mineralizadas em cobre do Salobo 3 α , segundo a classificação de Deer et al. (1967)

Assim como as biotitas, os anfibólios podem apresentar cloritização parcial. Estas cloritas são opticamente semelhantes às provenientes da transformação de biotitas, mas quimicamente apresentam diferenças, como se pode notar pela média das microanálises geoquímicas (tabela 6).

. Granadas

As granadas ocorrem em porfiroblastos irregulares, de dimensões centimétricas, englobando outros minerais; são intensamente fraturadas e cortadas por várias gerações de fissuras com

cloritas. As microanálises geoquímicas permitiram situá-las dentro da série pirlspita (figura 10). Sua fórmula estrutural média foi determinada na base 24 oxigênios:

FIGURA 10 - Representação no diagrama triangular Fe/Mg/Mn, das granadas das rochas mineralizadas em cobre do Sa lobo 3α.

. Outros minerais

As cloritas, além da associação com biotitas e anfí bōlios, podem ainda ser encontradas em fissuras transminerais, de espessura microscópica; freqüentemente atravessam os cristais de granada. Sua composição química média é apresentada na tabela 6:

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	CuO
a	28,99	13,11	35,97	0,03	0,05	4,98	14,24	0,13	0,89	0
b	39,66	1,57	52,20	0,01	0,02	0	0,37	0,58	0,03	0
c	32,21	7,25	47,05	0,02	0	0,09	0,49	0,08	0,07	0

TABELA 6 - Composição química média das cloritas encontradas nos diversos facies litológicos do Salobo 3 α , Serra dos Carajás (análises à microsonda eletrônica)
a: cloritas associadas à cloritização das biotitas
b: cloritas associadas à cloritização dos anfibólios
c: cloritas associadas às fissuras transminerais

O quartzo ocorre em grãos irregulares, justapostos ou isolados, ou ainda em filões submilimétricos, apresentando extinção ondulante e fraturamento às vezes intenso.

A magnetita é o principal mineral opaco presente, seja como mineral essencial nos facies formação ferrífera, ou como mineral acessório nos facies biotíticos/anfibolíticos, onde ocorre disseminada e também nas fraturas e clivagens dos outros minerais (granadas, anfibólios e biotitas).

Ocorrem ainda na rocha fresca (tabela 4) minesotaita, ilmenita, plagioclásio, turmalina (schorlita) e olivina, com pequena representatividade.

. A mineralização em cobre

A mineralização em cobre, disseminada, é constituída por bornita e calcocita que perfazem 85% dos minerais de cobre, e também por calcopirita, e secundariamente covelita e digenita.

A bornita está presente em aglomerados de cristais

finos, disseminada, em bandas decimilimétricas, em fraturas na rocha e nos minerais de ganga. Geralmente mostra substituição parcial por calcocita e mais raramente, digenita. Forma intercrescimentos complexos com calcocita, por vezes mirmequíticos. Calcocita ocorre formando intercrescimentos complexos com covelita e digenita. Encontra-se em maior quantidade nas zonas remobilizadas e de enriquecimento secundário. Calcopirita apresenta-se em cristais xenoblásticos, formando agregados com bornita, que a substitui a partir das bordas; ocorre também em fraturas das rochas (Martins et al., 1982).

Uma série de outros minerais são encontrados associados a estes sulfetos, em pequenas quantidades: pirita, pirrotita, pentlandita, molibdenita, cobaltita, hessita, kamiokita, telurbismutita, grafita, niquelita, mancherita, clinosaflorita e cobre e ouro nativos (Goní, 1981). Stilpnomelana está frequentemente associada à mineralização.

Os minerais de minério são encontrados em níveis estratiformes geralmente associados aos facies tipo xistos com magnetita, mas também aos outros facies litológicos.

Esta mineralização corresponde a um teor médio de 1,28% Cu para o minério rico e 0,48% Cu para o minério pobre, enquanto que o minério alterado objeto desta pesquisa, apresenta um teor médio de 0,77% Cu, conforme os resultados da pesquisa efetuada pela DOCEGEO (Farias e Saueressig, 1982).

b) O Perfil de Alteração

O manto de alteração intempérica que recobre de forma contínua as rochas da região, apresenta uma espessura média de 60 m, podendo localmente atingir 100 m. Este material, que constitui o chamado minério alterado, foi incluído no programa de pesquisa executado pela DOCEGEO, tendo sido atravessado por galerias e furos de sondagem.

Devido ao forte mergulho das rochas e à sua grande variação lateral (figura 5), não foi obtida uma sequência contínua da alteração de cada facies litológica, a partir da amostragem das galerias horizontais e furos de sondagem inclinados. Contudo, utilizando parâmetros físicos, mineralógicos e estruturais (coesão, cor, estágio de alteração dos principais minerais primários, importância da matriz argilosa secundária e grau de conservação das estruturas), foi possível estabelecer uma sucessão de facies de alteração, que define um perfil ideal, esquematizado na figura 11. Estes diversos facies de alteração apresentam transições geralmente gradativas e espessuras muito variáveis.

Dentre os perfis estudados (figura 4), a galeria G-2 apresenta a sequência completa, enquanto que os outros perfis são incompletos, não atingindo a rocha sã (F-55A e CAE), ou não apresentando os níveis mais evoluídos (CAC).

FIGURA 11 - Perfil típico idealizado da alteração sobre a jazida de cobre do Salobo 3α, Serra dos Carajás

- **Facies Nível de Transição (II)**

Este nível apresenta abundantes fissuras preenchidas por argilas verdes e malaquita. Os volumes de rocha delimitados pelas fissuras apresentam macroscopicamente as mesmas características da rocha sã: cor preta, alta dureza, enfim, ausência de sinais de intemperismo. O nível de transição apresenta espessuras da ordem de 2 a 5 m.

- **Facies Rocha Pouco Alterada (III)**

O nível de rocha pouco alterada caracteriza-se por uma conservação das texturas e estruturas petrográficas, com leve modificação de cor em relação à rocha sã, exibindo tons próximos do castanho-avermelhado ou amarelado. A rocha é ainda coerente, mas menos resistente ao martelo. Nas facies biotíticos, as biotitas sãs ou praticamente sãs são bastante diferenciáveis dos demais minerais. A espessura deste nível pode chegar a uma dezena de metros.

- **Facies Rocha Alterada (IV)**

Este nível apresenta ainda conservação das texturas e estruturas litológicas, mas uma série de características macroscópicas o distinguem do nível anterior. As cores aqui são mais avermelhadas e claras, e o material é bem mais friável. As biotitas já apresentam sinais de alteração, com cor e elasticidade modificadas, e as granadas, quando presentes, são ligeiramente salientes em relação ao conjunto da rocha.

A espessura média foi estimada em cerca de 10 m.

- **Facies Rocha Muito Alterada (V)**

Nesta facies, as estruturas litológicas são ainda visíveis, mas a textura em parte encontra-se destruída, com a ocorrência de uma matriz argilo-ferruginosa que, apenas eventualmente, apresenta conservação de texturas primárias. As cores são equivalentes ao nível anterior, mas a coesão da rocha é muito pequena. As biotitas são bastante atingidas pela alteração, mas ainda reconhecíveis. As granadas originaram nódulos ferruginosos bastante salientes em relação ao conjunto, devido à sua maior dureza.

A espessura deste horizonte varia de 10 a 20 m aproximadamente.

- **Facies Rocha Muito Alterada, Sem Conservação das Estruturas (VI)**

As estruturas litológicas originais encontram-se em geral destruídas. Apenas algumas estruturas de minerais primários encontram-se visíveis, principalmente nas granadas (pseudomorfizadas por nódulos ferruginosos). A matriz argilo-ferruginosa sem estruturas primárias é bastante importante.

A espessura deste horizonte atinge geralmente mais de uma dezena de metros.

- **Solo**

O solo apresenta características coluviais, com a ocorrência de nódulos, fragmentos de couraças e seixos em meio a uma matriz avermelhada. Os minerais residuais mais frequentes são quartzo e magnetita. A matriz, argilosa, é constituída essencialmente por caolinita e oxihidróxidos de ferro.

A espessura do solo, em geral, não ultrapassa de 1 a 3 m.

DISCUSSÃO

O perfil acima descrito e que representa o perfil médio hipotético para a área de estudo, apresenta certos níveis (facies rocha pouco alterada e rocha alterada) onde ocorre conservação das estruturas litológicas e das texturas petrográficas iniciais; trata-se portanto de uma alteração isovolumétrica, no sentido de Millot e Bonifas (1955). Estes níveis corresponderiam às denominações de **saprolito** (Trescases, 1975) ou **isalterita** (Chatelin, 1974 e Boulangé, 1984).

No facies rocha muito alterada, a alteração isovolume é ainda observada, embora haja um início de destruição das texturas petrográficas. No entanto, como as estruturas litológicas maiores persistem, pode-se incluir este facies, como os precedentes, nos níveis saprolíticos ou isalteríticos, pois as remobilizações que aí ocorrem são incipientes.

Ao facies rocha muito alterada sem conservação das estruturas, caberia portanto a denominação de **saprolito fino** (Trescases, op.cit.) ou **aloterita** (Chatelin, op. cit. e Boulangé, op. cit.)

CAPÍTULO III

ESTUDO DA ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA

1. INTRODUÇÃO

Após a breve descrição do perfil de alteração apresentada no capítulo anterior, tratar-se-á aqui do estudo das diversas facies de alteração, incluindo a evolução dos minerais primários e dos diferentes domínios secundários originados durante o intemperismo.

A complexidade da evolução das biotitas no processo de alteração, verificada pela ocorrência de diversas fases mineralógicas secundárias, e a associação destas fases com o cobre, mostrou a necessidade de um estudo mais pormenorizado da evolução deste mineral, o que será feito em capítulo à parte (Capítulo IV). Assim sendo, este capítulo trata da evolução dos demais minerais primários (anfíbólios, granadas, cloritas, etc.), e do plasma secundário, incluindo os produtos do sistema fissural.

Vários dos produtos secundários formados nas descon tinuidades dos minerais primários, principalmente granadas e anfíbólios, não puderam ser precisamente caracterizados quanto à sua mineralogia, visto ocorrerem em quantidades mínimas, estarem intimamente associados às relíquias do mineral primário ou aos outros produtos secundários, e provavelmente também devido ao fato de serem pobremente cristalizados, não tendo tido sucesso as análises difratométricas por microamostragem.

A terminologia empregada, embora já seja de uso corrente no estudo das alterações superficiais, será brevemente apresentada nesta introdução.

No que diz respeito à localização dos fenômenos de alteração, o **microsistema de contato** (Proust, 1976 e Meunier, 1977) define os micromeios formados pelas descontinuidades da rocha por onde passam as soluções de alteração no início do processo; estas descontinuidades compreendem as fissuras intra, inter e transminerais, bem como os contatos entre os diversos minerais primários e seus planos de clivagem. São microambientes fechados, isto é, com circulação ainda reduzida, e onde as soluções são mais concentradas, gerando condições geralmente diferentes das condições gerais do perfil.

Os produtos secundários gerados pela alteração "*in situ*" ao longo destes microsistemas de contato, formam o **plasma primário**, quando conservam as estruturas do mineral primário de origem; estes produtos secundários podem ser provenientes de uma **neoformação** (precipitação após solubilização prévia) ou **transformação** (modificação parcial, conservando o arcabouço do retículo cristalino original dos minerais primários). As **pseudomorfozes** são portanto, constituídas pelo plasma primário. A origem deste material está ligada predominantemente aos elementos constituintes do próprio mineral primário, que não foram eliminados, com contribuições variáveis de elementos alóctones, de minerais vizinhos do mesmo nível ou de outros horizontes.

Com a progressão da alteração, a circulação das soluções pode tornar-se mais intensa, e sua concentração em ions diminui, podendo produzir remobilizações no plasma primário, o que provocará a destruição das estruturas primárias e a conseqüente, formação do **plasma secundário** remobilizado, que pode ter a mesma composição mineralógica e química do plasma primário. O plasma secundário constitui uma espécie de matriz ou fundo matricial para as pseudomorfozes não destruídas e os grãos de minerais primários resistentes.

As fissuras e demais descontinuidades podem se constituir em zonas de circulação preferencial, abrindo-se progressivamente. Nas paredes destas fissuras poder-se-ão instalar depósitos de material secundário, formando o **sistema fissural** (Proust,

1976 e Meunier, 1977).

A morfologia ou o padrão geométrico assumido pela alteração de cada grão mineral apresenta uma dependência direta do seu padrão próprio de descontinuidades. Assim, ocorrem diferentes padrões de alteração, que foram denominados segundo a terminologia proposta por Stoops et al. (1979): **alteração linear irregular, linear cruzada, linear paralela e pelicular** (figura 12).

FIGURA 12 - Geometria de alguns padrões de alteração, segundo Stoops et al. (1979). A: padrão pelicular; B: padrão linear irregular; C: padrão linear paralelo; D: padrão linear cruzado.

2. OS NÍVEIS DE ALTERAÇÃO

A alteração das rochas são mineralizadas em cobre do Salobo 3 α produz um perfil onde podem ser reconhecidos os seguintes níveis:

a) Facies Nível de Transição (II)

Neste nível, constituído pela rocha aparentemente são, tem-se a ocorrência da paragénese primária, além das argilas verdes e malaquita das fissuras transminerais.

a.1) Alteração dos minerais primários

Apesar do aspecto inalterado da rocha neste horizonte, pode-se observar, ao Microscópio Óptico, o início da alteração das granadas e anfibólios.

. Anfibólios (cumingtonita-grunerita)

O início da alteração destes minerais é evidenciado pela ocorrência de produtos secundários formados no microsistema de contato, representado pelas descontinuidades intracristais (clivagens e fissuras) e também pelas bordas e contatos entre os grãos, que são as descontinuidades intercristais. Este padrão de alteração caracteriza a alteração linear cruzada, linear irregular e pelicular, segundo a terminologia proposta por Stoops et al. (1979) (figura 13) (fotomicrografia 1).

Nestes locais, observa-se a formação de um material de cor amarela a esverdeada, pleocroísmo nítido, birrefringência média a alta e com limites bem definidos no contato com as "ilhas" de anfibólio inalterado (figura 13a). Trata-se de um filossilicato, de origem supérgena; nota-se que a formação deste material é mais freqüente nas áreas do cristal com inclusões de magnetita, a

	a	b				c		d				
SiO ₂	51,07	60,33	61,57	62,59	46,24	58,12	49,78	8,75	5,80	32,87	7,90	34,47
Al ₂ O ₃	1,07	4,20	4,12	2,18	6,76	3,40	1,23	1,86	9,10	23,79	5,37	22,63
*Fe ₂ O ₃	36,81	33,24	29,86	34,19	37,33	36,47	41,43	88,49	82,06	37,75	82,39	39,27
CaO	0,20	0,48	1,07	0,14	0,76	0,47	0,31	0,03	0,04	0,16	2,92	0,15
Na ₂ O	0,30	0,30	0,97	0,11	0,95	0,39	0,47	0,10	0	0,07	0,09	0,04
K ₂ O	0,02	0,56	1,31	0,16	0,91	0,10	0,12	0,15	0,01	1,26	0,06	1,79
MgO	10,64	0,76	1,10	0,64	7,12	1,18	6,31	0,18	0	1,51	0,04	1,66
MnO	0,48	0,12	0	0	0,24	0	0,27	0	0,01	0	0	0
CuO	0,14	0	0	0	0	0,14	0,08	0,62	3,16	2,55	4,29	0,21
Relações Moleculares												
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} =$	81,03	24,39	25,37	48,74	11,61	29,02	68,71	7,99	1,08	2,35	2,50	2,59
$\frac{MgO}{Fe_2O_3} =$	1,15	0,09	0,15	0,07	0,76	0,13	0,60	0,01	0	0,15	0	0,17
$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3} =$	3,69	4,83	5,48	4,87	3,29	4,24	3,20	0,26	0,19	2,31	0,26	2,33
$\frac{CuO}{Fe_2O_3} =$	0,008	0	0	0	0	0,008	0,004	0,014	0,077	0,136	0,105	0,011

TABELA 7 - Composição química dos anfibólios tipo cumingtonita (a) e seus produtos de alteração (b, c e d). Análises à microsonda eletrônica, corrigidas a 100% (v. figura 13)

* Ferro total expresso como Fe₂O₃

qual pode eventualmente apresentar auréolas de dissolução, colo
rindo ligeiramente de castanho o plasma primário.

Suas características ópticas assemelham-se às da vermiculita. Contudo, sua composição química (tabela 7), que evi
dencia uma acentuada perda de magnésio em relação ao anfibólio ini
cial, aproxima-se de uma esmectita dioctaédrica, no caso a nontro
nita.

FIGURA 13 - Alteração dos anfibólios da série cumingtonita-grunerita. As letras a a d correspondem aos diferentes produtos de alteração (v. tabela 7).

. Anfibólios (glaucofânio-riebeckita)

São esporádicos na rocha sã e não foram encontrados nos níveis de alteração.

. Granadas

Como para os anfibólitos, o início de alteração das granadas é observado no microssistema de contato, neste caso representado pelas abundantes e irregulares fissuras, preenchidas ou não por clorita endôgena, e pelos contatos com as inclusões e bordas dos grãos, caracterizando descontinuidades intra e inter cristais. Estas descontinuidades compõem um padrão de **alteração pelicular**, que separa volumes irregulares de granada sã, pouco a pouco consumidos durante o processo (figura 14b)(fotomicrografia 4).

FIGURA 14 - Alteração das granadas. As letras a a g correspondem aos diferentes produtos de alteração (v. tabela 8).

O produto secundário formado naqueles espaços apresenta cor castanha a preta e aspecto amorfo ao microscópio óptico. Sua composição química é variável, dominando ferro e silício, com alumínio subordinado; nota-se já a presença de cobre neste material (tabela 8b)

	a	b	c				d	e	f
SiO ₂	37,04	29,64	5,46	5,56	8,83	6,97	39,21	6,28	12,04
Al ₂ O ₃	20,80	13,96	5,60	17,15	6,14	7,62	3,57	9,78	8,14
FeO	36,77	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	49,65	83,10	73,16	84,37	82,29	53,92	79,54	77,54
CaO	1,47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
K ₂ O	0,02	0,10	0	0,28	0	0	0,48	0	0
MgO	2,00	3,52	0,03	0	0	0	0	0	0
MnO	2,76	0,55	0,24	0	0	0,12	0	0	0
CuO	0,05	2,45	5,40	4,23	0,73	3,31	3,06	4,49	2,04

TABELA 8 - Composição química das granadas (a) e seus produtos de alteração (b a f) (v. figura 14) em porcentagem em peso dos óxidos. Microanálises geoquímicas corrigidas a 100%.

Biotita, quartzo, magnetita, clorita encontram-se inalteradas neste facies. A clorita é aqui considerada mineral primário na medida em que tem uma origem não supérgena.

Turmalina pode ser encontrada esporadicamente neste nível, como em qualquer dos outros facies de alteração, mas é cada vez mais rara em direção ao topo do perfil. Encontra-se sempre inalterada, apenas intensamente fissurada.

Os sulfetos são raramente encontrados neste nível.

a.2) Sistema fissural de origem supérgena

O sistema fissural ocorre com espessura milimétrica a centimétrica, apresentando uma continuidade que pode atingir

alguns metros para as fissuras mais largas. Normalmente, estas são preenchidas por argilas verdes, enquanto que as menos espessas por malaquita; ambos os materiais apresentam hábito fibroso e cristalização perpendicular às paredes.

As fissuras com malaquita podem ocorrer dentro das fissuras mais largas com esmectita, cruzando-as ou seguindo paralelas às paredes, no contato com a rocha ou no interior da argila. Ocorrem também pequenas fissuras retorcidas de malaquita dentro da argila. As relações espaciais entre elas não são simples, mas parecem indicar que a malaquita é posterior (fotomicrografia 14).

. Argilas verdes

As argilas verdes (fotomicrografia 15) foram identificadas como esmectitas do tipo nontronita, através de análises de Difração de Raios-X e à Microsonda Eletrônica. Apresentam a seguinte composição química média:

%	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	CuO
	48,63	24,25	0,03	0,03	11,20	0,03	0,71	1,17	0,01	1,98

que corresponde à fórmula estrutural:

. Malaquita

Ocorre nas fissuras mais finas, diretamente em contato com a rocha ou associadas às fissuras com argilas verdes. Macroscopicamente, apresenta uma cor verde-azulada, brilho e hábito fibroso, perpendicular às paredes. Ao Microscópio Eletrônico de Varredura, contudo, observa-se diferentes morfologias que ocorrem sobre, ou posteriormente à malaquita fibrosa compacta: tem-se ora uma ocorrência em ripas ou prismas alongados, ora em massas de formas indefinidas (fotomicrografia 16), sugerindo uma sequência

de cristalização, nesta ordem.

Ao Microscópio Óptico, observa-se que a malaquita pode eventualmente espalhar-se e impregnar finamente as biotitas da rocha, invadindo as descontinuidades. Outra situação observada refere-se a concentrações microscópicas irregulares de malaquita em meio à argila verde.

Quimicamente, as análises à Microsonda Eletrônica indicam traços de silício e ferro (tabela 9).

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CuO	CO ₂	H ₂ O
0,07	1,20	0,01	71,97	19,64	8,00
0	2,36	0	70,14	19,38	7,89
1,33	1,79	0	69,68	19,26	7,84
0	1,07	0,08	71,08	19,65	8,00

TABELA 9 - Composição química da malaquita das fissuras do nível de transição em porcentagem em peso dos óxidos (análises corrigidas a 100%) (facies II). São lobo 3α, Serra dos Carajás.

a.3) Conclusão

Tem-se, portanto, neste nível de transição, a rocha aparentemente sã, em observação macroscópica, mas que apresenta já um início de alteração para os anfibólios e granadas, e que é cortada por um sistema de fissuras preenchidas por material transportado (argilas verdes - nontronita cuprífera - e malaquita), material este que representa as primeiras fases-suporte para o cobre, a partir do desaparecimento dos sulfetos (figura 15).

- 1- magnetita
- 2- granada
- 3- esmectita verde
- 4- malaquita

Figura 15- Esquema-síntese do fácies nível de transição.

b) Facies Rocha Pouco Alterada (III)

Esta facies apresenta conservação das estruturas litológicas e texturas petrográficas, modificação de cor em relação à rocha fresca, passando a castanho-avermelhada ou amarelada, e leve perda de dureza e de coerência, o que salienta as palhetas de micas, ainda sãs; a textura geral é granulosa. As análises difratométricas neste nível começam a mostrar a ocorrência de oxihidróxidos de ferro, sobretudo goethita, mas também hematita.

b.1) Alteração dos minerais primários

. Anfibólios

Em relação ao nível anterior, os anfibólios apresentam um avanço em sua alteração, com alargamento das discontinuidades, e a alteração se generaliza, distribuindo-se por toda a ex

tensão dos cristais (figura 13c, fotomicrografia 2).

O material encontrado neste estágio difere do anterior pela cor, que se torna castanha em observação sob luz natural ao microscópio óptico, sendo que a observação da birrefringência é dificultada pela cor natural (ferruginização). Morfologicamente, existe uma diferença marcante, mostrada na figura 13 e nas fotomicrografias 1 e 2, que é a modificação dos limites entre o material secundário e as relíquias de anfibólio que, de nítidos e bem definidos no estágio anterior, passam a graduais, finamente denteados e mal definidos neste estágio, aparecendo como "franjas".

Quimicamente, as diferenças não são marcantes, exceto pela presença do cobre, embora ainda em teores baixos, como pode ser observado na tabela 7c. A mineralogia desta fase não foi identificada precisamente, pela impossibilidade de obter-se dados difratométricos, devido à natureza do material. Pela composição química, poderíamos ter a mesma fase do estágio anterior (tabela 7b), embora as propriedades ópticas se apresentem modificadas, provavelmente por uma ferruginização.

. Granadas

A alteração das granadas prossegue de maneira centrípeta. Após a formação do material castanho-preto no nível anterior, aqui outros materiais se superpõem, depositando-se no interior das células isoladas pelas descontinuidades, com a progressiva dissolução das relíquias de granada, resultando em feições tipo "geodos", irregulares, zonados e justapostos, como mostra a figura 14.

Entre os materiais que aparecem neste estágio, os mais importantes em distribuição são "coroas" alaranjadas, com o aspecto de goethita bem cristalizada ao Microscópio Óptico (figura 14c, fotomicrografia 5).

Quimicamente, os teores em ferro e em cobre são mais elevados em relação ao produto castanho-preto, enquanto que alumí

FIGURA 16 - Representação no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ das microanálises geoquímicas das cloritas e seus produtos de alteração (v. tabela 10).

	clorita sã		caolinita + goethita								
SiO ₂	34,94	37,55	Fe ₂ O ₃	47,34	52,57	50,75	50,76	44,92	48,05	46,47	7,25
Al ₂ O ₃	10,44	7,01		37,61	42,22	40,97	40,35	35,84	36,30	35,64	4,62
FeO	53,28	53,88		11,80	4,21	6,44	7,55	15,02	14,16	15,89	86,09
CaO	0,01	0		0,92	0,35	0,19	0,27	0,18	0,05	0,01	0
Na ₂ O	0,07	0		0,06	0,01	0,03	0,09	0,05	0,05	0,03	0,15
K ₂ O	0,14	0,17		0,55	0,30	0,64	0,49	1,56	0,27	0,29	0,06
MgO	0,61	0,46		1,13	0,18	0,35	0,35	0,90	0,32	0,31	0,06
MnO	0,50	0,44		0,05	0,01	0,11	0	0,56	0	0	0,22
TiO ₂	0	0,03	0,25	0	0,03	0	0,14	0,10	0	0	
CuO	0	0,13	0,17	0,18	0,21	0,02	0,46	0,66	1,11	1,25	

TABELA 10 - Composição química (% peso) das cloritas e seus produtos de alteração (análises à Microsonda Eletrônica, corrigidas a 100%).

nio e silício são mais baixos (tabela 8c).

Outro produto que pode aparecer neste estágio, entre a granada sã residual e a coroa alaranjada, apresenta cor amarela e é bem mais forte em alumínio (tabela 8d e figura 14d).

. Outros minerais

Neste nível, os outros minerais primários como biotita, magnetita e quartzo continuam inalterados, embora eventualmente, alguns pontos analisados à Microsonda Eletrônica evidenciam uma perda de potássio para as biotitas.

As raras turmalinas existentes encontram-se apenas fraturadas.

As cloritas já estão alteradas, e sua evolução é observada sobretudo nas fissuras das pseudomorfoses de granadas, mas também em outras fissuras mais extensas, correspondentes às fissuras transminerais anteriormente citadas. Esta alteração se traduz por uma caolinitização, sendo que o ferro das cloritas originais é precipitado como oxihidróxidos nas paredes das fissuras e demais descontinuidades, como finos depósitos lenticulares ou pequenos nódulos (fotomicrografia 5). Devido à íntima associação com o ferro, as microanálises geoquímicas destas caolinitas compreendem quantidades variáveis de ferro; da mesma forma, as análises do material ferruginoso apresentam teores variáveis em alumina e sílica (tabela 10 e figura 16).

b.2) Sistema fissural de origem supérgena

As fissuras descritas no nível de transição, com argilas verdes e malaquita, continuam a aparecer neste nível sendo, no entanto, de distribuição menos ampla, sobretudo a malaquita que só ocorre raramente.

b.3) Conclusão

Tem-se, portanto, neste facies de rocha pouco alterada (figura 17), uma alteração mais pronunciada dos minerais primários menos resistentes (granadas e anfibólios), mas que ainda subsistem parcialmente, sob a forma de relíquias em meio aos produtos secundários correspondentes.

- 1- clorita
- 2- granada
- 3- produto de alteração da granada
- 4- biotita
- 5- quartzo
- 6- anfibólio
- 7- produto de alteração do anfibólio
- 8- magnetita

Figura 17- Esquema-síntese do fácies rocha pouco alterada.

Os outros minerais primários - **biotita**, **quartzo**, **magnetita** e **turmalina** - ainda permanecem inalterados, exceto as **cloritas** (presentes no meio fissural mas de origem metamórfica), que já se transformaram, resultando numa mistura de caolinita e **oxi-hidróxidos de ferro**.

Os produtos do sistema fissural de origem supérgena, ou seja, argilas verdes e malaquita, permanecem, mas são encontrados com menor frequência, sendo que a malaquita em particular se mostra bem mais rara.

c) Facies Rocha Alterada (IV)

Esta facies apresenta conservação das estruturas litológicas e texturas petrográficas, distinguindo-se da anterior pelas seguintes características:

- . cores mais avermelhadas e claras,
- . maior friabilidade,
- . alteração das biotitas, observável mesmo macroscopicamente.

As análises à Difração de Raios-X mostram o aparecimento não sistemático de interestratificados biotita-vermiculita, e de vermiculita, esmectita, caolinita, além dos oxihidróxidos de ferro (principalmente goethita) e dos minerais primários principais, com exceção dos anfibólios, que encontram-se já totalmente alterados.

A característica mais marcante deste nível é o início da alteração das biotitas (v. Capítulo IV). O aparecimento de um plasma argilo-ferruginoso remobilizado, isto é, já sem conservação das estruturas originais também é típico deste nível; trata-se de uma mistura de homogeneidade variável entre caolinita e goethita principalmente, e será estudado na próxima facies, onde sua ocorrência é mais abundante.

c.1) Alteração dos minerais primários

. Anfibólios

As relíquias de anfibólio inalterado que, no nível anterior eram encontradas no centro dos volumes delimitados pelos microssistemas de contato foram dissolvidas, e o material secundário restante é constituído por um produto ferruginoso, com quantidades variáveis de material caolinítico (fotomicrografia 3). As microanálises geoquímicas deste material, que forma um "box-work" ferruginoso típico para a alteração de anfibólios, de alta porosidade (figura 13d), mostram uma variação entre termos mais ou me

nos ferruginosos, com teores em silício e em alumínio inversamente proporcionais aos teores em ferro, e mostram também a presença do cobre (tabela 7d).

. Granadas

As granadas evoluem menos homogeneamente que os anfibólitos, havendo grãos ainda no início da alteração, e outros com alteração mais avançada, apresentando, paralelamente a um progressivo desaparecimento dos volumes de granada sã, uma cristalização sucessiva de diferentes tipos de material ferruginoso (figura 14):

- produto castanho, entre a coroa alaranjada e a granada sã; este tipo de material pode desenvolver-se às custas da granada central, até seu desaparecimento (figura 14e, tabela 8e);
- produto laranja, semelhante à primeira coroa alaranjada, com a parte central vazia ou preenchida por grânulos de cor amarela ou laranja, ou por um produto castanho poroso e granuloso;
- alternância de produtos laranja (c) e vermelho (f) (figura 14c e 14f, tabela 8c e 8f).

Todos os produtos secundários formados na alteração das granadas, contêm cobre na faixa de 0,5 a 6,0% CuO (tabela 8).

O resultado final da alteração das granadas são pseudomorfoses ferruginosas típicas (fotomicrografia 6) (figura 14), com um padrão geométrico bastante diferente das pseudomorfoses dos anfibólitos. Estas granadas alteradas são cada vez mais salientes no perfil de alteração, devido às suas dimensões (até 1 ou 2 cm de diâmetro), e à diferença de dureza em relação ao conjunto da rocha.

. Biotitas

Somente neste nível, a partir da base, é que observam-se biotitas em alteração, coexistindo com biotitas sãs, conforme será visto no Capítulo IV.

. Outros minerais

Magnetita e quartzo são minerais residuais, apresentando traços de dissolução.

c.2) Sistema fissural de origem supérgena

Neste horizonte, observa-se ainda a ocorrência das fissuras com **argilas verdes**, mas raramente encontra-se a **malaquita**.

À medida que a alteração progride, o sistema fissural, constituído até então essencialmente pelas fissuras com **argila verde** e **malaquita** na base do perfil, se diversifica em direção à superfície, graças à alteração das diversas fases minerais (biotitas, anfibólios, granadas, cloritas e sulfetos), que libera uma certa quantidade de elementos, que após uma permanência mais ou menos longa em solução, sofrendo migrações laterais e verticais, proporciona a ocorrência de outros produtos secundários no sistema fissural. É assim que assistimos à instalação de materiais manganésiferos e ferruginosos como depósitos em diversos tipos de descontinuidades (clivagens de minerais primários e fissuras inter, intracristais ou transminerais de várias origens).

. Criptomelana

O material manganésífero foi identificado como um mineral do grupo da holandita, a criptomelana (α - MnO_2), através de análises difratométricas e de Espectroscopia de Absorção Infra Vermelho (figura 18). Ocorre como preenchimento cutânico de fissuras, cavidades e descontinuidades inter, intra ou transminerais, sobretudo associadas às micas em vias de alteração. Pode constituir películas delgadas bem distintas e individualizadas, ou impregnar o material encaixante, a ele se associando de tal forma, que se torna muito difícil ou mesmo impossível separá-lo em certas amostras.

Análise nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	0,09	0,41	0,09	0,75	13,25	7,62	0,03	0,13	1,13	0,18	2,72	0,10	0,68	0,52
Fe ₂ O ₃	5,41	3,93	2,05	1,70	12,32	6,83	2,73	2,31	4,87	1,82	5,31	1,87	4,02	5,12
K ₂ O	0,12	0,09	0,27	0,48	1,43	1,31	0,28	0,40	0,51	0,21	0,46	0,33	2,12	1,31
Al ₂ O ₃	0,76	0,88	0,40	1,28	5,58	4,41	0,45	0,34	1,96	0,90	2,13	0,80	3,88	1,92
MnO	28,60	13,25	48,61	43,55	30,29	38,58	45,16	48,43	20,70	53,66	48,05	50,05	57,87	53,50
CuO	8,89	3,68	18,38	15,67	14,33	15,75	17,63	17,86	8,74	22,18	17,31	18,96	6,44	9,63
BaO	ND	ND	ND	1,56	0	0,78	1,32	0,64	0,39	ND	ND	ND	ND	ND
	43,87	22,24	69,89	64,99	77,20	75,28	67,60	70,11	38,30	78,95	75,98	72,11	75,01	72,00
SiO ₂	0,21	1,84	0,13	1,15	17,16	10,12	0,04	0,19	2,95	0,23	3,58	0,14	0,91	0,72
Fe ₂ O ₃	12,33	17,67	2,94	2,62	15,96	9,07	4,04	3,29	12,72	2,31	6,99	2,59	5,36	7,11
K ₂ O	0,27	0,40	0,39	0,74	1,85	1,74	0,41	0,57	1,33	0,27	0,61	0,46	2,83	1,82
* Al ₂ O ₃	1,73	3,96	0,57	1,97	7,23	5,86	0,67	0,48	5,12	1,14	2,80	1,11	5,17	2,67
MnO	65,19	59,58	69,64	67,01	39,24	51,25	66,80	69,08	54,05	67,97	63,24	69,41	77,15	74,31
CuO	20,26	16,55	26,33	24,11	18,56	20,92	26,08	25,47	22,82	28,09	22,78	26,29	8,59	13,38
BaO	ND	ND	ND	2,40	0	1,04	1,95	0,91	1,02	ND	ND	ND	ND	ND

TABELA 11 - Microanálises químicas do produto manganêsífero portador de cobre, em porcentagem em peso dos óxidos.

* Idem, com teores corrigidos a 100%.

a:criptomelana do Salobo 3a
b:criptomelana (Potter e Rossman,1979)

FIGURA 18 - Espectro de Absorção Infra-Vermelho para as criptomelanas do sistema fissural.

Ao Microscópio Eletrônico de Varredura, observa-se o aspecto botrioidal comumente apresentado pelos minerais de man ganês (fotomicrografia 17) ou um aspecto maciço, sem formas defi nidas, talvez amorfo ou criptocristalino. Este produto apresenta uma particularidade, que é a associação com altos teores em cobre, conforme observa-se através da figura 19, fotomicrografia 18, e das microanálises geoquímicas (tabela 11).

. Material ferruginoso

O material ferruginoso neste nível é principalmente associado às pseudomorfoses de granadas, anfibólios e ao ferro ex sudado das biotitas em vias de alteração, que compõem o sistema plásmico primário. Este tipo de material é menos bem representado no sistema fissural, onde ocorre em pequenas fissuras transmine rais ou mais raramente, em depósitos zonados tipo cutanes (fotomi cro grafia 19).

FIGURA 19 - Análise química semiquantitativa da criptomela na do sistema fissural (Microscópio Eletrônico de Varredura com analisador (v. fotomicrografia 19)).

Apresenta quantidades variáveis de alumina e sílica, e teores em CuO que podem chegar a mais de 6% (tabela 12).

Análise nº	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	6,62	5,92	3,75	5,22	2,32	3,39	1,22	1,10
Al ₂ O ₃	5,96	4,23	1,97	5,44	2,05	2,27	1,05	1,01
Fe ₂ O ₃	83,08	86,03	93,60	87,42	92,25	90,49	94,00	95,30
CaO	0,39	0,08	0,11	0,02	0,04	0,03	0	0,06
Na ₂ O	0,07	0	0,01	0,01	0,01	0	0	0
K ₂ O	0,14	0	0,15	0,09	0	0,05	0,02	0,02
MgO	0,47	0,01	0,19	0	0,22	0,16	0,02	0,01
TiO ₂	0	0,22	0	0,23	0,07	0	0,06	0
MnO	0,08	0,04	0	0,01	0,01	0,03	0,01	0
CuO	3,52	3,68	0,66	1,75	3,49	3,33	3,86	2,83

TABELA 12 - Composição química (% peso) do material ferruginoso do sistema fissural (análises à Microsonda Eletrônica).

Conforme nos indica a figura 20, trata-se de oxihidróxidos não aluminosos, visto que os pontos de análise situam-se na linha da caolinita, sugerindo que as pequenas quantidades de sílica e alumínio presentes podem ser devidas a impurezas de caolinita associada.

FIGURA 20 - Representação no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ das microanálises geoquímicas dos oxihidróxidos de ferro do sistema fissural (v. tabela 12)

c.3) Conclusão

Os principais pontos a salientar neste estágio são:

. Minerais primários:

- alteração total dos anfibólios, resultando em pseudomorfoses ferruginosas típicas;
- alteração total ou parcial das granadas, resultando em pseudomorfoses ferruginosas como no caso anterior, mas diferentes

morfologicamente daquelas provenientes dos anfibólitos;

- primeiros sinais de alteração das biotitas, com aparecimento de cristais em diversos graus de alteração, inclusive inalterados;

. Sistema fissural supérgeno:

- desaparecimento quase total da malaquita do sistema fissural, embora a argila verde ainda permaneça, em menor quantidade em relação aos níveis anteriores;
- desenvolvimento de um outro sistema fissural de origem supérgena, com a ocorrência de basicamente dois tipos de produtos secundários enriquecidos em cobre: manganesífero e ferruginoso;

. Plasma secundário

- desenvolvimento de uma matriz remobilizada, sem apresentar estruturas herdadas do material de origem, e que ocorre em meio aos grãos minerais residuais ou em alteração. Estes produtos secundários são constituídos por uma mistura de caolinita e oxihidróxidos de ferro, onde a presença de cobre é variável, e provavelmente ligada aos compostos de ferro.

A figura 21 representa um esquema do material encontrado neste fácies.

- 1- anfibólio em alteração
- 2- granada em alteração
- 3- biotita em alteração
- 4- caolinita alóctone interlamelar
- 5- quartzo
- 6- magnetita
- 7- plasma secundário argilo ferruginoso

Figura 21- Esquema-síntese do fácies rocha alterada.

d) Facies Rocha Muito Alterada (V)

Esta facies caracteriza-se por uma alteração mais acentuada, visível pela sensível diminuição na coesão entre os grãos minerais, e pela ocorrência significativa de uma matriz argilosa, que apenas eventualmente apresenta preservação parcial de texturas petrográficas primárias. As biotitas encontram-se em diversos graus de alteração, mas reconhecíveis macroscopicamente, e as pseudomorfoses de granadas ocorrem como nódulos ferruginosos duros, salientes em relação ao conjunto.

As análises difratométricas acusam a presença de biotita, magnetita e quartzo como minerais primários residuais. A paragénese secundária compreende vermiculita, interestratificados, esmectita, caolinita e oxihidróxidos de ferro (goethita principalmente, mas também hematita), além dos produtos do sistema fissural (argila verde-nontronita e criptomelana).

d.1) Alteração dos minerais primários

Neste estágio, as granadas e anfibólios são representados exclusivamente pelas pseudomorfoses ferruginosas típicas anteriormente descritas.

. Biotita

As biotitas podem ser encontradas aqui, como no estágio anterior, em diversos graus de alteração. Contudo, pode-se observar que, globalmente, diminui a quantidade de biotitas sãs e aumenta a quantidade de caolinita neste nível.

. Outros minerais

Como no estágio anterior, ocorrem aqui magnetita e quartzo residuais, parcialmente dissolvidos.

Análise nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	48,88	42,98	49,71	53,75	43,13	36,50	54,61	59,84	49,85	30,15	20,68	20,14	30,21	10,08	13,89	4,03	6,62
Al ₂ O ₃	39,72	30,10	37,30	20,79	14,40	14,55	36,74	22,81	38,47	14,02	10,97	12,31	14,98	9,79	11,95	6,27	4,21
Fe ₂ O ₃	7,30	17,62	8,86	13,12	32,02	35,36	5,08	9,37	10,40	38,22	55,12	54,74	42,28	74,59	70,20	84,47	87,12
CaO	0,07	0,15	0,07	0,57	0,24	0,14	0,05	0,08	0,06	0,10	0	0,10	0,05	0,14	0,11	0,10	0
Na ₂ O	0,25	0,08	0,15	0,13	0	0,12	0,15	0,12	0,13	0,10	0,06	0,02	0,01	0,09	0,17	0	0,13
K ₂ O	0,95	2,83	1,32	4,10	4,80	6,05	0,95	3,36	1,36	2,93	2,12	2,26	3,45	0,04	0,13	0	0,05
MgO	0,83	1,95	1,13	5,15	2,38	2,04	0,77	2,77	0,91	4,50	4,19	3,01	4,50	0,10	0	0	0,05
MnO	0	0,03	0,07	0	0,25	0,07	0	0	0,04	0	0	0,21	0,12	0	0,04	0	0,20
TiO ₂	0,18	0,53	0,16	0,90	0,63	0,69	0,17	0,20	0,14	1,84	1,26	0,73	1,15	0	0,11	0	0
CuO	1,76	3,68	0,93	1,69	2,17	4,36	1,25	1,44	1,18	7,26	5,90	6,63	7,21	4,94	2,97	5,49	1,15

TABELA 13 - Microanálises geoquímicas para o material argilo-ferruginoso do plasma secundário, em porcentagem em peso dos óxidos.

d.2) Sistema fissural de origem supérgena

Nesta facies, observam-se raramente traços de **malaquita**.

As argilas verdes podem ser ainda encontradas, embora esporadicamente, sem modificações morfológicas ou químicas.

A **criptomelana** e os **oxihidróxidos de ferro** não diferem do nível anterior.

d.3) Plasma secundário

No facies rocha muito alterada, ocorre uma significativa quantidade de um material secundário matricial, sem estruturas ou texturas primárias, que constitui o **plasma secundário**, formado por uma mistura de **caolinita**, **esmectita** e **oxihidróxidos de ferro**, mais ou menos individualizados, normalmente sob a forma de goethita (fotomicrografia 7). Ao Microscópio Eletrônico de Varredura, observa-se frequentemente a caolinita deste plasma cristalizada em "acordeons" (fotomicrografia 20); contudo, a maior parte desta caolinita ocorre em cristais menos bem desenvolvidos.

A composição química deste plasma secundário obtida à Microsonda Eletrônica (tabela 13), mostra uma variação entre fases mais ou menos ferruginosas, sempre com sílica e alumínio. O diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ mostra que a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está sempre entre o domínio da caolinita e da montmorilonita (figura 22), indicando tratar-se de uma mistura de caolinita, montmorilonita e oxihidróxidos de ferro (goethita e hematita). A presença de potássio indica a contribuição de material residual das biotitas.

d.4) Conclusão

Neste estágio, o principal ponto a salientar é que, apesar da permanência de grande parte das pseudomorfoses dos minerais primários (sistema plasmico primário), o aumento do plasma

secundário argilo-ferruginoso atesta a tendência do conjunto do material em alteração a perder as estruturas e texturas herdadas, com a progressiva destruição das pseudomorfoses (remobilização do plasma primário originando o plasma secundário). Esta remobilização atinge também os produtos do sistema fissural, que se misturam ao plasma secundário ou às pseudomorfoses (exemplos: traços de malaquita e criptomelana associadas às pseudomorfoses de biotitas) (figura 23).

FIGURA 22 - Representação no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ das microanálises geoquímicas do plasma secundário argilo-ferruginoso (v. tabela 13), comparadas com alguns minerais padrões.

- 1- pseudomorfose de anfibólio
- 2- pseudomorfose de granada
- 3- biotita alterada
- 4- ferruginização da biotita
- 5- caolinita alóctone interlamelar
- 6- magnetita
- 7- quartzo
- 8- depósito cutânico de oxihi-
dróxidos de ferro
- 9- criptomelana
- 10- plasma secundário argilo
ferruginoso

Figura 23- Esquema-síntese do fácies rocha muito alterada.

e) Facies Rocha Muito Alterada, Sem Conservação das Estruturas (VI)

Neste nível, as estruturas litológicas e texturas petrográficas iniciais encontram-se via de regra destruídas. Os nódulos ferruginosos, ex-granadas, constituem uma exceção relativamente freqüente.

A mineralogia é basicamente a mesma do nível anterior, ou seja, minerais primários residuais (quartzo, magnetita e biotita rara) e minerais secundários do plasma primário mas principalmente do plasma secundário e sistema fissural (vermiculita, esmectita, caolinita, oxihidróxidos de ferro e criptomelana).

e.1) Alteração dos minerais primários

. Anfibólios

Os fantasmas de anfibólios são bastante raros, ten-

do sido já destruídos pelas remobilizações características deste facies (destruição das estruturas e texturas originais).

. Granadas

As pseudomorfoses de granadas são ainda freqüentes, observadas macro e microscopicamente, não diferindo dos níveis anteriores.

. Biotitas

As biotitas encontram-se, em geral, bastante alteradas, mas é possível encontrar-se ainda biotitas pouco alteradas, na parte central de grãos perifericamente caolinizados (v. Capítulo IV). É comum a ocorrência de pseudomorfoses caolinitizadas já em vias de desorganização onde a textura micácea já não é tão evidente.

. Outros minerais

Como no estágio anterior, magnetita e quartzo apresentam sinais de dissolução. Os grãos de quartzo mostram-se também fissurados.

Ao redor dos grãos de magnetita pode-se observar a formação de auréolas de oxihidróxidos de ferro, colorindo de vermelho-castanho o material vizinho. Ao M.E.V., verifica-se a cristalização de agulhas de oxihidróxidos de ferro na superfície de grãos de magnetita (fotomicrografia 21). Entretanto, nem sempre a dissolução deste mineral é acompanhada pela precipitação de compostos secundários de ferro.

e.2) Sistema fissural de origem supérgena

Já não ocorrem neste nível nem as argilas verdes nem a malaquita. Os produtos manganésífero e ferruginoso persistem como anteriormente.

e.3) Plasma secundário

O plasma secundário neste nível tem uma distribuição ainda mais ampla, ocupando um volume maior que anteriormente. Sua composição e mineralogia não diferem do nível anterior.

e.4) Conclusão

A principal característica deste nível é a destruição avançada das estruturas, caracterizando um nível de saprolito fino ou aloterita, em oposição aos níveis anteriores, que guardavam ainda em grande parte as estruturas primárias (figura 24).

- 1- pseudomorfose de anfibólio
- 2- pseudomorfose de granada
- 3- pseudomorfose de biotita
- 4- quartzo
- 5- magnetita
- 6- plasma secundário argilo ferruginoso

Figura 24- Esquema-síntese do fácies rocha muito alterada sem conservação das estruturas.

FIGURA 25 - Representação no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ dos anfibólitos e seus produtos de alteração, comparados com alguns minerais padrões (v. tabela 7).

f) Discussão

f.1) Alteração dos minerais primários

. Anfibólitos

Com base em estudos anteriores, sabe-se que existem dois grandes caminhos para a evolução dos anfibólitos sob ação do intemperismo:

- formação de um **resíduo ferruginoso**, tipo "*box-work*" (Toledo-Gro^uke, 1981), eventualmente com a formação de gibbsita (Boulangé, 1985);
- formação de argilominerais 2:1 e interestratificados, como **clorita** e **clorita-vermiculita** (Stephen, 1952); **clorita-saponita** (Wilson e Farmer, 1970); **montmorilonita** (Cole e Lancuki, 1976); **vermiculita** (Delvigne, 1977) e **saponita** (Proust, 1983).

Os anfibólitos tipo cumingtonita-grunerita aqui estudados apresentam uma evolução inicialmente para um produto tipo esmectita e posteriormente para oxihidróxidos de ferro com caolinita associada. A representação das microanálises geoquímicas destes produtos no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (figura 25) sugere que houve uma perda em ferro, com a conseqüente formação de duas fases:

- **fase silicática**, deferruginizada (flecha 1) que apresenta um enriquecimento relativo em sílica e perda quase total do magnésio, constituindo um material tipo nontronita, onde o alumínio é muito baixo devido à composição inicial do anfibólito (tabela 7). Este material posteriormente é desestabilizado e desaparece das pseudomorfoses por dissolução e lixiviação, ou evolui em direção a fases caoliníticas, com perda de sílica e enriquecimento relativo e absoluto em alumínio; estas fases caoliníticas, quando presentes, estão sempre associadas às fases ferruginosas;
- **fase ferruginosa** (flecha 2) constituída principalmente por **goe**

thita não aluminosa, a partir do ferro segregado do anfibólito inicial; esta fase é associada a quantidades variáveis de sílica e alumínio (tabela 7).

O produto final é, portanto, constituído essencialmente por goethita, associada a caolinita e a quantidades variáveis de cobre, formando pseudomorfoses características dos anfibólitos (fotomicrografia 6, figura 13).

. Granadas

A alteração das granadas em clima tropical foi estudada anteriormente por Embrechts e Stoops (1982), Parisot et al. (1983) e Kangang (1985), que encontraram o mesmo tipo de evolução aqui observado, ou seja, formação de pseudomorfoses tipo "box-work" ferruginosas, que permanecem mesmo nos horizontes mais evoluídos.

FIGURA 26 - Representação no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ das granadas e seus produtos de alteração, comparados com alguns minerais padrões (v. tabela 8).

O diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (figura 26) para os produtos de alteração das granadas aqui estudadas, mostra um enriquecimento relativo em ferro, com perda de alumínio, manganês e ainda:

- perda apenas parcial ou conservação da sílica, formando fases ricas em oxihidróxidos de ferro e argilominerais tipo nontronita (flecha 2), ou
- perda acentuada em sílica, constituindo as fases mais frequentes, ricas em oxihidróxidos de ferro, com impurezas caoliníticas residuais; eventualmente, estes oxihidróxidos de ferro apresentam caráter aluminoso, o que pode ser constatado pela figura 26. O ferro concentrado residualmente poderia ser em parte, também, alóctone como o cobre encontrado em associação (Parisot et al., 1983).

As pseudomorfoses de granada assim formadas apresentam, analogamente às de anfibólio, uma fixação em cobre (tabela 8), e têm uma morfologia característica, que permite reconhecer sua origem, mesmo nos níveis mais superficiais (fotomicrografias 17 e 18, figura 14).

Existem diferenças básicas entre a alteração dos anfibólios e das granadas. Nestas, os primeiros produtos formados já são bem mais empobrecidos em sílica do que no caso dos anfibólios. Os microssistemas de contato, espaços de dimensões reduzidas, são locais cuja tendência é confinante, e onde as soluções são concentradas. Assim, as diferenças entre os produtos iniciais de alteração destes dois minerais, devem estar relacionadas à maior dificuldade de abertura dos microssistemas de contato no caso dos anfibólios, onde os planos de clivagem que cruzam a direção de percolação ocasionam a formação de caminhos mais sinuosos para a circulação, sendo esta, então retardada, o que se reflete nos produtos formados, menos lixiviados.

. Outros minerais

- Clorita

As cloritas alteram-se aqui numa mistura de caolinita e oxihidróxidos de ferro. As microanálises geoquímicas (tabela 10) colocadas no diagrama triangular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (figura 16) mostra bem o posicionamento dos pontos ao longo da linha da caolinita, confirmando as observações mineralógicas. A goethita aqui formada não é aluminosa, como pode ser verificado nesta figura.

Tem-se portanto, uma deferruginização do material inicial, com enriquecimento relativo em sílica e em alumínio, para formar, por um lado a fase silicática (caolinita), e, por outro lado, a fase ferruginosa (goethita). O cobre está presente também nos produtos ferruginosos desta alteração.

Outros produtos de alteração já foram observados durante o intemperismo de cloritas, como minerais tipo "intergrade" e vermiculita (Seddoh e Pedro, 1974, entre outros).

- Quartzo

Sua alteração ocorre lentamente, provocando fenômenos de fissuração e dissolução.

- Magnetita

Sofre também uma alteração lenta, com dissolução e formação de auréolas de oxihidróxidos de ferro,

- Sulfetos

O único sinal observável da dissolução dos sulfetos é sua ausência praticamente total no perfil de alteração, e a presença do cobre nas diversas fases secundárias. Não foi observada aqui a pseudomorfização dos sulfetos por compostos ferruginosos como mostraram diversos autores em várias regiões (Granham, 1965;

Blanchard, 1968; Koud, 1985 e Mookherjee e Tengikai, 1985).

- Turmalina e Anfibólio tipo glaucofânio-riebeckita

A evolução destes minerais não pode ser observada no material disponível.

f.2) Plasma secundário

É formado a partir da remobilização do plasma primário, ou diretamente a partir da alteração dos minerais primários, mas sem conservação das estruturas. Constitui a matriz que envolve os grãos minerais residuais ou em vias de alteração, e sua mineralogia é argilo-ferruginosa, mistura de oxihidróxidos de ferro e caolinita principalmente, e também esmectitas. Estes produtos do sistema plasmico secundário são também portadores de cobre.

f.3) Produtos do sistema fissural de origem supérgena

Os produtos formados no sistema fissural obedecem à seguinte seqüência (da base para o topo):

- malaquita + esmectitas verdes (fissuras em geral longas, transminerais)
- criptomelana + oxihidróxidos de ferro (fissuras em geral menores, tanto em espessura como em extensão, transminerais e também inter e intraminerais).

Todos estes produtos são cupríferos, mostrando a ampla associação do cobre com as fases secundárias. Além do cobre, aqueles produtos fissurais mostram a migração de silício, alumínio, ferro e manganês principalmente. A origem destes elementos no sistema fissural está ligada à alteração das zonas superiores e remobilizações verticais e laterais.

CAPÍTULO IV

ALTERAÇÃO DAS BIOTITAS

1. INTRODUÇÃO

As biotitas são os minerais mais amplamente distribuídos nestas rochas, já que ocorrem em todas as facies litológicas, com exceção da facies formação ferrífera.

Na observação macroscópica dos perfis de alteração, as biotitas se destacam por sua abundância e pela permanência, em todos os horizontes, de suas pseudomorfoses, que apresentam modificações em relação às biotitas frescas: mudanças de coloração, que passa de preta a dourada, perda de brilho, de coesão e de elasticidade das lamelas.

As análises mineralógicas (Difração de Raios-X), petrográficas e micromorfológicas (Microscopia Óptica, Eletrônica de Varredura e Eletrônica a Transmissão) e geoquímicas (Microsonda Eletrônica) das biotitas e de seus produtos de alteração, foram executadas tanto em amostras naturais como nas frações micáceas obtidas através de separação magnética, densimétrica e manual. A síntese dos resultados assim obtidos mostrou existir para as biotitas, uma evolução mais longa e mais complexa que as evoluções já vistas das granadas e anfibólios. Observou-se que as biotitas podem apresentar diferentes paragênese de minerais secundários como produtos de sua alteração, que podem ocorrer simultaneamente num mesmo nível ou num mesmo cristal.

O estudo destas pseudomorfoses das biotitas revelou a existência de basicamente três associações mineralógicas:

- . associação 1: biotita, biotita alterada, caolinita;

FIGURA 27 - Difratogramas de Raios-X para a fração micácea de diversas amostras.
 C: caolinita IB-V: interestratificado biotita-vermiculita
 E: esmectita
 V: vermiculita B: biotita

- . associação 2: biotita alterada, esmectita, caolinita;
- . associação 3: esmectita.

Observou-se também uma associação particular do cobre com algumas das fases secundárias destas associações.

O estudo da alteração das biotitas teve como objetivo caracterizar os mecanismos de sua evolução, através da análise estrutural, mineralógica e geoquímica daquelas associações, e identificar a presença e localização do cobre nas diversas fases.

2. ASSOCIAÇÃO 1: BIOTITA, BIOTITA ALTERADA, CAOLINITA

Esta é a associação mais comumente encontrada, ocorrendo em todos os perfis estudados. Desde o facies **rocha alterada** até os níveis mais superficiais, podemos encontrar exemplos desta sequência completa, sendo que a fase biotita sã diminui de importância em direção ao topo dos perfis.

a) Estudo morfológico e mineralógico

Uma das características observadas ao Microscópio Óptico para as biotitas em início de alteração, é uma certa expansão lateral em relação às biotitas sãs (v. Capítulo II), que se apresentavam bem mais alongadas; neste início de alteração, a dimensão lateral dos cristais de biotita alterada, segundo o eixo c, pode se aproximar das dimensões longitudinais segundos os ei-xos a e b. Ao Microscópio Eletrônico de Varredura, também se observa esta expansão lateral.

Os dados de Difração de Raios-X confirmam esta "abertura" do espaçamento basal destes minerais, e permitem reconhecer a sequência de fases mineralógicas presentes. A figura 27, com alguns dos difratogramas típicos da evolução estudada neste ítem, mostra que muitas vezes os picos não são simétricos, ocorrendo, para o caso da reflexão a $10 \text{ \AA}$, uma gradativa abertura em direção

a distâncias basais maiores.

A alteração das biotitas é refletida nas suas características ópticas, com diminuição na intensidade do pleocroísmo, da birrefringência e dos índices de refração. Estas mudanças, desde birrefringência alta e pleocroísmo forte para as biotitas sãs, até birrefringência baixa e ausência de pleocroísmo para a caolinita, podem ser observadas inclusive na escala de cristal, e já foram anteriormente descritas (Walker, 1949; Wilson, 1966; Bisdom, 1967; Ojanuga, 1973; Seddoh e Pedro, 1974; Stoch e Sikora, 1976; Meunier, 1977; Gilkes e Suddiprakarn, 1979; Penven et al., 1981; Bisdom et al. 1982).

A ferruginização ao longo das descontinuidades dos cristais, como espaços interlamelares e fissuras é intensa, e pode ocorrer em biotitas aparentemente sãs no que diz respeito às características ópticas ou em biotitas em alteração (fotomicrografias 7 e 10).

Paralelamente às modificações ópticas, os cristais de biotita podem sofrer modificações morfológicas, com ondulação variável das lamelas e abertura de espaços entre elas (fotomicrografia 7). Nestes espaços interlamelares, é comum a deposição de produtos secundários formados a partir da recombinação de elementos transportados por curtas distâncias, da ordem de micron, no caso de migrações intracristais, ou por distâncias mais longas, intercristais ou interhorizontes. Os oxihidróxidos de ferro (fotomicrografias 7 e 10) estão certamente relacionados a uma migração do ferro a curta distância, após sua oxidação e expulsão do retículo cristalino dos filossilicatos, em direção aos espaços interlamelares, mas também podem sofrer contribuição de outras origens. Caolinita (fotomicrografia 7) e eventualmente haloisita (fotomicrografia 11), podem ter sido originadas a partir de um transporte mais longo de silício e de alumínio. Criptomelana (fotomicrografia 18) é com certeza um produto alóctone, a partir de uma migração intercristal ou interhorizonte.

As análises de Difração de Raios-X sobre a fração

FIGURA 28 - Difrátogramas de Raios-X para a fração micãcea de duas amostras (A: com interestratificação biotita-vermiculita e B: sem IB-V), mostrando a resistência ao fechamento da estrutura dos filossilicatos durante os testes de aquecimento.

micácea de várias amostras de diferentes perfis, mostram a coexistência das seguintes fases:

- . biotita,
- . caolinita,
- . haloisita (detectada apenas ao Microscópio Eletrônico a Transmissão - fotomicrografia 11),
- . goethita,
- . criptomelana (eventualmente),
- . mineral a $12 \text{ \AA}$, nem sempre presente, que mostra um comportamento de um interestratificado biotita-vermiculita, com fechamento a $10 \text{ \AA}$ após aquecimento, e cuja reflexão a $24 \text{ \AA}$ é raramente observada,
- . mineral a $14 \text{ \AA}$, não expansível, com um comportamento variável durante os testes de aquecimento. Normalmente, vermiculitas devem sofrer um fechamento de sua estrutura, passando de 14 a $10 \text{ \AA}$ a 400°C (Robert e Tessier, 1974), ou a 200°C (Robert, 1975). No caso aqui observado, os filossilicatos a $14 \text{ \AA}$ podem ou não apresentar uma certa resistência a este fechamento. A figura 28 mostra que o fechamento pode ser apenas parcial a 400°C , e total somente a temperaturas mais altas. Este comportamento pode ser comparado às vermiculitas hidroxialuminosas estudadas por Tardy e Gac (1968) e Seddoh et al. (1969); estes minerais contêm uma camada hidroxialuminosa em posição interfoliar que impede o fechamento normal da estrutura, exigindo um tratamento térmico mais enérgico para chegar-se ao fechamento total a $10 \text{ \AA}$.

Verifica-se, portanto, a ocorrência de uma evolução paralela em termos mineralógicos e morfológicos. Enquanto as biotitas se transformam em uma associação de interestratificados biotita-vermiculita e vermiculita, as lamelas sofrem ondulações e separação, com a possibilidade de deposição de produtos alóctones nos espaços interlamelares. As pseudomorfoses assim formadas podem ser observadas rodeadas por uma matriz caolinítica-ferruginosa (fotomicrografia 7), que corresponde ao plasma secundário estudado no Capítulo III, e que algumas vezes apresenta vestígios sutis de pseudomorfoses biotíticas já destruídas.

ANÁLISE Nº	I								II				III				
	a	b	c	d	e	6	7	8	9	10	11	12	13	f	g	16	17
SiO ₂	33,45	32,19	28,16	39,79	42,18	31,60	31,01	32,23	34,78	39,37	33,85	33,03	2,11	43,89	44,48	46,49	0,18
Al ₂ O ₃	13,30	14,09	12,18	26,26	28,01	13,46	14,52	13,57	17,74	24,36	22,00	26,84	0,50	35,07	35,45	36,40	0,90
Fe ₂ O ₃	34,72	29,43	21,83	19,96	13,06	25,35	21,80	27,21	23,75	7,86	14,04	4,93	89,34	7,32	2,70	3,26	1,82
CaO	0	0,13	0,11	0,09	0	0,21	0,24	0,15	0,10	0,16	0,09	0,05	0	0,04	0	0,01	0
Na ₂ O	0,11	0	0	0,04	0,06	0,17	0,18	0,11	0,04	0,05	0,08	0,17	0	0,12	0	0,04	0
A K ₂ O	8,05	4,14	0,58	3,02	2,05	4,39	4,15	4,32	3,50	3,18	1,74	0,64	0	0,10	0,08	0,01	0,21
MgO	1,82	5,46	6,33	1,82	1,24	3,55	3,64	3,64	3,10	1,97	1,76	0,56	0	0,08	0,12	0,06	0
MnO	0,12	0,33	0	0,11	0,32	0,16	0,16	0	0,15	0,07	0	0	0	0	0	0	53,66
TiO ₂	1,09	1,42	3,52	0,56	0,31	1,17	1,19	1,36	0,94	0,67	0,30	0,12	1,00	0,07	0	0	0
CuO	0	5,95	11,40	0,88	0,17	5,96	5,92	5,98	5,21	2,65	1,50	1,19	4,07	0,16	0,03	0	22,18
Total	92,66	93,14	84,11	92,53	87,40	86,02	82,81	88,57	89,31	80,34	75,36	67,53	97,02	86,85	82,86	86,27	78,95
Si	5,70	5,21	5,26	5,67	6,08	5,52	5,56	5,47	5,61	5,84	5,94	6,02		3,88	4,02	4,04	
Al	2,30	2,69	2,68	2,33	1,92	2,48	2,44	2,53	2,39	2,16	2,06	1,98		0,12	0	0	
Occ.Te.	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8		4	4,02	4,04	
Def.Te.	-2,30	-2,69	-2,68	-2,33	-1,92	-2,48	-2,44	-2,53	-2,39	-2,16	-2,06	-1,98		-0,12	0,08	0,16	
Al	0,38	0	0	2,08	2,84	0,29	0,63	0,18	0,99	2,10	2,50	3,79		3,53	3,78	3,73	
Mg	0,43	1,32	1,76	0,39	0,27	0,92	0,97	0,92	0,75	0,44	0,29	0,15		0,01	0,02	0,01	
Fe ³⁺	(Fe ²⁺) 4,95	3,49	3,01	2,14	1,42	3,33	2,94	3,47	2,89	1,99	1,80	0,68		0,48	0,18	0,21	
Ti	0,14	0,17	0,49	0,06	0,03	0,15	0,16	0,17	0,11	0,07	0,03	0,02		0,01	0	0	
B Mn	0	0,05	0	0,01	0,04	0,02	0,02	0	0,02	0,01	0	0		0	0	0	
Occ.Oct.	5,90	5,03	5,26	4,68	4,60	4,71	4,72	4,74	4,76	4,61	4,62	4,64		4,03	3,98	3,95	
Def.Oct.	0,89	1,84	2,51	1,70	1,52	1,34	1,33	1,47	1,62	1,45	1,60	1,79		0,09	-0,08	-0,16	
Ca	0	0,02	0,02	0,01	0	0,04	0,05	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01		0	0	0	
Na	0	0	0	0,01	0,02	0,06	0,06	0,04	0,01	0,01	0,03	0,06		0	0	0,01	
K	1,76	0,86	0,14	0,55	0,38	0,98	0,95	0,94	0,72	0,60	0,39	0,15		0	0,01	0	
Cát.Int.	1,76	0,88	0,16	0,57	0,40	1,08	1,06	1,01	0,75	0,64	0,43	0,22		0,03	0,01	0,01	
Carga Int.	1,76	0,90	0,18	0,58	0,40	1,12	1,11	1,04	0,77	0,67	0,44	0,23		0,03	0,01	0,01	
Carga Total	0,35	0	-0,05	-0,05	0	-0,02	0	-0,02	0	-0,04	-0,02	0,04		0	0,01	0,01	
SiO ₂ mol.	4,22	3,83	3,88	2,54	2,53	3,94	3,58	3,99	3,29	2,71	2,58	2,06	-	2,10	2,11	2,14	-
Al ₂ O ₃																	

TABELA 14 - Composição química das biotitas e seus produtos de alteração na associação tipo I. A: Análises à Microsonda Eletrônica, expressas em porcentagem em peso. B: Fórmulas estruturais expressas em número de átomos na base 22 oxigênios para biotita e biotita alterada, ou 14 oxigênios para caolinita. a a g: análises nos diagramas triangulares da figura 29. I - biotita; II - produtos de alteração: (2) a (12): biotita alterada; (13): oxihidróxidos de ferro em posição interlamelar; (14) e (15): caolinita. III - minerais neoformados associados: (16): caolinita; (17): criptomelana.

A caolinita aparece como produto final de transformação, sendo possível observar sua ocorrência conservando a estrutura das biotitas (fotomicrografia 8).

b) Estudo geoquímico

Os produtos secundários associados à alteração das biotitas foram analisados à Microsonda Eletrônica, e os resultados destas microanálises foram transformados através dos cálculos correspondentes, em fórmula estrutural para os filossilicatos, e em diagramas triangulares ou gráficos binários correlacionando os vários parâmetros geoquímicos envolvidos nas transformações.

Na Tabela 14 são apresentadas algumas das análises mais representativas tanto para os filossilicatos produtos da transformação das biotitas, como para os produtos alóctones encontrados nos espaços interlamelares. Nota-se a presença de cobre (até mais de 10% CuO) associado aos filossilicatos secundários, e também a alguns dos produtos alóctones.

As análises dos produtos de transformação das biotitas, ou seja, das pseudomorfoses em vários graus de alteração, foram plotadas nos diagramas triangulares da figura 29, o que resultou numa distribuição dos pontos de análise ao longo de faixas mais ou menos contínuas entre os domínios da biotita sã, vermiculita e caolinita padrões, segundo dados publicados por Deer et al. (1971).

Os gráficos da figura 30, envolvendo diversos parâmetros geoquímicos índices de alteração (potássio interfoliar, ferro e alumínio octaédricos, silício e alumínio tetraédricos, ocupação octaédrica) mostram, como os diagramas triangulares, o caráter gradativo da evolução a partir da biotita fresca até a caolinita.

Em geral, os pontos analisados sobre biotitas óptica e texturalmente sãs, resultam em características geoquímicas compatíveis com biotitas sãs, a menos do potássio, que em alguns

FIGURA 29 - Diagramas triangulares Al/Fe/CaNaK e Si/Al/CaNaK, mostrando a distribuição dos pontos de análise à Microsonda Eletrônica sobre produtos de alteração das biotitas em pseudomorfose, de várias amostras de diferentes níveis e perfis, correspondentes à associação 1. 1 a 5, 14 e 15 representam as análises da tabela 14. B, V, E, N e C representam respectivamente biotita, vermiculita, esmectita, nontronita e caolinita de referência, segundo Deer et al.(1971)

FIGURA 30 - Relações entre alguns parâmetros geoquímicos envolvidos na alteração das biotitas, mostrando as direções seguidas em sua evolução. Os parâmetros são expressos em número de átomos na fórmula estrutural dos filossilicatos, calculadas na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas por ma 1ha.

(1)	$(K_{1,22}Na_{0,02}Ca_{0,02})_{1,26}$	$(Mg_{2,58}Fe_{0,6}^{2+}Fe_{1,78}^{3+}Ti_{0,18}Al_{0,22})_{5,24}$	$(Al_{2,80}Si_{5,20})_8 O_{20}(OH_{3,92}F_{0,08})_{1,22}H_2O \cdot 0,22Cu$
(2)	$(K_{1,16}Na_{0,06})_{1,22}$	$(Mg_{0,3}Fe_{0,01}^{2+}Fe_{0,02}^{3+}Al_{3,42})_{3,75}$	$(Al_{1,08}Si_{6,92})_8 O_{20}(OH)_4$
(3)	$(K_{0,7}Na_{0,08}Ca_{0,11})_{0,89}$	$(Mg_{0,5}Fe_{0,34}Al_{3,58})_{4,42}$	$(Al_{1,86}Si_{6,14})_8 O_{20}(OH)_4 nH_2O$
(4)	$(K_{1,09}Na_{0,06}Mg_{0,42})_{1,57}$	$(Mg_{5,24}Fe_{0,26}^{2+}Fe_{0,39}^{3+}Ti_{0,11})_6$	$(Al_{2,28}Si_{5,72})_8 O_{20,39}(OH)_{3,61}$
(5)	$(Mg_{0,64})_{0,64}$	$(Mg_{4,72}(Fe^{3+}, Al)_{1,28})_6$	$(Al_{2,56}Si_{5,44})_8 O_{20}(OH)_4$
(6)	$(K_{0,02}Mg_{0,96})_{0,98}$	$(Mg_{5,66}(Fe^{3+}, Al)_{0,32})_{5,98}$	$(Al_{2,28}Si_{5,72})_8 O_{20}(OH)_4$
(7)	$(K_{0,2}Ca_{0,12})_{0,32}$	$(Mg_{5,42}Fe_{0,04}^{2+}Fe_{0,09}^{3+})_{5,55}$	$(Al_{2,28}Si_{5,72})_8 O_{20}(OH)_4$
(8)	$(K_{0,02}Ca_{0,06})_{0,08}$	$(Mg_{5,64}Fe_{0,04}^{2+}Fe_{0,82}^{3+})$	$(Al_{2,28}Si_{5,72})_8 O_{20}(OH)_4$
(9)	$(K_{0,14}Na_{0,08}Ca_{0,22})_{0,44}$	$(Mg_{1,02}Fe_{2,34}^{3+}Al_{0,86}Ti_{0,30})_{4,52}$	$(Al_{1,52}Si_{6,28})_8 O_{20}(OH)_4$
(10)	-	$(Mg_{4,8}Fe_{0,18}^{2+}Fe_{0,68}^{3+}Al_{0,28})_{5,94}$	$(Al_{2,26}Si_{5,74})_8 O_{20}(OH)_4$
(11)	-	$(Mg_{2,26}Fe_{2,56}^{2+}Al_{1,18})_{6,02}$	$(Al_{1,82}Si_{6,18})_8 O_{20}(OH)_4$

TABELA 15 - Fórmulas estruturais de vermiculitas, analisadas por diversos autores na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas. Fontes: (1): Henley e Brown, 1974; (2) e (3): Stoch e Sikora, 1976; (4): Wey et al., 1966; (5): Walker, 1954 in: Wey e Le Dred, 1973; (6): Bailey, 1966 in: Wey e Le Dred, 1973; (7) e (8): Boettcher, 1966; (9): Dunoyer de Segonzac et al., 1970; (10): Foster, 1963 in: Köster, 1982; (11): Black, 1975 in: Köster, 1982.

casos pode encontrar-se parcialmente lixiviado (Tabela 14, coluna 2).

Já os cristais reconhecidos como vermiculita ao Microscópio Óptico, em geral não apresentam as características geoquímicas típicas de vermiculita (Tabela 14, colunas 6 a 11), quando comparadas às vermiculitas analisadas por outros autores (Tabela 15), mas sim valores intermediários para os diversos parâmetros geoquímicos.

Assim sendo, serão substituídos os termos interestratificados B-V e Vermiculita pela expressão "**biotita alterada**", para designar os filossilicatos supergenamente originados a partir das biotitas, cujas características geoquímicas nem sempre permitem classificar como vermiculitas ou interestratificados biotita-vermiculita, a despeito das suas características ópticas e difratométricas.

Esta fase de "**biotita alterada**" inclui, portanto, os primeiros produtos de transformação das biotitas, com as modificações ópticas e morfológicas já citadas, e que compreendem fases tipo vermiculita, com comportamento difratométrico de vermiculita ou vermiculita hidroxialuminosa, fases tipo interestratificados biotita-vermiculita, e ainda biotitas em início de alteração. Geoquimicamente tem-se nesta fase minerais di-trioctaédricos, apresentando em relação à biotita sã, perda parcial de potássio, perda parcial de ferro e magnésio octaédricos e aquisição de alumínio octaédrico, enquanto que a composição tetraédrica permanece razoavelmente constante; além disto, nota-se a característica mais marcante, que é a presença de quantidades razoáveis de cobre na estrutura destes filossilicatos.

As análises à Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho podem ser consideradas como complementares aos estudos mineralógicos e geoquímicos. A figura 31 mostra os espectros obtidos para as frações micáceas de diferentes amostras, demonstrando a evolução de uma fase filossilicática tipo 2:1 (**biotita** e **biotita alterada**) em direção a uma fase 1:1 (caolinita). Segundo De Kimpe

FIGURA 31 - Espectros de Absorção Infra-Vermelho para algumas amostras de biotita (CS-6) e seus produtos de alteração (CS-23, 41 e 33), mostrando o desenvolvimento das raia características da caolinita (C).

FIGURA 32 - Representação esquemática da associação 2: biotita, biotita alterada, esmectita, caulinita encontrada em pseudomorfoses de biotita. As letras a a f representam as análises da tabela 16.

e Tardy (1967), o aparecimento da raia por volta de 920 cm^{-1} , correspondente à ligação Al-O-OH somente pode se desenvolver à medida que os folhetos 2:1 desaparecem, dando lugar aos folhetos 1:1. Por outro lado, as raia que aparecem simultaneamente por volta de 3.620 e 3.695 cm^{-1} são devidas aos grupos OH da cavidade octaédrica interna e externa respectivamente, e indicam uma caolinita bem cristalizada, sendo a vibração de alta frequência mais intensa que a de baixa frequência.

3. ASSOCIAÇÃO 2: BIOTITA ALTERADA, ESMECTITA, CAOLINITA

Esta associação inclui a esmectita numa posição intermediária entre biotita alterada e caolinita, na sequência dos produtos de alteração das biotitas. Foi encontrada apenas nos perfis da galeria G-2 e do furo de sondagem F-55A, nos níveis correspondentes às facies rocha alterada (IV) e rocha muito alterada (V).

a) Estudo morfológico e mineralógico

A Difração de Raios-X da fração micácea das amostras incluídas neste caso de evolução, mostra, além das fases da associação anterior (biotita, vermiculita, interestratificados biotita-vermiculita, caolinita, goethita e criptomelana), uma outra fase a $14-15\text{ \AA}$, que se apresenta expansível durante os testes de saturação com etileno-glicol, indicando a ocorrência de um mineral tipo esmectita.

Ao Microscópio Óptico observa-se em cada cristal, uma evolução das lamelas micáceas que se tornam pouco a pouco mais separadas umas das outras e onduladas, perdem o pleocroísmo e sofrem abaixamento da birrefringência, passando assim, de características ópticas de vermiculita ("biotita alterada"), a características de esmectita e de caolinita. Esta evolução se dá ao longo das mesmas lamelas, que não se interrompem até o estágio esmectita (fotomicrografia 12, figura 32). As partes já caolinizadas even

ANÁLISE	a	b	c	d	e	f
A	SiO ₂	33,40	38,07	33,03	38,43	43,66
	Al ₂ O ₃	11,49	26,66	26,84	15,46	32,96
	Fe ₂ O ₃	29,54 (FeO)	15,61	4,93	25,12	22,85
	CaO	0,11	0,13	0,05	0,39	0,57
	Na ₂ O	0,05	0,07	0,17	0	0,12
	K ₂ O	7,21	2,51	0,63	0,14	1,32
	MgO	2,57	1,73	0,56	1,82	0,73
	MnO	0	0,02	0	0	0,11
	TiO ₂	0,67	0,47	0,12	0,16	0,24
	CuO	0,24	3,26	1,19	0,88	1,02
	Total	85,28	88,53	67,52	82,40	84,11
B	Si	6,05	5,74	6,02	6,22	7,00
	Al	1,95	2,26	1,98	1,78	1,00
	Def. Te	-1,95	-2,26	-1,98	-1,78	-1,00
	Al	0,50	2,47	3,79	1,17	1,31
	Mg	0,69	0,39	0,15	0,44	0,17
	Fe ³⁺	4,48	1,77	0,68	3,06	2,70
	Ti	0,09	0,05	0,02	0,02	0,03
	Mn	0	0	0	0	0,01
	Oct. Oct.	5,76	4,68	4,64	4,69	4,22
	Def. Oct.	0,20	1,70	1,79	1,65	0,51
	Ca	0,02	0,02	0,01	0,07	0,10
	Na	0,02	0,02	0,06	0	0,04
	K	1,67	0,48	0,15	0,03	0,26
	Cat. Int.	1,71	0,52	0,22	0,10	0,40
	C. Int.	1,73	0,54	0,23	0,17	0,50
	C. Total	-0,02	-0,02	0,04	0,04	0,01
	SiO ₂ mol.	4,94	2,42	2,09	4,22	6,05
	Al ₂ O ₃					2,25

TABELA 16 - Composição química das biotitas e seus produtos de alteração na associação tipo 2. A: análises à Microsonda Eletrônica, expressas em porcentagem em peso; B: fórmulas estruturais expressas em número de átomos na base 22 oxigênios (a) a (e) ou 14 oxigênios (f). As letras a a f referem-se aos pontos de análise dos diagramas triangulares da figura 33, e representados no desenho da figura 32.

tualmente podem apresentar uma sutil continuidade na direção cristalográfica, mas parecem perder, a pouca distância, todas as relações com a estrutura original.

Nas amostras onde a ferruginização ao longo dos planos de clivagem é mais marcante e contínua, pode-se acompanhar a desorganização progressiva da textura, pelo seu efeito de deformação das linhas ferruginizadas, que se tornam mais distantes umas das outras nos estágios de "biotita alterada", onduladas nos estágios de formação de esmectitas, para serem rompidas e deslocadas no estágio de caolinita, onde observa-se pequenos fragmentos das linhas ferruginizadas, desordenadas, em meio à caolinita. Neste caso, apesar da destruição total da textura micácea, aqueles fragmentos lineares ferruginizados atestam a evolução a partir da biotita (fotomicrografia 7).

Ao Microscópio Eletrônico de Varredura, observa-se nitidamente que as esmectitas conservam a estrutura das biotitas, apresentando uma continuidade estrutural entre as lamelas de biotita alterada e as lamelas de esmectita, com o hábito alveolar característico (fotomicrografia 13).

b) Estudo geoquímico

As microanálises geoquímicas (tabela 16) representadas nos diagramas triangulares da figura 33 mostram uma evolução a partir da biotita, em direção aos domínios da vermiculita e da caolinita, aparentemente semelhante ao caso estudado no item anterior. Alguns pontos, contudo, assumem uma posição um pouco discordante (figura 33, ponto **d**). São pontos reconhecidos como esmectita por suas características ópticas, e que seriam próximas do tipo nontronita.

Nota-se neste caso, analogamente ao caso anterior, que a fase mais enriquecida em cobre é a fase de biotita alterada.

FIGURA 33 - Diagramas triangulares Al/Fe/CaNaK e Si/Al/CaNaK, mostrando a distribuição dos pontos de análise à Microsonda Eletrônica sobre produtos da alteração de biotitas correspondente à associação 2. a e f representam as análises da tabela 16. B, V, E, N e C representam respectivamente biotita, vermiculita, esmectita, nontronita e caolinita de referência, segundo dados de Deer et al. (1972)

ANÁLISE	a	b	c	d	e	f	g
A	SiO ₂	42,57	50,64	41,47	48,91	35,14	46,81
	Al ₂ O ₃	10,95	11,61	6,82	8,64	5,90	8,83
	Fe ₂ O ₃	18,09	23,41	27,26	23,11	20,00	21,64
	CaO	1,18	1,54	1,44	1,54	1,19	1,36
	Na ₂ O	0,07	0,06	0,10	0	0,01	0,06
	K ₂ O	0,07	0,23	0,23	0,14	0,15	0,26
	MgO	0,54	0,52	0,34	0,57	0,32	0,44
	MnO	0	0,07	0,11	0	0	0
	TiO ₂	0	0	0	0	0	0
	CuO	1,05	1,24	1,71	5,63	5,62	3,26
	Total	74,52	89,32	79,48	88,54	68,33	82,66
B	Si	7,37	7,38	7,12	7,59	7,35	7,41
	Al	0,63	0,62	0,88	0,41	0,65	0,59
	Def. Te	-0,63	-0,62	-0,88	-0,41	-0,65	-0,59
	Al	1,60	1,38	0,50	1,17	0,81	1,06
	Mg	0,14	0,11	0,09	0,13	0,10	0,10
	Fe ³⁺	2,36	2,57	3,52	2,70	3,15	2,88
	Ti	0	0	0	0	0	0
	Mn	0	0,01	0,02	0	0	0
	Oct. Oct.	4,10	4,07	4,13	4,00	4,06	4,04
	Def. Oct.	0,16	0,09	0,28	-0,13	0,08	0,02
	Ca	0,22	0,24	0,26	0,26	0,27	0,25
	Na	0,02	0,02	0,03	0	0	0,02
	K	0,02	0,04	0,05	0,03	0,04	0,05
	Cat. Int.	0,26	0,30	0,34	0,29	0,31	0,32
	C. Int.	0,48	0,54	0,60	0,55	0,58	0,57
	C. Total	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0
	SiO ₂ Al ₂ O ₃ mol.	6,52	7,32	10,20	9,50	9,99	8,90

TABELA 17 - Composição química dos produtos de alteração das biotitas na associação tipo 3. A: análises à Mi crosssonda Eletrônica, expressas em porcentagem em peso. B: fórmulas estruturais expressas em número de átomos na base 24 oxigênios. As letras a a g referem-se aos pontos de análise dos diagramas triangulares da figura 34.

4. ASSOCIAÇÃO 3: ESMECTITA

O caso menos freqüente encontrado durante o estudo da evolução das biotitas refere-se à formação de pseudomorfoses constituídas unicamente por minerais tipo esmectita. Este tipo de alteração foi encontrado apenas na facies rocha muito alterada (V) da galeria G-2.

a) Estudo morfológico e mineralógico

Os difratogramas para a fração micácea deste material mostram a existência de apenas uma fase, a 14-15 Å, expansível. Ao microscópio óptico nota-se que estas pseudomorfoses encontram-se bastante deformadas, com ondulação das lamelas e aberturas de espaços interlamelares, onde ocorre a deposição de oxihidróxidos de ferro principalmente, e também malaquita, em pequena quantidade. Estes grãos, ocorrem em meio ao plasma secundário argilo-ferruginoso estudado no Capítulo III (fotomicrografia 9).

b) Estudo geoquímico

As microanálises geoquímicas mostram uma certa homogeneidade de composição para estas esmectitas (tabela 17), sendo que os teores em cobre são parcialmente devidos à contaminação por malaquita existente na única amostra que foi possível analisar. As fórmulas estruturais (tabela 17), bem como os diagramas triangulares da figura 34, mostram bem que se trata de esmectita tipo nontronita, quando comparadas com nontronitas padrão (Deer et al., 1971).

5. DISCUSSÃO

A formação de interestratificados biotita-vermiculita e/ou vermiculita durante o intemperismo de biotitas, com continuação do processo e formação de caolinita ou não, foi observada

FIGURA 34 - Diagramas triangulares Al/Fe/CaNaK e Si/Al/CaNaK, mostrando a distribuição dos pontos de análise à Microsonda Eletrônica sobre pseudomorfoses de biotitas constituídas unicamente por esmectitas (associação 3). B, V, E, N e C são respectivamente biotita, vermiculita, esmectita, nontronita e caolinita de referência, segundo dados de Deer et al (1972) (v. tabela 17).

e discutida por vários autores, entre eles Gruner (1934), Kazantzen, (1934), Barshad (1948), Walker (1949), Roy e Romo (1957), Coleman et al. (1963), Newman e Brown (1966), Boettcher (1966); Robert (1968), Farmer e Wilson (1970), Wilson (1970), Wey e Le Dred (1973), Kittrick (1973), Eswaran e Heng (1976), Gilkes e Suddiprakarn (1979) e Boulangé (1984). Por outro lado, a formação de esmectitas não tem sido tão frequentemente observada, havendo bem menos citações na literatura (Novikoff et al., 1972 e Robert e Barshad, 1973).

Todas as modificações mineralógicas, ópticas e geoquímicas da alteração das biotitas, citadas por inúmeros autores anteriormente foram observadas neste estudo: descoloração crescente; perda de pleocroísmo; abaixamento da birrefringência; intensificação da ferruginização ao longo das descontinuidades, sobretudo planos de clivagem (001), ligada à oxidação e expulsão do ferro octaédrico; tendência à abertura e ondulação das lamelas, traduzidas na Difração de Raios-X pela assimetria das reflexões a 10 Å; instalação de produtos secundários em descontinuidade com as lamelas micáceas, no interior dos espaços interlamelares, produtos estes provenientes do próprio cristal (ferro expulso do retículo) ou não; diminuição progressiva do conteúdo em potássio; concentração relativa dos elementos básicos da estrutura filossilicática (silício e alumínio) e aumento do caráter dioctaédrico nos filossilicatos originados durante estas transformações. Além disso, foi observada no material alterado sobre o Salobo 3α, a associação supérgena do cobre com os produtos de alteração das biotitas.

Neste item, serão abordados inicialmente os aspectos ligados às modificações estruturais, a seguir as modificações mineralógicas e geoquímicas e finalmente as modificações cristaloquímicas mais em detalhe, ou seja, modificações geoquímicas ao nível do retículo cristalino.

a) Modificações morfológicas

Observa-se que a fase "biotita alterada" (associação heterogênea de minerais tipo vermiculita e interestratificados bio

tita-vermiculita) apresenta, em relação à biotita sã, uma expansão ao longo do eixo c, provocada não somente pela transformação de uma estrutura a 10 Å em uma estrutura a 14 Å, mas também pela criação de porosidade. As lamelas micáceas, contudo, são pouco deformadas, apresentando eventualmente um arqueamento devido à deposição de produtos secundários nos espaços interlamelares, ou uma esfoliação na parte terminal dos cristais, que se abre, analogamente a um leque (fotomicrografia 7).

A caolinita ligada à associação 1 (biotita, biotita alterada, caolinita) não apresenta grande perturbação da estrutura, podendo formar pseudomorfoses razoavelmente perfeitas (fotomicrografia 8).

A esmectita ligada à associação 2 (biotita alterada, esmectita, caolinita) apresenta uma acentuada ondulação das lamelas, ocasionando a criação de uma porosidade ainda maior que no caso das "biotitas alteradas" (fotomicrografia 12). A caolinita correspondente (mesma fotomicrografia) via de regra não apresenta conservação da estrutura micácea inicial, sugerindo que passou pelo estágio de esmectita, a partir do qual, a estrutura em lamelas foi destruída parcialmente na formação da esmectita, e totalmente na formação da caolinita.

A esmectita tipo nontronita da associação 3 apresenta-se em pseudomorfoses bastante imperfeitas, com a criação de porosidade importante e deformação das lamelas (fotomicrografia 9).

Dentro do plasma secundário caolinítico e/ou esmectítico e ferruginoso, pode-se algumas vezes, perceber vestígios de estrutura micácea, principalmente através de linhas ferruginosas rompidas e deformadas (fotomicrografia 7), testemunho da ferruginização dos planos de clivagem ocorrida no início da alteração, quando da oxidação e segregação do ferro do retículo cristalino da biotita.

Este comportamento estrutural dos filossilicatos produz da alteração das biotitas sugere que existe, por um lado,

caolinita formada a partir da biotita alterada, apresentando conservação das estruturas e formação de pseudomorfoses pouco deformadas, e por outro lado, caolinita formada a partir de esmectita, não conservando a estrutura micácea.

b) Modificações mineralógicas e geoquímicas

A diversidade de fases mineralógicas encontradas, reconhecidas não sã através das análises difratométricas aos Raios-X, petrográficas (Microscopia Óptica) e submicroscópicas (Microscopia Eletrônica de Varredura e a Transmissão), mas também através das microanálises geoquímicas (Microsonda Eletrônica), mostra que existiram variações nas condições ambientais, seja ao longo do tempo, seja ao longo de diferentes micromeios de alteração, o que determinou a formação daquelas paragêneses.

A tendência à caolinitização é evidente a partir da observação das análises efetuadas, como mostram os diagramas triangulares das figuras 29 e 33. A ocorrência de produtos intermediários (fase "biotita alterada") é devida à interação entre os fatores de estrutura filossilicática da biotita e às condições de permeabilidade da rocha, que gera micromeios de tendência mais confinante durante um certo intervalo de tempo na evolução. Estes micromeios são favoráveis à ocorrência de uma fraca hidrólise, associada à presença de soluções relativamente concentradas em silício e cátions básicos, o que se passa, segundo Seddoh e Pedro (1974), em regiões mal drenadas, quaisquer que sejam as temperaturas. Estas condições propiciam a transformação das biotitas primárias em vermiculitas e interestratificados biotita-vermiculita. Ocorrem então modificações na camada interfoliar, oxidação do ferro octaédrico, aquisição de alumínio octaédrico e aumento da relação Si/Al na camada tetraédrica, sem destruição do arcabouço básico Te-Oc-Te.

A partir da importância crescente do meio fissural, estes micromeios protegidos texturalmente, serão finalmente atingidos pela frente de alteração mais intensa, modificando as condições da alteração, então em direção à caolinita.

No caso da ocorrência de **esmectitas** nas associações produzidas pela alteração das biotitas, os diagramas triangulares da figura 33 colocam um problema na sua interpretação. Parece pouco provável que as esmectitas encontradas na associação 2 (biotita alterada, esmectita, caolinita) estejam sendo geradas ao mesmo tempo que a caolinita, devido às diferenças de ambiente de que necessitam estes dois minerais, esmectita e caolinita. Segundo Novikoff et al. (1972), as evoluções **biotita** → (**vermiculita**) → **caolinita** e **biotita** → **vermiculita** → **montmorilonita** são possíveis, mas a evolução **biotita** → **montmorilonita** → **caolinita** (como sugerido aqui pela associação 2) não é possível, pois a biotita já é deficitária em sílica em relação à montmorilonita, e esta não poderia se formar a partir da biotita, a não ser ao curso de uma fase de acumulação em silício, incompatível com o desenvolvimento de caolinita. Apesar das esmectitas de Carajás não serem exatamente do mesmo tipo da montmorilonita estudada por Novikoff et al. (op. cit.), elas também necessitam do mesmo tipo de ambiente em relação ao sílico, pois apresentam altas relações moleculares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tabelas 16 e 17). Assim sendo, torna-se bastante provável a hipótese de que as esmectitas encontradas são resíduos de uma paleoalteração e são, portanto, instáveis no ambiente atual. Este ambiente atual teria se instalado a partir de uma modificação nas condições de alteração, por razões climáticas e/ou topográficas, e propicia a caolinitização das biotitas e das esmectitas formadas até então, diretamente (esmectita → caolinita, com perda da estrutura micácea) ou indiretamente (biotita → biotita alterada → caolinita, sem perda da estrutura).

c) Modificações cristaloquímicas

Com relação à dinâmica dos íons envolvidos nas transformações das biotitas, assunto que interessa à discussão da posição do cobre na estrutura dos filossilicatos de transformação da biotita (v. Capítulo V), podemos tratá-la considerando cada elemento da estrutura filossilicática, ou seja, camada interfoliar, camada octaédrica e camada tetraédrica.

c.1) Camada interfoliar

Quanto à composição da camada interfoliar, observa-se nos minerais formados a partir da evolução das biotitas, uma lixiviação pouco intensa do potássio, que se mantém razoavelmente fixado nos produtos secundários (biotitas alteradas até mesmo es mectitas). Este fenômeno de retenção do potássio pode estar rela cionado à maior eficácia da ligação dos cátions interfoliares ao leito octaédrico no caso de biotitas alteradas. Este efeito é pro vavelmente devido à posição inclinada adotada pelos dipolos $(OH)^-$ em relação ao plano ab (001), quando coordenados a somente dois cátions octaédricos ao invés de três, o que propiciaria aos câ tions interfoliares um ambiente menos positivo, que os atrairia melhor (Serratosa e Bradley, 1958; Basset, 1960; Barshad e Kishk, 1968; Wilson, 1975; Leonard e Weed, 1970). Efeito análogo sobre os cátions interfoliares teria a perda dos prótons das hidroxilas. Farmer e Wilson (1970) propuseram um mecanismo pelo qual, durante a alteração de biotitas, o potássio seria retido em folhetos al ternados, e Gilkes (1973) mostrou que com o aumento da oxida ção do ferro octaédrico, tende-se a desenvolver, com produto da alte ração de biotitas, um interestratificado regular, com a alternân cia de leitos não alterados devido à mais forte ligação do potás-sio, com leitos alterados.

A esse respeito, chegou-se mesmo a afirmar que as micas trioctaédricas ferríferas não eram passíveis de vermiculitiza ção, devido à dificuldade em retirar o potássio interfoliar, em oposição às magnesianas (flogopitas) que, incapazes de se oxidar, podiam facilmente liberar o potássio e modificar a composição in terfoliar, vermiculitizando-se (Foster, 1960).

As mesmas razões devem explicar a presença de potás-sio nas esmectitas dioctaédricas provenientes das biotitas aqui es tudadas.

c.2) Camada octaédrica

O caráter dioctaédrico crescente observado nos pro

duto de alteração das biotitas concorda com as observações de diversos autores (Rimsaite, 1967 e Robert e Pedro, 1969), e seria sinal da oxidação do Fe^{+2} em Fe^{+3} nesta camada (Gilkes et al., 1972, entre outros), com conseqüente expulsão de ferro e diminuição dos cátions octaédricos.

Segundo Farmer et al. (1971), esta baixa ocupação octaédrica encontrada nos produtos de alteração das biotitas seria resultado direto da técnica de cálculo das fórmulas estruturais, que pressupõe que a carga total aniônica da cela unitária não é modificada em relação à biotita de origem (44 cargas negativas). Desde que Fe^{2+} seja oxidado a Fe^{3+} , menos cátions serão requeridos para satisfazer as cargas negativas por cela unitária, e o deficit aparecerá como vazios na camada octaédrica. Quando as fórmulas destas biotitas oxidadas são calculadas na base $44 + Z$, onde Z é a diferença de carga entre as micas sãs e alteradas (Rimsaite, 1970 in Farmer et al., op. cit.), não há aparentemente vazios octaédricos. Mas estas fórmulas poderiam estar erradas se as biotitas oxidadas contivessem óxidos de ferro submicroscópicos, incluídos nas microanálises.

Em vista destas dificuldades em interpretar as análises químicas, os mesmos autores fizeram um estudo cristaloquímico utilizando a Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho, onde observaram a perda dos prótons das hidroxilas ligadas aos cátions octaédricos, como mecanismo de compensação de carga após a oxidação do ferro, sem perda de cátions octaédricos, mas observaram também a mudança de coordenação das hidroxilas, o que só é possível com a perda de cátions octaédricos.

O mesmo tipo de estudo, efetuado por Wilson (1970) indica também a existência de grupos $(\text{OH})^-$ coordenados a apenas dois cátions octaédricos em biotitas alteradas.

Em síntese, podemos concluir que, embora a perda de prótons das hidroxilas seja provável, não é o único mecanismo de balanço de cargas após a oxidação do ferro octaédrico das biotitas; a mudança de coordenação das hidroxilas, evidenciada pela in

clinação do dipolo em relação ao plano (001) foi já determinada e atesta a perda de cátions octaédricos como outro mecanismo de compensação de cargas. Além disso, a ferruginização das descontinuidades dos cristais, que pode ser muito intensa, é uma outra indicação da saída do ferro octaédrico, cujas posições são ocupadas parcialmente pelo alumínio, e no caso do Salobo, talvez também em parte pelo cobre, o que será discutido no próximo capítulo. Portanto, a indicação dada pelas fórmulas estruturais, de uma diminuição na ocupação octaédrica nos produtos de alteração das biotitas, foi confirmada por outros métodos.

Em seguida à oxidação e saída parcial do ferro octaédrico, várias modificações se seguem nesta camada. Durante a fase de esmectitização, existe um enriquecimento das camadas octaédricas em alumínio, proveniente em parte ou no todo, conforme a composição octaédrica da esmectita formada, da perda de alumínio tetracoordenado dos tetraedros. A composição octaédrica das esmectitas mostra-se então, mais rica em alumínio, comparativamente à biotita inicial, e tem ferro e magnésio em quantidades variáveis (tabelas 16 e 17) mas determinando uma estrutura dioctaédrica. Com a caolinitização, estas esmectitas perdem o ferro e o magnésio que ocupavam parcialmente as posições octaédricas.

Durante a formação da "biotita alterada" (minerais tipo vermiculita e interestratificados biotita-vermiculita) a partir da biotita sã, ocorre também uma entrada de alumínio nas posições octaédricas, que, adicionada à perda de ferro e de magnésio daquelas posições, resulta em minerais di-trioctaédricos. Este alumínio deve ser todo ele originado a partir de uma migração maior que a curta migração das posições tetraédricas para octaédricas, pois, nestes minerais, os tetraedros não perderam alumínio em relação às biotitas iniciais. Em seguida, durante a caolinitização, são perdidos o ferro e o magnésio que restavam em posição octaédrica, sendo o alumínio o único cátion que ocupa esta posição, analogamente ao que ocorre na caolinitização das esmectitas. A concentração do ferro ao longo dos planos de clivagem, após sua oxidação e remoção da biotita desde o início da alteração, sugere que a difusão dos íons de ferro ocorre normalmente ao plano (001);

o magnésio deve ser removido da mesma forma. A migração destes cations m $\acute{o}$ veis nas condi $\c$ o $\tilde{e}$ s de intemperismo ocorre segundo gradientes de concentra $\c$ o $\tilde{e}$, segundo Stoch e Sikora (1976), a partir de concentra $\c$ o $\tilde{e}$ s mais altas no interior das estruturas, para as baixas concentra $\c$ o $\tilde{e}$ s nas solu $\c$ o $\tilde{e}$ s porais circulantes. Assim, a perda de magnésio e de ferro das posi $\c$ o $\tilde{e}$ s octa $\acute{e}$ dricas deve ser equilibrada pela entrada de alum $\acute{n}$ io, a partir dos tetraedros, quando existe a desaluminiza $\c$ o $\tilde{e}$ dos tetraedros, ou a partir das solu $\c$ o $\tilde{e}$ s, guardando a tend $\acute{e}$ ncia ao car $\acute{a}$ ter diocta $\acute{e}$ drico (Al^{3+} como cation octa $\acute{e}$ drico) nos produtos de transforma $\c$ o $\tilde{e}$.

Aqueles mesmos autores (Stoch e Sikora, op. cit.), estudando a caolinitiza $\c$ o $\tilde{e}$ de biotitas, conclu $\tilde{i}$ ram que a pequena varia $\c$ o $\tilde{e}$ de volume das pseudomorfoses caolinitizadas em rela $\c$ o $\tilde{e}$ ãs biotitas originaiis do seu material, prova que a caolinita é formada com participa $\c$ o $\tilde{e}$ de alum $\acute{n}$ io al $\acute{o}$ ctone, pois o alum $\acute{n}$ io presente na biotita inicial n $\acute{a}$ o seria suficiente. Seus c $\acute{a}$ lculos te $\acute{o}$ ricos indicam que se a caolinita fosse formada apenas com alum $\acute{n}$ io da biotita, seu volume seria de apenas 67% do volume da biotita inicial.

c.3) Camada tetra $\acute{e}$ drica

Observa-se que as esmectitas formadas apresentam perda de alum $\acute{n}$ io tetracoordenado (tabela 18), o que est $\acute{a}$ de acordo com a composi $\c$ o $\tilde{e}$ das esmectitas conhecidas, e indica que, neste aspecto, as esmectitas de Caraj $\acute{a}$ s j $\acute{a}$ estiveram em equil $\acute{i}$ brio ou pr $\acute{o}$ ximas do equil $\acute{i}$ brio com o meio sup $\acute{e}$ rgeno, visto que, neste meio, o alum $\acute{n}$ io encontra-se essencialmente hexacoordenado.

Por outro lado, a fase "biotita alterada" apresenta quase nenhuma modifica $\c$ o $\tilde{e}$ na composi $\c$ o $\tilde{e}$ tetra $\acute{e}$ drica, mantendo aproximadamente a mesma rela $\c$ o $\tilde{e}$ Si/ Al^{IV} das biotitas s $\acute{a}$ s. Somente durante a caolinitiza $\c$ o $\tilde{e}$, é que o alum $\acute{n}$ io tetracoordenado ser $\acute{a}$ transformado em alum $\acute{n}$ io hexacoordenado. Isto mostra que a fase "biotita alterada" é realmente um est $\acute{a}$ gio passageiro, pois sua composi $\c$ o $\tilde{e}$ tetra $\acute{e}$ drica n $\acute{a}$ o é est $\acute{a}$ vel nas condi $\c$ o $\tilde{e}$ s superficiais, que favorece a coordena $\c$ o $\tilde{e}$ 6 para o alum $\acute{n}$ io.

	Biotita	"biotita alterada"	esmectita	caolinita
$\frac{\text{Al Tetr.}}{(\text{Si} + \text{Al}) \text{ Tetr.}}$ (nº de átomos para 1 malha)	$\frac{\sim 2,5}{8,0}$	$\frac{2,0 \text{ a } 2,5}{8,0}$	$\frac{0,5 \text{ a } 1,5}{8,0}$	$\frac{0}{4}$
coordenação do alumínio	IV	IV (VI)	VI (IV)	VI

TABELA 18 - Composição da camada tetraédrica das biotitas e seus produtos de alteração.

6. CONCLUSÕES

Os estudos efetuados mostraram a existência de várias fases mineralógicas nas pseudomorfoses de biotitas. Estas fases poderiam representar uma única seqüência evolutiva ou a superposição de diferentes seqüências, onde as fases correspondentes à seqüência mais antiga ainda estariam presentes, porém em vias de desestabilização.

As microanálises geoquímicas (figura 33) mostram que as esmectitas, embora apresentando uma certa continuidade estrutural com as biotitas alteradas, estão em descontinuidade na seqüência de evolução geoquímica a partir da biotita até a caolinita.

Parece que a hipótese mais adequada é a de que houve, anteriormente, uma fase em que a alteração das biotitas produzia esmectitas, de composição próxima ou francamente nontronítica. Esta transformação se deu com perda parcial de potássio interfoliar, oxidação e perda variável de ferro e magnésio octaédricos, e ganho de alumínio octaédrico, procedente da camada tetraédrica ou da alteração dos outros minerais. Estas transformações ocorreram

com uma relativa deformação das estruturas micáceas iniciais, formando pseudomorfoses imperfeitas.

Posteriormente, mudanças climáticas ou topográficas tornaram o ambiente mais lixiviante, e a alteração prosseguiu, formando caolinita, com a fase intermediária de "biotita alterada". A formação desta fase intermediária envolveu modificações semelhantes às da esmectitização, com a diferença de que a perda de potássio interfoliar foi menor, como também o foram a entrada de alumínio e perda de ferro e magnésio nas posições octaédricas, determinando uma ocupação tipo di-trioctaédrica. Neste caso, as pseudomorfoses se apresentam bastante perfeitas. O material que já havia sido transformado em esmectita, passou a sofrer uma caolinitização direta, destruindo aquela fase e empobrecendo, portanto, o perfil, em esmectita.

A caolinitização tanto da fase de biotita alterada quanto da fase de esmectita ocorreu através da lixiviação de todos os elementos estranhos à caolinita (ferro, magnésio, potássio) e da remobilização de todo o alumínio dos tetraedros para as posições octaédricas. Os espaços vazios gerados por esta remobilização, devem ter sido preenchidos, ao menos em parte, por silício transportado, a partir de outros sítios. Este conjunto de migrações iônicas deve ter sido realizado muito lentamente, para que não houvesse uma recombinação estrutural; conforme exposto anteriormente, as caolinitas provenientes da "biotita alterada" guardam relativamente bem a estrutura da biotita original. As caolinitas provenientes das esmectitas, que já formavam pseudomorfoses de formadas, diferem neste ponto, pois não conservam as estruturas.

A ocorrência de produtos intermediários entre a biotita e a caolinita é devida às condições que as soluções encontram numa estrutura filossilicática, na escala de cristal, e xistosa, na escala de rocha, que podem favorecer a drenagem num único sentido, não dando às soluções tempo suficiente de contato para a caolinitização direta.

A dinâmica dos elementos tetraédricos, octaédricos

FIGURA 35 - Degradação progressiva de um filossilicato 2:1, segundo Millot et al. (1966), mostrando:

- (1): lixiviação dos íons interfoliares
- (2): migração dos íons octaédricos para posições interfoliares
- (3): migração dos íons tetraédricos para posições octaédricas.

e interfolares durante a degradação das micas, conforme foi esquematizada por Millot et al. (1966) e Dunoyer de Segonzac et al. (1970) (figura 35), pode ser aplicada ao material aqui estudado. Parece que as várias etapas de remobilização dos íons durante a alteração das biotitas — diminuição de potássio interfoliar, diminuição da ocupação octaédrica e modificação nos teores em ferro, magnésio e alumínio octaédricos, e perda de alumínio tetraédrico — não ocorrem numa seqüência uniforme, mas em "passos" nem sempre na mesma ordem e nem com a mesma intensidade, podendo diferir de ponto para ponto, devido às diferenças particulares entre os diversos micromeios. Isto explica a ampla variação de composições intermediárias entre os diversos filossilicatos secundários, e também a ocorrência de fronteiras interdigitadas entre eles.

A compreensão das perdas e ganhos geoquímicos ocorridos nas transformações em questão na escala de cristal, pode ser obtida através do exame das fórmulas estruturais (tabelas 14, 16 e 17). Assim, verifica-se a perda de **potássio** e **magnésio**, que são lixiviados, e de **ferro**, que é retido em neoformações próximas à sua fonte (espaços interlamelares e descontinuidades intracristalinas).

O aumento em alumínio octaédrico antes da perda de alumínio tetraédrico indica que houve ganho de alumínio, mas a extensão do transporte que possibilitou este ganho não é conhecida: talvez das bordas do mesmo cristal que pode ter sofrido uma hidrólise total, talvez dos minerais vizinhos ou dos outros horizontes. Posteriormente, quando há saída de alumínio tetraédrico, o aumento deste elemento em posição octaédrica está relacionado, pelo menos parcialmente, a uma simples migração dentro do cristal.

No caso do silício, a ocorrência de pseudomorfoses de caolinita iguais ou maiores que as biotitas iniciais, sugere que o silício (que substitui, nos tetraedros, o alumínio que migra para as posições octaédricas), tem sua origem ou nas bordas possivelmente destruídas dos cristais, ou nos outros minerais ou horizontes, analogamente ao alumínio.

FIGURA 36 - Síntese da evolução das biotitas durante o in-
temperismo sobre as rochas da jazida cuprífera
do Salobo 3α, Serra dos Carajás.

Este raciocínio é válido quando os minerais secundários produzidos conservam uma pseudomorfose da biotita original, indicando que não houve uma total recombinação estrutural, mas apenas migrações de íons dentro de um arcabouço Te-Oc-Te (2:1) conservado em sua essência, com a possibilidade de formação de novas camadas octaédricas para formar a estrutura Te-Oc (1:1) da caolinita, ou simplesmente com a perda de uma camada tetraédrica. Um esclarecimento neste sentido poderia ser dado por análises ao Microscópio Eletrônico de Alta Resolução, método que pode fornecer informações sobre a relação de continuidade entre os folhetos 2:1 e 1:1.

É neste contexto de grande mobilidade de íons nas estruturas filossilicáticas em transformação, que assistimos ao enriquecimento em cobre na fase biotita alterada. Contudo, durante a caolinitização, o cobre é liberado. As esmectitas, formadas em época e condições anteriores, também se apresentam enriquecidas em cobre em relação às biotitas primárias, mas em menores proporções que a fase "biotita alterada".

A figura 36 esquematiza os mecanismos envolvidos durante o processo de evolução das biotitas do Salobo 3α.

CAPÍTULO V

COMPORTAMENTO DO COBRE DURANTE A ALTERAÇÃO E SUA LOCALIZAÇÃO NOS PRODUTOS SECUNDÁRIOS

As observações em escala microscópica (análises microgeoquímicas) mostram uma certa diversificação das fases-suporte do cobre no material intemperizado. Assim, este elemento foi detectado em associação com os produtos secundários do plasma primário (pseudomorfoses dos minerais primários), do plasma secundário (plasma remobilizado) e do sistema fissural.

1. ASSOCIAÇÃO DO COBRE AOS PRODUTOS DO PLASMA PRIMÁRIO

a) Pseudomorfoses das granadas e anfibólios

Nas alterações destes minerais, o cobre está ligado aos compostos ferruginosos (Veiga e Schorcher, 1982, Parisot et al., 1983 e Toledo-Groke et al., 1986). Conforme mostram os dados da tabela 19, pode-se dizer que a associação do cobre com os oxihidróxidos de ferro neoformados é evidente mas irregular, pois a relação $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ é bastante variável, nos dois casos.

Para as pseudomorfoses de granadas, o exemplo apresentado nas figuras 37 e 38 e tabela 19 mostra que nem sempre os teores em cobre acompanham o aumento dos teores em ferro, confirmando a irregularidade da relação $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Nas pseudomorfoses de anfibólios, a variação da mesma relação $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (tabela 7) mostra também uma certa independência entre cobre e ferro, indicando que, embora esteja confirmada a sua associação, não é uma associação uniformemente distribuída, variando de ponto para ponto. Além disso, existe uma associação

PERFIL A	produto tipo	b	c	c	f	f	c	c	f	f	c	c	f	c	c	b	b
	análise nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	CuO	2,55	4,30	2,71	1,12	1,97	3,21	3,07	2,07	1,55	4,00	3,12	0,84	4,20	3,58	2,07	1,71
	Fe ₂ O ₃	41,02	76,20	69,12	62,04	65,71	70,09	73,41	70,92	69,12	71,42	73,19	67,20	60,17	68,04	45,20	42,03
	$\frac{\text{CuO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ mol.	0,12	0,11	0,08	0,04	0,06	0,09	0,08	0,06	0,04	0,11	0,09	0,06	0,14	0,11	0,09	0,08

PERFIL B	produto tipo	c	c	c	e	e	e	c	c	b	b
	análise nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	CuO	1,84	2,59	3,07	3,97	3,80	2,99	3,15	2,80	2,47	2,16
	Fe ₂ O ₃	72,30	70,81	73,19	62,30	65,18	63,95	74,67	69,18	49,07	43,21
	$\frac{\text{CuO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ mol.	0,05	0,07	0,08	0,13	0,12	0,09	0,08	0,08	0,10	0,10

TABELA 19 - Microanálises geoquímicas para os diversos pontos dos perfis A e B assinalados na figura 36, para CuO e Fe₂O₃, mostrando a relação molecular CuO/Fe₂O₃. **b, c, e e f** são os diferentes produtos de alteração das granadas, conforme a figura 14).

do cobre com o produto amarelo castanho descrito anteriormente, que é independente do ferro, não enriquecido nesta fase.

FIGURA 37 - Pseudomorfose ferruginosa de granada, mostrando dois perfis de análises à Microsonda Eletrônica (A) e (B), para CuO e Fe_2O_3 (v. tabela 19).

FIGURA 38 - Variação da relação molecular $\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ para os pontos analisados sobre a pseudomorfose de granada da figura 36, com base nos dados da tabela 19. b, c, e e f são os diferentes produtos de alteração das granadas, conforme a figura 14.

FIGURA 39 - Análises químicas qualitativas (M.E.V. com analisador) para: 1: biotita sã; 2: biotita em alteração; 3: biotita em alteração com produtos ferruginosos nas clivagens; 4: biotita transformada em esmectita; 5: biotita transformada em caolinita; 6: produtos ferruginosos depositados nas clivagens de biotita em alteração.

b) Pseudomorfoses de biotitas

Entre os produtos de alteração das biotitas, os mais enriquecidos em cobre são aqueles da fase "biotita alterada" (minerais tipo vermiculita e interestratificados biotita-vermiculita), cuja transformação em caolinita ocorre com liberação do cobre aprisionado. Analogamente, a fase esmectita, interpretada como sendo originária de uma alteração mais antiga, também se apresenta enriquecida em cobre em relação à biotita inalterada, mas em menor intensidade que a "biotita alterada". A caolinita dela resultante também está livre do cobre, como todos os tipos de caolinita encontrados neste manto de alteração.

As análises químicas semiquantitativas efetuadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura com analisador (figura 39), mostra a associação do cobre com os filossilicatos de alteração das biotitas, como também o mostram as tabelas 14, 16 e 17.

O diagrama K interfoliar x % CuO (figura 40) mostra que, para teores médios em potássio (~0,6 a 1,0 átomos na base 22 oxigênios), a fase "biotita alterada" é tão mais rica em cobre quanto menos potássio contém. Já a fase **esmectita**, mesmo contendo pouco potássio, contém também pouco cobre, e não há uma relação tão evidente entre estes dois elementos.

O diagrama Al octaédrico x % CuO (figura 40) mostra a mesma evolução, com o teor em cobre diminuindo com o aumento do teor em alumínio octaédrico, que aqui significa o enriquecimento em fases esmectíticas e caoliníticas. Analogamente para o diagrama Si tetraédrico x % CuO (figura 40), onde o aumento de silício em posição tetraédrica significa também um enriquecimento nas fases esmectíticas e caoliníticas.

Reconhecida a associação do cobre aos primeiros produtos de alteração das biotitas, resta tentar localizar o cobre na estrutura destes filossilicatos, e as alternativas se resumem às posições interfoliares, substituindo o potássio, ou às posições octaédricas, substituindo o ferro, ou ainda associado aos produ-

FIGURA 40 - Diagramas K interfoliar x %CuO, Al octaédrico x %CuO e Si tetraédrico x %CuO para filossilicatos produzidos de alteração de biotitas de diversas amostras e perfis. %CuO é a porcentagem em peso obtida nas análises à Microsonda Eletrônica e K interfoliar, Al octaédrico e Si tetraédrico são expressos em número de átomos na fórmula estrutural dos filossilicatos, calculadas na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas.

tos ferruginosos das discontinuidades, e portanto, fora da estrutura do filossilicato.

O diagrama K interfoliar x % CuO (figura 40), pode sugerir que o cobre substitui o potássio na camada interfoliar dos filossilicatos da fase "biotita alterada". Por outro lado, a relação inversa entre estes dois elementos poderia apenas indicar que, quanto mais lixiviação existir num dado local, mais potássio foi retirado e mais cobre foi capturado a partir das soluções, não importando a posição ocupada pelo cobre a partir desta captura; poder-se-ia considerar então, que perda de potássio e ganho em cobre são dois fenômenos ligados à degradação das biotitas, não sendo necessariamente ligados entre si.

ANÁLISE Nº	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	34,30	33,69	34,17	32,75	33,40	33,40	35,10
Al ₂ O ₃	11,68	11,58	11,47	11,51	10,91	11,49	12,31
Fe ₂ O ₃	29,12	27,60	26,82	25,09	29,41	29,54	29,94
CaO	0,12	0,14	0,10	0,11	0,09	0,11	0,11
Na ₂ O	0,02	0,08	0,06	0,08	0,07	0,05	0,00
K ₂ O	7,43	6,45	7,23	7,17	6,72	7,21	5,86
MgO	2,61	2,77	2,51	2,65	2,28	2,57	2,63
MnO	0,09	0,07	0,05	0,19	0,10	0,00	0,06
TiO ₂	0,38	0,57	0,57	0,66	0,68	0,67	0,54
CuO	1,35	2,12	1,31	1,29	1,80	1,24	2,06

TABELA 20 - Microanálises químicas de algumas biotitas em alteração, mostrando a coexistência, nos mesmos pontos de análise, de teores em potássio quase normais para biotitas inalteradas, com altos teores em cobre.

Como argumento indicativo desta possibilidade de in dependência entre potássio e cobre, pode-se citar alguns exemplos de microanálises geoquímicas que apresentaram simultaneamente al to teor em cobre e teores em potássio semelhantes aos das bioti tas sãs (tabela 20). Mas neste caso, o cobre poderia estar nas descontinuidades dos cristais, associado aos oxihidróxidos de fer ro ali depositados após sua oxidação e saída das posições octaé dricas.

Visando ainda estudar a possível posição interfoliar do cobre nestes filossilicatos, foram feitos, para as frações mi cáceas, ricas em cobre, de amostras em alteração, testes de aqueci-
mento e Difração de Raios-X e ensaios de troca de cátions.

Conforme pode ser verificado na figura 28, existe um comportamento variável das micas com o aquecimento. Normalmen-
te, vermiculitas devem sofrer um fechamento da sua estrutura, pas-
sando de 14 para 10 Å, com um aquecimento a 200°C (Robert, 1975).
No caso do Salobo, os filossilicatos podem apresentar ou não uma re
sistência a este fechamento da estrutura, com fechamento nulo ou
parcial a 200°C e total somente a temperaturas bem mais altas
(600°C). Este comportamento pode ser comparado às vermiculitas hi
droxialuminosas, estudadas por Jackson (1963), Tardy e Gac (1968)
Seddoh et al. 1969 e Meunier (1977) onde uma camada hidroxialu-
minosa em posição interfoliar impede o fechamento normal da estru
tura, exigindo um tratamento térmico mais enérgico para chegar-se
ao fechamento total a 10 Å. Desta forma, este comportamento pode
ria ser interpretado como sendo devido à existência de uma camada
hidroxicúprica desempenhando o mesmo papel da camada hidroxialumi-
nosa nas vermiculitas intergrades (Toledo-Groke et al., 1986).

Esta possibilidade já foi discutida por Rich (1968),
que sugeriu que as vermiculitas cupríferas estudadas por Bassett
(1958) na Rodésia, estariam incluídas neste caso de formação de
intergrades. Para os minerais tipo vermiculita do Salobo, Prost
e Ildefonse (1984) também sugeriram esta hipótese.

Henley e Brown (1974) concluíram, através da alta

	AMOSTRA NATURAL			I TROCA COM BORO			II TROCA C/BORO APÓS I E APÓS SATURAÇÃO C/COBRE			III EXTRAÇÃO C/TAMM+U.V. SOBRE AMOST. I e II			IV EXTRAÇÃO C/TAMM+U.V. SOBRE AMOST. NATURAL			V TROCA C/BORO APÓS IV E SATUR. C/COBRE		
	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO	%K ₂ O	%Fe ₂ O ₃	%CuO
CAC-3	1,840	26,420	8,300	0,032	0,001	0,005	0,021	0,005	0,022	1,000	17,180	1,790	2,550	17,590	1,950	0,011	0,001	0,214
CAC-3A	1,220	23,580	8,200	0,024	0,001	0,003	0,008	0,003	0,017	0,610	13,090	1,760	1,720	14,200	1,650	0,015	0,001	0,164
CS-24	4,080	28,200	9,700	0,049	0,000	0,044	0,022	0,007	0,241	1,270	20,800	1,910	3,470	19,900	1,460	0,012	0,002	0,233
CS-24V	0,030	24,250	1,980	0,054	0,002	0,162	0,295	0,006	0,928	0,000	15,960	0,320	0,000	16,100	0,690	0,369	0,002	0,601

TABELA 21 - Ensaios de troca de cátions e extrações sobre a fração micácea de algumas amostras (CAC-3, CAC-3A, CS-24) e esmectita verde (CS-24V).

- I: troca com "boro" (representa o cobre realmente trocável), nestas condições)
 II: segunda troca com boro, após a 1ª troca seguida de saturação com cobre (representa uma capacidade de troca do cobre teoricamente, se o meio tivesse sido saturado em cobre).
 III: extração com solução de TAMM sob luz ultravioleta, sobre amostra tratada em I e II (8 etapas de meia hora cada).
 IV: extração com solução de TAMM sob luz ultravioleta, sobre amostra natural (8 etapas de meia hora cada).
 V: troca com boro após (IV) seguida de saturação com cobre.

Teores medidos nas soluções de troca ou de extração, separadas por centrifugação.

Quantidades utilizadas: 0,5 g de amostra.

temperatura de desidratação das hidrobiotitas de Ukaparinga, Austrália, e da falta de propriedades de troca de cations, que o componente vermiculítico é diferente do normal, permitindo pensar que o cobre esteja firmemente posicionado no espaço interfoliar da "vermiculita inibida", semelhante à vermiculita aluminosa (intergrade).

Os ensaios de troca de cations foram feitos com o objetivo de se estimar a quantidade de cobre trocável existente nestes filossilicatos (tabela 21). Embora os testes não tenham sido efetuados em um número considerável de amostras, e guardadas as devidas precauções com relação aos possíveis problemas causados pelo próprio método, os resultados fornecem algumas indicações:

- a) o teor em cobre total é mais elevado que o cobre trocável, sugerindo que este elemento pode também ocupar outras posições, no caso, a posição octaédrica, ou ainda associado aos óxihidroxidos de ferro das descontinuidades;
- b) o cobre poderia ocupar as posições trocáveis mais efetivamente do que o faz, o que é indicado pelos teores em cobre extraídos na troca com boro após saturação com cobre;
- c) as amostras deferrificadas antes do ensaio de troca com prévia saturação com cobre, apresentaram maior capacidade para conter cobre em posição trocável que as mesmas amostras não deferrificadas, sugerindo que a deferrificação liberou posições de troca, talvez por uma ação mecanicamente bloqueadora destas posições, desempenhada pelos oxihidróxidos de ferro das descontinuidades;
- d) a quantidade de cobre extraída durante a deferrificação indica que o cobre está, ao menos parcialmente, associado aos compostos ferruginosos depositados nas descontinuidades.
- e) a quantidade de potássio extraído durante a deferrificação indica que o método utilizado (TAMM com radiação ultra-violeta) extrai também cations interfoliares, e que, portanto, o cobre assim extraído pode provir não somente da associação com os oxihidróxidos de ferro, mas também das posições interfoliares.

DISCUSSÃO

Existe na literatura especializada, várias citações sobre filossilicatos portadores de cobre. Algumas rochas apresentam biotitas são cupríferas, o que não é o caso da Solobo 3α, onde as biotitas são desprovidas de cobre. Aquelas biotitas são cupríferas parecem conter muitas vezes, minúsculas inclusões de sulfetos de cobre, e são geralmente associadas a mineralizações (Parry e Nackowski, 1963; Lovering, 1969 e Al Hashimi e Browlown, 1970).

A similaridade dos raios iônicos do íon Cu^{++} ($0,73 \text{ \AA}$) e dos íons Fe^{++} ($0,78 \text{ \AA}$) e Mg^{++} ($0,72 \text{ \AA}$) (Henley e Brown, 1974), indicam a possibilidade da existência de biotitas primárias com cobre em sua estrutura. Hazen e Wones (1972) estudaram os efeitos de substituições catiônicas nas propriedades físicas de micas trioctaédricas, concluindo que cátions maiores que $0,78 \text{ \AA}$ na posição octaédrica não formam micas trioctaédricas estáveis da forma $\text{K R}_3^{2+} \text{Al Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$, mas sintetizaram biotitas cupríferas estáveis, com o cobre tanto em posição octaédrica como interfoliar.

Entretanto, a maioria dos filossilicatos cupríferos citados na literatura são encontrados nos ambientes superficiais, e foram formados, provavelmente, pela reação de filossilicatos normais com íons de cobre liberados pela oxidação de sulfetos.

Bassett (1958) estudou vermiculitas cupríferas (2 a 7% Cu) da Rodésia do Norte, onde o cobre parece estar firmemente fixado na estrutura da vermiculita, mas investigações posteriores (Notebaart e Vink, 1972, in Henley e Brown, op. cit.), indicam que estas micas formam um grupo mineralogicamente heterogêneo, incluindo vermiculita, hidrobiotita e clorita cuprífera, que pode ocorrer como "silicatos de leitos mistos".

Medmonita (entre 18 e 32% Cu) foi descrita por Chukrov et al. (1969), mas foi posteriormente reconhecido tratar-se de uma mistura de sericita com crisocola, sendo provavelmente o mesmo caso das sericitas cupríferas (1,1% Cu) do Irã descritas

por Henley (1971).

Henley e Brown (1971) encontraram uma média de 1,4% Cu para as hidrobiotitas de Ukapinga (Austrália), mas a precisa localização do cobre nestes filossilicatos não foi determinada, embora a possibilidade da posição interfoliar seja considerada mais provável. Neste caso também, o cobre foi adquirido durante o intemperismo, pois as biotitas são desprovidas de cobre, como no Salobo 3α.

Fisher e Notebaart (1976) e Notebaart (1978) registraram a ocorrência de fases filossilicáticas em Chingola (Zâmbia), dentre as quais, uma fase a $10 \text{ \AA}$ (flogopita) que não apresentou cobre, bem como uma fase a $14 \text{ \AA}$ (clorita) e uma fase interestratificada com vermiculita que apresentaram até 8% em Cu. Segundo este último autor, o cobre deveria estar nas posições octaédricas, pela dificuldade de extração com processos de lixiviação ácida.

De acordo com Sayin (1982) o cobre exerce uma ação catalítica na oxidação do Fe^{++} octaédrico a Fe^{+++} , podendo este mecanismo explicar o enriquecimento em cobre para as micas oxidadas, onde ocorre uma polimerização do cobre nos espaços interfoliares, criando atração eletrostática entre os complexos interlamelares e as camadas tetraédricas.

Mookherjee e Tengikai (1985) verificaram a fixação de cobre pelos argilominerais produzidos durante a alteração de xistos e rochas granitóides mineralizadas na Índia. O cobre assim fixado só foi lixiviado em meio ácido, e esta lixiviação depende da proporção relativa entre os diversos argilominerais presentes, que fixam o cobre de maneiras diferentes.

Desta forma, verifica-se a existência de um ou mais mecanismos de aquisição de cobre durante o intemperismo pelos filossilicatos produtos de alteração intempérica das biotitas, independentemente do conteúdo em cobre da biotita mãe, embora isto só ocorra em áreas com cobre disponível para esta associação, obviamente.

AMOSTRA CS-24		1748	1768	1808	1828	1898	1918	1928	1968	22C
ANÁLISE Nº										
COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM % DOS ÓXIDOS	SiO ₂	34,91	33,59	32,07	35,02	34,00	34,59	37,59	33,14	34,13
	Al ₂ O ₃	12,40	11,50	11,75	11,63	11,89	12,15	13,32	11,68	12,52
	Fe ₂ O ₃	29,94	32,15	29,80	30,93	29,55	30,88	31,26	28,56	31,92
	CaO	0,18	0,09	0,16	0,18	0,24	0,11	0,21	0,26	0,17
	Na ₂ O	0,03	0,08	0,04	0,07	0,06	0,03	0,07	0	0
	K ₂ O	4,14	4,36	4,14	4,44	4,21	4,76	5,05	3,29	4,94
	MgO	2,30	2,16	2,07	2,27	2,03	2,09	2,19	2,10	2,03
	MnO	0,06	0,11	0	0,03	0,12	0,07	0,16	0,07	0,13
	TiO ₂	0,61	0,54	0,45	0,62	0,53	0,55	0,73	0,38	0,47
	CuO	5,51	5,05	5,49	4,55	2,47	4,81	1,47	7,32	4,01
FÓRMULA ESTRUCTURAL, CALCULADA SEM CONSIDERAR O COBRE	Si	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	Al	5,78	5,65	5,64	5,79	5,78	5,73	5,82	5,76	5,62
	Oct.Te	2,22	2,28	2,36	2,21	2,22	2,27	2,18	2,24	2,38
	Def.Te	8	8(0,07Fe ³⁺)	8	8	8	8	8	8	8
	Def.Te	-2,22	-2,35	-2,36	-2,21	-2,22	-2,27	-2,18	-2,24	-2,38
	Al	0,20	0	0,07	0,06	0,16	0,10	0,25	0,40	0,05
	Mg	0,57	0,54	0,54	0,56	0,51	0,52	0,50	0,48	0,50
	Fe ³⁺	3,73	4,00	3,94	3,85	3,78	3,85	3,64	3,65	3,96
	Ti	0,08	0,07	0,06	0,08	0,07	0,07	0,09	0,04	0,06
	Mn	0,01	0,02	0	0	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
	Oct.Oct.	4,59	4,63	4,61	4,55	4,54	4,55	4,50	4,58	4,59
	Def.Oct.	1,27	1,40	1,35	1,17	1,16	1,19	1,07	1,29	1,31
FORMULA SEM CONSIDERAR O COBRE	Ca	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	0,03
	Na	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0
	K	0,87	0,93	0,93	0,94	0,91	1,01	1,00	0,88	1,04
	Cát.Int.	0,91	0,98	0,97	0,99	0,97	1,04	1,05	0,93	1,07
	Carga Int.	0,94	1,00	1,00	1,02	1,01	1,06	1,08	0,96	1,10
	Carga Total	-0,01	0,05	-0,01	-0,02	-0,05	-0,02	-0,03	0,01	0,03
FÓRMULA ESTRUCTURAL, CONSIDERANDO O COBRE: b) e c) em postêrio ocorrência, e c) em postêrio	Si	5,60	5,49	5,45	5,65	5,70	5,58	5,78	5,54	5,50
	Al	2,34(0,06Fe ³⁺)	2,21(0,3Fe ³⁺)	2,35	2,21	2,30	2,31	2,22	2,46	2,38
	Oct.Te	8	8	8(0,2Fe ³⁺)	8(0,14Fe ³⁺)	8	8(0,11Fe ³⁺)	8	8	8(0,12Fe ³⁺)
	Def.Te	-2,40	-2,51	-2,55	-2,35	-2,30	-2,42	-2,22	-2,46	-2,50
	Al	0	0	0	0	0,05	0	0,19	0,08	0
	Mg	0,55	0,52	0,52	0,55	0,51	0,50	0,50	0,47	0,49
	Fe ³⁺	3,55	3,65	3,61	3,61	3,73	3,64	3,62	3,51	3,75
	Ti	0,07	0,07	0,06	0,08	0,07	0,07	0,08	0,04	0,06
	Mn	0,01	0,01	0	0	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02
	Cu	0,67	0,62	0,70	0,55	0,31	0,59	0,17	0,83	0,49
	Oct.Oct.	4,85	4,18	4,87	4,25	4,89	4,19	4,79	4,24	4,69
	Def.Oct.	1,39	0,05	1,53	0,29	1,51	0,11	1,35	0,25	1,30
	FÓRMULA ESTRUCTURAL, CONSIDERANDO O COBRE: b) e c) em postêrio ocorrência, e c) em postêrio	Ca	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
Na		0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,02	0
K		0,85	0,91	0,90	0,91	0,90	0,98	0,99	0,84	1,01
Cu		-	0,67	-	0,62	-	0,70	-	0,55	-
Cát.Int.		0,89	1,56	0,95	1,57	0,94	1,64	0,96	1,51	0,96
Carga Int.		0,92	2,26	0,97	2,21	0,97	2,37	0,99	2,09	0,98
Carga Total		-0,09	-0,09	-0,01	-0,01	-0,07	-0,07	-0,01	-0,01	-0,02

AMOSTRA CS-32		88	94	96	99	106	110	112							
ANÁLISE Nº															
COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM % DOS ÓXIDOS	SiO ₂	34,78	34,55	32,38	38,26	33,13	40,69	33,40							
	Al ₂ O ₃	17,74	14,33	16,30	24,39	13,73	30,33	16,61							
	Fe ₂ O ₃	23,75	26,49	23,17	14,40	25,14	11,28	21,37							
	CaO	0,10	0,20	0,12	0,12	0,23	0,02	0,21							
	H ₂ O	0,04	0,11	0,10	0,09	0,21	0,01	0,16							
	K ₂ O	3,50	4,32	4,44	2,49	4,50	1,74	2,89							
	MgO	3,10	3,23	2,50	1,66	3,91	1,27	3,19							
	MnO	0,15	0,05	0,10	0,17	0,05	0	0,04							
	TiO ₂	0,94	0,96	0,82	0,78	1,30	0,31	1,19							
	CuO	5,21	7,09	3,52	3,15	5,69	1,51	6,89							
SEM	a	a	a	a	a	a	a	a							
	Si	5,61	5,68	5,57	5,95	5,60	5,92	5,69							
	Al	2,39	2,32	2,43	2,05	2,40	2,08	2,31							
	Oct.Te	8	8	8	8	8	8	8							
	Def.Te	-2,39	-2,32	-2,43	-2,05	-2,40	-2,08	-2,31							
	Al	0,99	0,46	0,88	2,42	0,34	3,12	1,03							
	Mg	0,75	0,79	0,64	0,38	0,99	0,28	0,81							
	Fe ³⁺	2,89	3,26	3,00	1,68	3,20	1,23	2,74							
	Ti	0,11	0,12	0,11	0,09	0,17	0,03	0,15							
	Mn	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0	0							
	Oct.Oct.	4,76	4,66	4,64	4,59	4,71	4,66	4,73							
	Def.Oct.	1,67	1,30	1,38	1,46	1,30	1,73	1,53							
FORMULA ESTRUCTURAL, CALCULADA CONSIDERANDO O COBRE	Ca	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0	0,04							
	Na	0,01	0,04	0,03	0,03	0,07	0	0,05							
	K	0,72	0,91	0,97	0,49	0,97	0,32	0,63							
	Cát.Int.	0,75	0,99	1,02	0,54	1,08	0,32	0,72							
	Carga Int.	0,77	1,03	1,04	0,56	1,12	0,32	0,76							
	Carga Total	0	0,01	-0,01	-0,03	0,02	-0,03	-0,02							
	FORMULA ESTRUCTURAL, CALCULADA CONSIDERANDO O COBRE: b) em posição octaédrica e c) em posição intersticial	b	c	b	c	b	c	b	c						
		Si	5,46	5,47	5,46	5,84	5,42	5,87	5,47	5,47					
		Al	2,54	2,53	2,54	2,16	2,58	2,13	2,53	2,53					
		Oct.Te	8	8	8	8	8	8	8	8					
		Def.Te	-2,54	-2,53	-2,54	-2,16	-2,58	-2,13	-2,53	-2,53					
		Al	0,74	0,14	0,70	2,23	0,07	3,03	0,68	0,68					
Mg		0,72	0,76	0,63	0,38	0,95	0,27	0,70	0,70						
Fe ³⁺		2,80	3,15	2,94	1,65	3,10	1,23	2,63	2,63						
Ti		0,11	0,11	0,10	0,09	0,16	0,03	0,15	0,15						
Mn		0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0	0,01	0,01						
Cu		0,62	-	0,45	-	0,36	-	0,17	-	0,85	-				
Oct.Oct.		5,01	4,39	5,02	4,17	4,83	4,38	4,73	4,37	4,99	4,29	4,73	4,56	5,10	4,25
Def.Oct.	1,78	0,54	1,55	-0,15	1,50	0,60	1,52	0,80	1,47	0,07	1,78	1,44	1,81	1,01	
FORMULA ESTRUCTURAL, CALCULADA CONSIDERANDO O COBRE	Ca	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0	0	0,04	0,04				
	Na	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03	0,07	0	0	0,05	0,05				
	K	0,70	0,70	0,87	0,96	0,49	0,94	0,32	0,32	0,61	0,61				
	Cu	-	0,62	-	0,85	-	0,45	-	0,36	-	0,85	-			
	Cát.Int.	0,73	1,35	0,94	1,79	1,01	1,46	0,54	0,90	1,05	1,75	0,32	0,49	0,70	1,55
	Carga Int.	0,75	1,99	0,97	2,67	1,03	1,93	0,56	1,28	1,09	2,49	0,32	0,86	0,74	2,44
	Carga Total	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,08	-0,08	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	0,02	0,02

TABELA 22 - Microanálises geoquímicas para pseudomorfoses de biotitas de diferentes amostras (CS-24 e CS-32), com as respectivas fórmulas estruturais, calculadas na base 22 oxigênios ou 44 cargas negativas. Em a, o cobre não foi incluído na estrutura; em b, foi incluído em posição octaédrica, e em c, em posição interfoliar.

No caso das biotitas do Salobo 3 α , os resultados obtidos fornecem algumas indicações sobre a localização dos íons cobre na estrutura dos seus produtos de alteração. A possibilidade de posicionamento interfoliar, sob a forma de uma camada "hidroxi cúprica" análoga à camada hidroxialuminosa das Al-vermiculitas, é sugerida pela relação inversa entre os teores em cobre e potássio vista na figura 40, e pelo comportamento da fase "biotita alterada" durante os testes de aquecimento e Difração de Raios-X, que mostra uma certa resistência ao fechamento da estrutura (figura 28), provavelmente devida à existência de íons complexos tipo hidrôxidos firmemente ligados, nos espaços interfoliares.

A ocupação pelo cobre de posições octaédricas na estrutura filossilicática não foi evidenciada diretamente mas parece viável, já que, em certas amostras (exemplo, amostra CS-24) que possuem apenas uma leve ferruginização nas descontinuidades, o cobre trocável é baixo em comparação aos teores em cobre total.

Entretanto, neste mesmo exemplo, como em outros (tabela 22), cálculos de fórmula estrutural incluindo o cobre na estrutura, nem sempre resultam numa carga total aceitável para uma estrutura estável (entre -0,04 e 0,04 para base 22 oxigênios). Além disso, freqüentemente a inclusão do cobre nos cálculos resulta numa composição tetraédrica carente em alumínio, havendo a necessidade de suprir o deficit com ferro fêrrico, o que não deve ser tão comum na realidade.

Dunoyer de Segonzac et al. (1970) mostraram a mobilidade dos elementos nas diversas posições (tetraédrica, octaédrica e interfoliar) durante a agradação e degradação dos filossilicatos, e no caso do Salobo 3 α , o cobre poderia participar deste trânsito de cátions, passando do meio exterior para as posições interfoliares e octaédricas nas etapas **biotita** $\rightarrow$ **biotita alterada** e **biotita** $\rightarrow$ **esmectita**, e percorrendo o caminho inverso na etapa **biotita alterada** $\rightarrow$ **caolinita** e **esmectita** $\rightarrow$ **caolinita**.

Outra possibilidade é de que parte do cobre associado aos produtos de alteração das biotitas esteja ligado aos com

postos ferruginosos depositados nos espaços interlamelares e de mais descontinuidades.

Talvez estudos cristaloquímicos mais refinados permitam colocar em evidência a precisa repartição do cobre nas diversas posições dentro da estrutura daqueles filossilicatos cupríferos.

2. ASSOCIAÇÃO DO COBRE AOS PRODUTOS DO PLASMA SECUNDÁRIO

Incluem-se aqui os produtos de origem supérgena (exceto a malaquita) com um caráter tipicamente alóctone, depositados em fissuras, cavidades e outras descontinuidades que constituem o sistema fissural, e os produtos do plasma secundário que, por remobilização ou recristalização, não conservam as estruturas primárias. Tais produtos são representados pelas esmectitas verdes (nontronita) e óxidos de manganês e de ferro. Os teores em cobre encontrados no plasma secundário argilo-ferruginoso estão também associados aos óxidos de ferro, já que a caolinita nunca contém cobre.

A malaquita constituiu um problema de contaminação para algumas amostras de esmectita verde cuprífera, o que exigiu que se tomasse alguns cuidados (verificação com Difração de Raios -X e Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho), para se ter certeza de que o cobre analisado nas esmectitas verdes não provinha daquela contaminação.

a) Esmectitas verdes

Entre os produtos do sistema fissural, temos as esmectitas verdes, com hábito fibroso, perpendicular às paredes das fissuras onde ocorrem, que apresentam espessuras milimétricas a centimétricas, e extensão variável. Ocorrem principalmente no nível de transição (v. Capítulo III), através da rocha quase sã. Seu aspecto ao Microscópio Eletrônico de Varredura é mostrado na fotomicrografia 15.

FIGURA 41 - Espectros de absorção infra-vermelho para a esmectita verde e para nontronita padrão(a e b).

FIGURA 42 - Análise química qualitativa (M.E.V. com analisador) para a esmectita verde.

As análises mineralógicas (Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho), bem como sua fórmula estrutural (1) calculada a partir das microanálises geoquímicas, indicam tratar-se de esmectita tipo **nontronita** (figura 41). O caráter cuprífero desta nontronita foi evidenciado através das análises geoquímicas quantitativas (2) e qualitativas (figura 42).

(2): SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	CuO
48,63	24,25	0,03	0,03	11,20	0,03	0,71	1,17	0,01	1,98

Encontra-se freqüentemente malaquita associada, em fissuras de espessura milimétrica, observáveis macroscopicamente e podendo cruzar as fissuras com nontronita verde ou seguirem paralelas, geralmente no contato entre a rocha e a esmectita. Ao Microscópio Óptico, observa-se em determinados sítios da argila, pequenas quantidades de malaquita muito fina disseminada. Em vista disto, as microanálises geoquímicas foram efetuadas em regiões onde não havia malaquita observável ao Microscópio Óptico.

Para esclarecer se o cobre das análise microgeoquímicas estaria associado à argila ou seria proveniente de minúsculas inclusões de malaquita, foram feitos ensaios com Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho, para detectar possíveis sinais da presença de malaquita em meio à nontronita. Conforme pode-se verificar na figura 43, as raías que poderiam ser devidas à malaquita somente aparecem quando o material de análise é propositadamente super-concentrado, praticamente confundindo-se com o "back-ground" do espectro.

Ao M.E.V., não se nota sinais de impurezas na esmectita nas amostras analisadas (fotomicrografia 15). Contudo, mesmo existindo malaquita associada a estas argilas, acredita-se que exista também cobre independente da malaquita. Isto é sugerido pela distribuição deste elemento na argila (todos os pontos de análise contêm de 1,68 a 4,61% CuO).

FIGURA 43 - Comparação dos espectros de absorção infra-vermelho para a esmectita verde (a) e para malaquita (b).
a': esmectita verde super concentrada
x : possíveis absorções de malaquita na esmectita verde.

	(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

Fontes: (1) Ramsdell (1942) e Buser e Graf (1955)
 (2) Richmond e Fleischer (1942)
 (3) Bystrom e Bystrom (1950)
 (4) Butler e Thirsk (1952)
 (5) Vallarelli (1967)
 (6) Hypolito (1980)
 (7) ASTM

TABELA 23 - Parâmetros de cela unitária calculados para a criptomelana do Salobo 3 α , a partir de dados de DRX, (9) e (10), comparados com cálculos de outros autores.

FIGURA 44 - Estrutura da criptomelana, segundo Potter e Rossman (1979).

FIGURA 45 - Diagrama %K₂O x %CuO para vários pontos de análise a Microsonda Eletrônica sobre criptomelana, em vários níveis.

Conforme caracterização feita à Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção Infra-Vermelho, trata-se de uma fase monomineralica. Assim, tem-se duas possibilidades para a localização do cobre na estrutura da criptomelana: dentro dos túneis, como o potássio, ou substituindo o manganês no centro dos octaedros (figura 44).

Segundo Potter e Rossman (1979), os padrões espectrais de Infra-Vermelho na região próxima a 100 cm^{-1} estão ligados aos constituintes dos canais. Assim, aqueles autores encontraram uma absorção a 97 cm^{-1} para a holandita (bário como cátion ocupando os canais) e a 136 cm^{-1} para a criptomelana (idem para o potássio). Entretanto, não foi possível obter-se um espectro que abrangesse a região além de 400 cm^{-1} durante a realização desta pesquisa, e assim caracterizar as absorções nesta região, que poderiam dar informações sobre os cátions ocupando os túneis na criptomelana do Salobo.

Os cálculos dos parâmetros de cela unitária (tabela 23) indicam valores que podem sugerir uma deformação da estrutura da criptomelana. Esta deformação seria natural no caso de uma substituição do manganês por outro elemento. A possibilidade desta substituição pelo cobre já foi abordada anteriormente por Gruner (1943), Fleischer e Richmond (1943) e Mathieson e Wadsley (1950); com um raio iônico de $0,72\text{ Å}$ para o Cu^{2+} ($0,96\text{ Å}$ para o Cu^{+}) a possível substituição do Mn^{4+} ($0,60\text{ Å}$) causaria uma deformação nos octaedros e na estrutura global, além dos problemas que seriam originados ao nível das cargas. Por outro lado, sendo bem menor que o potássio ($1,33\text{ Å}$), o cobre não poderia substituir este último nos túneis, em seu papel de estabilizador da estrutura, mas existem espaços vazios nestas posições, onde o cobre poderia se alojar, coordenando-se aos oxigênios dos octaedros ou hidroxilas. Segundo Mackenzie (1971), o conteúdo em potássio nas criptomelanas nunca excede 50% do total de sua capacidade em ocupar a rede cristalina. Quando se relaciona os teores em CuO e em K_2O (figura 45) das análises microgeoquímicas, observa-se que as análises mais ricas em cobre acusam valores menores para o potássio, sugerindo que o cobre estaria ocupando posições do potássio.

Aplicam-se, neste caso, as mesmas discussões sobre a localização cristaloquímica do cobre já feitas para os produtos de alteração das biotitas. Os dados aqui obtidos sugerem que tanto a posição interfoliar como a posição octaédrica são viáveis, pois nos ensaios de troca de cátions (com boro) e de deferrificação, o cobre extraído foi sempre menor que o cobre total analisado por absorção atômica (tabela 21).

O alto teor em ferro extraído na deferrificação deve ser proveniente das camadas octaédricas, pois não há inclusões ferruginosas neste material; desta forma, o cobre que o acompanha nestas extrações, aproximadamente 20% do cobre inicial, como para as micas, poderia ser também proveniente daquelas camadas octaédricas.

CONCLUSÃO

Pode-se dizer que as nontronitas verdes contêm cobre em sua estrutura; a natureza cristaloquímica desta associação não é conhecida, mas parecem viáveis as hipóteses de localização octaédrica (cobre absorvido) e interfoliar (cobre adsorvido). A malaquita associada não deve ter tido influência nas análises, visto que os teores em cobre estão sempre dentro de um intervalo definido de variação (1,68 a 4,61% CuO), naquelas amostras analisadas, onde a Difração de Raios-X e Espectroscopia de Absorção Infravermelho não acusam a presença de malaquita.

b) Oxihidróxidos de manganês e de ferro

b.1) Criptomelana (sistema fissural)

O material fissural manganífero, já caracterizado anteriormente (Capítulo III), é o produto secundário que apresenta maiores teores em cobre (tabela 11, fotomicrografia 21), exceção feita à malaquita.

Tem-se, portanto, indícios de que o cobre estaria ocupando tanto posições nos tûneis da estrutura como no centro dos octaedros.

b.2) Oxihidróxidos de ferro (principalmente goethita, sistema fissural e plasma secundário argilo-ferruginoso)

Além de aparecerem nas pseudomorfoses de diversos minerais primários, os oxihidróxidos de ferro ocorrem ainda no sistema fissural e no plasma secundário argilo-ferruginoso, associados à caolinita principalmente. Neste último caso, o cobre contido está associado aos compostos ferruginosos, já que a caolinita nunca contém cobre, conforme já foi visto anteriormente.

A tabela 24 faz uma comparação entre os teores em cobre nos diversos oxihidróxidos de ferro, que são bastante variáveis.

	ALTERAÇÃO DE ANFIBÓLIO			ALTERAÇÃO DE GRANADA						PLASMA SECUNDÁRIO			ALTERAÇÃO DA BIOTITA
SiO ₂	8,75	5,80	7,90	5,46	5,56	8,83	6,97	6,28	12,04	10,08	4,03	6,62	2,17
Al ₂ O ₃	1,86	9,10	5,37	5,60	17,15	6,14	7,62	9,78	8,14	9,79	6,27	4,21	0,52
Fe ₂ O ₃	88,49	82,06	82,39	83,10	73,16	84,37	82,29	79,54	77,54	74,59	84,47	87,12	92,08
CuO	0,62	3,16	4,29	5,40	4,23	0,73	3,31	4,49	2,04	4,94	5,49	1,15	4,19
$\frac{\text{CuO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ mol.	0,014	0,077	0,105	0,131	0,116	0,017	0,081	0,113	0,053	0,133	0,131	0,027	0,091

TABELA 24 - Comparação entre os teores em cobre (%CuO) e as relações moleculares CuO/Fe₂O₃ para oxihidróxidos de ferro de diferentes localizações.

Não se obteve dados a respeito da natureza da associação do cobre aos compostos ferruginosos, que pode ocorrer como substituição na estrutura cristalina ou adsorção. Os raios iônicos do Cu^{2+} (0,72 Å) e do Fe^{3+} (0,64 Å) não são incompatíveis com uma substituição isomórfica, como ocorre para o alumínio nas goethitas e hematitas aluminosas (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Mendelovici et al., 1979; Norrish e Taylor, 1961; Taylor e Schwertmann, 1978 e Leprun, 1979).

Veiga (1983) estudou esta associação no mesmo material (minério alterado do Salobo 3α), concluindo que a fixação do cobre se deu por coprecipitação ou adsorção posterior, não cogitando, contudo, da possibilidade de substituição isomórfica.

c) DISCUSSÃO

Os oxihidróxidos de ferro, muitas vezes chamados de "limonita", como também os oxihidróxidos de manganês, apresentam uma certa capacidade de adsorção de metais pesados, que tem sido estudada desde há algumas décadas (Kolthoff e Moskovitz, 1937). Estes estudos tiveram os mais variados objetivos práticos, ligados à prospecção geoquímica, à poluição ou à fertilidade dos solos. Esta fixação do cobre por compostos individualizados, principalmente de ferro, mas também de manganês, é importante principalmente nas regiões onde as condições climáticas conduzem à laterização, quando então as outras fases fixadoras em potencial do cobre, como argilas 2:1, são menos importantes.

Segundo Chao e Theobald (1976), a fixação de metais como o cobre por compostos tipo oxihidróxidos de ferro e de manganês pode ocorrer através de uma combinação de mecanismos:

- a) coprecipitação (que inclui, segundo Ohlweiler (1976), a adsorção superficial física ou química, inclusão isomórfica ou não, e oclusão);

- b) formação de complexos superficiais;
- c) adsorção;
- d) troca iônica;
- e) penetração na rede cristalina.

Teodorovich et al (1970) indicam que a adsorção superficial é o principal mecanismo na coprecipitação de cobre com oxihidróxidos de ferro.

Loganathan e Burau (1973) (in Veiga, 1983) sugerem que o mecanismo de adsorção de íons nos oxihidróxidos de ferro e de manganês se dá pela troca de íons H^+ na superfície dos compostos, conforme a seguinte reação:

Me = Fe ou Mn

M = metal pesado

Hem (1977) (in Veiga, 1983) em estudo teórico, também propôs um mecanismo de reação para esta incorporação aos oxihidróxidos de ferro, através da formação de ferrita:

M = Cu, Zn, Ni.

Kolthoff e Moskovits (1937), que estudaram a coprecipitação do cobre com oxihidróxidos de ferro e a adsorção posterior do cobre a esses mesmos compostos, apresentaram uma conclusão interessante que pode ser aplicada ao comportamento destes materiais nos meios naturais superficiais. Esta conclusão indica que o mecanismo de coprecipitação do cobre retém apenas um pouco a mais deste elemento, do que o mecanismo de adsorção posterior, considerando-se os resultados obtidos à mesma temperatura ambiente ($25^\circ C$). Isto sugere que o cobre contido nos oxihidróxidos de fer

ro do manto de alteração do Salobo pode ter sido incorporado após sua formação, e talvez o mesmo possa ser válido para as criptomelanas.

A partir da desestabilização dos sulfetos e, posteriormente, da malaquita, os íons cobre devem ter representado uma fase razoavelmente disponível ao longo do perfil de alteração. É possível portanto, que vários tenham sido os mecanismos de associação do cobre com os oxihidróxidos de ferro e com as criptomelanas, incluindo a coprecipitação e a adsorção posterior.

CAPÍTULO VI

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os produtos secundários formados durante o processo de intemperismo das rochas variam em sua natureza mineralógica e química, em função de fatores condicionantes do meio em que se processam as reações de dissolução, neoformação e transformação. Os locais sedes destas reações, os chamados "microssistemas de alteração" compreendem um amplo intervalo de condições físico-químicas, já que dependem de fatores variáveis de ponto para ponto, como a **estrutura**, que condiciona a percolação das soluções, e a **composição mineralógica**, que determina a resistência ao ataque dos agentes de alteração, as disponibilidades geoquímicas, o pH de abrasão e o Eh.

Estes fatores variam em escala micrométrica, de maneira mais marcante quanto mais heterogênea for a rocha em vias de alteração. À medida que o processo progride, as condições de cada ponto também variam, causando a formação de um material alterado que pode ser extremamente heterogêneo, tanto em micro como em macroescala, constituindo um mosaico de diferentes fases, muitas vezes com um grau muito reduzido de individualização, diminuindo a precisão das análises globais.

O material estudado neste trabalho é um exemplo da heterogeneidade de micromeios de alteração justapostos e de produtos secundários formados. Seu estudo confirmou uma vez mais a importância dos métodos pontuais de precisão e de alto poder de resolução (Microssonda Eletrônica, Microscópio Eletrônico de Varredura e a Transmissão) nos estudos de alteração, possibilitando a caracterização individual das diversas fases mineralógicas formadas durante o processo intempérico.

Os dados assim obtidos, possibilitaram, a partir do reconhecimento exato de todas as fases mineralógicas presentes, das suas composições químicas e das relações espaciais entre elas, uma maior compreensão dos mecanismos de sua gênese, seja por transformação, seja por neoformação.

Além disso, a possibilidade de localizar as fases minerais que abrigam o cobre ao longo do perfil de alteração pode rã ter aplicações práticas no seu aproveitamento econômico.

Ao final deste trabalho, foi possível relacionar e discutir as conclusões já formuladas, dividindo-as em dois grupos. De um lado, os aspectos concernentes à alteração propriamente di ta e, por outro lado, os aspectos relacionados ao comportamento do cobre dentro desta alteração.

1. A ALTERAÇÃO

A partir das rochas primárias, os minerais endôge nos são desestabilizados, causando transformações e neoformações que caracterizam os horizontes supêrgenos.

As primeiras ocorrências de minerais supêrgenos ca racterizam 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 caracte rizados outros volumes de rocha intemperizada, que se sucedem ir regularmente, onde a malaquita está quase ausente, e a esmectita verde tem uma frequência menor que no nível de transição.

Tem-se, assim, a facies **rocha pouco alterada**, onde as características texturais e estruturais estão conservadas, mas as modificações de cor e de resistência e o aparecimento de com postos ferruginosos oxidados atestam um avanço no processo intem-

périco, verificado microscopicamente.

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, que contribui para aumentar as possibilidades de ocorrência de minerais secundários, somando-se, nesta facies, argilo-minerais 2:1 e 1:1 aos oxihidróxidos de ferro. O sistema fissural, a partir desta facies, apresenta também criptomelana, além dos compostos de ferro.

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

Finalmente, a facies **rocha muito alterada sem conservação das estruturas** é caracterizada pela ocorrência de nódulos ferruginosos constituídos por pseudomorfoses de granadas, em meio a um material predominantemente remobilizado.

A característica fundamental desta alteração é a formação e manutenção de pseudomorfoses definindo assim o caráter isovolume ao longo de grande parte do perfil. 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 facies de alteração mostra que o controle estrutural é suficientemente eficiente para descaracterizar o efeito da profundidade na distribuição daquelas facies.

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 monossilitização e alitização.

A diferença de comportamento entre os diferentes silicatos perante a alteração foi aqui bem evidenciada: os filosilicatos sofrem transformações; a estrutura micácea desfavorece uma ação mais drástica da água (dissolução), condicionando a rápida percolação das soluções através dos planos de clivagem, promovendo trocas entre íons alóctones e 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.

2. O COMPORTAMENTO DO COBRE

As rochas inalteradas que originaram o manto de alteração em questão possuem cobre exclusivamente associado aos sulfetos, já que as análises químicas pontuais à Microsonda Eletrônica 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 estes teores.

Verificou-se uma mudança progressiva de localização do cobre ao longo do perfil de alteração, a partir da desestabilização dos sulfetos, o que significa também uma mudança de localização ao longo do processo de alteração. Tem-se, assim, a seguinte

te sucessão de fases-suporte para o cobre, após sua liberação dos sulfetos:

- . malaquita e esmectita verde
- . primeiros produtos de alteração de granadas e anfibólitos
- . produtos de alteração de biotitas ("biotita alterada")
- . produtos secundários do sistema fissural (criptomelana e oxi-hidróxidos de ferro).

À 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 anfibólitos 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 hidroxicúprica), o cobre também está presente, proveniente da progressiva desestabilização da malaquita.

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

O sistema fissural de origem supérgena, constituído por produtos manganésíferos (criptomelana) e ferruginosos (oxi-hidróxidos 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 en

tre 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 e Tengikai, 1985). No caso da jazida do Salobo 3 α , 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 disponível 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 da 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 α está associado aos oxihidróxidos secundários de ferro.

FOTOMICROGRAFIA 1 - Anfibólito cumingtonita (A) mostrando início de alteração através de suas descontinuidades, com a formação de produto secundário amarelo-esverdeado (P), caracterizando o padrão de alteração linear irregular. Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 2 - Segundo estágio de alteração dos anfibólitos cumingtonita. A: anfibólito P': produto de alteração castanho

FOTOMICROGRAFIA 3 - Pseudomorfose de anfibólito cumingtonita, constituída por um "box-work" ferruginoso poroso. Microscópio Óptico, luz natural.

1

2

3

FOTOMICROGRAFIA 4 - Granada almandina (Gr) mostrando início de alteração através de suas descontinuidades, que por sua geometria caracterizam os padrões de alteração linear cruzado, linear irregular e pelicular. Fe: oxi-hidróxidos de ferro; Cl: fissuras com clorita.
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 5 - Granada almandina em alteração (Gr), com a formação de um plasma ferruginoso castanho-preto (Fe) e coroas de goethita bem cristalizada (Fe').
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 6 - Pseudomorfose de granada, constituída por um "box-work" ferruginoso poroso. Go: goethita bem cristalizada.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

4

5

6

FOTOMICROGRAFIA 7 - Biotitas em alteração (Bi) com ferruginização e deposição de caolinita (Ca) nos espaços interlamelares. Observa-se a desorganização da estrutura micácea em vários locais, e a ocorrência do plasma secundário (Pl) entre os cristais de biotita.
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 8 - Pseudomorfose de biotita constituída por caolinita (Ca) em meio ao plasma secundário argilo-ferruginoso (Pl).

FOTOMICROGRAFIA 9 - Pseudomorfose de biotita constituída por esmectita nontronita (Esm.)
Microscópio Óptico, luz natural.

7

8

9

FOTOMICROGRAFIA 10 - Material ferruginoso (goethita em hábito globular) (Go) nos espaços interlamelares de biotita (Bi).
Microscópio Eletrônico de Varredura.

FOTOMICROGRAFIA 11 - Haloisita (Ha) e caolinita (Ca) na fração micácea.
Microscópio Eletrônico a Transmissão.

FOTOMICROGRAFIA 12 - Biotita em alteração, mostrando os estágios biotita alterada (Bi. alt.), esmectita (Esm.) e caolinita (Ca).
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 13 - Biotita em alteração (Bi) mostrando a evolução da esmectita (Esm.) nas bordas das lamelas.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

10

11

12

13

FOTOMICROGRAFIA 14 - Esmectita verde (Esm) e malaquita (Mal) do sistema fissural; nível de transição.
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 15 - Esmectita verde ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

FOTOMICROGRAFIA 16 - Malaquita apresentando clivagens romboédricas, cavidades de dissolução e reprecipitações.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

14

15

16

FOTOMICROGRAFIA 17 - Criptomelana do sistema fissural supérgeno, apresentando hábito botrioidal.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

FOTOMICROGRAFIA 18 - Criptomelana (Cr) nos espaços interlamelares de biotita (Bi), com análise química qualitativa para manganês e cobre, ao longo do perfil AA.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

FOTOMICROGRAFIA 19 - Depósito fissural de oxihidróxidos de ferro (goethita)(Go), em meio a pseudomorfoses de anfibólio (A) e magnetita (M).
Microscópio Óptico, luz natural.

FOTOMICROGRAFIA 20 - Caolinita do plasma secundário argilo-ferruginoso, cristalizada em acordeon.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

FOTOMICROGRAFIA 21 - Cristalização de goethita acicular na superfície de cristal de magnetita.
Microscópio Eletrônico de Varredura.

17

20

21

18

19

BIBLIOGRAFIA CITADA E COMPLEMENTAR

- AITKEN, W.W.S. - 1965 - An occurrence of phlogopite and its transformation to vermiculite by weathering. Min. Mag., 35, pp. 151-164.
- AL-HASHIMI, A.R.K. & A.H. BROWNLOW - 1970 - Copper content of biotites from the Boulder Batholith, Montana. Econ. Geol., 65, pp. 985-992.
- BANKS, N.G. - 1974 - Distribution of copper in biotite and biotite alteration products in intrusive rocks near two Arizona porphyry copper deposits. J. Research U.S. Geol. Survey, 2, nº 2, pp. 195-211.
- BARIAND, P., F. CESBRON & J. GEFFROY - 1978 - Les minéraux: leurs gisements, leurs associations. vol. 3. Editions du BRGM, 190 p.
- BARNHISEL, R.I. & C.I. RICH - 1966 - Preferential hydroxyaluminum interlayering in montmorillonite and vermiculite. Soil Sci.Soc. Amer. Proc., 30, pp. 35-39.
- BARSHAD, I. & J.M. KISHK - 1968 - Oxydation of ferrous iron in vermiculite and biotite alters fixation and replaceability of potassium. Science, 162, pp. 1401-1402.
- BARSHAD, I. - 1948 - Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analysis, differential thermal curves and water content. Amer. Min., 33, pp. 655-678.
- BASSETT, W.A. - 1958 - Copper vermiculites from Northern Rhodesia. Am. Miner., 43, pp. 1112-1133.
- BASSETT, W.A. - 1959 - The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana. Am. Miner., 44, pp. 282-299.
- BASSETT, W.A. - 1960 - Role of hydroxyl orientation in mica alter

ation. Bull. Geol. Soc. Amer., 71, pp. 449-456

BERNER, R.A. - 1977 - Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Proc. Soc. Int. Symp. on water-rocks interaction, Strasbourg, 1977, section IV, pp. 1-13.

BERNER, R.A. & J. SCHOTT - 1982 - Mechanism of pyroxene and amphibole weathering. II-Observations of soil grains. Amer. J.Sci., 282, pp. 1214-1231.

BESSON, H., S. CAILLÈRE & S. HÉNIN - 1966 - Observation sur la transformation mica-vermiculite. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XVIII, f. 4, pp. 101-105.

BESSON, H., S. CAILLÈRE & S. HÉNIN - 1966 - Essai de transformation d'un minéral di en trioctaedrique. Bull. Gr. Fr. Arg., t.XVIII, f. 13, pp. 3-18.

BESSON, H., S. CAILLÈRE & S. HÉNIN - 1967 - Sur la réversibilité de la transformation mica-vermiculite. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XIX, f. 1, pp. 87-90.

BESSON, H., S. CAILLÈRE & S. HÉNIN - 1968 - Aptitude à la vermiculitisation de différents micas et étude de la déshydratation de micas régénérés. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XX, pp. 143-151.

BINGHAM, F.T., A.L. PAGE & J.R. SIMS - 1964 - Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28, pp. 351-354.

BISDOM, E.B.A. - 1967 - The role of microcrack systems in the spheroidal weathering of an intrusive granite in Galicia (NW Spain) . Geologie in Mijnbouw, 46, pp. 333-340.

BISDOM, E.B.A. - 1967 - Micromorphology of a weathered granite near the Ria de Arosa (NW Spain). Leidse Geol. Mededelingen, 37, pp. 33-67.

- BISDOM, E.B.A., G. STOOPS, J. DELVIGNE, P. CURMI & H.J. ALTEMULLER - 1982 - Micromorphology at weathering biotite and its secondary products. Pédologie XXXII, 2, Ghent, pp. 225-252.
- BLANCHARD, R. - 1968 - Interpretation of leached out crops. Nevada Bur. Mines Bull., 196 p.
- BOCQUIER, G. - 1979 - Importance des microsystems dans les évolutions supergènes - Introduction . Bull. Ass. Franç. Et. Sol, Sém. Alt. Roches Crist., 1978, Versailles, n° 2 e 3, pp.191-193.
- BOETTCHER, A.L. - 1966 - Vermiculite, hydrobiotite and biotite in the rainy creek igneous complex near Libby, Montana. Clay.Miner. 6, pp. 283-295.
- BOSWELL, P.F. & R. BLANCHARD - 1925 - Notes on the oxidation products derived from chalcopyrite. Econ. Geol., 20, pp. 613-638.
- BOSWELL, P.F. & R. BLANCHARD - 1930 - Limonite types derived from bornite and tetrahedrite. Econ. Geol., 25, pp. 557-580.
- BOULANGÉ, B. - 1984 - Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'Ivoire. Travaux et Documents de l'ORSTOM, 175, 352 p.
- BOULET, R. - 1974 - Modalités d'action du lessivage dans les sols tropicaux développés sur granites (Haute-Volta). Étude micromorphologique . Cah. ORSTOM- Sér. Pédologie, vol. X, n° 4.
- BOWEN, R. & A. GUNATILAKA - 1977 - Copper: its geology and economics. Applied Science Publ. Ltd., London, 366 p.
- BREWER, R. - 1964 - Fabric and Mineral analysis of soil . J. Wiley and sons, N. York, 470 p.
- BRINDLEY, G.W. & Z. SANDALAKI - 1963 - Structure, composition and genesis of some longspacing mica-like minerals. Am. Miner., 48, pp. 138-149.

- BUTLER, G. & H.R. THIRSK - 1952 - Electron diffraction evidence for the existence and fine structure of a cryptomelane modification of manganese dioxide prepared in the absence of potassium. Acta Cryst., 5, pp. 288.
- BYSTRÖM, A. & A.M. BYSTRÖM - 1950 - The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals and α -MnO₂. Acta Cryst., 3, pp. 146-154.
- CASTAING, R. - 1952 - Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique. Thèse, Univ. Paris.
- CHESWORTH, W. - 1977 - Weathering stages of the common igneous rocks, index minerals and mineral assemblages at the surface of the earth. J. Soil Sci., 28, pp. 490-497.
- CHUKHROV, F.V., B.B. ZVYAGIN, A.I. GORSHIKOV, L.P. YERMOLOVA & Y.S. RUDNITSKAYA - 1969 - The nature of medmonite. Intern.Geol. Rev., 11, pp. 1355-1359.
- CLEMENTZ, D.M., T.J. PINNAVAIA & M.M. MORTLAND - 1973 - Stereochemistry of hydrated copper (II) ions on the interlamellar surfaces of layer silicates. An electron spin resonance study. J. Phys. Chem., 77, n° 2, pp. 196-200.
- COLE, W.F. & C.J. LANCUCKI - 1976 - Montmorillonite pseudomorphs after amphibole from Melbourne, Australia. Clays Clay Min., 24, pp. 79-83.
- COLEMAN, N.T., F.H. LE ROUX & J.G. CODY - 1963 - Biotite, Hydrobiotite and Vermiculite in Soils. Nature, 198, pp. 409-410.
- CORRENS, C.W. & W. VON ENGELHARDT - 1938 - Neue untersuchungen über die Verwitterung der Kalifeldspates. Chemie der Erde, 12, 1-22.
- COSTA, W.A.M. & M.L. COSTA - 1985 - Os verdes minerais da Serra

Verde (Região dos Carajás). Anais II Simp. Geol. Amaz., 2, pp. 189-199.

CRAW, D., D.S. COOMBS & Y. KAWACHI - 1982 - Interlayered biotite-kaolin and other altered biotites, and their relevance to the biotite isograd in eastern Otago, New Zealand. Min. Mag., 45, pp. 79-85.

DEER, W.A., R.A. HOWIE & J. ZUSSMAN - 1967 - An introduction on to Rock-Forming Minerals. Longmans edit., Londres, 2nd. ed., 528 p.

DEER, W.A., R.A. HOWIE & J. ZUSSMAN - 1972 - Rock-Forming Minerals. Vol. 3: Sheet Silicates, Longmans edit., Londres, 270 p.

DE KIMPE, C. & Y. TARDY - 1967 - Étude de l'altération d'une biotite en kaolinite par spectroscopie infra-rouge. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XIX, f. 2, pp. 81-85.

DELMAS, A.B. - 1979 - Apport de la cinétique dans la connaissance des phénomènes d'altération. Bull. Ass. Franç. Et. Sol., Sém. Alt. Roches, 1978, Versailles, n° 2 e 3, pp. 125-136.

DELVIGNE, J. - 1965 - Pedogénese en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. Mém. n° 13 ORSTOM, Paris, 177 p.

DELVIGNE, J. - 1977 - Micromorphologie des processus d'altération des roches ultrabasiques de Côte D'Ivoire en vermiculite, montmorillonite et kaolinite. V Reunion Int. Suelos-Granada, pp. 389-406.

DENNEN, W.H. & P.J. ANDERSON - 1962 - Chemical changes in incipient rock weathering. Geol. Soc. Amer. Bull., 73, pp. 375-384.

DIXON, J.B. - 1977 - Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Amer., Wisconsin, USA, Dixon ed.

- DOCEGEO - 1981 - Projeto Carajás - Jazidas Salobo 3α e 4α. Relatório de pesquisa para o DNPM, 1.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G., Y. TARDY & G. MILLOT - 1970 - Evolutions symétriques des micas au cours de l'altération superficielle et de la diagénèse profonde. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXII, pp. 51-67.
- EGGLETON, J. & G. STOOPS - 1983 - Silicate alteration mechanisms. Sci. Géol. Mém., 71, pp. 45-53.
- EMBRECHTS, J. & G. STOOPS - 1982 - Microscopical aspects of garnet weathering in a humid tropical environment. J. Soil Sci., 33, pp. 535-545.
- ESWARAN, H. & Y.Y. HENG - 1976 - The weathering of biotite in a profile on gneiss in Malaysia. Geoderma, 16, pp. 9-20.
- EUGSTER, H.P. - 1962 - Stability relations of the ferruginous biotite, annite. J. Petrol., 3, part 1, pp. 82-125.
- FARIAS, N.F. & R. SAUERESSIG - 1982 - Jazida de cobre Salobo 3α. Anais I Simp. Geol. Amaz., Belém, 1982, pp. 63-73.
- FARIAS, N.F. & R. SAUERESSIG - 1982 - Pesquisa geológica da jazida de cobre Salobo 3α. Anais I Simp. Geol. Amaz., Belém, 1982, pp. 39-45.
- FARMER, V.C. - 1964 - Infrared spectroscopy of silicates and related compounds. In: The chemistry of cements - Chapter 23, F. M. Taylor ed., Academic Press, pp. 289-309.
- FARMER, V.C. & J. C. RUSSELL - 1964 - The infra-red spectra of layer silicates. Spectrochim. Acta, 20, pp. 1149-1173.
- FARMER, V.C. & M.J. WILSON - 1970 - Experimental conversion of biotite to hydrobiotite. Nature, 226, pp. 1069-1070.

- FARMER, V.C., J.D. RUSSELL, W.J. MCHARDY, A.C.D. NEWMAN, J.L. AHL
RICHS & J.Y.H. RIMSAITE - 1971 - Evidence for loss of protons
and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites.
Min. Mag., 38, 294, pp. 121-137.
- FARRAH, H. & W.F. PICKERING - 1976 - The sorption of copper species
by clays. I-Kaolinite; II-Illite and montmorillonite. Aust.J.
Chem., 29, pp. 1167-1176 e 1177-1184.
- FAULRING, G.M., W.K. ZWICKER & W.D. FORGENG - 1960 - Thermal trans-
formations and properties of cryptomelane. Amer. Miner., 45,
pp. 946-959.
- FRENCH, B.M. - 1973 - Mineral assemblages in diagenetic and low-
grade metamorphic iron-formation. Econ. Geol., 68, 1973, pp.
1063-1074.
- FLORAN, R.J. & J.J. PAPIKE - 1975 - Petrology of the low-grade
rocks of the Gunflint Iron-Formation, Ontario-Minnesota. Geol.
Soc. Am. Bull, 86, pp. 1169-1190.
- FORBES, E.A., A.M. POSNER & J.P. QUIRK - 1976 - The specific
adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. J.
Soil Sci., 27, pp. 154-166.
- FOSTER, M.D. - 1960 - Interpretation of the composition of tri-
octahedral micas. Geol. Survey Prof. Paper 354-8, pp. 11-49.
- FOSTER, M.D. - 1963 - Interpretation of the composition of vermi-
culites and hydrobiotites. Clays Clay Miner., 10, pp. 70-89.
- FRIPIAT, J.J. - 1960 - Application de la spectroscopie infra-rou-
ge à l'étude des minéraux argileux. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XII,
f. 7, pp. 25-41.
- FRITZ, B. & Y. TARDY - 1976 - Séquence des minéraux secondaires
dans l'altération des granites et roches basiques. Modèles
thermodynamiques. Bull. Soc. Géol. France, 18, 1, pp. 7-12.

- GADDE, R.R. & H.A. LAITINEN - 1974 - Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. Anal. Chem., 46, n9 13, pp. 2022-2026.
- GARRELS, R.M. & P. HOWARD - 1957 - Reactions of feldspars and mica with water at low temperature and pressures. Proc. Nat. Conf. Clays Clay Miner., 6, pp. 68-88.
- GARRELS, R.M. & C.L. CHRIST - 1965 - Solutions, mineral and equilibria. Harper and Row, N.Y., 450 p.
- GRAHAM, W. - 1965 - Leached outcrops. Commonw. Min. Metal. Congr. L.J. Lawrence ed., 2, pp. 193-204.
- GRAYBEAL, F.T. - 1973 - Copper, manganese and zinc in coexisting mafic minerals from Laramide intrusive rocks in Arizona. Econ. Geol., 68, pp. 785-798.
- GILKES, R.J., R.C. YOUNG & J.P. QUIRCK - 1972 - The oxidation of octahedral iron in biotite. Clays Clay Miner., 20, pp. 303-315.
- GILKES, R.J. - 1973 - The alteration products of potassium depleted oxybiotites. Clays Clay Miner., 21, pp. 303-313.
- GILKES, R.J., G. SCHOLZ & G.M. DIMMOCK - 1973 - Lateritic deep weathering of granite. J. Soil. Sci., 24, n9 4, pp. 523-536.
- GILKES, R.J. & A. SUDDHIPRAKARN - 1979 - Biotite alteration in deeply weathered granite. I-Morphological, mineralogical and chemical properties e II-The oriented growth of secondary minerals. Clays Clay Miner., 27, n9 5, pp. 349-367.
- GOODMAN, B.A. & M.J. WILSON - 1973 - A study of weathering of biotites using the Mossbauer effect. Min. Mag., 39, pp. 448-454.
- GRAYBEAL, F.T. - 1973 - Copper, manganese and zinc in coexisting mafic minerals from Laramide intrusive rocks in Arizona. Econ. Geol., 68, pp. 785-798.

- HAZEN, M. & D.R. WONES - 1972 - The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. Am. Miner., 57, pp. 103-129.
- HENDERSON, J.H., H.E. DONER, R.M. WEAVER, J.K. SYERS & M.L. JACKSON - 1976 - Cation and silica relationships of mica weathering to vermiculite in calcareous harps soil. Clays Clay Miner., 24, pp. 93-100.
- HENIN, S. & G. PEDRO - 1979 - Rôle de l'hétérogénéité minéralogique du milieu sur les modalités de l'altération. Bull. Ass. Franç. Ét. Sol Sém. Alt. Roches Crist., 1978, Versailles, n° 2 e 3, pp. 209-222.
- HENLEY, K.J. & R.N. BROWN - 1974 - Cupriferous hydrobiotite from Ukaparinga, South Australia. Econ. Geol., 69, pp. 688-692.
- HETIER, J.M. & Y. TARDY - 1969 - Présence de vermiculite-Al, montmorillonite-Al et chlorite-Al, et leur répartition dans quelques sols des Vosges. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 268-D, pp. 259-261.
- HIRATA, W.K., J.C. RIGON, K. KADEKARU, A.A.C. CORDEIRO & E.M. MEIRELES - 1982 - Geologia Regional da Província Mineral de Carajás. Anais I Simp. Geol. Amaz., Belém, 1982, pp. 100-107.
- HYPOLITO, R. - 1980 - Criptomelana - Síntese e estabilidade. Tese Livre Docência - Instituto de Geociências - USP, 160 p.
- ILDEFONSE, P. - 1978 - Mécanismes de l'altération d'une roche gabbroïque du Massif du Pallet (Loire-Atlantique). Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Poitiers, 142 p.
- ILDEFONSE, Ph., D. PROUST, A. MEUNIER & B. VELDE - 1979 - Rôle de la structure dans l'altération des roches cristallines au sein des microsystèmes. Bull. Assoc. Franç. Ét. Sol, Sém. Al. Roches Crist., 1978, Versailles, n° 2 e 3, pp. 239-258.

- JACKSON, M.L., S.Y. LEE, J.L. BROWN. I.B. SACHS & J.K. SYERS - 1973-
Scanning electron microscopy of hydrous metal oxide crusts in
intercalated in naturally weathered micaceous vermiculite. Soil.
Sci. Soc. Amer. Proc., 37, pp. 127-131.
- JENNY, H. - 1951 - In origin of soils - Applied sedimentation.
TRASK, J. Wiley, ed., N.York, pp. 41-61.
- KANCEV-GIANETTO, I. - 1986 - La zone piémontaise des formations
No Pedrote et El Guapo, Vénézuéla. Pétrographie, Minéralogie e
géochimie des phyllosilicates. Thèse Doct. 3^{ème} cycle, Univ.
Poitiers, 124 p.
- KANGANG, V. - 1985 - Altération météorique de quelques roches du
Cameroun. Tese em andamento, comun. verbal.
- KIBONZI-KOUYELA, B. - 1986 - Étude thermodynamique du comportement
du cuivre dans les altérations de surface. Relatório D.E.A.,
Univ. Poitiers, 35 p. (inédito).
- KITTRICK, J.A. - 1973 - Mica derived vermiculites as unstable in
intermediates. Clays Clay Miner., 21, pp. 479-488.
- KOPPELMAN, M.H. & J.G. DILLARD - 1977 - A study of the adsorption
of Ni(II) and Cu(II) by clay minerals. Clays Clay Miner., 25,
pp. 457-462.
- KOUD, J.M. - 1985 - Pétrologie, minéralogie, métallogénie et géo-
chimie des gîtes de cuivre du Niari au Congo. Thèse Doct., Uni-
versité Louis Pasteur, Strasbourg, 181 p.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1956 - Factors controlling the concentration of
thirteen rare metals in sea water. Geochim. Cosmochim. Acta,
9, pp. 1-32.
- LAVILLE-TIMSIT, L. - 1976 - Note préliminaire sur le comportement

des éléments Cu, Pb, Zn, Ag, Mn, As, Bi lors de l'altération supérogène d'une minéralisation sulfurée. Bull. Soc. Geol. Fr. 7, t. XVIII, 1, pp. 101-105.

LE BEL, L. - 1979 - Micas magmatiques et hydrothermaux dans l'environnement du porphyre cuprifère de Cerro-Verde-Santa Rosa, Pérou. Bull. Miner., 102, pp. 35-41.

LE-BIHAM, M.T. - 1966 - Contribution à l'étude structurale des silicates de cuivre: structure atomique de la shattuckite. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 263-D, pp. 1801-1803.

LEONARD, R.A. & S.B. WEED - 1970 - Mica weathering rates as related to mica type and composition. Clays Clay Miner., 18, pp. 187-195.

LEONARDOS, O.H., B. KRONBERG, W.S. FYFE & E. MALIK - 1984 - The Carajás metal deposits: a geochemical reconnaissance study. Anais II Symp. Amaz., Manaus, 1984, pp. 417-424.

LOGANATHAN, P. & R.G. BURAU - 1973 - Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 1277-1293.

LOVERING, T.G., J.R. COOPER, H. DREWES & G.C. CONE - 1970 - Copper in biotite from igneous rocks in southern Arizona as an ore indicator. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 700-B, pp. 81-88.

MAKUMBI, L. & A.J. HERBILLON - 1972 - Vermiculatisation expérimentale d'une chlorite. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXIV, pp. 153-164.

MAMY, J. - 1970 - L'extraction du potassium interfeuillets des phlogopites: aspects spécifiques du rôle des cations et action des réactifs bioniques. Bull. Gr. Fr. Argiles, t. XXII, f. 1, pp. 107-110.

MARTINS, L.P.B.; R. SAUERESSIG & VIEIRA, M.A.M. - 1982 - Aspectos petrográficos das principais litologias da sequência Salobo.

Anais I Simp. Geo. Amaz., Belém, pp. 253-262.

MASON, B. - 1971 - Princípios de geoquímica. EDUSP e Ed. Polígono, São Paulo, 403 p.

MEUNIER, A. & B. VELDE - 1976 - Mineral reactions at grain contacts in early stages of granite weathering. Clay Miner., 11, pp. 235-240.

MEUNIER, A. - 1977 - Les mecanismes de l'altération des granites et le rôle des microsystemes. Étude des arènes du massif granitique de Parthenay. Thèse Doc. Sc. Poitiers e Mém. Soc. Geol. France, 140, 1980, 80 p.

MEUNIER, A. & B. VELDE - 1979 - Biotite weathering in granites of western France. VI Intern. Clay Conf., 1978. Elsevier Sci. Publ. Co., pp. 405-413.

MEUNIER, A. & B. VELDE - 1982 - X-ray diffraction of oriented clays in small quantities (0,1 mg) - Clay Miner., 17, pp. 259-262.

MEYER, D.J.K. & N.F. FARIAS - 1980 - O depósito de cobre Salobo 3a. XXXI Congr. Bras. Geologia, Baln. Camboriú, 1980, Bol. nº 2, resumos, pp. 382.

McKENZIE, R.M. - 1971 - The synthesis of birnessite, cryptomelane and some other oxides and hydroxides of manganese. Min. Mag., 38, pp. 294-502.

McKENZIE, R.M. - 1980 - The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. Austr. J. Soil. Res., 18, pp. 61-73.

MICHARD, G. & C. FOUILLAC - 1974 - Evaluation des transferts d'éléments au cours des processus d'altération des minéraux par des fluides. C.R. Acad. Sci. Paris, 278D, pp. 2727-2729.

- MILLOT, G., J. LUCAS & H. PAQUET - 1966 - Évolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère. Geol. Rundschau, Bd. 55, pp. 1-20.
- MOOKHERJEE, A. & S.G. TENGIKAI - 1985 - Some unusual geochemical features of the oxidized zone at the central sector of the Singhbhum Copper-belt, India. Proc. Intern. Sem. on Later., pp. 25-41.
- MOSSER, C. - 1978 - Le problème de la permanence des éléments en traces dans l'altération argileuse des roches éruptives et volcaniques. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 286-D, pp. 1187-1190.
- MOSSER, C. - 1980 - Étude géochimique de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments. Thèse, Sci. Géol., n° 63, 229 p.
- NEWMAN, A.C.D. & G. BROWN - 1966 - Chemical changes during the alteration of micas. Clay Miner., 6, pp. 297-310.
- NEWMAN, A.C.D. - 1969 - Cation exchange properties of micas. J. Soil Sci., 20, n° 2, pp. 357-373.
- NOTEBAART, C.W. - 1978 - Cupriferous micas from the Chingola area, Zambian copperbelt. Inst. Minn. Metal. Trans., section B, 87, pp. 74-78.
- NOVIKOFF, A., G. TSAWLASSOU, J.Y. GAC, F. BOURGEAT & Y. TARDY - 1972 - Altération des biotites dans les arènes des pays tempérés, tropicaux et équatoriaux. Sci. Géol. Bull., 25-4, pp. 287-305.
- OJANUGA, A.G. - 1973 - Weathering of biotite in soils of a humid tropical climate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 37, pp. 644-646.
- ONG, H.L. & V.E. SWANSON - 1966 - Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. Econ. Geol., 61, pp. 1214-1231.

- PARISOT, J.C. & A.J. MELFI - 1983 - Lateritic alteration of metasedimentary rocks with copper sulphide mineralization in Central-Brazil. Proc. II Int. Sem. Lat. Proc., São Paulo, pp. 185-196.
- PARISOT, J.C., J. DELVIGNE & M.C. TOLEDO-GROKE - 1983 - Petrographical aspects of the supergene weathering of garnet in the "Serra dos Carajás" (Pará, Brasil). Intern. Colloq. CNRS, Petrology of weathering and soils, Paris, 1983, Nahon and Noack ed., Sci. Géol., Mém. 72, vol. 2, pp. 141-148.
- PARISOT, J.C., M.C. TOLEDO-GROKE & M. CREACH - 1986 - Altération supergène de protores cuprifères au Brésil - premiers résultats. Comm. 11^{ème}. Réunion de Sc. de la Terre, Clermont Ferrand, 1986.
- PARRY, W.T. & M.P. NACKOWSKI - 1963 - Copper, lead and zinc in biotites from basin and range quartz monzonites. Econ. Geol., 58, pp. 1126-1144
- PEDRO, G. - 1976 - Synthèses et perspectives: altérations météoriques et argiles. Bull. Soc. Géol. France, 7, t. XVIII, n° 1, pp. 27-32.
- PEDRO, G. - 1979 - Caractérisation générale des processus de l'altération hydrolitique. Bull. Assoc. Franç. Ét. Sol. Sém. Alt. Roches Crist., 1978, Versailles, n° 2 e 3, pp. 93-106.
- PEDRO, G. - 1980 - Papel e influência das características mineralógicas sobre as modalidades de organização dos materiais argilosos nas condições de meio superficial. IV Reunião Aberta da Indústria da Cal, Assoc. Bras. Prod. Cal, Bol. n° 12, pp.14-59.
- PEDRO, G. & A.B. DELMAS - 1980 - Regards actuels sur les phénomènes d'altération hydrolitique. Leur nature, leur diversité et leur place au cours de l'évolution géochimique superficielle-Cah. ORSTOM, sér. Pédologie, vol. XVIII, n°s 3 e 4, pp. 217-234).
- PENVEN, M.J., N. FEDOROFF & M. ROBERT - 1981 - Altération météori

- que des biotites en Algérie. Geoderma, 26, pp. 287-309.
- POTTER, R.M. & G.R. ROSSMAN - 1979 - The tetravalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationships by infrared spectroscopy. Am. Miner., 64, pp. 1199-1218.
- PROUST, D. - 1976 - Étude de l'altération des amphibolites de la Roche l'Abeille. Evolutions chimiques et minéralogiques des plagioclases et des hornblendes. Thèse 3^e cycle, n° 605, Univ. Poitiers, 85 p.
- PROUST, D. - 1983 - Mécanismes de l'altération supergène des roches basiques. Étude des arènes d'orthoamphibolite du Limousin et de glaucophanite de l'île de Groix (Morbihan). Thèse Doctorat d'Etat - Univ. Poitiers, 197 p.
- RADAM - 1974 - Folha SB-22/Araguaia e parte da folha SC-22/Tocantins. Geologia, geomorfologia, solos, vegetação e uso potencial da terra. Levantamento de recursos naturais, 4, DNPM, Projeto RADAM BRASIL, Rio de Janeiro, 510 p.
- RAMAN, K.V.V. & M.L. JACKSON - 1964 - Vermiculite surface morphology. 12th Nat. Conf. Cl. and Cl. Min., Clays Clay Miner., 12, pp. 423-429.
- RAMAN, K.V.V. & M.L. JACKSON - 1965 - Mica cleavage morphology changes during potassium release and fixation. J. Indian Soc. Soil Sci., 13-2, pp. 63-69.
- RAMOS, J.F.F. - 1985 - A interpretação de dados geoquímicos de solos do Salobo 3a, Serra dos Carajás. Anais II Simp. Geol. Amaz., 2, pp. 274-285.
- RAMSDELL, L.S. - 1942 - The unit cell of cryptomelane. Amer. Miner., 27, pp. 611.
- RICH, C.I. - 1968 - Hydroxy interlayers in expandable layer silicates. Clays Clay Miner., 16, pp. 15-30.

- RICHMOND, W.E. & M. FLEISCHER - 1942 - Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. Am. Miner., 27, pp. 607-610.
- RICKARD, D.T. - 1970 - The chemistry of copper in natural aqueous solutions. Stockholm Contr. Geol., 23, pp. 1-64.
- RICKARD, D.T. - 1974 - Low-temperature copper geochemistry: geological aspect, in: Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifères (Ed. P. Bartholomé). Cent. de la Soc. Geol. Belgique, Liège 1974, pp. 1-34.
- RIMSAITE, J. - 1967 - Biotites intermediate between dioctahedral and trioctahedral micas. 15th. Nat Conference. Clays Clay Miner., 15, pp. 375-393.
- ROBERT, M. & G. PEDRO - 1966 - Transformation d'une phlogopite en vermiculite par extraction du potassium. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XVII-12, pp. 3-17.
- ROBERT, M. - 1968 - Étude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctaédriques. Bilan de l'évolution et conditions de gnse des vermiculites. Bull. Gr. F. Arg., t. XX, pp. 153-171.
- ROBERT, M. & G. PEDRO - 1968 - Influence de l'oxydation thermique des biotites sur l'extraction du potassium (vermiculitisation). C.R. Acad. Sc. Paris, t. 267, n 22, srie D, pp. 1805-1807.
- ROBERT, M. & G. PEDRO - 1968 - tude exprimentale de l'volution des biotites par oxydation au cours du chauffage; constitution des oxybiotites. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 267-D-1, pp. 1677-1680.
- ROBERT, M. & G. PEDRO - 1969 - tude des rlations entre les phnomnes d'oxydation et l'aptitude l'ouverture dans les micas trioctadriques. Intern. Clay Conf., 1969, Tokyo, pp. 455-473.

- ROBERT, M. & I. BARSHAD - 1973 - Transformation expérimentale des micas en vermiculites ou smectites - propriétés des smectites de transformation. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXIV, pp. 137-151.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. - 1974 - Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Ann. Agron., 25, 6, pp. 859-882.
- ROBERT, M - 1975 - Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide des rayons-X. Ann. Agron., 26, 4, pp. 363-399.
- ROTH, C.B., M.L. JACKSON, E.G. LOTSE & J.K. SYERS - 1968 - Ferrous-ferric ratio and CEC changes on deferration of weathered micaceous vermiculite. Israel J. Chem., 6, pp. 261-273.
- ROUSSEAU, J.M. - 1972 - Cristallochimie et vermiculitisation des micas trioctaédriques. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXIV, pp. 135-136.
- ROUTHIER, P. - 1963 - Les gisements métallifères. vol. I e II, Masson et Cie., Paris, 1282 p.
- ROUXHET, P., A. HERBILLON e J.J. FRIPIAT - 1966 - Note sur la relation entre la vermiculitisation des micas et l'orientation des dipôles OH. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XVIII, f. 14, pp. 3-10.
- SANTOS, B.A. - 1980 - Geologia e potencial mineral da região dos Carajás. Simp. Prov. Min. Carajás, 46 p.
- SANTOS, B.A. - 1981 - Amazônia: potencial mineral e perspectivas de desenvolvimento. Biblioteca de ciências naturais, 7, EDUSP, São Paulo, 256 p.
- SAYIN, M. - 1982 - Catalytic action of copper on the oxydation of structural iron in vermiculitized biotite. Clays Clay Miner., 30, nº 4, pp. 287-290.

- SCHULZE, D.G. - 1981 - Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. J. Soil. Sci. Amer., 45, pp. 437-440.
- SEDDOH, F.K., G. PEDRO, M. ROBERT & J. DEJOU - 1969 - Sur l'évolution des biotites et la formation d'intergrades à 14 Å (vermiculite-chlorite) dans les arènes granitiques de Tazilly (Massif de Luzy, Morvan Méridional). C.R. Acad. Sci., Paris, 268D, 15, pp. 1901-1904.
- SEDDOH, F. & M. ROBERT - 1972 - Intérêt de l'utilisation du microscope électronique à balayage pour l'étude des micas et de leur évolutions (évolution expérimentale et dans le milieu naturel). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 95, pp. 75-83.
- SEDDOH, F. - 1973 - Altération des roches cristallines du Morvan. Thèse 3^e cycle, Dijon, 337 p.
- SEDDOH, F. & G. PEDRO - 1974 - Caractérisation des différents stades de transformation des biotites et biotites chloritisées dans les arènes granitiques du Morvan. Conséquences minéralogiques et géochimiques sur l'évolution des micas dans les conditions de la surface du globe. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXVI, pp. 107-125.
- SEDDOH, F. & G. PEDRO - 1975 - Aspects microgéochimiques de l'altération superficielle. Application à l'étude de l'évolution des minéraux dans les arènes granitiques. Cah. ORSTOM, sér. Pédologie, vol. XIII, n° 1, pp. 7-25.
- SERRATOSA, J.M. & W.F. BRADLEY - 1958 - Determination of the orientation of OH bond axes in layer silicates by infrared absorption. J. Phys. Chem., 62, pp. 1164-1167.
- SILLITOE, R.H. & A.H. CLARK - 1969 - Copper and copper-iron sulfides as the initial products of supergene oxidation, Copiapo mining district, Northern Chili. Am. Min., 54, pp. 1684-1710.

- SKINNER, B.J. - 1970 - Recursos Minerais da Terra - Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 139 p.
- SOUZA, E.C. & H. ESWARAN - 1975 - Alteration of micas in the saprolite of a profile from Angola; a morphological study. Pédologie XXV, 2, pp. 71-79. Ghent.
- STOCH, L. & W. SIKORA - 1976 - Transformations of micas in the process of kaolinitisation of granites and gneisses. Clays Clay Miner., 24, pp. 156-162.
- STOOPS, G., H.J. ALTEMULLER, E.B.A. BISDOM, J. DELVIGNE, V.V. DOBROVOLSKY, E.A. FITZPATRICK, P. PANEQUE & J. SLEMAN - 1979 - Guidelines for the description of mineral alterations in soil micromorphology. Pedologie, XXIX, 1, Ghent, pp. 121-135.
- TARDY, Y. & J.Y. GAC - 1968 - Minéraux argileux et vermiculite-Al dans quelques sols et arènes des Vosges. Hypothèse sur la neoformation des minéraux a 14 Å. Bull. Serv. Cart. Géol. Als.Lor., 21-4, pp. 285-304.
- TARDY, Y. - 1969 - Géochimie des altérations. Étude des arènes et des eaux des quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mém. Serv. Carte Géol. Als-Lor., 31, 199 p.
- TARDY, Y., H. PAQUET & G. MILLOT - 1970 - Trois modes de gèneses des montmorillonites dans les alterations et les sols. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXII, f. 1, pp. 69-77.
- THORNBUR, M.R. - 1985 - Supergene alteration of sulfides - VII - Distribution of elements during the gossan-forming process. Ch. Geol., 53, pp. 279-301.
- TOLBERT, G.E., J.W. TREMAINE, G.C. MELCHER & C.B. GOMES - 1973 - Geology and iron ore deposits of Serra dos Carajás, Pará, Brasil. UNESCO, 1973. Genesis of Precambrian iron and manganese deposits. Proc. Kiev Symp., 1970, Kiev, Earth Science, 9, pp. 271-279.

- TOLBERT, G.E., J.W. TREMAINE, G.C. MELCHER & C.B. GOMES - 1971 - The recently discovered Serra dos Carajás iron deposits, northern Brasil. Bull. Soc. Econ. Geol., 66, 7, pp. 985-994.
- TOLEDO-GROKE, M.C. - 1981 - Evolução geoquímica, mineralógica e micromorfológica no processo de bauxitização. Estudo comparativo dos depósitos de Mogi das Cruzes, Curucutu e Lavrinhas, SP, associados a diferentes tipos litológicos. Dissert. Mestrado, Instituto de Geociências, USP, 106 p. (inédito).
- TOLEDO-GROKE, M.C., D. PROST, Ph. ILDEFONSE, A.J. MELFI, J. DELVIGNE & J.C. PARISOT - 1986 - Alteração dos minerais na zona supergêna da formação cuprífera do Salobo 3 α (Serra dos Carajás, Brasil). Rev. Bras. Geociências, no prelo.
- TOLEDO-GROKE, M.C., J.C. PARISOT & A.J. MELFI - 1986 - Cupriferous cryptomelane originated from the weathering of the copper ore deposit of Salobo 3 α , Serra dos Carajás, Brasil. Proc. I Intern. Symp. on Geoch. of the Earth Surface - Granada, 1986 (no prelo)
- TOLEDO-GROKE, M.C., J.C. PARISOT & A.J. MELFI - 1986 - Weathering and supergene copper enrichment on the biotites of the copper ore deposit of Salobo 3 α , Serra dos Carajás, Brasil. Proc. I Intern. Symp. on Geoch. of the Earth Surface - Granada, 1986 (no prelo)
- TOLEDO-GROKE, M.C. - 1986 - Localização e repartição do cobre na zona alterada sobre a jazida cuprífera do Salobo 3 α , Serra dos Carajás. Anais - XXXIV Congr. Bras. Geol., Goiânia, 1986 bol. resumos (no prelo).
- TOMITA, K. & M. DOZONO - 1972 - Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron. Clays Clay Miner., 20, pp. 225-231.
- TRESCASES, J.J. - 1975 - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale et la formations des gisements nickelifères de Nouvelle-Calédonie. Mém. ORSTOM, nº

78, 259 p., Paris.

- TUREKIAN, K.K. & J. IMBRIE - 1966 - The distribution of trace elements in deep-sea sediments of the Atlantic Ocean. Earth Planet. Sci. Lett., 1, pp. 161-168.
- VALARELLI, J.V. - 1967 - O minério de manganês da Serra do Navio-Amapá. Tese Dout., Fac. Fil. Ciências e Letras - USP.
- VAN DER MAREL, H.W. & H. BEUTELSPACHER - 1976 - Atlas of Infrared Spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Sci. Publ. Co., 330 p.
- VEIGA, M.M. & H.D. SCHORSCHER - 1982 - Caracterização tecnológica da relação cobre-óxidos hidratados de ferro no minério "oxidado" de cobre de Carajás, PA, Brasil. 1º Encontro Hem. Sul sobre Tecn. Miner. e 9º Encontro Nac. de Trat. Min. e Hidrometal, Rio de Janeiro, pp. 606-613.
- VEIGA, M.M. - 1983 - Propriedades geoquímicas da ligação cobre-óxidos hidratados de ferro: um estudo do minério alterado do Salobo 3α - Serra dos Carajás. Dissert. Mestrado, UFF, R.J., 182 p.
- VELDE, B. - 1979 - Cation apical oxygen vibrations in mica tetrahedra. Bull. Miner., 102, pp. 33-34.
- VERBEKE, R. - 1969 - Sur un procédé de fabrication de lames minces dans les roches peu cimentées et des sols - Bull. Soc. Géol. de France, 7, XI, pp. 426-433.
- VIANA, A., N.F. FARIAS & R. SAUERESSIG - 1982 - Jazida de cobre Salobo 3α. Ciências da Terra (SBG), 5, pp. 13-18.
- VICENTE, M.A., M. RAZZAGHE & M. ROBERT - 1977 - Formation of aluminum hydroxy vermiculite (intergrade) and smectite from mica under acidic conditions. Clay Miner., 12, pp. 101-112.

- WACKERMANN, J.M. - 1975 - L'altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale semi-humide. Étude minéralogique et géochimique des arènes du Senegal Oriental. Consequences pour la cartographie et la prospection. Thèse Sci., Strasbourg, 373p.
- WALKER, G.F. - 1949 - The decomposition of biotite in the soil. Min. Mag., 206, vol. XXVIII, pp. 693-703.
- WEDEPOHL, K.H. - 1973 - Copper, in: Hand book of Geochemistry. Wedepohl, exec. ed., Springer Verlag, Berlin, Sec. 82, C-0.
- WEISS, Z. - 1980 - Simple-crystal X-ray study of mixed structures of vermiculite and biotite (hydrobiotite). Clay Miner., 15, pp. 275-281.
- WEY, R., R. LE DRED & J. SCHOENFELDER - 1966 - Transformations d'un mica partiellement vermiculitisé en vermiculite par oxydation du fer (II). Bull. Gr. Fr. Arg., t. XVII, 12, pp. 107-114.
- WEY, R. & R. LE DRED - 1968 - Influence des ions échangeables sur la transformation biotite-vermiculite. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XX, f. 1, pp. 55-68.
- WEY, R. & R. LE DRED - 1973 - Vermiculite et vermiculitisation. Bull. Gr. Fr. Arg., t. XXIV, pp. 111-134.
- WILSON, M.J. - 1966 - The weathering of biotite in some Aberdeenshire soils. Min. Mag., 35, pp. 1080-1093.
- WILSON, M.J. - 1970 - A study of weathering in a soil derived from a biotite-hornblende rock. I-The weathering of biotite. Clay Miner., 8, pp. 291-303.
- WILSON, M.J. & V.C. FARMER - 1970 - A study of weathering in a soil derived from a biotite-hornblende rock. II-The weathering of hornblende. Cl. Miner., 8, pp. 435-444.

WILSON, M.J. - 1975 - Chemical weathering of some primary rock-forming minerals. Soil Science, 119, n^o 5, pp. 349-355.

ZUSSMAN, J. - 1979 - The crystal chemistry of the micas. Bull. Miner., 102, pp. 5-13.