UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CRISTALOQUÍMICA DOS MINERAIS DO MINÉRIO
LATERÍTICO DE NÍQUEL: O EXEMPLO DO
VERMELHO, SERRA DOS CARAJÁS (PA)**

Maria Luiza Melchert de Carvalho e Silva

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CRISTALOQUÍMICA DOS MINERAIS DO MINÉRIO
LATERÍTICO DE NÍQUEL: O EXEMPLO DO
VERMELHO, SERRA DOS CARAJÁS (PA)**

Maria Luiza Melchert de Carvalho e Silva

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	nome
Presidente :	Dr ^a S.M.B.de Oliveira
Examinadores:	Dr. J.V.Valarelli
	Dr. A.J.Melfi
	Dr. M.L.da Costa
	Dr. H.Born

ass.

Handwritten signatures of the jury members over horizontal lines.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004728

CRISTALOQUÍMICA DOS MINERAIS DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL: O EXEMPLO DO VERMELHO, SERRA DOS CARAJÁS (PA)

Maria Luiza Melchert de Carvalho e Silva

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1994

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	

INTRODUÇÃO	i
----------------------	---

CAPÍTULO I: CONSIDERAÇÕES GERAIS.	1
1. CONHECIMENTO ATUAL SOBRE OS ASPECTOS CRISTALOQUÍMICOS DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL.	1
2. OS DEPÓSITOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL DO BRASIL	4
3. A JAZIDA DE NÍQUEL DO VERMELHO.	6

CAPÍTULO II: MATERIAIS E MÉTODOS	11
1. MATERIAL DE ESTUDO	11
2. SEQUÊNCIA DOS TRABALHOS.	12
3. TÉCNICAS UTILIZADAS	15
3.1 Petrografia	15
3.2 Separação das fases minerais.	15
3.3 Deferrificação	16
3.4 Difração de raios X	16
3.5 Espectroscopia do infravermelho com transformação de Fourier	18
3.6 Espectroscopia Mössbauer	18
3.7 Microscopia eletrônica	19
3.8 Microsonda eletrônica	20
4. EQUIPAMENTOS	21

CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO	23
1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA GERAL.	23
2. A ROCHA FRESCA A PARCIALMENTE ALTERADA	26
3. O MINÉRIO SILICATADO	27
3.1 Fases minerais.	27
3.2 Distribuição do níquel entre as fases minerais	28
4. O MINÉRIO OXIDADO	31

4.1 Fases Minerais	31
4.2 Distribuição do níquel entre as fases	32
4.3 Os bolsões de crisoprásio	35
5. CONCLUSÕES	37

CAPÍTULO IV: AS FASES MINERAIS	39
1. AS FASES MINERAIS PORTADORAS DE NÍQUEL	39
1.1 Cloritas	39
1.2 Goethitas.	55
1.3 Esmectitas	62
1.4 Serpentinhas	68
2. AS FASES MINERAIS ESTÉREIS	70
3. CONCLUSÕES	71

CAPÍTULO V: O CICLO DO NÍQUEL	74
--	-----------

CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
---------------------------------------	-----------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
---	-----------

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Síntese dos dados bibliográficos sobre as principais fases portadoras de níquel nos depósitos lateríticos.	5
Tabela 2.1: Relação das amostras estudadas na caracterização geral	13
Tabela 2.2: Relação das amostras selecionadas para os trabalhos de detalhe	13
Tabela 3.1: Teores médios (% em peso) por nível do perfil de alteração e por corpo, das amostras dos poços estudados neste trabalho	24
Tabela 3.2: Distribuição do níquel entre as diferentes fases minerais na rocha fresca (amostras 15-8 e 17-6) e parcialmente alterada (28-5 e 4-18)	27
Tabela 3.3: Teores médios de NiO% por mineral no minério silicatado	30
Tabela 3.4: Distribuição do níquel nas principais fases minerais do minério oxidado	35
Tabela 3.5: Síntese da evolução mineralógica desde a rocha fresca até o minério oxidado, distinguindo as fases portadoras de níquel e estéreis	38
Tabela 4.1: Valores de espessura média do domínio de coerência (MCD) calculados com a fórmula de Scherrer, para o pico (004) e parâmetros cristalográficos comparados aos teores médios de NiO%	42
Tabela 4.2: Parâmetros dos espectros Mössbauer decompostos em três "doublets"	43
Tabela 4.3: Dados de análises químicas de cloritas obtidos através de análise à microsonda eletrônica.	46
Tabela 4.4: Cálculo da fórmula estrutural das cloritas analisadas (base 14 oxigênios)	48
Tabela 4.5: Cristalinidade e parâmetros cristalográficos das goethitas separadas	57
Tabela 4.6: Posição das bandas de ressonância de infravermelho das goethitas estudadas, na região de vibração de deformação do OH.	58
Tabela 4.7: Análises químicas de partículas de goethita efetuadas por microscopia eletrônica analítica	60
Tabela 4.8: Dados de análises químicas obtidas através de análises à microsonda eletrônica(A) e fórmula estrutural (B)	63
Tabela 4.9: Análises químicas médias das serpentinas obtidas por análise à microsonda eletrônica (A) e fórmula estrutural (B) das serpentinas calculada na base de 7 oxigênios.	69
Tabela 4.10: Análises químicas médias das serpentinas, obtidas com microsonda eletrônica (A) e fórmula estrutural calculada na base de 11 oxigênios (B)	70
Tabela 4.11: Análises químicas dos Cr-espinélios obtidas por microsonda eletrônica (A) e fórmulas estruturais (B) calculadas na base de 32 oxigênios.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1: Situação da área estudada (modificado de BERNARDELLI <i>et al.</i> 1983) e localização dos poços estudados no mapa geológico do depósito de níquel laterítico do Vermelho.	8
Fig. 1.2: Perfil esquemático da jazida de níquel do Vermelho	10
Fig. 2.1: Fluxograma dos trabalhos efetuados.	14
Fig. 3.1: Distribuição dos scores das amostras do poço 67A (corpo V2), fator 1 X fator 2	25
Fig. 3.2: Cartografia de elementos efetuada ao microscópio eletrónico de varredura com EDS, comparada à fotomicrografia do ponto analisado. Amostra de minério silicatado	29
Fig. 3.3: Cartografia de elementos ao microscópio eletrónico de varredura equipado com eds, comparado à fotomicrografia do ponto analisado.	33
Fig. 3.4: Imagens ao microscópio eletrónico de varredura dos bolsões de crisoprázio.	36
Fig. 4.1: Difratogramas de raios X da clorita 67-17	41
Fig. 4.2: Variação dos parâmetros cristalográficos em função do teor de níquel nas cloritas.	42
Fig. 4.3: Espectros Mössbauer mostrando a presença de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ em pelo menos três tipos de sítios octaédricos e suas proporções relativas	44
Fig. 4.4: Classificação das cloritas estudadas no diagrama de WIEWIORA & WEISS (1990)	49
Fig. 4.5: Diagramas mostrando as variações dos elementos constituintes das cloritas em função da profundidade (A, B, C e D; amostras de V@) e as variações entre os elementos que podem ocupar posições octaédricas (E, F e G; amostras de V1 e V2)	50
Fig. 4.6: Diagramas mostrando as variações dos cátions que compõem as camadas octaédricas.	52
Fig. 4.7: Espectros infravermelho de cloritas, região de vibração de estiramento do OH.	54
Fig. 4.8: Variação dos parâmetros cristalográficos em função do teor de níquel	57
Fig. 4.9: Imagem de partículas de goethita obtida ao microscópio eletrónico de transmissão, mostrando a característica forma de "baguette"	59
Fig. 4.10: Variação dos teores de alumínio, níquel e cromo em relação ao ferro nas partículas de goethita (análises AEM)	61
Fig. 4.11: Situação das esmectitas do poço 67 no diagrama de BRIGATTI (1981)	65
Fig. 4.12: Situação das esmectitas do poço 67 no diagrama de FONTANAUD (1982)	65
Fig. 4.13: Difratogramas de raios X de esmectita, exemplo da amostra 67-11.	65
Fig. 4.14: Espectro de absorção do infravermelho das esmectitas, exemplo da amostra 67-11	67
Fig. 4.15: Classificação das cromitas do Vermelho no diagrama de STEVENS (1944)	72

AGRADECIMENTOS

Durante os quatro anos dedicados à elaboração desta tese, muitas pessoas e entidades participaram, direta ou indiretamente, deste trabalho às quais gostaria de deixar registrado meu agradecimento.

Às entidades que forneceram os recursos financeiros fundamentais para a execução desta pesquisa, CAPES e CNPq pela bolsa de estudos no Brasil e na França e FAPESP, na pessoa do Prof. Dr. Vicente A. V. Girardi (Processo 92/0649-9). À Rio Doce Geologia e Mineração S/A - DOCEGEO pelo envio das amostras.

À Prof^a Dr^a Sonia Maria Barros de Oliveira, além do agradecimento, quero reiterar meu respeito, minha admiração e minha amizade pela orientação e pela convivência nestes quase oito anos desde o mestrado.

Aos muitos professores e funcionários do Instituto de Geociências da USP em especial àqueles com quem a convivência foi maior e que com sua simpatia e atenção, contribuíram para tornar agradáveis os momentos passados neste instituto: Cristina, Joel, Adilson, Bley, Valarelli, Mario, Ian, Mabel, Daniel, Sandra, Nícia, Soninha, Verônica, Estela entre outros.

Aos professores Drs. Jean-Jacques Trescases e Alain Decarreau por tomarem possível a realização do estágio na Universidade de Poitiers.

À Dr^a Sabine Petit pelas discussões técnicas, pelas análises ao infravermelho e Mössbauer, pelo estímulo e pelo interesse demonstrado pelo meu trabalho.

Ao Dr. Olivier Grauby pelas análises efetuadas por microscopia eletrônica de transmissão, à Mme. Boulot do Centro de Bondy-ORSTOM pela ajuda na utilização do MEV e a Michel e Mme. Richard pela ajuda durante as análises à microsonda em Jussieu.

Ao Hélder pela colaboração na utilização do MEV e difração de raios X, do NUPEGEL.

Aos funcionários e pesquisadores do "Labo" em Poitiers, Marie-France, Bernadette, Mme. Augas, Denis, Dominique, Phillippe, Anicet, Janine, Mme. Douady, pela atenção com que me receberam e pela boa vontade demonstrada sempre que precisei de ajuda.

Aos amigos que dividiram comigo as angústias e os momentos alegres nestes quatro anos, em São Paulo e em Poitiers: Rosely, Cleyde, Harmi, Arnaldo, Rosa, Helen, Ivone, Silvania, Cristina, Joel, Flávio, Viviane, Diana, Sueli, Pinheiro, Zélia, Joaquim, Hélder, Edilene, Bel, Sabine, Aura, Christophe, Olivier, Stève, Photinie, Charles-Louis,

Frédéric, Cécile, Blaise, Rose, Jean-Marc, Christine, Patricia, Fouad e aos demais colegas do curso de pós-graduação deste instituto.

Agradecimentos muito especiais à família Petit, aos brasileiros que formaram a minha família na França, e que com sua imensa solidariedade, companheirismo e carinho foram os principais responsáveis pela minha rápida adaptação naquele país: César, Angélica e seus filhos, Márcia, Vitor e Leila, Ephraim e Jo e à minha família pelo apoio de sempre.

RESUMO

Nos depósitos lateríticos de níquel, em função das condições morfo-climáticas e estruturais que reinaram durante o período de desenvolvimento do perfil de alteração, o níquel pode estar associado a várias fases minerais, de tal forma que importantes diferenças na composição do minério são registradas, tanto dentro de um mesmo depósito, quanto entre depósitos de diferentes regiões.

A alteração intempérica dos dois corpos de rochas ultramáficas (V1 e V2) do Vermelho, serra dos Carajás (PA) levou à formação de um depósito laterítico de níquel com teores médios da ordem de 1,2% a 1,8%Ni, de acordo com os cálculos de reserva efetuados pela Rio Doce Geologia e Mineração S/A - DOCEGEO. Dois tipos de minério foram definidos para este depósito: o minério silicatado, constituído principalmente por serpentinas acompanhadas por cloritas, esmectitas, opacos e quartzo em menor proporção, com teores médios mais elevados, e o minério oxidado, onde a goethita é o mineral predominante e podem ocorrer também, esmectitas, cloritas, quartzo e opacos. No entanto, como é habitual neste tipo de perfil, estes teores não são devidos a minerais neoformados de níquel. Os teores médios são, portanto, resultado da presença do níquel em uma ou várias das fases minerais presentes no minério. Neste trabalho, amostras provenientes de alguns poços de pesquisa abertos pela DOCEGEO, tanto no corpo V1 quanto no corpo V2, foram estudadas detalhadamente, após descrição petrográfica, com auxílio de técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV-MET), microsonda eletrônica (ME), espectroscopia do infravermelho (IV), espectroscopia Mössbauer.

Com base nos dados de composição química e mineralógica, as amostras foram classificadas em três tipos: rocha fresca a parcialmente alterada, minério silicatado e minério oxidado. Na rocha fresca, os teores médios de níquel situam-se em torno de 0,3 %NiO e o níquel está presente nas serpentinas, cloritas e flogopitas, em teores da mesma ordem. No minério silicatado, o níquel está igualmente distribuído nas serpentinas, que são os minerais mais abundantes, e nas cloritas e, em menor quantidade, ocorre nos produtos amorfs e goethita que começam a se formar neste nível. Os silicatos, de origem hipógena se enriquecem incorporando o níquel liberado durante as transformações minerais que se processam nos níveis superiores do perfil de alteração, chegando a teores da ordem de 2-3%NiO. Nas demais fases minerais os teores são da ordem de 1,5%.

No minério oxidado, a serpentina desaparece e o níquel associa-se à goethita e às cloritas. Quando ocorrem bolsões de quartzo neste nível, as esmectitas e o talco mal cristalizado associados são também portadores de níquel. As cloritas do minério oxidado,

que chegam a conter até 15% de NiO, constituem a fase mineral que mais concentra níquel, o qual situa-se, principalmente, na camada brucítica, em substituição ao Mg. No entanto, apesar de apresentar teores bem mais baixos (1,5%), a principal fase mineral portadora de níquel é a goethita, por ser o mineral mais abundante. Indicações de substituição diadógica de Fe pelo Ni nestes minerais foram obtidas através de estudos de detalhe. As esmectitas, com cerca de 9% de NiO, e o talco niquelífero são minerais que, quando presentes, causam um aumento do teor médio de níquel do minério oxidado que chega a valores anômalos da ordem de 5%NiO. Nas esmectitas, do tipo nontronitas, o níquel encontra-se na camada octaédrica, distribuído em domínios alternados a domínios ferríferos. Devido à alta concentração de níquel nas cloritas e nas esmectitas, esses minerais têm um papel importante na composição do teor médio do minério nos níveis onde estão presentes. No corpo V2, onde as cloritas são mais abundantes, o minério oxidado possui teores de níquel mais elevados do que no corpo V1.

O teor médio no minério oxidado, de 1,2%NiO, é inferior aos teores das fases portadoras de níquel, cloritas e goethita. Essa diluição é devida à presença de opacos e microsilicificações no plasma goethítico que não contém níquel.

A originalidade do depósito de níquel do Vermelho está, ao contrário do estabelecido para os demais depósitos deste tipo, na presença, no minério oxidado, de outra fase mineral além da goethita como concentradora de níquel, as cloritas niquelíferas.

ABSTRACT

Weathering of two ultramafic bodies (V1 and V2) of the Vermelho sector of the Serra dos Carajás (PA) led to the formation of lateritic nickel deposits with mean Ni contents of about 1.2% and 1.8%, according to reserves calculations by Rio Doce Geologia e Mineração S/A - DOCEGEO. Two ore types were defined for this sector : the silicate ore, richer in Ni, is mainly composed of serpentine accompanied by chlorite, smectite, opaque minerals and a lower quartz content; and the oxide ore in which goethite is the main mineral, but in which smectite, chlorite, quartz and opaque minerals are also found. On the other hand, as is common in this type of situation, the nickel concentrations are not due to the presence of newly-formed nickel minerals, but to its presence in one or other of the major minerals of the ore.

In this study, samples from DOCEGEO prospection pits opened in the V1 and V2 bodies were subjected to detailed study, including initial petrographic examinations followed by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, electron microprobe and Fourier transform infrared and Mossbauer spectrometry studies.

The chemical and mineralogical compositions allow the samples to be classified in three types: fresh to partially altered rock, silicate ore and oxide ore. In fresh rock, mean Ni concentrations are around 0.3% NiO, and Ni is present in serpentite, chlorite and phlogopite, in which the concentrations are of roughly the same order. In the silicate ore, Ni is equally distributed between serpentine - the most abundant mineral - and chlorite, and occurs in lesser quantity in amorphous products and goethite, which being to appear in this ore type. The hypogene silicates become enriched in Ni by incorporation of Ni liberated during the mineral transformations which occur in the upper levels of the alteration profiles. These silicates contain 2 - 3% NiO, while other phases present contain about 1.5 % NiO.

In the oxide ore, serpentine disappears and Ni becomes associated with goethite and chlorite.. Where quartz lenses are found, smectites and poorly crystallized talc also contain Ni. Chlorites of the oxide ore contain up to 15% NiO, which substitutes Mg in the brucite layer. Nevertheless, even though its Ni content is much less (1.5% NiO), the most important Ni-bearing phase is goethite, the most abundant mineral. Diadochic substitution of Fe by Ni seems to occur. The presence of smectites with $\approx$ 9% NiO and nikelliferous talc is responsible for anomalous ore grades of about 5% NiO. In nontronites, Ni occurs in the octahedral layer in domains which alternate the feriferous domains.

The Ni-rich smectites and chlorites play an important role in determining ore grades. In the V2 body in which cholrite is more abundant, the oxide ore is richer than in V1.

The mean grade (1.2% NiO) of oxide ore is less than the concentrations in Ni-bearing phases as a result of the dilution effect caused by opaque minerals and silicified microbodies in the goethite plasma mass, which do not contain Ni.

The most interesting point about the Vermelho Ni deposits, compared to other deposits of similar type, resides in the presence of a Ni -bearing mineral - the nickeliferous chlorite - other than goethite in the oxide ore.

INTRODUÇÃO

O níquel embora sendo um metal de pouca abundância na crosta terrestre possui amplo campo de aplicação devido, principalmente, à alta resistência à corrosão. Cerca de 90% da produção mundial de níquel é consumida pela indústria do aço inoxidável e confecção de ligas não ferrosas. No entanto, seu mais nobre campo de aplicação, no qual é até o momento insubstituível, é o de superligas para aplicações aeroespaciais.

São dois os principais tipos de depósitos atualmente responsáveis pela quase totalidade da produção mundial. O mais importante do ponto de vista da produção, respondendo por aproximadamente 70% desta, corresponde aos depósitos sulfetados formados, em geral, por segregação magmática. As principais jazidas de níquel deste tipo estão associadas a rochas máficas e ultramáficas, metamorizadas em graus variáveis, de idades arqueana, proterozóica e mesozóica, com pico no Proterozóico inferior. Possuem teor médio elevado, entre 5-6%Ni e distribuição mundial restrita: Canadá, Austrália, África do Sul, União Soviética e China (De YOUNG Jr. *et al.* 1985). O minério sulfetado possui uma associação mineralógica constituída por sulfetos de níquel, cobre e ferro, pentlandita, calcopirita, pirrotita acompanhados por magnetita e cromita principalmente. No Brasil dois depósitos deste tipo são conhecidos, Americano do Brasil (GO) e Fortaleza de Minas (MG).

O outro tipo de depósito de níquel é constituído pelos depósitos lateríticos. A atuação do intemperismo, em zonas tropicais, sobre rochas máficas e ultramáficas, serpentizadas em diferentes graus, pode levar à concentração do níquel, de tal forma a dar origem a depósitos economicamente exploráveis.

Durante o processo de laterização forma-se inicialmente sobre a rocha-mãe um horizonte saprolítico onde as texturas originais permanecem. Este horizonte é constituído por rocha parcialmente alterada que grada para um horizonte onde núcleos frescos aparecem circundados por material mais lixiviado constituído principalmente por argilominerais e, em seguida, para um nível argiloso. A formação de um reticulado de sílica na base dos perfis, conhecido como "boxwork", é comum. Neste processo de alteração o magnésio e a sílica vão sendo progressivamente lixiviados até a formação de um horizonte, onde o magnésio está praticamente ausente, constituído essencialmente por óxidos e hidróxidos de ferro, principalmente goethita e produtos amorfos, e onde as texturas da rocha mãe já apresentam alguma deformação. Em alguns depósitos este horizonte, conhecido como saprolito fino, pode ser capeado por um horizonte mais hematítico, às vezes ligeiramente transportado. Na base do perfil, fraturas preenchidas por garnierita e quartzo podem ser encontradas. O níquel, ao longo do processo de laterização, vai sendo liberado dos minerais primários e incorporado em diferentes fases minerais sem no entanto chegar a formar minerais próprios. Está presente em todos os horizontes porém em concentrações

diferentes o que faz com que apenas parte do perfil seja economicamente explorável. Os horizontes onde os silicatos niquelíferos predominam constituem o minério silicatado que possui teores entre 1,5 e 2,5%NiO. Níveis onde os óxidos e hidróxidos de ferro são dominantes constituem o minério oxidado com teores em geral por volta de 1%.

Os depósitos lateríticos possuem teores usualmente entre 1,5 e 2%NiO, bastante inferiores aos dos depósitos sulfetados. Sua distribuição, no entanto, é bem mais ampla, estendendo-se principalmente pela faixa intertropical atual e mesmo extrapolando-a. O interesse neste tipo de depósitos reside, ainda, no fato de suas reservas constituírem cerca de 70% do total mundial. A exploração comercial do níquel iniciou-se no fim do século passado em Nova Caledônia, o mais conhecido depósito laterítico de níquel no mundo. Outros depósitos importantes são encontrados em Cuba, Indonésia, Brasil, Filipinas, Costa do Marfim, Guatemala, República Dominicana, Colômbia e Venezuela.

O Brasil ocupa lugar de destaque no contexto mundial quanto as reservas, possuindo importantes depósitos associados a maciços ultramáficos dos quais apenas Niquelândia (GO) e Morro do Níquel (MG) estão sendo explorados.

O minério de níquel dos depósitos lateríticos possui alta complexidade química e mineralógica. Em função das condições morfo-climáticas e estruturais que reinaram durante o período de desenvolvimento do perfil de alteração, o níquel estará associado a diferentes fases minerais. Assim, diferenças na constituição do minério podem ser esperadas, tanto dentro de um mesmo depósito, quanto entre os diferentes depósitos. O aproveitamento do minério laterítico requer, portanto, um tratamento específico para cada depósito. O desenvolvimento de um processo extrativo envolve uma cuidadosa caracterização do minério na qual os estudos cristaloquímicos ocupam lugar de destaque. No entanto, raros estudos deste tipo tem sido efetuados nos depósitos brasileiros e relacionam-se principalmente aos em exploração. Como nestes depósitos o minério oxidado tem pouca expressão, sua caracterização foi ainda menos abordada.

Dentro de um projeto mais amplo de caracterização cristaloquímica do minério laterítico de níquel brasileiro, o interesse inicial foi despertado pelo depósito do Vermelho, na serra dos Carajás (PA) que possui um importante nível do minério oxidado. Os cálculos de reserva efetuados pela DOCEGEO detectaram teores médios da ordem de 1,20% a 1,80%Ni porém, como é habitual nestes tipos de perfil, não são devidos à minerais secundários de níquel. Portanto, o significado dos valores médios não é bem conhecido. Dentro deste contexto os estudos efetuados neste trabalho tiveram por objetivo investigar esta questão através da identificação das fases minerais presentes nos diferentes níveis do perfil de alteração, da determinação da distribuição do níquel entre estas fases e da forma como se dá esta associação.

Para a consecussão dos objetivos propostos era imperativa a utilização em conjunto de diferentes técnicas de microanálise. Buscou-se, então, na Universidade de

Poitiers (França) e laboratórios associados, os equipamentos e técnicas necessários a este tipo de estudo os quais foram complementados com os equipamentos disponíveis no Brasil.

A apresentação dos resultados obtidos será efetuada em cinco capítulos. No primeiro, são resumidos os dados disponíveis na literatura sobre a cristalquímica do minério laterítico de níquel no mundo; são apresentados os depósitos de níquel brasileiros e os trabalhos efetuados sobre o depósito de níquel do Vermelho. O capítulo seguinte descreve os materiais estudados e as técnicas e equipamentos empregados para sua caracterização. O terceiro capítulo dedica-se à caracterização dos diferentes tipos de minério mostrando as fases minerais presentes em cada tipo e a distribuição do níquel entre estas, com a finalidade de identificar as fases portadoras de níquel e as estéreis. Os resultados dos estudos cristalquímicos, efetuados principalmente nas fases portadoras de níquel do minério oxidado, são apresentados individualmente no capítulo IV. O caminho percorrido pelo níquel durante o desenvolvimento do perfil de alteração é discutido no capítulo V, após o qual são efetuadas as considerações finais sobre o trabalho desenvolvido.

CAPÍTULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. CONHECIMENTO ATUAL SOBRE OS ASPECTOS CRISTALOQUÍMICOS DO MINÉRIO LATERÍTICO DE NÍQUEL

Como destaca TRESCASES (1979), a formação de um depósito laterítico de níquel é fruto de uma substituição progressiva dos silicatos da rocha-mãe por hidróxidos de ferro e níquel. Esta substituição é função da atuação do intemperismo. O perfil de alteração formado é constituído por dois tipos de minério: o minério silicatado e o minério oxidado. O minério silicatado é o que apresenta maior complexidade, sendo constituído por diversos tipos de filossilicatos e produtos amorfos, havendo uma importante variação entre os diferentes depósitos conhecidos no mundo. Já o minério oxidado é mais homogêneo, tanto ao longo do perfil, quanto entre os diferentes depósitos.

Os mais conhecidos e bem estudados minerais das jazidas lateríticas de níquel são as gamieritas, presentes no minério silicatado, definidas como uma mistura de duas séries de silicatos hidratados de Mg, onde o Ni o substitui em proporções variadas. As duas séries são constituídas por minerais do tipo das serpentinas, representados pela série lizardita-nepouita, principalmente, e tipo talco, representados pela série kerolita-pimelita (BRINDLEY & MAKSIMOVIC 1974, BRINDLEY & HANG 1973; HANG & BRINDLEY 1973; UYEDA *et al.* 1973;). Os estudos de caracterização cristaloquímica destes minerais revelam uma substituição isomórfica do Mg pelo Ni nas cavidades octaédricas, acarretando uma desordem estrutural (MANCEAU & CALAS 1983, CERVELLE & MAQUET 1982; BRINDLEY *et al.* 1979, 1977; BRINDLEY & WAN 1975). Esta substituição se dá de forma heterogênea, sendo preferencial nos minerais do tipo talco (MANCEAU 1984, BESSET & COUDRAY 1978).

Com o desenvolvimento dos estudos sobre lateritas niquelíferas, verificou-se que, na maioria dos depósitos, as gamieritas constituem apenas fases acessórias, ocorrendo preenchendo fraturas na base dos perfis de alteração. Outros minerais foram então reconhecidos no minério silicatado, como serpentinas, esmectitas, cloritas e sepiolitas, além de produtos amorfos. Os diferentes depósitos vão apresentar um ou outro destes minerais como a principal fase portadora de níquel (GOLIGHTLY 1981, LELONG *et al.* 1976). Ao contrário das gamieritas, estes minerais são muito pouco estudados do ponto de vista

cristaloquímico, sendo geralmente apenas citados em trabalhos de caracterização de depósitos, onde sua classificação não é bem definida.

Alguns depósitos de níquel laterítico possuem esmectitas como a principal fase mineral portadora de Ni, como é o caso de Musongati e Burundi na África (SCHELLMANN 1983) e de São João do Piauí, no Brasil (TRESCASES *et al.* 1986). Frequentemente, no entanto, esmectitas níquelíferas estão presentes como constituintes menores, a exemplo das jazidas brasileiras de Barro Alto (TRESCASES & OLIVEIRA 1981), Santa Fé (OLIVEIRA & TRESCASES 1980) e Jacupiranga (OLIVEIRA & TRESCASES 1985). São citadas na literatura as ocorrências de montmorilonitas (BRINDLEY & de SOUZA 1975a; BRINDLEY & MAKSIMOVIC 1974), nontronitas (TRESCASES *et al.* 1986; BERNARDELLI *et al.* 1983; NAHON *et al.* 1982; OLIVEIRA & TRESCASES 1980,1982) e saponitas (COLIN *et al.* 1985; COLIN *et al.* 1990). Geralmente, os autores citados, referem-se a uma substituição do Mg pelo Ni nas cavidades octaédricas, verificada através dos estudos detalhados de COLIN *et al.* (1990) nas saponitas de Niquelândia.

Ainda menos estudadas, as cloritas, como minerais níquelíferos, não chegam a constituir a principal fase portadora de níquel nos depósitos onde estão presentes. São citadas como fase pura em Morro do Níquel, (TRESCASES & OLIVEIRA 1978), Onça, Puma e Jacaré (HEIM & CASTRO FILHO, 1983; CASTRO FILHO & MATOS, 1983). Em outros depósitos brasileiros são citados interestratificados clorita-vermiculita (Jacupiranga, BRINDLEY & de SOUZA 1975b; Santa Fé, OLIVEIRA & TRESCASES 1980 e Niquelândia, COLIN *et al.* 1990). WIEWIÓRA (1978) estudando uma crosta de alteração de serpentinitos na Polônia detectou a presença de interestratificados clorita-saponita como portadores de níquel, ao lado de cloritas puras. Segundo WIEWIÓRA & WEISS (1990), nas cloritas, o níquel pode substituir o Mg nas cavidades octaédricas tanto da camada 2:1 quanto do folheto brucítico. MANCEAU (1984) verificou para cloritas de Jacupiranga que esta substituição restringir-se-ia às posições octaédricas da camada 2:1.

Minerais residuais, principalmente serpentinas, mas também talco, clorita e vermiculita podem constituir, em alguns depósitos, as principais fases portadoras de níquel (BRINDLEY & MAKSIMOVIC 1974). A forma como se dá este enriquecimento em níquel, cujo aporte é fruto dos processos de intemperismo, portanto de origem supérgena, ainda é discutível. Algumas hipóteses como transformação da serpentina por substituição do Mg pelo Ni, adsorção superficial ou ainda preenchimento das fissuras por camadas de hidróxidos semelhante à brucita, são citadas (MANCEAU 1984; PELLETIER 1983; BESSET & COUDRAY 1978).

Também compostos amorfos sílico-ferruginosos, formados no início da alteração são fases capazes de armazenar Ni; seu papel e características ainda exigem investigação (TRESCASES & OLIVEIRA 1978; BESSET & COUDRAY 1978).

O minério oxidado apresenta como principal mineral constituinte a goethita, mas são também encontrados maghemita, hematita, concreções de manganês além de minerais como clorita, quartzo secundário, cromita, caulinita e mesmo gibbsita. O conteúdo de Ni, geralmente menor do que no minério tipo silicatado, tem pouca variação, embora os teores aumentem ligeiramente com a profundidade (SCHELLMANN 1983).

A associação Ni-goethita no minério oxidado é consenso entre os diferentes pesquisadores. No entanto, a forma como se dá esta associação ainda não foi bem esclarecida. Três hipóteses principais, substituição diadógica Fe/Ni, adsorção superficial e intercrescimento goethita/hidróxido de Ni, têm norteado os trabalhos sobre a associação do níquel com a goethita (GERTH 1990, SCHWERTMANN & LATHAM 1986; NAHON *et al.* 1982; LUSSIEZ & OSSEO-ASARE 1981, SCHELLMANN 1978,1983).

Análises ao MEV com EDS ou microsonda efetuadas por SCHELLMANN (1978, 1983) e KUHNEL *et al.* (1978) revelaram material quimicamente homogêneo quanto à presença de Ni, Cr, Al, e Si. Não foi detectado intercrescimento goethita- minerais de Ni. Foram ainda efetuadas análises de correlação por microsonda (SCHELLMANN 1978; LUSSIEZ & OSSEO-AZARE 1981) que mostram forte correlação positiva Fe/Ni e Fe/Si, o que levou os autores a considerarem a possibilidade de uma substituição conjunta do Fe por Ni+Si. Ensaio de dissolução de amostras de minério (SCHELLMANN 1978) mostram que as curvas de dissolução do Fe e do Ni são paralelas, reforçando a possibilidade de incorporação do níquel na estrutura cristalina da goethita. Para comprovar esta possibilidade de incorporação do níquel, alguns estudos que envolveram síntese de Ni-goethitas foram efetuados (GERTH 1990, SCHWERTMANN & LATHAM 1986; LUSSIEZ & OSSEO-ASARE 1981, SCHELLMANN 1978,1983). Estudos do material sintetizado levaram os autores a concluírem pela possibilidade da incorporação de pequenas quantidades de níquel: 6-7 mol% ou 1,5%Ni (LUSSIEZ & OSSEO-ASARE 1981, SCHELLMANN 1983). KUHNEL *et al.* (1978) citam um máximo de 3-4%Ni que teria sido determinado nas goethitas de Barro Alto por Roorda & Queneau (1973) em trabalho não referenciado. LUSSIEZ & OSSEO-ASARE (1981) propõem, no entanto, que parte do níquel detectado na análise química do material sintetizado esteja adsorvido na superfície dos cristais de goerthita. Em síntese, a posição do níquel na goethita não é ainda bem entendida.

O processo de incorporação do níquel também é assunto controverso. Poderia ocorrer por substituição isomórfica do ferro por níquel na goethita ou através de um estágio transitório amorfo com formação de Fe,Ni(OH)_2 o qual sofreria oxidação posterior. As experiências de síntese efetuadas por LUSSIEZ & OSSEO-AZARE (1981), a partir de soluções hidrolisadas de Fe^{3+} , resultaram num precipitado consistindo de uma fase amorfa que os autores atribuem à ferrihidrita. KUHNEL *et al.* (1978) sugerem que provavelmente o níquel é incorporado em grandes quantidades nos compostos amorfos (ferrihidrita) que depois evoluíram para goethita onde o níquel seria retido apenas parcialmente.

Embora não sendo significativa no contexto dos depósitos minerais, devido à sua pequena quantidade, mas podendo apresentar altos teores de NiO%, registra-se também no minério oxidado a presença de concreções de manganês, especialmente asbolanas e litioforitas. Nas asbolanas níquelíferas camadas de octaedros de Mn alternam-se com camadas de $\text{Ni}_2\text{Co}(\text{OH})_2$ descontínuas tipo "ilhas" (CHUKROV *et al.* 1983), enquanto nas litioforitas, que constituem a fase mais freqüente, o Ni aparece substituindo o Al (MANCEAU *et al.* 1987).

Uma síntese dos dados da literatura sobre as principais fases minerais portadoras de níquel citados neste item, é apresentada na Tabela 1.1.

2. OS DEPÓSITOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL DO BRASIL

As jazidas brasileiras, embora conhecidas desde o século passado, somente começaram a ser estudadas mais especificamente a partir de meados da década de 70. Foram efetuados, então, diversos trabalhos de caracterização química e mineralógica dos perfis mineralizados de diversos depósitos brasileiros por um grupo de pesquisadores do IG-USP, em colaboração com pesquisadores estrangeiros, principalmente o Prof. J.J. Trescases, na época da ORSTOM e, atualmente, na Universidade de Poitiers. Uma avaliação da literatura existente sobre os depósitos brasileiros é apresentada por MELFI *et al.* (1980,1988), OLIVEIRA (1990) e OLIVEIRA *et al.* (1992). Além dos aspectos citados acima, esses trabalhos relatam as principais características dos depósitos brasileiros e propõem um modelo genético para estes.

Diversos depósitos são conhecidos no Brasil, associados a maciços ultramáficos. Com importantes reservas, os melhor estudados são, em Goiás: Niquelândia (OLIVEIRA & TRESCASES 1982; COLIN *et al.* 1990) Barro Alto (TRESCASES & OLIVEIRA 1981; MELFI 1974) e Santa Fé (OLIVEIRA 1980; OLIVEIRA & TRESCASES 1980), e na região norte, o depósito do Vermelho (ALVES *et al.* 1986, CORREA *et al.* 1984; BERNARDELLI *et al.* 1983). Outros depósitos, de menor expressão com relação às reservas, na região sudeste, também foram estudados: Morro do Níquel (TRESCASES & OLIVEIRA 1978) e Ipanema (ANGELI *et al.* 1984) em Minas Gerais e Jacupiranga (OLIVEIRA & TRESCASES 1985), em São Paulo. Na região nordeste, o depósito de São João do Piauí é objeto do trabalho de TRESCASES *et al.* (1986). As demais ocorrências são menos conhecidas, e as de maior expressão são as de Onça, Puma, Quatipuru e Jacaré, na serra dos Carajás.

Os depósitos brasileiros, de modo geral, apresentam um horizonte silicatado importante e um oxidado pouco desenvolvido. Apenas no depósito do Vermelho este nível

Tabela 1.1: Síntese dos dados bibliográficos sobre as principais fases portadoras de níquel nos depósitos lateríticos.

FASES C/ NÍQUEL	MINERAIS	FORMA DE ASSOCIAÇÃO DO Ni	PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	EXEMPLOS DE DEPÓSITOS
MINÉRIO SILICATADO				
GARNIERITAS	LIZARDITA- NEPOUITA KEROLITA- PIMELITA	Ni SUBST. Mg	BRINDLEY & MAKSIMOVIC (1974) BRINDLEY & HANG (1973) HANG & BRINDLEY (1973) UYEDA <i>et al.</i> (1973) MANCEAU & CALAS (1983) CERVELLE & MAQUET (1982) BRINDLEY <i>et al.</i> (1979, 1977) BRINDLEY & WAN (1975) BESSET & COUDRAY (1978) MANCEAU (1984)	DIVERSOS DEPÓSITOS
ESMECTITAS	GENÉRICO NONTRONITAS SAPONITAS MONTMORILONITA	Ni SUBST. Mg	OLIVEIRA & TRESCASES (1982, 1980) OLIVEIRA & TRESCASES (1981) OLIVEIRA & TRESCASES (1980) OLIVEIRA & DELVIGNE (1988) BRINDLEY & de SOUZA (1975) BRINDLEY & MAKSIMOVIC (1974) TRESCASES <i>et al.</i> (1986) BERNARDELLI <i>et al.</i> (1983) NAHON <i>et al.</i> (1982)	MUSUNGATI, BURUNDI, COSTA DO MARFIM (África) N. CALEDÔNIA (baixadas) SÃO J. PIAUÍ, NIQUELÂNDIA VERMELHO, BARRO ALTO, , SANTA FÉ
CLORITAS	PENINITA E CLINOCOLORO	Ni SUBST. Mg NA CAMADA 2:1	TRESCASES & OLIVEIRA (1978), HEIM & CASTRO FILHO (1983) CASTRO FILHO & MATOS (1983)	NIQUELÂNDIA, LIBERDADE, MORRO DO NÍQUEL, ONÇA, PUMA E JACARÉ
INTER ESTRATIFICADO	CLO-VERMICULITA		BRINDLEY & de SOUZA (1975b) OLIVEIRA & TRESCASES (1980) COLIN <i>et al.</i> (1990)	JACUPIRANGA, STA. FÉ NIQUELÂNDIA
	CLO-SAPONITA		WIEWIÓRA (1978)	SILÉSIA (Polónia)
MINERAIS RESIDUAIS	SERPENTINAS (principalmente))	Ni SUBST. Mg	BRINDLEY & MAKSIMOVIC (1974)	DIVERSOS DEPÓSITOS
	CLORITAS VERMICULITAS	ADSORÇÃO SUP. Ni Ni(OH) ₃ EM FISSURAS	BRINDLEY & MAKSIMOVIC (1974) MANCEAU (1984) PELLETIER (1983) BESSET & COUDRAY (1978) TRESCASES (1975)	NIQUELÂNDIA
AMORFOS SÍLICO FERRUGINOSOS			TRESCASES & OLIVEIRA (1978), BESSET & COUDRAY (1978) TRESCASES (1975)	NOVA CALEDÔNIA
MINÉRIO OXIDADO				
GOETHITA	GOETHITAS	SUBST. ISOMÓRFICA ADSORÇÃO SUPERF COPPT HIDRÓX. Ni	GERTH (1990) SCHWERTMANN & LATHAM (1986) NAHON <i>et al.</i> (1982) LUSSIEZ & OSSEO-ASARE (1981) SCHELLMANN (1978, 1983) KUHNEL <i>et al.</i> (1978)	DIVERSOS DEPÓSITOS SANTA FÉ, VERMELHO, COSTA DO MARFIM, NICARO E MOA (CUBA)
CONCREÇÕES DE MN	ASBOLANAS	CAMADAS DE Ni ₂ Co(OH) ₂	CHUKROV <i>et al.</i> (1983)	NOVA CALEDÔNIA
	LITIOFORITAS	Ni SUBST. AL	MANCEAU <i>et al.</i> (1987)	NOVA CALEDÔNIA

chega a atingir espessuras da ordem de 20m. Outra característica peculiar de nossos depósitos é a presença de uma camada silicificada - silcrete -, na parte superior do perfil. De acordo com MELFI *et al.* (1980) e OLIVEIRA *et al.* (1992), sua formação está associada a um episódio anterior de intemperismo sob clima mais árido.

Estudos de detalhe destes depósitos, buscando caracterizar os aspectos cristalquímicos do minério, são raros e referem-se principalmente ao minério silicatado do depósito de Niquelândia. BRINDLEY & de SOUZA (1975a) caracterizam montmorilonitas férricas com o Ni substituindo o Mg nas cavidades octaédricas ou entre as camadas. BOSIO *et al.* (1975) detectaram a presença de nontronita niquelífera. Já COLIN *et al.* (1990), descrevem saponitas onde há uma excepcional concentração de níquel. Neste mineral denominado Ni-saponita, a porcentagem das cavidades octaédricas ocupadas pelo níquel varia entre 10 e 84%, com valores em geral entre 20 e 46% (corresponde a teores entre 8 e 20%NiO). Também pimelitas associadas à saponita foram descritas. BRINDLEY & de SOUZA (1975b) estudaram as cloritas do depósito de Jacupiranga, concluindo que a presença de camadas vermiculitizadas ou tipo vermiculita nestes minerais é que seria a responsável pelo enriquecimento em níquel. O depósito de Liberdade (MG), embora de pequena expressão, foi caracterizado por ESSON & SANTOS (1978). Os autores determinaram a presença de garnieritas, constituídas por serpentinas, talcos e cloritas com teores de níquel por volta de 7%, mas variando entre 1,6 e 20%, além de serpentinas primárias enriquecidas em níquel.

O minério oxidado, como referido anteriormente, não foi estudado em detalhe. É apenas abordado por KÜHNEL *et al.* (1978), quando se refere às goethitas de Barro Alto (item 1 deste capítulo) e por SCHELLMANN (1983), em trabalho de caráter geral, onde apresenta alguns dados sobre a composição química geral do minério oxidado no mesmo depósito.

3. A JAZIDA DE NÍQUEL DO VERMELHO

A jazida de níquel do Vermelho insere-se na Província Mineral de Carajás, estando situada na porção sul da serra, no estado do Pará (Fig. 1.1). É formada pela alteração laterítica de dois corpos de rochas máfico-ultramáficas, encaixados em rochas do Complexo Xingu. Estes corpos são formados por três unidades diferenciadas, numa disposição aproximadamente concêntrica, apresentando do centro para a borda dunitos e peridotitos serpentinizados, piroxenitos e gabros (ALVES *et al.* 1986). Registra-se na zona ultramáfica a presença de diques de natureza piroxenítica.

A Rio Doce Geologia e Mineração S/A - DOCEGEO é a empresa responsável pela avaliação das reservas do depósito. Os trabalhos de pesquisa foram

efetuados através da abertura de poços em malha regular (espaçamento em geral de 50 por 50m nas regiões de interesse) nos dois corpos de rochas ultramáficas denominados V1 e V2, complementados por furos de sondagem, análises químicas e ensaios metalúrgicos entre outros. Uma síntese dos resultados parciais obtidos na fase de pesquisa é apresentada por ALVES *et al.* (1986). BERNARDELLI *et al.* (1983) efetuaram estudos mineralógicos e químicos mais detalhados em amostras provenientes de poços de algumas topossequências do corpo V1.

Apesar das variações locais acarretadas pela heterogeneidade da rocha-mãe, pode-se estabelecer um perfil típico da jazida. Da base para o topo, este perfil incluiria os seguintes níveis: rocha pouco alterada, saprolito grosso, saprolito fino, silcrete (presente nos topos e início de encostas) e laterita vermelha (presente nos topos e em encostas não abruptas). A Fig. 1.2 mostra o perfil típico e os teores médios de Ni (% em peso). São considerados minério apenas os níveis de saprolito grosso - *minério silicatado* -, e saprolito fino - *minério oxidado*. Os teores de Ni são bastante variáveis em toda a jazida, tanto em profundidade, quanto entre os diferentes poços. ALVES *et al.* (1986) citam teores máximos de 2% no minério oxidado e de 3-4% no silicatado. Localizadamente, no entanto, foram obtidos em três poços teores entre 5 e 9%. Um destes poços, no contato com uma lente de piroxenito, no corpo V1, foi estudado por CORREA *et al.* (1987), e complementa as informações disponíveis na literatura sobre o depósito do Vermelho.

As principais fases minerais presentes na rocha fresca a parcialmente alterada dos perfis sobre dunitos são serpentina, opacos e, eventualmente, restos de olivina e piroxênio. Também calcedônia e quartzo microcristalino, além de goethita e produtos amorfos, são citados (ALVES *et al.* 1986, BERNARDELLI *et al.* 1983). Nos piroxenitos, além dos ortopiroxênios, podem ser encontrados talco, anfibólios, clorita e serpentina (BERNARDELLI *et al.* 1983). Apenas BERNARDELLI *et al.* (1983) registram a presença de carbonato hidratado e brucita nos serpentinitos.

O nível de saprolito grosso que corresponde ao minério silicatado é constituído por serpentinas, cloritas, esmectitas, além dos opacos, quartzo e calcedônia (ALVES *et al.* 1986, BERNARDELLI *et al.* 1983). Também produtos amorfos e goethita podem ser encontrados. ALVES *et al.* (1986) acrescentam a presença de veios de garnieritas, na base do perfil, e CORREA *et al.* (1987) descrevem a presença de minério garnierítico no horizonte argiloso rico em níquel do poço estudado. O termo garnierita possui nestes dois trabalhos uma conotação mais descritiva do ponto de vista macroscópico, significando a presença de silicatos hidratados de níquel esverdeados. Fraturas preenchidas por garnieritas típicas não foram encontradas por BERNARDELLI *et al.* (1983).

De acordo com BERNARDELLI *et al.* (1983), as fases portadoras do níquel no minério silicatado são as serpentinas e os produtos amorfos sílicoferruginosos. CORREA *et al.* (1987) definem como principal fase portadora de níquel, no poço estudado, as

Fig. 1. Situação da área estudada (modificado de BERNARDELLI *et al.* 1983) e localização dos poços estudados no mapa geológico do depósito de níquel laterítico do Vermelho (V1 = corpo V1; V2 = corpo V2). (Modificado de ALVES *et al.* 1986)

esmectitas que, no entanto, constituem apenas fases acessórias no panorama geral da jazida, como verificado por BERNARDELLI *et al.* (1983) e ALVES *et al.* (1986). A natureza deste argilomineral é apenas sugerida pelos autores, montmorilonítica para CORREA *et al.* (1987) e ALVES *et al.* (1986), nontronítica para BERNARDELLI *et al.* (1983), porém estudos específicos para caracterizá-la não foram efetuados.

Com relação ao minério oxidado, sua constituição mais simples é consenso entre os diferentes autores. A caracterização mineralógica, efetuada através de estudos petrográficos e difração de raios X, mostra a presença de goethita, clorita, quartzo, espinélio e, em menor proporção, caulinita. A goethita é a fase mineral apontada como portadora do níquel neste tipo de minério. A sílica está presente sob a forma de quartzo e calcedônia em finos veios em vários níveis do perfil de alteração, mas se concentra em duas zonas distintas (entre 5-10m e entre 18-22m) do minério oxidado, sendo mais freqüente na superior, onde ocorre na forma de blocos imersos em matriz argilosa vermelho escura (ALVES *et al.* 1986).

Dois estágios são propostos por BERNARDELLI *et al.* (1983) para a gênese do depósito. O primeiro, sob condições climáticas mais secas, levou a uma silicificação generalizada, principalmente ao longo das fraturas, na base do perfil, isolando bolsões de rocha fresca. Posteriormente, uma mudança climática favoreceu a laterização destes bolsões e o desenvolvimento de um perfil laterítico abaixo do nível silicificado. A evolução deste perfil é, portanto, caracterizada por um rápido decréscimo no conteúdo de magnésio e, menos intensamente, da sílica acompanhada por um aumento de ferro, alumínio e cromo.

Do ponto de vista genético e de caracterização geral, o depósito do Vermelho foi adequadamente estudado. No entanto, não foram efetuados trabalhos de detalhe a nível cristalquímico que permitissem definir a distribuição do níquel entre as fases minerais ou mesmo identificá-las de uma forma mais precisa. Neste contexto, os estudos efetuados no presente trabalho tiveram por objetivo esclarecer estas questões e ainda identificar as fases minerais portadoras de níquel, buscando conhecer como e em que quantidade o níquel está a elas associado.

Fig. 1.2: Perfil esquemático da jazida laterítica de níquel do Vermelho. Os dados entre parênteses são os teores médios obtidos no cálculo das reservas (modificado de ALVES *et al.* 1986).

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

1. MATERIAL DE ESTUDO

A impossibilidade de se efetuar uma etapa de campo inicialmente prevista no projeto desta pesquisa levou à retomada, para uma caracterização inicial da jazida, de algumas das amostras utilizadas por Bernardelli *et al.* (1983) que se encontravam no Instituto de Geociências - USP e na Universidade de Poitiers. Este material havia sido coletado pelos autores em poços de pesquisa do corpo V1 efetuados pela Rio Doce Geologia e Mineração S/A - DOCEGEO durante a fase inicial de pesquisa mineral, como referido no item anterior. Os poços 3, 4, 5, 7, 14, 15 e 17 foram selecionados para este trabalho por apresentarem os perfis de alteração mais completos sobre os serpentinitos, com maior expressão do minério oxidado (Fig.1.1). De alguns níveis dos poços escolhidos, no entanto, só estavam disponíveis seções delgadas com laminula, ou às vezes apenas a amostra pulverizada. Por vezes ainda faltava algum tipo de amostra de alguns dos níveis dentro de um mesmo perfil. Foram utilizadas seções delgadas de 50 amostras e difratogramas de raios X de 60 amostras.

Para complementar o material disponível, foi solicitado à DOCEGEO o envio de amostras de perfis completos em poços com importante espessura do minério oxidado. A escolha dos técnicos da DOCEGEO recaiu sobre os poços 67A e 53A, do corpo V2 (Fig.2.1), amostrados metro a metro fornecendo, respectivamente, 37 e 24 amostras correspondentes ao perfil completo escavado. Como estes poços não atingiram a rocha, foi utilizada uma amostra de rocha parcialmente alterada, coletada a cerca de 5m de profundidade, no poço 28A do mesmo corpo. Os poços do corpo V2 foram abertos em uma fase de pesquisa posterior à relatada por ALVES *et al.* (1986) a qual também foi efetuada em malha de 50 por 50m. Acompanhando as amostras, os dados de análises químicas de amostra total efetuadas durante a fase de pesquisa foram também fornecidos pela DOCEGEO.

2. SEQUÊNCIA DOS TRABALHOS

A grande quantidade de amostras disponíveis foi objeto, inicialmente, de uma caracterização geral, através de estudo petrográfico e de difração de raios X, complementado pelo tratamento estatístico dos dados de análises químicas.

A fase de caracterização geral permitiu um reconhecimento dos diferentes tipos de minério (rocha fresca, minério silicatado e minério oxidado), baseado na mineralogia e teores dos principais elementos químicos. Verificou-se, assim, que se dispunha de bom material para estudar o minério oxidado, em detalhe, nos dois corpos. Tendo em vista o minério oxidado como alvo, foram selecionados para uma primeira etapa do trabalho, os poços 7 (7-1, 7-3 e 7-5), 17 (17-1) e 15 (15-1) do corpo V1 e 67A (67-1, 67-3, 67-4, 67-5, 67-6, 67-12, 67-14, 67-17, 67-18, 67-22, 67-24 e 67-26) do corpo V2 que apresentavam importantes espessuras deste minério.

O número bem menor de amostras permitiu a utilização de métodos de microcaracterização. Com a microscopia eletrônica de varredura, foi possível o reconhecimento das principais fases minerais portadoras de níquel que deveriam ser caracterizadas, tanto do ponto de vista químico, quanto estrutural. Como os estudos cristaloquímicos devem, sempre que possível, utilizar fases minerais puras, tomou-se fundamental a separação destas diferentes fases minerais que foram, então, estudadas principalmente através de métodos espectroscópicos e microsonda eletrônica. Ainda foi necessário reduzir-se o número de amostras estudadas em função dos métodos de separação, do tipo de mineral e do tipo de método utilizado: difratometria de raios X, espectroscopia do infravermelho, espectroscopia Mössbauer.

A caracterização do minério oxidado mostrou a presença de fases minerais portadoras de níquel que tinham continuidade no minério silicatado e na rocha fresca. Assim, para complementação dos dados obtidos havia necessidade de se estenderem os estudos para amostras destes níveis. No entanto, devido à dificuldade em obter fases minerais puras, apenas foram efetuadas análises químicas a microsonda eletrônica em seções delgadas das amostras selecionadas. Foram incluídas amostras dos poços 4 (4-11, 4-17, 4-18), 15 (15-3), 67A(67-37, 67-35 e 67-32), 28A(28-5), correspondentes ao minério silicatado e rocha parcialmente alterada; 15-8 e 17-6, correspondentes à rocha fresca.

Uma relação das amostras estudadas nas duas etapas de trabalho consta das Tabelas 2.1 e 2.2. No fluxograma da Fig. 2.1 pode-se acompanhar a sequência dos trabalhos desenvolvidos, bem como os métodos utilizados nas diferentes fases de caracterização.

Tabela 2.1: Relação das amostras estudadas na caracterização geral

poço	tipo de material			
	m.oxidado	m.silicatado	r.parc.alterada	r.fresca
corpo V1				
3	3.1 a 3.3	3-7 a 3-11	3-12 a 3-13	-----
4	-----	4-4 a 4-7,4-11	4-16 a 4-18	-----
5	5.1, 5.2	-----	-----	-----
7	7-1 a 7.3, 7-5	-----	-----	-----
14	-----	-----	14-4	14-6
15	15-1	15.2, 15-3	15-7	15-8
17	17-1	-----	-----	17-6
corpo V2				
67	67-1 a 67-24	67-25 a 67-37	-----	-----
53	53-1 a 53-12	53-12 a 53-24	-----	-----
28	-----	-----	28-5	-----

Tabela 2.2: Relação das amostras seleccionadas para os trabalhos de detalhe

amostra	profundidade	tipo de material	material disponível	fases separadas
corpo V1				
7-1	1m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
7-3	10m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
7-5	20m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
17-1	25m	minério oxidado	pó	goethita
17-6	60m	rocha fresca	seção delgada, pó	-----
4-11	11m	minério silicatado	seção delgada, pó	-----
4-17	17m	minério silicatado	seção delgada, pó	-----
4-18	20m	m.sil./r.parc.alterada	seção delgada, pó	-----
15-1	1m	minério oxidado	seção delgada, pó	-----
15-3	10m	minério silicatado	seção delgada, pó	-----
15-8	45m	rocha fresca	pó, seção delgada	-----
corpo V2				
67-1	0-1m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
67-3	2-3m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
67-4	3-4m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	clorita
67-5	4-5m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	clorita, esmectita
67-11	10-11m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	clorita, esmectita
67-14	13-14m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
67-17	16-17m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	clorita
67-18	17-18m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita
67-22	21-22m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	-----
67-24	23-24m	minério oxidado	pó, seção delgada, fragmento	goethita, clorita
67-26	25-26m	minério silicatado	pó, seção delgada, fragmento	clorita
67-32	31-32m	minério silicatado	pó, seção delgada, fragmento	-----
67-35	34-35m	minério silicatado	pó, seção delgada, fragmento	-----
67-37	36-37m	minério silicatado	pó, seção delgada, fragmento	-----
28-5	5m	rocha parc. alterada	pó, seção delgada, fragmento	-----

CARACTERIZAÇÃO GERAL

TRABALHOS DE DETALHE

Fig. 2.1: Fluxograma dos trabalhos efetuados. *MEV* = microscopia eletrônica de varredura; *ME* = microsonda eletrônica; *IV* = espectroscopia do infravermelho; *DRX* = difratometria de raios X; *Mössbauer* = espectroscopia Mössbauer; *MET* = microscopia eletrônica de transmissão.

3. TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1 Petrografia

O estudo petrográfico das seções delgadas foi efetuado principalmente na fase de caracterização geral, para reconhecimento das fases minerais presentes, suas interrelações e classificação das amostras, de acordo com os dois tipos de minério, silicatado e oxidado. Serviu de base para a seleção de amostras a serem estudadas em detalhe e para a escolha dos sítios dentro das seções delgadas a serem analisados por microsonda eletrônica e microscopia eletrônica de varredura.

3.2 Separação das fases minerais

A definição dos métodos de separação a serem aplicados ao minério oxidado envolveu estudos e testes com diferentes equipamentos e técnicas, evitando-se a utilização de métodos químicos que poderiam acarretar a destruição de certas fases minerais.

A separação da goethita foi obtida com adição de água destilada ao material desagregado. Em seguida, a agitação por ultrassom colocou em suspensão o material mais fino que incluía, além da goethita, magnetita extremamente fina. A suspensão foi colocada sobre imã permanente para acelerar a decantação desta magnetita fina que se juntou, assim, aos espinélios mais grosseiros. O material decantado incluiu a clorita, menos densa que a goethita, mas de granulometria mais grosseira. A recuperação do material em suspensão foi efetuada por pipetagem. Este procedimento foi repetido até que se obtivesse a purificação da goethita. Filtragem da suspensão com membrana de nitrocelulose permitiu, após secagem, a recuperação da goethita.

A clorita sofreu separação manual por catação com auxílio de lupa binocular. Posteriormente, o material separado foi deferrificado conforme a técnica descrita abaixo, para eliminação dos produtos ferruginosos existentes por vezes entre as lamelas ou envolvendo os opacos. O material assim tratado foi novamente levado à lupa para separação dos opacos presentes, com auxílio de imã manual e pinça. Desta forma foi obtida também uma fase pura constituída pelos opacos.

3.3 Deferrificação

Para a deferrificação das cloritas foi utilizado o método de Tamm (1922) modificado por De ENDREDY (1963), que é um método de extração sob radiação ultravioleta. O material a ser deferrificado é coberto por solução oxálica (ácido oxálico 0,14M - oxalato de amônia 0,2M) e colocado sob uma lâmpada UV que fará com que a temperatura da reação chegue a 40°C. A cada 15 minutos a solução é filtrada e testa-se a presença de ferro com solução de ácido sulfossalicílico e NH_4OH . As operações são repetidas até a eliminação total do ferro. Após a deferrificação, a amostra é então lavada com água destilada até a eliminação dos ions NH_4^+ , filtrada em filtro de nitrocelulose e seca em estufa a 40°C. Utiliza-se o reagente de Nessler para determinação da presença do ion NH_4^+ .

3.4 Difração de raios X

É a técnica mais utilizada na identificação e caracterização dos minerais que constituem os produtos de alteração de rochas. Em amostras totais atua como complemento da análise petrográfica, e em frações específicas, através de diferentes variantes experimentais permite a obtenção de dados sobre a estrutura cristalina.

Baseia-se na dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina dos minerais. As direções de difração dependem do tamanho e forma do retículo cristalino, enquanto a intensidade é determinada pelo arranjo atômico ou a natureza da estrutura cristalina.

Foram obtidos difratogramas de amostras totais de todas as amostras estudadas na primeira fase com 2θ variando de 2° a 80°, com passo de 0.04°/2 θ .

Para as fases separadas, foram empregadas condições especiais que permitissem identificação mais precisa. Os difratogramas de goethitas foram obtidos com 2θ variando de 2° a 80°, passo de 0.02°/2 θ com contagem de 10 segundos por passo, com adição de padrão interno de silício e quartzo. Para as cloritas, diferentes tipos de preparações foram efetuadas. Amostras orientadas naturais, glicoladas e aquecidas a 550°C por duas horas, com varredura de 2° a 30°, com 2 segundos por passo de 0.02°/2 θ e amostras desorientadas preparadas com auxílio de peneira fina (50 μm) sobre lâmina de vidro ou com cola, analisadas com varredura de 2° a 80°, passo de 0.02°/2 θ e adição de padrão interno de LiF (fluoreto de lítio). As esmectitas foram estudadas com preparações semelhantes às das cloritas, porém com um aquecimento a 490°C durante 4 horas. Os

espectros, no entanto, foram obtidos pelo método contínuo numa velocidade de 0.02°/5s, sem adição de padrão interno.

Os espectros de goethita, cloritas e esmectitas foram utilizados para estudos do grau de cristalinidade e cálculo dos parâmetros cristalográficos.

Determinação da cristalinidade

A difração dos raios X sobre os planos da rede cristalina não é feita em um ângulo determinado mas em um setor angular que descreve finalmente o tamanho aparente dos cristalitos. O cálculo da espessura média do domínio de coerência (MCD - mean crystallite dimension) segundo a fórmula de SCHERRER (GUINIER, 1956), fornece informações sobre a cristalinidade e reflete, de uma certa maneira, a regularidade da rede cristalina. Este cálculo se aplica a cristais cujo tamanho esteja compreendido entre 10 e 1000 Å.

Fórmula de SCHERRER: $MCD = \lambda / (\cos\theta \cdot \delta)$

MCD = espessura média do domínio de coerência (Å)

δ = largura do pico a meia altura (radianos)

θ = ângulo de refração

λ = comprimento de onda da radiação utilizada

O pico a ser utilizado varia de acordo com o mineral, e deve representar a direção de crescimento dos cristais. Para a goethita foram utilizados os picos (110) e (111), enquanto para as cloritas utilizou-se o pico (004), e para as esmectitas o (001), representando o crescimento perpendicular ao eixo c.

Parâmetros cristalográficos

Os parâmetros *a*, *b* e *c* foram obtidos computando-se o valor de 2 θ dos picos principais, devidamente corrigidos com o auxílio dos padrões. Apenas no caso das esmectitas não foi efetuada a correção devido à falta do padrão interno. A determinação mais precisa dos picos e os cálculos foram efetuados através dos programas DETECT-CEXSO desenvolvido por Bruno Lanson e LSUCRI, versão para microcomputadores PC.

3.5 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMAÇÃO DE FOURIER

Este método baseia-se nos movimentos relativos de vibração dos átomos proporcionando assim informações importantes sobre as ligações inter-atômicas e, desta maneira, sobre a natureza das substituições.

Os espectros, de 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos em transmissão a partir de pastilhas confeccionadas com matriz de KBr numa proporção de 2mg de amostra para 100mg da matriz, colocadas em estufa a 110°C por no máximo 24 horas, para eliminação da umidade. As amostras de cloritas puras foram submetidas a aquecimentos sucessivos (de 200 a 800°C), com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina.

Os espectros de cloritas foram ampliados na região de 3800 a 3000 cm^{-1} e de 850 a 550 cm^{-1} , onde podem ser observadas, respectivamente, as bandas de absorção correspondentes às vibrações de estiramento das hidroxilas, tanto da camada 2:1, quanto da camada brucítica, e aquelas correspondentes às vibrações de deformação. Os espectros de goethitas e esmectitas sofreram ampliações semelhantes.

3.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Este método tem como princípio a emissão e a absorção sem recuo de raios γ pelos núcleos atômicos, em consequência de transições nucleares. Apenas a espectroscopia do ferro é bem desenvolvida e utiliza o núcleo estável ^{57}Fe , cuja fonte radioativa é o ^{57}Co . É possível obterem-se informações indiretas sobre o ambiente local dos núcleos investigados. Permite verificar a existência de Fe^{2+} e Fe^{3+} , sua proporção relativa, distinção Fe^{IV} e Fe^{VI} e, eventualmente, a distribuição do Fe^{VI} nos diferentes sítios octaédricos, bem como a presença de substituições.

As informações contidas num espectro Mössbauer estão ligadas às modificações de energia dos níveis nucleares (estado fundamental e excitado), sob a influência de campos elétricos e/ou magnéticos. As interações entre o núcleo e seu ambiente eletrônico (elétrons dos átomos de ferro e dos ligantes vizinhos) fornecem os seguintes parâmetros que podem ser extraídos do espectro:

- deslocamento isomérico (δ), que é sensível à valência do elemento e à natureza das ligações químicas com os ligantes vizinhos;

- interação quadripolar (Δ), que é sensível à natureza dos íons que rodeiam o núcleo ativo e

-interação magnética, que aparece quando o núcleo sonda é submetido a um campo magnético de origem interna ou aplicada. Neste caso seis raias são observadas no espectro. Quando não há componente magnética, apenas uma raia simples ou um *doublet* comporão o espectro.

Como as temperaturas de aparecimento de uma ordem magnética interna das argilas são muito baixas, os espectros obtidos à temperatura ambiente ou à do nitrogênio líquido (77°K) apresentarão somente *doublets*, como é o caso dos espectros das cloritas provenientes de algumas amostras analisadas.

Os espectros obtidos para as cloritas necessitaram de um período de trinta dias de aquisição cada um, devido ao baixo teor de ferro das amostras e desgaste da fonte. Também materiais mal cristalizados exigem condições especiais de trabalho como abaixamento da temperatura e longos períodos de aquisição. Como o equipamento utilizado não permitia o abaixamento da temperatura, e as goethitas estudadas eram mal cristalizadas, os espectros obtidos, apesar dos cuidados tomados, não foram de boa qualidade. Consequentemente, sua interpretação ficou prejudicada.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Baseia-se na interação de um feixe de elétrons com a amostra a ser estudada. Como resposta a esta interação, tem-se a geração de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, luz e raios X, além de elétrons transmitidos. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) as propriedades topográficas da amostra controlam a emissão dos elétrons secundários, de forma que a captação dos mesmos fornece uma imagem da área varrida pelo feixe primário, semelhante à observada em um microscópio de luz refletida. Variações nas magnitudes das demais excitações podem também ser captadas e fornecer outras informações de caráter químico. Um sistema de EDS, que capta os raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra analisada separando os diferentes comprimentos de onda das radiações emitidas com base em suas energias, permite a obtenção de análises químicas simultâneas à obtenção de imagens. As análises químicas podem ser qualitativas com a obtenção de espectro com todos os elementos detectáveis presentes ou quantitativas se forem utilizados padrões e efetuadas as correções necessárias.

A utilização de MEV, acoplado ou não a um sistema EDS, em estudos de alteração de rochas tem sido cada vez mais freqüente desde o fim dos anos 60, pois fornece informações sobre a morfologia dos materiais e suas interrelações, além de informações sobre a sua composição química através do EDS. É possível obterem-se dados de análise

química qualitativos, semiquantitativos e quantitativos, em função do equipamento disponível. Podem ser utilizados tanto fragmentos de amostras de tamanhos variados quanto seções delgadas.

No presente trabalho, esta técnica foi extensivamente utilizada, principalmente através de análises quantitativas pontuais e cartografia de elementos, o que fornece dados da distribuição dos diferentes elementos químicos na amostra estudada, em diferentes escalas. Foram analisadas essencialmente seções delgadas (fragmentos apenas no caso de veios de quartzo), nas quais buscou-se conhecer a distribuição do níquel entre as fases minerais presentes. Os elementos analisados foram Fe, Mn, Al, Si, Ni, Cr e eventualmente Co.

Os elétrons transmitidos são utilizados na microscopia eletrônica de transmissão (MET). O espalhamento dos elétrons pelo núcleo dos átomos que constituem a amostra é o fenômeno básico que ocorre na formação de imagem e na difração de elétrons. Assim, é possível a obtenção de informações morfológicas (imagem), estruturais (figura de difração) e química, quando o equipamento estiver equipado com microanalisador. A faixa útil de aumento possível na microscopia eletrônica de transmissão (500 a 300.000 X) é mais ampla do que na microscopia eletrônica de varredura (10 a 20.000 X), permitindo a observação e análise de partículas. Análises ao MET equipado com analisador foram efetuadas em partículas de goethita de uma das amostras separadas.

3.9 MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microsonda eletrônica baseia-se na análise de espectro de emissão de raios X gerado pela amostra quando a mesma é submetida a um fluxo de elétrons. No sistema utilizado, o WDS, a difração dos raios X por um cristal encurvado de espaçamento conhecido permite a identificação dos elementos presentes na amostra através da determinação dos comprimentos de onda dos raios X por eles emitidos. As condições geométricas do sistema devem satisfazer a relação de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, que com d (espaçamento) e θ (ângulo de incidência) conhecidos permite a determinação de λ que é o comprimento de onda do elemento a ser identificado. Em função da necessidade de se manter a geometria, a superfície da amostra analisada deve ser perfeitamente plana. A exemplo do sistema EDS, a utilização de padrões permite a obtenção de dados químicos quantitativos. O sistema WDS permite em geral análises mais precisas e seu limite de detecção é mais baixo do que o sistema EDS.

Esta técnica foi utilizada em seções delgadas principalmente para obtenção de dados de composição química das cloritas, espinélios e esmectitas no minério oxidado e de cloritas, espinélios, flogopitas e serpentinas presentes nos demais materiais.

Foram também analisadas pastilhas confeccionadas com as cloritas e goethitas separadas. Estas pastilhas foram confeccionadas com prensa manual que fornece superfícies adequadamente planas e polidas, depois coladas sobre lâmina de vidro e devidamente metalizadas. Os elementos analisados foram Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe, Ni, Cr, Co, Mn e Ti.

O fato do feixe de elétrons ser altamente energético no caso do sistema WDS utilizado, dificultou as análises do material mais alterado, desintegrado rapidamente ou fornecendo fechamentos muito baixos. O sistema EDS, que é o mais indicado para as fases argilosas, não estava disponível no equipamento utilizado. As amostras com restos de cloritas apresentando fortes sinais de dissolução dos níveis superiores não puderam ser analisadas.

VI. EQUIPAMENTOS

Petrografia: Microscópio OLYMPUS BH do Laboratoire de Pétrologie de la Surface da Universidade de Poitiers e microscópio Zeiss do NUPEGEL.

Difração de raios X: Difrátômetro Philips PV-1730, radiação de Co, filtro de ferro, equipado com motor passo a passo e detector de aquisição numérico DACO da Universidade de Poitiers. Difrátômetro Philips PW 1730 com anticátodo $\text{CuK}\alpha$ e monocromador do NUPEGEL - USP.

Tratamento estatístico: programa STATVIEW versão para microcomputadores Macintosh, efetuado na Universidade de Poitiers.

Espectroscopia do Infravermelho: espectrômetro NICOLET 510 FTIR do Laboratoire de Pétrologie de la Surface da Universidade de Poitiers.

Espectroscopia Mössbauer: espectrômetro do Laboratoire de Pétrologie de la Surface da Universidade de Poitiers, a temperatura ambiente, com fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (25mCi), emprego de transição nuclear a 14,4KeV do ^{57}Fe ; vibração da fonte a uma velocidade constante de $9,5\text{mm.s}^{-1}$.

Microscópio Eletrônico de Varredura: equipamento STEREOSCAN 200 equipado com EDS AN 10000, marca CAMBRIDGE da ORSTOM, Centre de Bondy; equipamento JEOL JSM-6400 da Universidade de Poitiers; JEOL JSM - T330A do NUPEGEL - USP.

Microsonda eletrônica: equipamento CAMECA SX 80, com MEV, do Laboratoire de Pétrographie de Jussieu, Universidade Paris VI.

Microscópio Eletrônico de Transmissão: equipamento JEOL 2000 Fx do C.R.M.C.2 - Centre de Recherche sur les Mécanismes de la Croissance Cristalline, Marseille (França), usando amostra dispersa em micrograde coberta por carbono. Análises químicas por microscopia eletrônica analítica, usando o mesmo microscópio, voltagem de aceleração de 200 kv, equipado com EDX TRACOR NORTHERN, detector Si(Li).

CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

O perfil típico da jazida laterítica de Níquel do Vermelho foi estabelecido por trabalhos anteriores (Fig. 2.1) que também estudaram a gênese do depósito. Foram retomadas neste trabalho amostras de rocha fresca, rocha parcialmente alterada, minério silicatado e minério oxidado. A laterita vermelha que apresentou baixos teores de níquel não foi estudada. Este capítulo procura mostrar as principais características dos materiais estudados e identificar as fases minerais portadoras de níquel que serão caracterizadas no capítulo seguinte.

1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA GERAL

Devido à grande quantidade de dados químicos de amostra total disponíveis, foram efetuados alguns tratamentos estatísticos para se avaliar globalmente as variações químicas entre os tipos de materiais estudados.

Os elementos analisados nos dois corpos não foram os mesmos; por isso, os tratamentos estatísticos foram efetuados separadamente para V1 e V2. Na Tabela 3.1 são apresentados os dados de média, máximo, mínimo e desvio padrão para cada tipo de material. Os dados de análises químicas da amostra de rocha parcialmente alterada do V2 (28-5) não constam da tabela por não terem sido enviados pela DOCEGEO.

A análise da Tabela 3.1 mostra que, da rocha fresca para o topo do perfil de alteração, no corpo V1, há uma forte diminuição no teor de magnésio, acompanhada por um forte aumento do teor de ferro. Há um enriquecimento em níquel com relação à rocha fresca, porém o teor médio no minério silicatado é mais alto do que no oxidado, como é habitual neste tipo de depósito. Do minério silicatado para o minério oxidado, além do magnésio, também a sílica tem seus teores expressivamente reduzidos, ao passo que para o cromo, o cobalto e o alumínio os teores são mais elevados.

O corpo V2 apresenta algumas diferenças com relação a V1. O minério silicatado em V2 é menos silicificado e menos magnesiano; os teores de níquel são mais elevados nos dois tipos de minério de V2. As demais tendências apontadas para V1 mantêm-se em V2. Destaca-se, ainda, neste corpo a presença de um nível silicificado, na parte média do minério oxidado, que possui, também, elevados teores de níquel.

Tabela 3.1: Teores médios (%em peso) por nível do perfil de alteração e por corpo, das amostras dos poços estudados neste trabalho.(n = número de amostras; PF = perda ao fogo)

CORPO V1										
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	NiO	CoO	CuO	PF
rocha fresca (n=3)										
média	33,18	35,93	11,69	1,05	1,36	0,10	0,33	0,01	0,00	14,40
máximo	34,25	37,30	15,73	1,61	2,71	0,12	0,38	0,02	0,01	15,21
mínimo	31,10	33,60	8,79	0,31	0,43	0,09	0,26	0,01	0,00	13,00
desvio p.	1,80	2,03	3,61	0,67	1,20	0,02	0,06	0,00	0,00	1,22
rocha parcialmente alterada (n=7)										
média	36,43	31,17	13,86	1,66	0,80	0,16	0,64	0,02	0,01	15,73
máximo	39,80	36,10	21,10	3,31	1,48	0,24	0,94	0,03	0,03	18,40
mínimo	33,00	24,50	9,47	0,06	0,01	0,10	0,19	0,01	0,00	12,70
desvio p.	2,49	5,01	4,68	1,40	0,44	0,06	0,29	0,01	0,01	1,74
minério silicatado (n=12)										
média	35,64	22,07	24,82	1,71	1,13	0,21	1,78	0,03	0,01	13,39
máximo	44,50	31,90	34,00	3,68	2,77	0,39	3,27	0,04	0,02	16,40
mínimo	26,70	7,88	14,30	0,33	0,32	0,16	0,74	0,02	0,00	5,70
desvio p.	5,43	6,44	6,58	1,07	0,81	0,07	0,74	0,01	0,01	3,33
minério oxidado (n=11)										
média	11,34	3,36	65,74	3,85	2,98	0,96	1,71	0,16	0,02	9,40
máximo	25,00	11,43	79,20	6,75	5,25	3,36	3,12	0,92	0,06	14,17
mínimo	1,71	0,58	45,20	1,23	1,33	0,33	0,77	0,05	0,01	6,40
desvio p.	9,07	3,54	11,40	1,41	1,21	0,85	0,68	0,24	0,01	2,29

CORPO V2								
	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	NiO	PF
minério silicatado (n=23)								
média	27,32	15,69	35,00	1,72	1,48	0,36	2,90	10,63
máximo	42,16	25,18	73,65	3,67	4,27	0,70	4,48	12,57
mínimo	6,55	2,35	17,27	0,51	0,38	0,17	2,05	7,41
desvio p.	10,44	6,70	17,65	1,21	1,18	0,16	0,68	1,68
minério oxidado (n=24)								
média	12,13	3,62	66,44	2,63	2,28	0,62	2,33	7,68
máximo	25,93	12,86	82,90	3,84	4,85	1,11	3,44	9,81
mínimo	3,56	0,26	36,99	0,96	0,72	0,27	1,34	5,53
desvio p.	7,42	4,13	14,16	0,68	1,00	0,20	0,63	1,23
nível silicificado dentro minério oxidado (n=15)								
média	50,43	4,39	27,86	1,76	1,29	0,61	3,76	7,31
máximo	68,45	8,95	43,16	2,41	4,15	3,16	5,73	8,83
mínimo	31,89	0,26	14,00	0,57	0,25	0,17	1,29	4,80
desvio p.	11,05	2,86	9,20	0,64	1,48	0,91	1,29	1,32

Com a finalidade de complementar as observações acima, foi efetuada análise fatorial varimax, modo Q. As análises químicas totais do corpo V2 forneceram uma matriz de 61 amostras e 8 variáveis. Dois fatores responsáveis por 72,5% da variação dos dados, foram obtidos. O primeiro fator é marcado pela oposição de Mg+perda ao fogo e Fe+Al+Mn+Cr que representa, portanto, a diferença entre os minérios silicatado e oxidado. No segundo fator há um destaque para a associação Si+Ni em oposição a Fe+Al+Cr+Mn, representando o nível silicatado anômalo referido acima. No diagrama da Fig. 3.1 são projetados os valores dos scores por amostra do fator 1 X fator 2. As amostras distribuem-se no gráfico em dois grupos. No grupo que engloba a maioria das amostras, verifica-se uma tendência a enriquecimento em níquel em direção à base do perfil de alteração, que acompanha o aumento de Mg. As seis amostras que se destacam no canto esquerdo do diagrama, constituem um grupo rico em níquel e sílica situado dentro do minério oxidado, já citado anteriormente.

O mesmo tratamento foi efetuado para as amostras do corpo V1 (matriz de 150 amostras e 10 variáveis) e resultou em 3 fatores explicando 68,7% da variação dos dados. De acordo com os dados de comunalidade, verifica-se que os fatores explicam adequadamente apenas o comportamento dos constituintes maiores. O principal fator marca também a oposição Mg+PF ao Fe e separa as amostras dos diferentes tipos de minério, confirmando os resultados obtidos para V2.

Os resultados obtidos mostram que o limite minério silicatado/minério oxidado pode ser escolhido, quimicamente, em função da queda no teor de magnésio.

Fig.3.1: Distribuição dos *scores* das amostras do poço 67A, (corpo V2) fator 1 X fator 2

2. A ROCHA FRESCA A PARCIALMENTE ALTERADA.

Devido à grande espessura do perfil de alteração, raras foram as amostras de rocha fresca disponíveis para estudo. Assim, não foi possível uma caracterização das transformações sofridas pelas rochas ultrabásicas durante o processo de serpentinização.

Nas seções delgadas estudadas foi possível constatar a presença predominante de serpentina em diferentes gerações como descrito por BERNARDELLI *et al.* (1983). Uma primeira geração forma uma rede de serpentinas (geralmente em duas bandas com finos grãos de magnetita no centro) em cujos núcleos observa-se serpentina menos bem cristalizada. Às vezes há um entrelaçamento das serpentinas, e, nesse caso, não é possível uma distinção entre as duas gerações. Uma geração de veios de serpentina bem cristalizada e com cor de interferência mais alta dentro da mesma ordem corta as demais. Estes veios são acompanhados por veios de finos grãos de magnetita no centro ou na(s) borda(s). Mais raramente, podem ser observados veios de serpentina fibrosa, indicando a presença de crisotila. Bastitas formadas a partir de ortopiroxênio são observadas principalmente em amostra do poço 14. Neste mesmo poço foi possível verificar-se a presença de restos de ortopiroxênio e restos de olivina com coroa de piroxênio, ambos parcialmente alterados para produtos amorfos castanhos. Esta feição é mais comum quando o ortopiroxênio é uma enstatita, porém os dados obtidos não permitem uma classificação precisa.

Bem menos freqüentes que as serpentinas, as cloritas aparecem como aglomerados irregulares podendo formar uma rede cortando toda a rocha ou dispondo-se ao redor de cristais de cromita ou ainda em cristais isolados. A relação com as serpentinas não está muito clara. De modo geral, a rede de cloritas é claramente posterior mas, especialmente no corpo VI foram observadas algumas cloritas cortadas ou sendo invadidas por serpentina. A associação forte da clorita com os espinélios é comum neste tipo de rocha tendo sido referida por BOUKILI (1984) e BARBOSA (1992) nas ultrabásicas de Campo Formoso, por BLAIS & AUVRAY (1990) na serpentinização de komatiitos da Finlândia e por OLIVEIRA & TRESCASES (1980) em Santa Fé (GO). A alteração dos Cr-espinélios forneceria o alumínio necessário à formação da clorita.

Os Cr-espinélios não são abundantes, apresentando-se fraturados e, eventualmente, cortados por serpentina ou quartzo. Encontram-se cristais tanto euhédricos quanto, subhédricos e anhédricos sendo os dois últimos mais freqüentes. Estes minerais, além da clorita, podem também estar rodeados por flogopita (amostra 15-8). É possível que a flogopita evolua para clorita ainda numa fase de alteração hidrotermal (ou de metamorfismo progressivo), mas não se pode descartar a hipótese de que as diferentes paragêneses representem variações na composição química da rocha original, gerando

diferentes respostas ao processo de serpentinização. A magnetita apresenta-se de modo geral em granulação muito fina, disseminada ou formando aglomerados e, mais raramente, veios. Em duas amostras de rocha fresca foi observada a presença de carbonatos; os difratogramas de raios X mostram um pico a 7,8 Å indicando tratar-se, provavelmente, de um carbonato hidratado do tipo piroaurita.

O início da alteração intempérica destas rochas é marcado pela ferruginização das serpentinas que se apresentam amareladas e pela presença de material amorfo castanho provavelmente de composição sílicoferuginosa entre as clivagens. Os aglomerados de magnetita mostram indícios de alteração também para o material amorfo castanho.

A Tabela 3.2 mostra a distribuição do níquel nos minerais da rocha fresca. Foram efetuadas análises apenas nas amostras 15-8 e 17-6 que são do corpo V1. Estas poucas análises mostraram que o níquel está mais concentrado nas serpentinas com um teor de 0,28%NiO (amostra 15-8) e nas flogopitas. Nas cloritas foram encontrados teores variáveis entre 0 e 0,21%NiO. Na rocha parcialmente alterada (amostras 28-5, 4-18) as serpentinas e as cloritas já são mais enriquecidas em média; dados para o espinélio indicam apenas 0,08%NiO.

Tabela 3.2: Distribuição do níquel entre as diferentes fases minerais na rocha fresca (amostras 15-8 e 17-6) e parcialmente alterada (28-5, 4-18). Dados de análises à microsonda eletrônica, *n* = número de pontos analisados, números entre parenteses = intervalo de variação dos dados.

	rocha fresca	rocha parcialmente alterada
serpentina (<i>n</i> =1; <i>n</i> =12)	0,28%NiO	1,59%NiO (0,40-3,58)
clorita (<i>n</i> =7; <i>n</i> =29)	0,09%NiO (0-0,21)	1,05%NiO (0,03-5,82)
flogopitas (<i>n</i> =10)	0,16%NiO(0,06-0,26)	ausente
espinélio (<i>n</i> =5)	não há dados	0,08%NiO (0-0,13)

3. O MINÉRIO SILICATADO

3.1 Fases minerais

O minério silicatado representa uma intensificação na alteração que é acompanhada por um aumento nos teores de NiO da amostra total. Os teores da rocha fresca que estão em torno de 0,3% aumentam mais ou menos bruscamente quando se

passa ao saprolito grosso no corpo V1. No corpo V2, não temos dados gerais da amostra de rocha fresca, mas as amostras mais profundas apresentam um grande enriquecimento em relação aos teores normais de NiO em serpentinitos em geral e em relação às amostras do corpo V 1 (Não estão disponíveis dados sobre a composição química - rocha total - da amostra 28-5 do corpo V2). Os difratogramas de amostra total registram, neste nível, além de serpentina, espinélios, clorita e quartzo, a presença de goethita.

Da base para o topo do minério silicatado, a serpentina ou se torna mais amarelada ou se dissolve, dando lugar a um produto amorfo sílicoferuginoso. A dissolução age inicialmente sobre as serpentinas mais mal cristalizadas como já havia sido destacado por BERNARDELLI *et al.* (1983). Os veios da segunda geração, as bastitas e os veios de crisotila resistem mais tempo, começando a dissolver a partir da parte média do nível silicatado em direção ao topo, onde desaparecem. A diminuição no teor de magnésio descrita no item 1 deste capítulo é portanto resultado da dissolução das serpentinas, cujo desaparecimento marca o limite entre o minério silicatado e o oxidado.

Acompanhando as transformações das serpentinas, parte dos agrupamentos de magnetita altera-se em compostos castanhos amorfos. Os contornos dos espinélios vão sendo corroídos e estes se tornam, progressivamente, mais fraturados ao passo que um plasma goethítico alaranjado a avermelhado vai se desenvolvendo provavelmente às expensas dos produtos amorfos castanhos. A fotomicrografia da Fig. 3.2 mostra este material ocupando espaços entre os cristais ou entre as bandas de serpentina.

As cloritas são mais resistentes, apresentando apenas modificações nas características óticas (há uma variação na coloração à luz polarizada que na rocha fresca é azulada e começa a se tornar amarelada, em direção ao topo deste nível) e podem apresentar sinais de dissolução.

Na maior parte dos perfis há a destacar a presença de quartzo em veios cortando toda a lâmina ou preenchendo cavidades, puro ou associado à goethita. Os perfis dos poços 7/17 do corpo V1 e 67A do corpo V2 não são silicificados como os demais neste nível do perfil.

3.2 Distribuição do níquel entre as fases minerais

Embora haja um enriquecimento no teor de níquel no minério silicatado com relação à rocha fresca a parcialmente alterada (Tabela 3.1), não há o aparecimento de

Fig. 3.2:Cartografia de elementos efetuada ao microscópio eletrônico de varredura com EDS, comparada à fotomicrografia do ponto analisado. Amostra de minério silicatado. Verifica-se que não há concentração preferencial do níquel na clorita ou na serpentina. (chl = clorita; chr = cromita; se = serpentina; p = plasma sílico-ferruginoso) .

novas fases minerais que poderiam ser as portadoras deste elemento. Há apenas as mudanças nas características óticas dos minerais presentes, serpentinas e cloritas, que podem indicar mudanças na composição química

Os estudos de cartografia de elementos efetuados ao MEV (Fig. 3.2) não detectam concentrações preferenciais de níquel mostrando que o elemento encontra-se distribuído igualmente entre as serpentinas e cloritas. No entanto, em algumas amostras análises químicas pontuais efetuadas em diferentes cristais de serpentina e de clorita, apesar de grande variação, mostram uma discreta tendência de teores ligeiramente mais elevados nas cloritas do que as serpentinas.

Na Tabela 3.3 encontram-se os teores médios por fase mineral presente no minério silicatado. Devido aos problemas com as análises à microsonda das serpentinas em dissolução (Cap.2, item 3.9), só foram retidas as análises das amostras 37 e 35 do poço 67A. Da mesma forma, apenas uma das análises dos amorfos sílicoferuginosos pôde ser utilizada e foi obtida através de análise quantitativa por EDS acoplado ao MEV. Os espinélios têm, em geral, muito pouco níquel, embora localizadamente tenham sido obtidos valores da ordem de 0,3%NiO. Como já havia sido citado por BERNARDELLI *et al.* (1983), provavelmente os produtos amorfos castanhos contêm níquel como sugere a única análise disponível.

Embora os valores máximos sejam da clorita, a serpentina tem, em média, mais níquel. Porém a média das serpentinas baseia-se apenas em três análises, ao passo que a da clorita é, provavelmente, mais significativa, pois representa 25 análises.

Os resultados conflitantes obtidos não permitem, portanto, dizer que o níquel está mais concentrado nas serpentinas ou nas cloritas. Ao contrário, os teores obtidos para os dois minerais estão dentro da mesma faixa de variação.

Tabela 3.3: Teores médios de NiO% por mineral no minério silicatado (n=número de pontos analisados à microsonda ou ao MEV)

	NiO% média	NiO% máximo	NiO% mínimo
clorita (n=25)	2,45	5,219	0,573
serpentina (n=3)	3,11	3,97	1,39
espinélio (n=8)	0,12	0,327	0
amorfos (n=1)	1,602	-----	-----

4. O MINÉRIO OXIDADO

4.1 Fases minerais

O minério oxidado corresponde a uma fase de laterização mais intensa, e a passagem entre este e o nível subjacente é, em geral, relativamente brusca. Com o desaparecimento da serpentina, o minério oxidado passa a ser constituído por um plasma goethítico vermelho amarelado, com magnetita fina dispersa, no qual encontramos restos de cromitas e cloritas. Vai havendo uma grande concentração de opacos em direção à superfície, posto que estes são bastante resistentes, sofrendo apenas uma ligeira alteração que leva ao desenvolvimento de uma película fina goethítica ou amorfa, circundando-os. A evolução das cloritas neste nível é marcada ainda pela mudança nas características óticas, com a cor de interferência passando em geral de amarelada a branca e pela intensificação dos sinais de dissolução. Há também um aumento na quantidade de cloritas neste nível, devido provavelmente à sua resistência à alteração, a exemplo dos opacos.

Os difratogramas das amostras totais deste nível indicaram a presença de goethita, espinélio, cloritas e, eventualmente, quartzo. De modo geral, os difratogramas mostraram goethita mal cristalizada e não apresentaram os picos mais característicos da hematita. Assim, pode-se dizer que o plasma vermelho amarelado é constituído essencialmente por goethita mal cristalizada. Na verdade, trata-se de um plasma sílico-ferruginoso pois observações ao MEV mostram através de estudos com grande aumento, pequenas concentrações de sílica dispersas neste plasma. Este fato é confirmado pelas análises quantitativas pontuais que sempre detectam porcentagens de sílica nas análises do plasma, em média 16%SiO₂.

Níveis com esmectita aparecem intercalados no saprolito fino, em aparente discordância com a tendência geral da evolução. Correspondem provavelmente a descontinuidades na rocha-mãe, como veios de piroxenitos ou peridotitos cortando o serpentinito. Feição semelhante foi descrita por COLIN (1990) no perfil de Angiquinho, Niquelândia (GO). Nestes níveis com esmectita, persiste a clorita, o plasma é mais avermelhado e aparecem bolsões macroscópicos de quartzo.

Além dos bolsões macroscópicos de quartzo, a silicificação é bastante intensa em todo o minério oxidado no poço 53A do corpo V2. O minério é cortado por uma rede de finos veios de quartzo microcristalino às vezes ferruginizados, em cujo interior encontra-se o plasma goethítico. A clorita também está presente associada aos veios ou no plasma com quartzo no meio das lamelas. Esta rede de quartzo não é observada no poço 67A, embora neste os bolsões sejam mais importantes.

4.2 Distribuição do níquel entre as fases minerais

O minério oxidado, como o silicatado, também não apresenta minerais de níquel. A literatura aponta, para esse tipo de material, uma associação do níquel com as goethitas principalmente. Para estudar a distribuição do níquel entre as fases minerais presentes foi efetuada a cartografia de elementos ao MEV nas seções delgadas de amostras do minério oxidado do poço 67A.

Na Fig. 3.3 podem-se observar imagens obtidas para Mg, Si, Al, Ni e Cr comparadas à fotomicrografia do mesmo ponto analisado. Verifica-se que a clorita é marcada pela concentração de Mg, Si e Al, principais elementos que a constituem. O alumínio marca também a presença da cromita no qual está contido. A imagem do níquel mostra sua distribuição fortemente concentrada na região correspondente à clorita, embora esteja presente em todo o plasma. Na região onde há concentração de Cr com Al e Mg, correspondente ao Cr-espinélio o Ni está ausente. A cartografia do cromo mostra este elemento apenas na cromita, ou seja, completamente ausente no plasma. Na cartografia de elementos, quando um elemento está fortemente concentrado em nódulos ou em uma fase mineral, sua presença, em menor quantidade, em outros minerais pode não ser detectada. Nesse caso, através da escolha de uma contagem mais baixa para o teor máximo, i.é., um teor de corte mais baixo, pode-se eliminar este efeito. Este procedimento foi empregado tanto para confirmar a distribuição do níquel, em outras fases além da clorita, quanto para se estudar a distribuição do cromo fora da cromita. Desta forma, verificou-se que o cromo está presente apenas nos espinélios confirmando sua ausência no plasma goethítico.

Nas seções delgadas dos níveis 7-1 e 7-3 do poço 7 (corpo V1), desprovidas de cloritas, a cartografia de elementos mostrou que a distribuição do níquel é homogênea no plasma apesar das variações na coloração (porções mais avermelhadas e mais amareladas) e está ausente nos espinélios.

Para verificar os teores de níquel nas cloritas e demais fases presentes no minério oxidado, foram efetuadas análises quantitativas, tanto à microsonda eletrônica, quanto ao EDS acoplado ao MEV, cujos resultados médios encontram-se na Tabela 3.4. Principalmente para o plasma e para os espinélios, as análises obtidas ao MEV-EDS mostraram melhores resultados, e por isto constam da Tabela 3.4, ao passo que análises de cloritas e goethitas separadas foram efetuadas com microsonda eletrônica. Como já havia sido verificado na cartografia de elementos, é notável a associação do níquel com a clorita, que chega a possuir mais do que 16% de NiO, portanto numa forte concentração com relação ao plasma goethítico, cujos teores ficam por volta de 1% até um máximo de 2,7%. É também interessante ressaltar os alto teores encontrados nas esmectitas (amostras 6 e 11), da mesma ordem dos teores presentes nas cloritas. A maior importância da clorita reside no

Fig. 3.3A: Fotomicrografia de amostra típica do minério oxidado com cloritas (chl =cloritas; goe = goethitas; chr = cromita) comparada à imagem composta de cartografia de elementos (Mg + Al + Ni) e a imagem de distribuição do Fe.

Mg

Al

Ni

Cr

Fig. 3.3B: Imagens individuais de cartografia de elementos para Mg, Al, Ni e Cr

fato de ser uma fase mineral presente em todo o perfil e relativamente abundante no nível oxidado. É ainda interessante ressaltar que, embora com valores mais baixos, os teores são mais homogêneos nas goethitas do que nas demais fases portadoras de níquel no minério oxidado.

Tabela 3.4: Distribuição do níquel nas principais fases minerais do minério oxidado (① análises efetuadas à microsonda eletrônica; ② análises efetuadas ao MEV; *n*= número de pontos analisados)

	NiO% média	NiO% máximo	NiO% mínimo
clorita (<i>n</i> =87) ①	6,17	16,69	1,79
plasma (<i>n</i> =28) ②	0,96	2,71	0,19
goethita (<i>n</i> =16) ①	1,28	1,75	0,93
Cr-espinelio (<i>n</i> =2) ②	0,30	0,37	0,23
esmectita (<i>n</i> =12) ①	8,54	11,69	1,18

4.3 Os bolsões de crisoprácio

Os altos teores médios de níquel encontrados nos níveis onde ocorrem os bolsões de quartzo tomaram interessante verificar a constituição dos bolsões.

Os estudos petrográficos efetuados inicialmente revelaram que os bolsões de crisoprácio são formados por grãos irregulares de quartzo contornados por uma fina película de material esverdeado. Estes bolsões estão imersos em material constituído por esmectita e plasma goethítico com cristais bem formados de clorita. Para melhor caracterização deste material foram efetuados estudos de fragmentos ao MEV equipado com EDS para análises qualitativas. As fotografias da Fig.3.4 mostram que os bolsões são constituídos por cristais bem desenvolvidos de quartzo de tamanhos diferentes e, mais raramente, pequenas esferas de quartzo microcristalino que se desenvolvem sobre as faces dos cristais. Ao redor dos bolsões e penetrando entre os cristais, observa-se uma massa de argilas mal cristalizadas. Análises ao EDS (espectros da Fig. 3.4) mostram que os cristais de quartzo são puros e que o níquel concentra-se no material argiloso que os envolve, provavelmente em altos teores ou está presente nas cloritas. Análises efetuadas nas esmectitas detectam a presença de níquel. Pequenas esferas desenvolvidas sobre os cristais de quartzo ou sobre a massa argilosa acusam a presença de ferro que pode ser devida ao desenvolvimento de goethita

A

B

Fig. 3.4: Imagens ao microscópio eletrônico de varredura dos bolsões de crisoprázio. (A) Observam-se cristais de quartzo bem formados (q), as placas de clorita (cl) e o material intersticial (mi). (B) Detalhe do material intersticial. Os espectros à esquerda, foram obtidos ao EDS e mostram a composição das principais fases minerais que podem ser observadas nas imagens.

As análises químicas qualitativas obtidas ao EDS não permitiram a determinação da fase mineral argilosa. Foram então efetuados difratogramas de raios X com o pó obtido destes bolsões bem como do material verde claro que os envolve, utilizando-se contagem de 5 segundos por passo de $0,02^\circ/2\theta$. Os difratogramas dos veios revelaram, através de uma banda larga na região de $d=9,44 \text{ \AA}$ a presença de talco mal cristalizado e o difratograma do material verde mostra um pico melhor definido na mesma região, confirmando a presença de talco melhor cristalizado.

O talco níquelífero associado aos bolsões de quartzo é, provavelmente, em parte responsável pelos altos teores médios de níquel encontrados no nível onde ocorrem estes bolsões. Além disso, verifica-se que é o talco níquelífero que confere ao crisoprásio sua cor verde.

5. CONCLUSÕES

O minério laterítico de níquel é via de regra complexo do ponto de vista de sua caracterização mineralógica, pois engloba tanto minerais hipógenos como supérgenos enriquecidos em níquel, além de, mais raramente, minerais neogenéticos específicos de níquel. No depósito do Vermelho o níquel não forma seus próprios minerais; sua fixação se dá através de associação com outras fases minerais presentes. Diversas foram as fases portadoras de níquel detectadas nos dois tipos de minério. A Tabela 3.5 sintetiza a evolução das fases minerais nos tipos de material estudados, enfatizando quais as portadoras de níquel. As fases minerais da rocha fresca e parcialmente alterada não fazem parte do minério devido ao seu baixo conteúdo em níquel.

Foi possível, através das análises pontuais, verificar também que, além do fato do níquel estar distribuído em diferentes fases minerais, esta distribuição nem sempre se faz de maneira homogênea. Embora o teor médio de NiO% do nível silicatado seja de 1,78% verifica-se que o níquel está presente nas serpentinas e cloritas em teores na faixa de 2-3%. A maior quantidade de serpentina com relação às cloritas torna-as o principal portador de níquel no minério silicatado. No minério oxidado, a heterogeneidade é mais acentuada, com teores variando de 0,9 a 16,7%. É nas cloritas que o intervalo de variação é mais amplo, de 1,8 a 16,7%, nas esmectitas é semelhante, de 1,2 a 11,7%. Nas goethitas separadas do plasma foi encontrada maior homogeneidade nos teores de níquel, com uma média bastante inferior à dos demais minerais portadores de níquel: 1,28%. Apesar disso as goethitas do plasma goethítico são a principal fase portadora de níquel do minério oxidado por ser a mais abundante.

Tabela 3.5: Síntese da evolução mineralógica desde a rocha fresca até o minério oxidado, distinguindo as fases portadoras de níquel e estéreis.

ROCHA FRESCA	ROCHA PARCIALMENTE ALTERADA	MINÉRIO SILICATADO	MINÉRIO OXIDADO	
•serpentina •corita •flogopita •magnetita •Cr-espinélio	•serpentina ferruginizada •clorita •não observado •magnetita •Cr-espinélio	•serpentina em dissolução •formação de amorfos silicoferruginosos •clorita amarelada (LP) •(plasma goethítico) •não observado •magnetita •Cr-espinélio com sinais de dissolução	 •clorita branca (LP) parcialmente dissolvida •plasma goethítico •esmectitas •quartzo+talco •magnetita com película de alteração •Cr-espinélio parcialmente dissolvido e fragmentado	FASES MINERAIS PORTADORAS DE NÍQUEL FASES MINERAIS ESTÉREIS

CAPÍTULO IV

AS FASES MINERAIS

Este capítulo dedica-se ao detalhamento do estudo das fases minerais portadoras de níquel. Dados de composição química foram obtidos para as diferentes fases minerais portadoras de níquel e, em menor quantidade, para as estéreis, tanto em amostras provenientes da rocha fresca a parcialmente alterada, quanto dos dois tipos de minério dos dois corpos. Os estudos de detalhe de cloritas e esmectitas, só foram efetuados em amostras do minério oxidado do poço 67A do corpo V2, nas quais foi possível a obtenção de fases puras. Já no caso das goethitas, foi possível sua separação, além das amostras do poço 67A, também em amostras provenientes dos poços 7 e 17 (corpo V1). Para complementação dos dados obtidos com microscopia eletrônica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas técnicas espectroscópicas como infravermelho e Mössbauer.

1. AS FASES PORTADORAS DE NÍQUEL

1.1 Cloritas

As cloritas (fórmula geral $R_6Si_4O_{10}(OH)_8$) são descritas por WIEWIÓRA & WEISS (1990) como filossilicatos 2:1 com uma camada de brucita intermediária. Incorporam Mg, Al e Fe e, em menor quantidade, diversos elementos traços como Cr, Ni, Mn, V, Cu e Li, tanto no folheto octaédrico da camada 2:1, quanto na folha de hidróxido interlamelar. Existem séries de solução sólida contínua entre um polo magnésiano - clinocloro $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ e um polo ferrífero - chamosita $(Fe_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$. A maioria das cloritas é trioctaédrica e possui composição intermediária entre estes polos, embora existam cloritas dioctaédricas e di-trioctaédricas. As possibilidades de substituição do Fe^{2+} e Mg^{2+} por outros elementos químicos pode ensejar o surgimento de outras espécies de cloritas, de acordo com o cátion octaédrico predominante.

De WAAL (1970) definiu como nimita um mineral amarelo-esverdeado que ocorre como veios no minério de níquel de Bon Accord, Barberton (África do Sul) e possui níquel como cátion octaédrico predominante. Este mineral pode ser considerado o polo

niquelífero (29,49%NiO) de uma série, sendo as cloritas magnesianas trioctaédricas o polo magnesiano. Outras ocorrências de cloritas niquelíferas citadas na literatura são em geral reconhecidas como interestratificados com vermiculitas ou saponitas sendo, às vezes, denominadas schucharditas. BRINDLEY & SOUZA (1975), OSTROWIKI (1965) e WIEWIÓRA (1978) referem-se a cristais mistos clorita-vermiculita como fases transitórias, formadas seja por estratificação, seja por composição defeituosa, reconhecendo a existência de uma verdadeira "série de cristais mistos". WIEWIÓRA (1978) refere-se à presença de cloritas puras e uma série de interestratificados clorita-saponita, em que as cloritas puras não contêm Ni, mas os interestratificados são enriquecidos neste elemento.

Cloritas como fases portadoras de níquel em depósitos lateríticos não têm sido freqüentemente descritas na literatura. No Brasil, é apenas citada a presença destes minerais em Jacupiranga, Barro Alto, Morro do Níquel e Vermelho. Foram estudadas mais detalhadamente apenas amostras de Jacupiranga e Morro do Níquel por BRINDLEY & SOUZA (1975a e b), que contêm cloritas magnesianas possuindo em média 7% de NiO e o ferro principalmente como Fe^{3+} . Sua denominação mais apropriada seria Ni-clinoclóro. COLIN (1984) refere-se à presença de cloritas niquelíferas em veios na parte superior do perfil de alteração de piroxenitos (Niquelândia, GO) classificadas como clinoclóro (Ni=9,45%) e peninita (Ni=9,93%). ESSON & SANTOS (1978) falam em veios com gamieritas a 14Å - cloritas, na base do perfil de alteração do corpo ultramáfico de Liberdade (MG).

As cloritas do Vermelho foram os primeiros minerais caracterizados como portadores de níquel no decorrer deste trabalho e estão presentes em todos os níveis do perfil de alteração e na rocha fresca. Observação ao microscópio petrográfico permite verificar que estes minerais apresentam variações ao longo do perfil. Sua coloração sob luz polarizada varia de azul na rocha fresca a parcialmente alterada a amarela e branca, à medida que prossegue a alteração intempérica, o que sugere variações na composição química e/ou na estrutura destes minerais.

A obtenção de difratogramas de raios X em amostras orientadas das cloritas separadas (apenas para amostras do minério oxidado) mostra as características reflexões (001) que não sofrem variações após saturação com etileno glicol. As reflexões (001) são sempre menos intensas que as (002) e, em geral, as reflexões (004) são as mais intensas. Aquecimento a 550°C por duas horas mostra mudanças nas intensidades destas reflexões com um aumento da (001) e diminuição das reflexões (002), (003) e (004) (Fig. 4.1). Este aumento na reflexão (001) é acompanhado por um ligeiro deslocamento da mesma em direção a ângulos maiores, caindo para valores de d por volta de 13,7Å, também característico para cloritas. Estes estudos mostram que as amostras investigadas são constituídas por apenas uma fase mineral e não há sinais da transformação em vermiculita como a descrita por BRINDLEY & SOUZA (1975a), para Jacupiranga (SP). Os dados de

Fig. 4.1: Difratoigramas de raios X da clorita 67-17. A = natural; B = glicolada;
C = aquecida a 550°C durante duas horas

Tabela 4.1: Valores da espessura média do domínio de coerência (MCD) calculados de acordo com a fórmula de SCHERRER, para o pico (004) e parâmetros cristalográficos comparados aos teores médios de NiO%. (① dados de BRINDLEY & de SOUZA, 1975b; ② dados de De WAAL, 1970).

amostra	MCD(Å)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	β (°)	NiO%
67-4	377	5,3187	9,1834	14,4651	700,6679	97,382	13,78
67-11	363	5,3460	9,2229	14,4325	705,8408	97,290	13,75
67-17	289	5,3194	9,2216	14,4088	701,9462	96,718	9,98
67-24	294	5,3470	9,2853	14,4398	710,9801	97,476	15,12
67-26	377	5,3398	9,2352	14,4862	709,0385	97,004	2,41
Jacupiranga①	---	5,3090	9,2238	14,3303	697,0768	96,608	7,00
nimita②	---	5,3109	9,2096	14,3325	695,6862	97,071	29,40

Fig. 4.2: Variação dos parâmetros cristalográficos em função do teor de níquel nas cloritas

cristalinidade (Tabela 4.1) mostram que são minerais bem cristalizados com uma dimensão mínima dos cristais entre 289Å e 377Å segundo o eixo *c*. São dados de certa forma homogêneos, não permitindo estabelecer-se uma evolução dentro do nível de minério oxidado. Com exceção da amostra 67-26 e da nimita de De WAAL (1970), as cloritas apresentam aumento nos parâmetros *c*, *a* e, em consequência, no volume, com o aumento no teor de níquel. Não há uma clara tendência com relação ao parâmetro *b* (Fig. 4.2).

Para a determinação da forma como se apresenta o ferro nas cloritas niquelíferas do Vermelho, duas das amostras do minério oxidado (67-24 e 67-17) foram estudadas por espectroscopia Mössbauer. Os espectros obtidos (Fig. 4.3) foram decompostos em três *doublets* (COEY *et al.* 1984), um corresponde ao Fe²⁺ e dois atribuíveis a Fe³⁺ hexacoordenados (Tabela 4.2); portanto o ferro nas cloritas estudadas está em pelo menos três sítios octaédricos. Não foi detectada nenhuma indicação nítida da existência de Fe³⁺ tetracoordenado portanto, se existir ferro em posição tetraédrica será em quantidade muito pequena. Os espectros obtidos, por possuírem muito ruído não permitem uma interpretação mais detalhada. De modo geral, diversos autores entre os quais FOSTER (1962), estudando cloritas metamórficas e HILLIER & VELDE (1991), estudando cloritas diagenéticas, assumem que o ferro está presente sob a forma Fe²⁺. Estudos por Mössbauer em cloritas formadas por metassomatismo de pegmatitos, aplitos e micaxistos (De PARSEVAL *et al.* 1991) mostram que efetivamente nestes casos o ferro está presente principalmente como Fe²⁺ em posição octaédrica ao passo que o Fe³⁺ situar-se-ia apenas em posições tetraédricas. MAKUMBI & HERBILLON (1972), estudando a transformação clorita vermiculita em solos verificaram que esta se dá por oxidação do ferro. É possível que um processo de oxidação semelhante afete as cloritas durante o processo de laterização no caso das cloritas aqui estudadas, o que poderia ser a causa da presença majoritária de Fe³⁺ com relação ao Fe²⁺; também em Jacupiranga, segundo BRINDLEY & de SOUZA (1975) e em Liberdade, segundo ESSON & SANTOS (1978), as cloritas parecem ter mais Fe³⁺ do que Fe²⁺. No entanto, não tendo sido possível separar as cloritas menos alteradas do minério silicatado e inalteradas da rocha fresca para espectroscopia Mössbauer, não foi comprovada esta possibilidade.

Tabela 4.2: Parâmetros dos espectros Mössbauer decompostos em três "doublets" (COEY, *et al.* 1984)

		δ	Δ	% do teor de Fe
67-17	Fe ²⁺	1,13	2,59	13
	Fe ³⁺ _(VI)	0,32	0,51	15
	Fe ³⁺ _(VI)	0,31	0,94	72
67-24	Fe ²⁺	1,12	2,59	5
	Fe ³⁺ _(VI)	0,32	0,53	27
	Fe ³⁺ _(VI)	0,36	1,09	68

Fig. 4.3: Espectros Mössbauer mostrando a presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ em pelo menos três tipos de sítios octaédricos e suas proporções relativas. Amostras 67-24 e 67-17.

Através de análises à microsonda eletrônica em seções delgadas e pastilhas confeccionadas com as cloritas separadas foi possível obter dados sobre a composição química das cloritas em diversos níveis do perfil de alteração representado pelo poço 67A (67- 4, 67-5, 67-11, 67-12, 67-14, 67-17, 67-24, 67-26, 67-32, 67-35 e 67-37) e 28A(28-5) . Algumas análises em seções delgadas provenientes de níveis isolados dos perfis de alteração, 4 e 5, do corpo V1 também foram efetuadas. Os dados médios disponíveis por nível analisado encontram-se na Tabela 4.3.

As fórmulas estruturais das cloritas calculadas a partir dos dados químicos médios (Tabela 4.2) de cada nível estão na Tabela 4.3(A e B). A fórmula utilizada foi a sugerida por WIEWIÓRA & WEISS (1990): $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)(\text{R}_x^{2+}\text{R}_y^{3+}\square_z)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$; estes autores consideram importante para a classificação de cloritas não apenas as substituições no tetraedro, mas também as substituições nos octaedros, bastante freqüentes neste tipo de mineral. De acordo com a interpretação dos dados obtidos por espectroscopia Mössbauer e de dados da literatura, considera-se, para efeito de cálculo da fórmula estrutural, o ferro presente nas cloritas do minério oxidado como Fe^{3+} e nos níveis silicatados e na rocha fresca a parcialmente alterada, como Fe^{2+} . Nas amostras 67-17 e 67-24 foram utilizados os dados obtidos por Mössbauer que permitiram calcular as quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nestas cloritas. É importante lembrar que a quantidade de vazios ou o grau de ocupação dos octaedros que resulta deste cálculo é função das premissas escolhidas para efetuá-lo, como no caso a presença de Fe^{3+} e/ou Fe^{2+} . Pelas fórmulas estruturais apresentadas na Tabela 4.4 verifica-se que a maioria das cloritas estudadas situa-se no campo das cloritas tri,trioctaédricas do diagrama da Fig. 4.4 (WIEWIÓRA & WEISS 1990), Algumas amostras, principalmente do minério oxidado, podem possuir um componente dioctaédrico (di-tri ou tri-di). A distribuição das amostras estudadas neste diagrama pode indicar que as cloritas niquelíferas durante a alteração intempérica podem desenvolver um caráter parcialmente dioctaédrico. FOSTER (1962) utiliza a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ para classificação das cloritas. No caso das cloritas estudadas esta relação é sempre muito baixa colocando-as no campo das peninitas.

Na Fig. 4.5, os diagramas A a D mostram as variações de Mg, Ni, Al^{IV} e Al^{VI} em função da profundidade enquanto os diagramas E a F mostram as variações entre os elementos que podem ocupar posições octaédricas. Nos diagramas A, B e C verifica-se que as cloritas do minério oxidado são mais pobres em Mg, expressivamente mais enriquecidas em Ni e ligeiramente mais ricas em Al^{VI} do que as cloritas do minério silicatado. Além disso, é interessante ressaltar no diagrama D que há pouca ou nenhuma variação no Al^{IV} em função da profundidade e, conseqüentemente, do tipo de minério. Os diagramas E, F e G mostram que as amostras do minério silicatado e do minério oxidado formam dois conjuntos distintos evidenciando uma descontinuidade química entre as cloritas dos dois tipos de minério, como também pode ser verificado no diagrama B. Os valores

Tabela 4.3: Dados de análises químicas de cloritas obtidos através de análise à microsonda eletrônica. Dados médios (%em peso) por nível das amostras.

<i>minério oxidado</i>															
	4 (n=14)			5(n=14)			11 (n=20)			12 (n=2)			14 (n=16)		
	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.
Na ₂ O	0,03	0,06	0,00	0,03	0,06	0,00	0,08	0,30	0,02	0,25	0,42	0,08	0,15	0,23	0,06
MgO	17,49	19,43	15,35	16,14	19,86	12,71	18,87	20,87	16,86	18,05	18,78	17,33	18,20	32,98	12,61
Al ₂ O ₃	14,10	15,90	13,10	9,37	12,26	5,87	11,43	13,25	9,79	14,59	15,85	13,34	19,39	21,94	14,21
SiO ₂	33,11	36,76	29,06	39,43	50,17	33,31	33,87	37,12	31,07	33,55	33,99	33,11	33,57	37,29	27,33
K ₂ O	0,02	0,07	0,00	0,21	0,51	0,00	0,09	0,18	0,00	0,22	0,35	0,09	0,24	0,46	0,07
CaO	0,13	0,32	0,02	0,34	0,54	0,14	0,09	0,41	0,00	0,28	0,35	0,20	0,18	0,39	0,03
TiO ₂	0,56	0,86	0,46	0,40	0,58	0,22	0,53	0,64	0,43	0,37	0,41	0,33	0,06	0,10	0,02
Cr ₂ O ₃	0,88	2,14	0,56	0,50	1,17	0,29	0,33	0,50	0,18	0,29	0,35	0,23	0,23	0,60	0,09
MnO	0,05	0,11	0,00	0,29	2,78	0,00	0,04	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,14	0,00
Fe ₂ O ₃	4,12	4,80	3,60	8,25	12,35	4,56	5,07	9,83	3,68	4,04	4,65	3,43	3,37	8,55	2,63
CoO	0,38	0,55	0,16	0,33	1,46	0,11	0,37	0,58	0,20	0,26	0,38	0,15	0,18	0,37	0,00
NiO	12,85	16,69	1,30	10,39	14,40	7,25	13,45	14,85	9,36	11,25	12,00	10,51	8,95	13,51	0,31
total	84,55	87,03	82,64	85,67	89,91	83,43	84,21	87,94	80,94	83,16	84,56	81,76	84,59	88,00	80,05

<i>minério oxidado</i>							<i>minério silicatado</i>						
	17 (n=19)			24 (n=20)				26 (n=19)			32 (n=8)		
	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.		média	máx.	mín.	média	máx.	mín.
Na ₂ O	0,01	0,05	0,00	0,02	0,07	0,00	Na ₂ O	0,15	0,28	0,05	0,14	0,28	0,06
MgO	24,70	27,67	21,46	19,78	22,55	17,88	MgO	29,86	32,04	26,70	30,73	32,87	28,41
Al ₂ O ₃	13,18	15,05	10,62	13,90	14,92	13,00	Al ₂ O ₃	12,02	13,04	10,65	12,55	13,09	11,68
SiO ₂	33,83	36,57	30,38	31,65	33,85	29,35	SiO ₂	34,20	36,26	32,76	33,40	34,68	31,23
K ₂ O	0,06	0,13	0,00	0,01	0,08	0,00	K ₂ O	0,09	0,23	0,03	0,14	0,26	0,05
CaO	0,15	0,23	0,05	0,03	0,11	0,00	CaO	0,16	0,24	0,08	0,08	0,13	0,01
TiO ₂	0,11	0,35	0,00	0,35	0,51	0,20	TiO ₂	0,08	0,40	0,00	0,06	0,14	0,00
Cr ₂ O ₃	0,22	0,31	0,15	0,43	0,76	0,22	Cr ₂ O ₃	0,23	0,33	0,16	0,06	0,21	0,00
MnO	0,04	0,14	0,00	0,07	0,31	0,00	MnO	0,03	0,12	0,00	0,04	0,10	0,00
Fe ₂ O ₃	4,27	4,91	3,94	3,56	4,32	2,81	FeO	5,41	6,26	4,82	5,24	7,19	4,54
CoO	0,09	0,22	0,00	0,28	0,67	0,00	CoO	0,07	0,35	0,00	0,03	0,12	0,00
NiO	8,80	10,78	7,06	15,95	18,10	12,13	NiO	2,75	4,74	0,87	1,51	3,06	0,57
total	85,45	88,46	82,50	86,03	88,64	82,69	total	85,06	89,97	80,69	83,97	86,36	81,35

<i>minério silicatado</i>							<i>rocha parcial/alterada</i>						
	35 (n=6)			37 (n=3)				28-5 (n=15)					
	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.		média	máx.	mín.			
Na ₂ O	0,17	0,21	0,15	0,10	0,11	0,08	Na ₂ O	0,10	0,21	0,00			
MgO	29,27	32,66	27,01	32,06	33,87	29,40	MgO	31,31	34,75	27,58			
Al ₂ O ₃	10,83	13,92	2,68	9,29	12,22	5,94	Al ₂ O ₃	11,17	14,44	7,26			
SiO ₂	33,50	34,91	30,95	35,95	37,00	34,21	SiO ₂	33,49	37,97	30,63			
K ₂ O	0,15	0,21	0,10	0,26	0,36	0,17	K ₂ O	0,25	0,57	0,00			
CaO	0,07	0,12	0,04	0,06	0,10	0,00	CaO	0,07	0,19	0,01			
TiO ₂	0,22	0,41	0,06	0,08	0,20	0,00	TiO ₂	0,23	1,45	0,00			
Cr ₂ O ₃	0,57	1,85	0,06	0,38	0,43	0,34	Cr ₂ O ₃	0,51	1,41	0,08			
MnO	0,07	0,19	0,00	0,02	0,05	0,00	MnO	0,08	0,27	0,00			
FeO	5,76	10,81	4,25	4,81	5,16	4,63	FeO	4,95	7,05	3,82			
CoO	0,15	0,53	0,00	0,09	0,17	0,00	CoO	0,02	0,10	0,00			
NiO	3,04	4,07	1,10	2,01	2,13	1,81	NiO	0,88	2,34	0,09			
total	83,80	88,37	80,06	85,13	88,37	83,08	total	83,06	87,11	80,00			

Continua

Tabela 4.3: Dados de análises químicas de cloritas obtidos através de análise à microsonda eletrônica. Dados médios (% em peso) por nível das amostras. (Continuação)

<i>minério silicatado</i>									
	4-11 (n=9)			4-17 (n=2)			4-18 (n=6)		
	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.
Na ₂ O	0,17	0,31	0,06	0,21	0,29	0,13	0,24	0,38	0,11
MgO	27,23	31,74	18,92	25,42	27,06	23,78	27,17	28,11	25,35
Al ₂ O ₃	9,33	11,61	5,78	10,39	11,14	9,65	13,08	14,38	10,11
SiO ₂	38,47	49,91	34,38	39,37	41,17	37,58	37,85	39,79	33,03
K ₂ O	0,32	0,58	0,11	0,13	0,15	0,11	0,18	0,30	0,10
CaO	0,20	0,35	0,05	0,44	0,62	0,27	0,35	0,59	0,16
TiO ₂	0,20	0,36	0,04	0,19	0,21	0,18	0,37	0,69	0,13
Cr ₂ O ₃	0,32	0,51	0,12	0,29	0,32	0,27	0,29	0,49	0,15
MnO	0,03	0,07	0,00	0,06	0,07	0,06	0,06	0,17	0,00
FeO	5,30	8,56	3,04	4,27	4,64	3,90	4,16	7,80	3,20
CoO	0,03	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09	0,00
NiO	0,40	0,49	0,16	0,63	0,63	0,63	0,98	1,24	0,65
total	81,94	83,82	80,15	81,42	81,51	81,34	84,76	88,33	80,00

	<i>minério silicatado</i>			<i>rocha fresca</i>			<i>minério oxidado</i>	
	15-3 (n=5)			15-8 (n=2)			15-1	
	média	máx.	mín.	média	máx.	mín.		
Na ₂ O	0,22	0,45	0,10	0,02	0,03	0,01	Na ₂ O	0,21
MgO	29,43	33,35	26,59	31,91	32,33	31,48	MgO	23,72
Al ₂ O ₃	11,89	13,87	7,45	11,56	11,96	11,16	Al ₂ O ₃	13,34
SiO ₂	36,65	39,88	33,20	32,29	32,91	31,68	SiO ₂	30,50
K ₂ O	0,23	0,49	0,07	0,04	0,07	0,00	K ₂ O	0,09
CaO	0,35	0,50	0,22	0,01	0,02	0,00	CaO	0,32
TiO ₂	0,26	0,32	0,21	0,05	0,06	0,04	TiO ₂	0,26
Cr ₂ O ₃	0,30	0,39	0,25	0,44	0,58	0,31	Cr ₂ O ₃	0,29
MnO	0,04	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	MnO	0,04
FeO	3,44	4,25	2,71	2,06	2,13	2,00	Fe ₂ O ₃	3,11
CoO	0,03	0,07	0,00	0,02	0,04	0,00	CoO	0,06
NiO	0,41	0,50	0,28	0,15	0,21	0,10	NiO	8,30
total	83,25	84,62	81,50	78,56	79,04	78,07	total	80,24

Tabela 4.4: Cálculo da fórmula estrutural das cloritas analisadas (base 14 oxigênios). Nas amostras do minério oxidado o ferro foi calculado como Fe^{3+} e nas do minério silicatado como Fe^{2+} . A=amostras do corpo V2; B= amostras do corpo VI. (*cálculos com bases nos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer)

A	minério oxidado								minério silicatado				
	67-4	67-5	67-11	67-12	67-14	67-17	67-24		67-26	67-32	67-35	67-37	28-5
Si	3,43	3,93	3,51	3,46	3,33	3,36	3,26	Si	3,34	3,28	3,34	3,49	3,32
Al ^{IV}	0,57	0,07	0,49	0,54	0,67	0,64	0,74	Al ^{IV}	0,66	0,72	0,66	0,51	0,68
R ²⁺								R ²⁺					
Mg	2,70	2,36	2,92	2,78	2,69	3,66	3,03	Mg	4,35	4,50	4,36	4,64	4,63
Ni	1,07	0,83	1,12	0,93	0,71	0,70	1,32	Ni	0,22	0,12	0,24	0,16	0,07
Fe	----	----	----	----	----	0,05*	0,04*	Fe	0,40	0,39	0,43	0,35	0,37
Mn	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	Mn	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Co	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	Co	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Ca	0,01	0,04	0,01	0,03	0,02	0,02	0,00	Ca	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
R ⁺								R ⁺					
Na	0,01	0,01	0,02	0,05	0,03	0,00	0,00	Na	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
K	0,00	0,03	0,01	0,03	0,03	0,01	0,00	K	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03
R ³⁺								R ³⁺					
Fe	0,36	0,69	0,44	0,35	0,28	0,31*	0,26*	Al ^{VI}	0,72	0,74	0,62	0,56	0,63
Al ^{VI}	1,15	1,03	0,91	1,24	1,60	0,90	0,94	Cr	0,02	0,00	0,05	0,03	0,04
Cr	0,07	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	R ⁴⁺					
R ⁴⁺								Ti	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02
Ti	0,04	0,03	0,04	0,03	0,00	0,01	0,03	□	0,23	0,19	0,21	0,19	0,17
□	0,55	0,90	0,47	0,54	0,59	0,32	0,30						

minério oxidado		minério silicatado				rocha fresca	
B	15-1	4-11	4-17	4-18	15-3	15-8	
Si	3,24	Si	3,80	3,89	3,62	3,34	3,33
Al ^{IV}	0,76	Al ^{IV}	0,20	0,11	0,38	0,66	0,67
R ²⁺		R ²⁺					
Mg	3,75	Mg	4,01	3,74	3,87	4,27	4,91
Ni	0,71	Ni	0,03	0,05	0,08	0,03	0,01
Mn	0,00	Fe	0,39	0,32	0,30	0,25	0,16
Co	0,01	Mn	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Ca	0,04	Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
R ⁺		Ca	0,02	0,05	0,04	0,04	0,00
Na	0,04	R ⁺					
K	0,01	Na	0,03	0,04	0,05	0,04	0,00
R ³⁺		K	0,04	0,02	0,02	0,04	0,00
Fe	0,28	R ³⁺					
Al ^{VI}	0,90	Al ^{VI}	0,89	1,10	1,09	0,70	0,74
Cr	0,02	Cr	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04
R ⁴⁺		R ⁴⁺					
Ti	0,02	Ti	0,01	0,01	0,03	0,02	0,00
vazio	0,22	vazio	0,53	0,65	0,51	0,13	0,13

Fig. 4.5: Diagramas mostrando as variações dos elementos constituintes das cloritas em função da profundidade (A, B, C e D; amostras de V2) e as variações entre os elementos que podem ocupar posições octaédricas (E, F e G; amostras de V1 e V2).

aproximadamente constantes do Al^{IV} indicam que as substituições tetraédricas não possuem papel importante na evolução das cloritas estudadas. Por outro, há variações importantes nos elementos que ocupam posições octaédricas, indicando que é através de substituições nessas posições que se processa a evolução destas cloritas.

Procurando esclarecer as variações nas posições octaédricas, foram confeccionados os diagramas triangulares da Fig. 4.6. De modo geral, pode-se dizer que, da rocha fresca ao minério oxidado, as substituições se dão entre Mg, Ni e Al, não envolvendo o Fe. Dentre as substituições, a principal é a do Ni pelo Mg, acompanhada pelo Al, (diagrama B). Pode-se concluir, portanto, que o processo de laterização age no sentido de intensificar a substituição do Mg pelo Ni. Com relação ao tipo de substituição octaédrica, nas cloritas esta pode se dar tanto na camada 2:1, quanto na camada brucítica. Porém, apenas as análises químicas não são suficientes para se determinar a distribuição dos elementos entre estas duas camadas. Por esse motivo, empreendeu-se o estudo das cloritas através dos espectros do infravermelho.

Estudos efetuados com espectroscopia do infravermelho (SHIROZU 1980, 1985) permitiram verificar através da análise dos espectros obtidos que na maioria das cloritas naturais o Al concentra-se principalmente na camada brucítica, embora proporções apreciáveis situem-se na camada 2:1. Estudos detalhados de cloritas níquelíferas por este método não são conhecidos na literatura. MANCEAU (1984), estudando uma amostra proveniente de Jacupiranga por espectroscopia do visível, concluiu pela presença do níquel no folheto octaédrico da camada 2:1. Foram efetuadas diversas análises por IV nas amostras de fases puras das cloritas do Vermelho. A Fig. 4.7 mostra a região das vibrações de estiramento do OH dos espectros obtidos para cinco amostras, com teores variáveis de níquel. Duas bandas largas (2 e 3, Fig. 4.7A), características deste tipo de mineral, podem ser observadas, ao lado de uma terceira menos bem definida (1), no flanco direito da banda 2. A banda 1 representa as vibrações OH da camada 2:1, enquanto as demais representam as da camada de hidróxido interlamelar (camada brucítica). Como a frequência destas vibrações é afetada pelo cátion vizinho, a posição das bandas 2 e 3 e suas intensidades relativas serão função das substituições tetraédricas. A banda 2 corresponde à vibração $(SiSi)O-OH$ e a banda 3 à $(SiAl)O-OH$. A menor intensidade da banda 3 com relação à 2 dos espectros estudados (Fig. 4.7) pode ser assim explicada pela fraca substituição Si-Al no tetraedro, como havia sido indicado pelo cálculo da fórmula estrutural.

Além das substituições tetraédricas, a frequência das vibrações varia também em função do cátion octaédrico aos quais os OH estão coordenados. Portanto, a presença do níquel nas cloritas do Vermelho pode ser considerada responsável pela variação na posição da banda 2 com relação às cloritas magnesianas não níquelíferas de SHIROZU (1980, 1985) que apresentam comprimentos de onda entre 3560 e 3605cm^{-1} . Além disso, a Fig. 4.7A mostra que as posições destas bandas variam também, pelo menos

Fig. 4.6: Diagramas mostrando as variações dos cátions que compõem as camadas octaédricas (vértices em átomos/célula unitária).

parcialmente, em função do teor de NiO% no mineral. Outros cátions octaédricos influenciam estas variações, como pode ser o caso do deslocamento mais acentuado da banda 2 do espectro da amostra 67-5, significativamente mais rica em ferro que as demais. Fato semelhante pode ser observado nas cloritas mais ricas em ferro estudadas por SHIROZU (1980).

No caso da banda 1 que representa a vibração OH da camada 2:1, o comprimento de onda da vibração é controlado pelos cátions octaédricos. Nas cloritas do Vermelho esta banda apresenta definições variáveis, sendo no entanto sempre menos bem definidas do que em cloritas com camada 2:1 puramente magnesiânica (SHIROZU 1980). Estas variações estão portanto relacionadas à presença de outros cátions nos octaédros da camada 2:1 embora não se possa saber quais são esses cátions. SHIROZU (1980) observa que também os cátions tetraédricos podem afetar o comprimento de onda de vibração desta banda porém esta hipótese não deve ser considerada no caso do Vermelho onde a composição da camada tetraédrica é aproximadamente constante nas cloritas estudadas.

Aquecimento progressivo das pastilhas de KBr foi efetuado para todas as amostras com temperaturas de 110, 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C durante duas horas. A Fig. 4.7B mostra os resultados obtidos para a amostra 67-24, a mais rica em níquel. Entre 400 e 500°C duas pequenas bandas 4 e 1 começam a se destacar devido à destruição da camada brucítica. A banda 2, correspondente à camada brucítica magnesiânica, no entanto, desaparece com o aquecimento a 600°C. Sendo as bandas 1, 2 e 3 já conhecidas para cloritas magnesianas e ferríferas em geral (SHIROZU 1980), conclui-se que a banda 4 poderia refletir a presença do Ni. Duas possibilidades podem ser aventadas para explicar a origem desta banda: ou trata-se de folheto octaédrico 2:1 com Al, Fe e Ni ou de camada brucítica com Ni. Ora, a presença de Ni no folheto octaédrico torná-lo-ia mais estável do que o folheto com Mg e, conseqüentemente, mais resistente ao aquecimento. No entanto, a banda 4 é destruída antes da banda 1 correspondente à vibração $\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ do folheto 2:1. Desta forma a hipótese mais viável é a que considera a banda B como representativa de Ni nos octaedros da camada brucítica. Conclui-se então que o níquel nas cloritas estudadas não se situa majoritariamente na camada 2:1, como havia sido estabelecido para as cloritas de Jacupiranga (MANCEAU et al, 1984) mas na camada brucítica.

Duas conclusões principais podem ser tiradas dos dados apresentados. A evolução das cloritas da rocha fresca para o minério oxidado se dá por substituição do magnésio pelo níquel, acompanhada em parte pelo alumínio. O detalhamento da fórmula química das cloritas no minério oxidado mostrou que o ferro está presente principalmente sob a forma de Fe^{3+} , que o alumínio octaédrico deve estar concentrado na camada brucítica, embora não ausente na camada 2:1 e o níquel, a exemplo de Al, situa-se principalmente na camada brucítica. Tendo em vista os resultados obtidos duas fórmulas

Fig. 4.7: Espectros de infravermelho de cloritas, região de vibração de estiramento do OH. A = Variação em função do teor de níquel, B = Aquecimento progressivo das pastilhas de KBr, (amostra 67-24)

estruturais podem ser sugeridas. Para as cloritas do minério silicatado, o ferro é considerado Fe^{2+} e o Ni estaria em posições octaédricas da camada 2:1 enquanto o Al está principalmente na camada brucítica numa proporção de 60% para 40%. No minério oxidado, é colocado todo o ferro como Fe^{3+} e uma proporção maior de Al na camada brucítica, 70%. O níquel, que excede a quantidade normalmente atribuída à camada 2:1 nas cloritas do minério silicatado, é colocado na camada brucítica. Desta forma, as fórmulas estruturais sugeridas são:

1.2 Goethitas

Embora, de modo geral, as goethitas sejam a principal fase portadora de níquel nos minérios lateríticos de níquel do tipo oxidado, nenhuma prova estrutural de como o níquel está incorporado na goethita, baseada em caracterizações de detalhe, foi apresentada. O que se tem são os indícios obtidos por SCHELLMANN (1978) através de análise de correlação em microsonda que indicam que o níquel pode estar associado à goethita e que uma substituição simultânea Fe^{3+} por $\text{Ni}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ é possível. Por outro lado, os estudos de síntese de goethitas com alguns elementos de transição, efetuados por GERTH (1990), mostraram como evidência para a substituição isomórfica Ni-Fe uma variação sistemática do parâmetro *b*, embora não haja variação nos demais parâmetros, como no caso dos outros elementos investigados. GERTH (op. cit.) utilizou dados de análises químicas, difração de raios X e observações ao MEV para caracterizar os materiais sintetizados. Outro trabalho que, embora não tendo estudado o níquel, apresenta resultados interessantes sobre a incorporação de metais de transição na goethita é o de SCHWERTMANN *et al.* (1989) sobre a substituição Fe-Cr em goethitas sintetizadas. Mostrou que há uma diminuição significativa dos parâmetros cristalográficos com o aumento da incorporação do Cr, principalmente no eixo *c*. Também a cristalinidade, medida através do MCD, pode sofrer alterações em função da incorporação de Cr, mas apenas acima de 7mol% de Cr. Os cristais de goethita rica em cromo formados são mais finos, menores e mais irregulares do que os cristais mais puros. As possibilidades de incorporação do níquel

pela goethita ficam entre 1-2% segundo SCHELLMANN (1978) e entre 3-3,5% de acordo com a incorporação máxima de 6-7 mol% sugerida pelos experimentos de GERTH (1990). Esta pequena incorporação é utilizada pelo autor como explicação para a ausência de variação no parâmetro *c* nas goethitas níquelíferas. Cálculos termodinâmicos efetuados por KIBONZI (comunicação pessoal) indicam uma incorporação máxima possível da ordem de 3-4%NiO. De qualquer modo, embora ainda incipientes, os resultados estão de acordo com os teores médios usualmente encontrados no minério oxidado dos depósitos lateríticos de níquel.

Com as goethitas separadas, provenientes de diferentes níveis do minério oxidado dos poços 7,17 e 67A, foram efetuados difratogramas de raios X que mostraram picos nem sempre bem definidos, de modo geral largos, sugerindo uma má cristalinidade. Um longo período de aquisição foi utilizado para obter difratogramas adequados ao estudo da cristalinidade. Foram efetuados os cálculos de MCD que, por não levarem em conta a correção em função das características do equipamento, têm um valor acima de tudo comparativo. A Tabela 4.5 mostra os principais dados obtidos tanto para a cristalinidade quanto para os parâmetros cristalográficos. Os dados de teores de níquel disponíveis são os dados de análises químicas efetuados nas amostras totais. Apenas com as amostras 7-1, 7-3 e 7-5 foram confeccionadas as pastilhas com as goethitas separadas e analisadas à microsonda. Os dados obtidos para estas amostras mostraram uma boa concordância com as análises químicas totais, de modo que se pode considerar que nas amostras desprovidas de clorita do nível oxidado o teor de níquel na amostra representa o teor de níquel na goethita.

Verifica-se que a espessura média do domínio de coerência é em geral baixa. São da mesma ordem de grandeza dos valores determinados para as goethitas cromíferas sintetizadas por SCHWERTMANN *et al.* (1989). Situam-se na parte inferior da faixa de variação das goethitas dos solos de Nova Caledônia, entre 140 e 330Å, estudadas por SCHWERTMANN & LATHAM (1986). De fato, ao Mössbauer em temperatura ambiente as amostras apresentaram apenas um *doublet* e picos mal definidos o que é característico de materiais com baixa cristalinidade e cristais menores do que 100Å. Não há uma clara tendência de variação do MCD em função dos teores de níquel, embora ao maior teor de níquel corresponda o mais baixo valor de MCD encontrado.

Com relação aos parâmetros cristalográficos, é possível, numa primeira aproximação, verificar através dos gráficos da Fig. 4.8 que há uma variação dos mesmos com o aumento do teor de níquel. A melhor correlação encontrada foi com o parâmetro *b*, a exemplo do que havia sido verificado por GERTH (1990), embora haja também uma correlação positiva com *c* e com o volume. Com o parâmetro *a* não há uma correlação nítida.

Tabela 4.5: Cristalinidade e parâmetros cristalográficos das goethitas separadas. Os teores de NiO são teores na amostra total. MCD = espessura média do domínio de coerência calculado de acordo com a fórmula de Scherrer (Å).

amostra	MCD(110)	MCD(111)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	%NiO
corpo V1							
67-3	163Å	148Å	4,6203	9,9717	3,0146	138,8908	1,33
67-14	201Å	180Å	4,6191	10,0068	3,0338	140,2343	1,7
67-18	139Å	146Å	4,6044	9,9616	3,0290	138,9312	2,08
67-24	107Å	144Å	4,6160	10,0384	3,0074	139,3547	2,37
corpo V2							
7-1	193Å	199Å	4,5942	9,9809	3,0180	138,3901	1,68
7-3	140Å	153Å	4,5940	9,9552	3,0079	137,5660	1,09
7-5	128Å	144Å	4,6123	9,9459	3,0152	138,3166	0,91
17-1	178Å	132Å	4,6373	9,9916	3,0190	139,8831	2,15

Fig. 4.8: Variação dos parâmetros cristalográficos em função do teor de níquel (NiO%= porcentagem em peso do óxido na amostra total)

A análise dos espectros IV efetuados com as goethitas separadas mostra que há variações nas bandas de ressonância em função da presença do níquel, porém os resultados não são conclusivos. Na zona das vibrações de deformação do OH, as vibrações no plano e fora do plano mostram variações significativas em função do teor de níquel, caindo, respectivamente, de 907 para 897 e de 804 para 798 cm^{-1} nas amostras com maior teor de níquel (Tabela 4.6). No entanto, fora do plano, estas variações são contínuas, sendo mais significativas. No caso das goethitas cromíferas sintéticas, SCHWERTMANN *et al.* (1989) verificaram um aumento nestas vibrações com o aumento no teor de cromo. Este aumento da frequência de vibração foi atribuído à diminuição na ligação Me-OH verificada pela diminuição do eixo *c* com aumento da incorporação de Cr. Assim, como a correlação com o eixo *c* é positiva no caso das goethitas estudadas, seria de se esperar a diminuição na frequência de vibração de deformação do OH. Desta forma, embora os dados químicos disponíveis não sejam suficientemente precisos, há uma coerência nos resultados. No entanto, deve-se levar em conta também que estas variações nas vibrações podem ser devidas a variações na cristalinidade das goethitas e à possibilidade de incorporação de outros elementos como Al, Si e Cr. O teor em níquel que poderia estar presente é bastante baixo para que sua presença tenha um registro importante nos espectros de infravermelho.

Tabela 4.6: Posição das bandas de ressonância de infravermelho das goethitas estudadas, na região de vibração de deformação do OH.

	vibração de deformação do OH		%NiO
	no plano (cm^{-1})	fora do plano (cm^{-1})	
67-1	898	798	1,77
67-3	901	801	1,33
67-14	897	796	2,02
67-18	897	798	2,08
67-24	897	796	2,37
7-1	897	798	1,68
7-3	907	804	1,09
7-5	907	804	1,10

Para complementar os dados obtidos, uma das amostras de goethita (67-24) separada foi analisada ao microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução com analisador. As goethitas apresentam-se sob a forma de agregados policristalinos com partículas em forma de "baguettes" (Fig. 4.9). Diversas análises químicas foram efetuadas nas partículas e constata-se que as goethitas contêm alumínio, cromo e níquel. Os teores médios constam da Tabela 4.7A. Verifica-se que as goethitas contêm em média 3% de NiO com uma distribuição praticamente homogênea, na faixa entre 2 e 4%. Nenhuma

Fig. 4.9: Imagem de partículas de goethita obtida ao microscópio eletrônico de transmissão, mostrando a característica forma de "baguette".

concentração de níquel foi detectada, portanto, não deve haver óxi-hidróxido de níquel associado à goethita. Os teores de Cr_2O_3 são mais baixos, média de 0,7%, não ultrapassando 3% enquanto o Al_2O_3 é mais variável com um teor médio de 3%. Nas análises efetuadas, teores anormalmente elevados de sílica foram encontrados; os dados incluindo a sílica constam da Tabela 4.7B. Foi observada a presença de uma membrana cuja análise mostra ser exclusivamente constituída por um gel de sílica (não difrata) e que poderia estar associada às "baguettes" analisadas, contaminando as análises. Os diagramas da Fig. 4.10, confeccionados com os dados da Tabela 4.6A, mostram a variação de composição entre as diferentes partículas analisadas. Há uma correlação negativa entre os teores de Al_2O_3 e NiO e os de Fe_2O_3 sugerindo substituição do ferro por estes dois elementos. No caso do cromo não há uma correlação nítida. Apesar dos problemas nas análises efetuadas, a distribuição homogênea dos teores e a correlação negativa $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, são indicações no sentido de uma substituição diadômica do ferro pelo níquel.

Tabela 4.7: Análises químicas de partículas de goethita efetuadas por microscopia eletrônica analítica, n° de análises = 35. (A = dados recalculados eliminando-se a sílica; B = dados originais).

A	Fe_2O_3	Al_2O_3	NiO	Cr_2O_3
média	93,17	3,17	2,96	0,71
máximo	98,71	6,87	5,9	2,68
mínimo	87,32	0	0,05	0
desvio p.	2,66	1,66	1,19	0,74

B	Fe_2O_3	Al_2O_3	NiO	Cr_2O_3	SiO_2
média	76,18	2,56	2,41	0,58	18,27
máximo	90,16	5,58	3,98	2,46	37,42
mínimo	54,89	0,00	0,04	0,00	5,51
desvio p.	6,41	1,34	0,93	0,63	6,12

Estudos por espectroscopia Mössbauer efetuados por NAHON *et al.* (1982) em depósitos da Costa do Marfim, que possuem um importante horizonte de minério oxidado, mostraram a presença de 5% Al_2O_3 , 2,8% NiO e 0,98% Cr_2O_3 nos oxihidróxidos de ferro, valores bastante semelhantes aos teores encontrados neste trabalho, nas partículas de goethitas analisadas por microscopia eletrônica analítica (Tabela 4.7). Além disso, referem-se também os autores à presença de microssilificações associadas aos oxihidróxidos de ferro. Microssilificações foram observadas em algumas seções delgadas dos níveis superiores do minério oxidado do Vermelho, através de análises ao MEV, embora não tenham sido detectadas nos difratogramas de raios X das amostras separadas. Estas microssilificações podem gerar durante a preparação das amostras os géis sílicosos

Fig. 4.10: Variação dos teores de alumínio, níquel e cromo em relação ao ferro nas partículas de goethita (análises AEM).

detectados nas análises das partículas de goethita. Com base nos estudos efetuados, NAHON *et al.* (1982) propõem que Al, Ni e Cr estejam presentes na estrutura das goethitas.

No caso do material estudado neste trabalho, também não foram encontradas provas conclusivas da incorporação do níquel na estrutura de goethitas naturais. No entanto, pode-se dizer que a variação do parâmetro *b* com aumento no teor de níquel, bem como a variação observada na posição das bandas de ressonância das vibrações OH dos espectros infravermelho e os resultados de análises de partículas efetuadas ao MET, apontam para a substituição diadóquica do ferro pelo níquel embora, devido à diferença de carga, o processo pelo qual se faz a compensação de cargas reste a investigar.

1.3 Esmeclitas

As esmeclitas não são fases minerais presentes em todo o perfil. Aparecem apenas em níveis dentro do minério oxidado, provavelmente onde o serpentinito estava originalmente cortado por veios de piroxenito. Além destes níveis, aparecem também no poço 6, que corresponde a um domínio piroxenítico rebaixado no perfil topográfico do corpo V1, e também no minério silicatado em poços mais próximos à borda do corpo (4 e 14), indicando uma mudança na composição do corpo. Neste item serão caracterizadas esmeclitas presentes dentro do minério oxidado do poço 67A, onde estas encontram-se associadas a bolsões de quartzo, num horizonte que vai de 6 a 12m de profundidade.

Como mencionado no item 1.1, de modo geral, as esmeclitas níquelíferas não são ainda bem estudadas do ponto de vista cristalquímico, embora sua presença tenha sido detectada em numerosos jazimentos lateríticos. No Brasil, apenas as esmeclitas provenientes da alteração dos piroxenitos de Jacuba - Niquelândia foram detalhadamente caracterizadas do ponto de vista cristalquímico. BOSIO *et al.* (1975) denominaram nontronita a garnierita a 15 Å presente nos poços de Jacuba I, nas quais cerca de 14% das posições octaédricas da camada 2:1 e 15% das da camada interfoliar seriam ocupadas por Ni (teor de 5,44%NiO). COLIN (1984) e COLIN *et al.* (1985) estudaram as esmeclitas de Jacuba II, classificando-as como Fe-saponitas ricas em níquel, onde este ocuparia de 33 a 50% dos sítios octaédricos (teores em NiO entre 9 e 20%). Estudos posteriores de uma amostra de parte da população de esmeclitas de Jacuba II efetuados por DECARREAU *et al.* (1987) revelaram sua natureza mista, com domínios nontroníticos alternados ou adjacentes a domínios pimelíticos que conteriam o níquel. Além das esmeclitas naturais, trabalhos de síntese efetuados por DECARREAU (1981, 1983) mostraram a possibilidade

de solução sólida completa entre um polo magnésífero e um níquelífero, tendo sido obtidas stevensitas e saponitas com razão atômica Ni/(Ni+Mg) entre 0 e 1.

A questão da forma com que se apresenta o ferro nestes minerais foi determinada inicialmente por BOSIO *et al.* (1975) através de análise química que mostrou que todo o ferro está presente como Fe^{3+} , confirmado pelos estudos de espectroscopia Mössbauer de nontronitas efetuados por GOODMAN *et al.* (1976). Estudos ao Mössbauer efetuados por COLIN *et al.* (1985) e DECARREAU *et al.* (1987) confirmaram este fato nas esmectitas níquelíferas, além de definirem sua presença apenas em posições octaédricas. Devido à semelhança com o material estudado neste trabalho e por serem os únicos dados disponíveis, utilizamos estas informações na definição da fórmula estrutural das esmectitas do Vermelho.

As esmectitas estudadas apresentam-se ao microscópio ótico como um material mal cristalizado, com coloração esverdeada à LN e amarelada (fim da primeira ordem) ou azulada à LP. Análises à microsonda eletrônica das amostras 67-11 e 67-6, cujos resultados médios encontram-se na Tabela 4.8A, forneceram as fórmulas estruturais médias da Tabela 4.8B.

Tabela 4.8: Dados de análises químicas obtidos através de análises à microsonda eletrônica (A) e fórmula estrutural (B); base 11 oxigênios.

A	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Total
67-6(n=5)	0,15	9,60	0,88	50,37	0,02	12,49	0,03	8,70	0,16	0,62	0,02	0,04	83,10
67-11(n=5)	1,73	9,51	3,85	54,22	0,12	7,14	0,13	8,30	0,10	1,60	0,14	0,00	86,84

B	Si	Al ^{IV}	Mg	Fe ³⁺	Ni	Al ^{VI}	Mn	Co	Ti	Cr	Na	Ca	K
67-6(n=5)	3,95	0,05	1,12	0,82	0,55	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,02
67-11(n=5)	3,99	0,01	0,98	0,50	0,58	0,27	0,01	0,00	0,01	0,01	0,26	0,14	0,02
média	3,97	0,03	1,05	0,66	0,56	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,10	0,02

A fórmula estrutural sugerida pela média dos resultados apresentados para as duas amostras é a seguinte:

Trata-se de fórmula incomum, que torna difícil a classificação das esmectitas. Há um excesso de cátions octaédricos (respectivamente 2,5 e 2,3) em função de um excesso de Mg. Com relação às nontronitas normais (WEAVER & POLARD 1973), as esmectitas analisadas contêm pouco alumínio (0,177 em média) e alto magnésio (1,048). Por outro lado, a quantidade de R^{3+} é muito alta (0,75-0,85) para uma saponita (normalmente <0,50), embora os conteúdos de Al e Fe sejam compatíveis com uma natureza

saponítica. Os cátions bivalentes correspondem a 67% e 67,5% dos cátions octaédricos, baixo para uma esmectita trioctaédrica, mas compatível com as dioctaédricas.

Comparando os resultados de análises químicas com os obtidos para as esmectitas de Niquelândia, verifica-se que as do Vermelho são menos niquelíferas (Ni ocupa apenas 21,7% e 24,7% das posições octaédricas), possuem menos Al e Fe, sendo o Mg e não o Ni o cátion octaédrico predominante. No gráfico de BRIGATTI (1981) (Fig.4.11), elas situam-se próximas ao limite inferior do campo das saponitas ferruginosas e no diagrama de FONTANAUD (1982) (Fig. 4.12) situam-se fora dos campos tanto das nontronitas quanto das saponitas, embora bem mais próximas das últimas. Os dados químicos sugerem uma esmectita di-trioctaédrica.

Para complementar as informações obtidas pelas análises químicas à microsonda, duas amostras de esmectitas separadas, 67-5 e 67-11 foram estudadas por difração de raios X. Os difratogramas obtidos (Fig. 4.13) mostram o pico (001) a 15,7Å, típico de esmectitas. Após saturação com etileno glicol, um pico (001) a 17,6Å e um pico (002) a 8,7Å mostram a expansão de todas as camadas, enquanto observa-se um colapso das mesmas para 9,7Å após aquecimento a 490°C durante 4 horas. Um pico a 7,1Å pode ser devido à presença em pequenas quantidades de clorita que está presente também nestes níveis do perfil de alteração (Cap.III - Item 4.3). A reflexão (06-33) é normalmente utilizada para determinação da natureza di ou trioctaédrica das esmectitas. As espécies dioctaédricas apresentam *d* variando entre 1,48-1,50Å e as trioctaédricas entre 1,53-1,55Å (BRINDLEY & BROWN, 1980). Os valores encontrados, entre 1,50 e 1,51Å poderiam ser característicos de uma estrutura intermediária ditrioctaédrica, como verificado para a série beidelita-saponita por GRAUBY *et al.* (1993). O caráter simétrico da raia (06-33) da amostra 67-11 indica a presença de uma fase única enquanto a discreta assimetria observada para a amostra 67-5 pode indicar a existência de mais de uma fase mineral, em pequena quantidade, tal como observado por GRAUBY *et al.* (1993) ao estudar amostras da série saponita-beidellita. A espessura média do domínio de coerência segundo eixo *c* (001) é de 52-53Å, aproximadamente 4,5 folhetos e é de 120-110Å segundo o plano *a,b*; valores semelhantes aos encontrados por COLIN (1984).

Cabe aqui ressaltar que os dados de análises químicas obtidos através de microsonda eletrônica, cujo feixe possui um diâmetro mínimo de 1µ não estará refletindo a composição de uma partícula monomineralica, mas um conjunto de partículas que podem possuir composições químicas variadas. PAQUET *et al.* (1982), estudando a composição de partículas de esmectitas provenientes da alteração de olivina-piroxenitos encontraram dados bastante variados concluindo que a população de esmectitas constitui um grupo com composições químicas variáveis entre nontronitas, beidelitas ferríferas e Fe-saponitas. Esta pode ser uma razão para os problemas encontrados ao se efetuar uma classificação das

Fig. 4.11: Situação das esmectitas do poço 67 no diagrama de BRIGATTI (1981).

Fig. 4.12: Situação das esmectitas do poço 67 no diagrama de FONTANAUD (1982).
Vértices em átomos/ célula unitária.

Fig. 4.13: Difratoogramas de raios X de esmectita, exemplo da amostra 67-11
I) amostra orientada: (A = natural; B = glicolada; C = aquecida à 490 ° C
II) amostra não orientada

esmectitas a partir das análises químicas obtidas à microsonda eletrônica e sua integração com os dados obtidos através de difração de raios X.

Outras técnicas podem fornecer resultados que permitam um avanço na compreensão da estrutura cristalina das esmectitas. Neste trabalho as amostras separadas foram também estudadas por espectroscopia do infravermelho. Os espectros infravermelhos obtidos para as amostras separadas são de modo geral típicos de nontronitas. Na Fig. 4.14 pode ser observado o espectro obtido para a amostra 67-11. Estão presentes as bandas de absorção 3546, 1027 e 460 cm^{-1} , típicas de nontronitas segundo GOODMAN *et al.* (1976). A banda 675 cm^{-1} , que corresponde à vibração Si-O, é ligeiramente mais intensa do que habitualmente e mostra uma assimetria no flanco esquerdo em direção a um comprimento de onda maior, da ordem de 710 cm^{-1} . Esta banda pode ser decorrente da superposição de duas bandas, a 670 cm^{-1} (Si-O, +Ni) e a 710 cm^{-1} (δ Ni₃(OH)) que são características de filossilicatos níquelíferos tipo pimelita (RUSSEL *et al.* 1970; BRINDLEY *et al.* 1979) e foram também observadas por DECARREAU *et al.* (1987) nas esmectitas de Niquelândia. Na região correspondente a altos comprimentos de onda constata-se a presença de duas bandas principais: 3626 cm^{-1} correspondente à vibração ν Ni₃(OH) (DECARREAU *et al.* 1987) e 3546 cm^{-1} correspondente à vibração ν Fe³⁺₂ (OH) típica de nontronitas (GOODMAN *et al.* 1976).

Os resultados obtidos com IV mostram que a distribuição do ferro e do níquel se dá em domínios ora ferríferos ora níquelíferos, uma vez que não foram detectadas vibrações mistas. No caso das esmectitas de Niquelândia (DECARREAU *et al.* 1987), esta distribuição em domínios foi atribuída a diferentes fases minerais: uma tipo pimelita rica em níquel e outra tipo nontronita, sem níquel, compondo assim partículas mistas. No entanto, nestas esmectitas o difratograma de raios X mostra uma acentuada assimetria da reflexão (06-33) com um pico principal a 1,53Å e um secundário a 1,51Å o que lhes daria um caráter trioctaédrico mais importante ao contrário do que foi verificado nas esmectitas do Vermelho, onde, provavelmente, esta distribuição em domínios refere-se à camada octaédrica da esmectita.

Outra informação fornecida pelos espectros IV é que não foi detectada a presença de alumínio na camada octaédrica; portanto, se existir, será em muito pouca quantidade. Pode-se portanto atribuir todo o alumínio à camada tetraédrica. Como não foi efetuado o teste Hofmann-Klemen, não é possível saber se há carga tetraédrica nestas esmectitas e portanto se também há substituição do Si por Fe³⁺ na camada tetraédrica. O excesso de sílica resultante pode ser devido à presença de sílica microcristalina a criptocristalina misturada com a argila. O excesso de Mg encontrado nas análises químicas pode ser devido em parte à uma contaminação com clorita que, como foi visto no item anterior, é magnesiânica. Uma outra parte pode ser atribuída a camada interfoliar; a presença

Fig. 4.14: Espectro de absorção do infravermelho das esmectitas, exemplo da amostra 67-11.

de Mg nesta camada foi também sugerida por TRESCASES (1975) para as esmectitas de Nova Caledônia.

Considera-se que as esmectitas estudadas teriam uma natureza nontronítica, cuja fórmula sugerida, eliminando-se o excesso de sílica devido à contaminação com quartzo e o excesso de Mg decorrente da possível contaminação com cloritas, seria:

1.4 Serpentinhas

As serpentinas constituem a principal fase mineral da rocha fresca e do minério silicatado. Não estão presentes no minério oxidado, razão pela qual seu estudo não foi privilegiado neste trabalho. Os dados de análises químicas pontuais obtidos à microsonda eletrônica mostraram resultados variados para os teores de níquel. A Tabela 4.8A apresenta os dados médios por nível analisado. Deve-se ressaltar que as análises que deram origem a estas médias podem provir de diferentes tipos de serpentinas. Muitas análises foram descartadas em função do baixo total obtido devido, provavelmente, ao fato dos minerais estarem já alterados, parcialmente dissolvidos. É interessante ressaltar que composições intermediárias entre serpentinas e cloritas foram encontradas em pontos no contato entre os dois minerais, sugerindo passagem de uma fase à outra.

Uma distinção entre os minerais da família das serpentinas é bastante difícil do ponto de vista químico, sendo usualmente utilizadas para diagnóstico as texturas e o aspecto morfológico dos cristais observados ao microscópio eletrônico de transmissão. No entanto, BOUKILI (1984) e BARBOSA (1992) mostraram que as antigoritas são em geral mais ricas em alumínio do que lizarditas e crisotilas, sendo a distinção química entre essas duas espécies muito mais difícil. Os resultados químicos e as texturas observadas permitem dizer que, provavelmente, estes três tipos de minerais estão presentes na jazida de níquel do Vermelho. Na Tabela 4.9 constam apenas os resultados de análises químicas que apresentaram um bom fechamento. Diversas análises foram efetuadas em amostras do corpo V1 e mesmo não apresentando bom resultado mostraram que as serpentinas analisadas são quase desprovidas de alumínio, correspondendo possivelmente a análises de lizarditas, posto que não foram efetuadas nos veios cujo aspecto fibroso caracteriza a presença de crisotila. Já as provenientes de amostras do corpo V2 apresentam teor de alumínio compatível com os das antigoritas. É interessante ressaltar que estas serpentinas mais ricas em alumínio são também mais ricas em níquel (Tabela 4.8A). Uma correlação

Tabela 4.9: Análises químicas médias das serpentinas obtidas por análise à microsonda eletrônica (A) e fórmula estrutural (B) das serpentinas calculada na base de 7 oxigênios. (*amostra 15-8 = rocha fresca, amostras 28-5 e 4-18 = rocha parcialmente alterada)

A	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	MnO	FeO	CoO	NiO	K2O	CaO	TiO2	Cr2O3	Total
15-8 (n=1)	0	38,48	0,14	39,62	0,09	2,43	0,04	0,28	0,03	0,08	0	0,01	81,20
28-5 (n=10)	0,09	34,83	0,93	38,98	0,09	5,70	0,09	1,80	0,03	0,08	0,17	0,82	83,60
4-18 (n=2)	0,34	25,25	0,32	47,07	0,03	7,46	0,02	0,54	0,20	0,51	0,06	0,41	82,20
67-35 (n=1)	0,12	34,02	0,56	39,32	0,06	6,52	0,13	1,39	0,03	0,07	0,07	0,02	82,30
67-37 (n=2)	0,16	31,86	0,75	39,99	0,11	4,07	0,08	3,97	0,10	0,09	0,01	0,07	81,24

B	28-5	67-37	67-35	15-8	4-18
Si	1,93	2,04	1,98	1,98	2,31
Al ^{IV}	0,05		0,02	0,01	
Fe ^{IV}	0,02			0,01	
Al ^{VI}	—	0,04	0,01	—	0,02
Fe ^{VI}	0,22	0,16	0,25	0,08	0,28
Na	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03
Mg	2,56	2,42	2,55	2,87	1,84
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni	0,07	0,16	0,06	0,01	0,02
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Ti	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02

inversa entre níquel e ferro é também observada e concorda com os resultados obtidos por BARBOSA (1992) e BOUKILI (1984) para as rochas ultrabásicas de Campo Formoso (BA).

A Tabela 4.8B mostra as fórmulas estruturais das serpentinas, nas quais é possível verificar-se que elas apresentam altos teores de sílica, chegando mesmo a um excesso em algumas amostras. Este alto teor em sílica também foi verificado nas serpentinas de Campo Formoso (BARBOSA 1992 e BOUKILI 1984).

2. AS FASES MINERAIS ESTÉREIS

Outras fases minerais estão presentes tanto na rocha fresca quanto nos minérios silicatado e oxidado. Embora a caracterização destas fases não faça parte dos objetivos deste trabalho, alguns dados, principalmente químicos, foram obtidos a partir da análise de seções delgadas ao MEV e à microsonda eletrônica.

Na rocha fresca, em duas amostras (15-8 e 17-6) foi detectada a presença de flogopita ao redor dos Cr-espinélios. Seu modo de ocorrência é semelhante ao observado para as cloritas em outras amostras o que sugere que a formação das cloritas seja, pelo menos em parte, decorrente de alteração hidrotermal das flogopitas. Algumas análises à microsonda eletrônica foram efetuadas nas seções delgadas das amostras de rocha fresca e os resultados médios constam da Tabela 4.10 A. Na parte B da tabela são apresentadas as fórmulas estruturais médias das flogopitas.

Tabela 4.10: Análises químicas médias das flogopitas, obtidas com microsonda eletrônica (A) e fórmula estrutural calculada na base de 11 oxigênios (B).

A	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	FeO	CoO	NiO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	total
17-6(n=6)	0,13	23,95	14,51	38,37	0,03	4,02	0,04	0,17	9,72	0,00	0,23	0,32	91,48
15-8(n=4)	0,24	24,18	12,08	37,46	0,05	3,71	0,00	0,13	7,26	0,02	0,45	0,39	85,97

B	Na	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Co	Ni	K	Ca	Ti	Cr
17-6(n=6)	0,02	2,57	1,26	2,83	0,00	0,23	0,00	0,02	0,92	0,00	0,01	0,02
15-8(n=4)	0,03	2,67	1,14	2,89	0,00	0,22	0,00	0,01	0,78	0,00	0,03	0,02
média	0,03	2,62	1,20	2,86	0,00	0,22	0,00	0,02	0,85	0,00	0,02	0,02

A fórmula estrutural média das flogopitas sugerida pelas análises obtidas é:

Os Cr-espinélios estão presentes desde a rocha fresca até a superfície do perfil de alteração, mas não constituem fase mineral abundante. A Tabela 4.11A apresenta os resultados das análises químicas obtidas à microsonda eletrônica com o teor de ferro não convertido para óxido. As fórmulas estruturais foram calculadas na base 32 oxigênios, considerando-se $R^{3+}=R^{2+}$, uma vez que não havia dados sobre a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} . Trata-se de cromitas aluminosas e cromitas ferríferas de acordo com a classificação de STEVENS (1944) (Fig. 4.15). As análises das amostras 67-35 e das do poço 15 correspondem a Al-cromitas, semelhantes às encontradas por BOUKILI (1984), embora sejam mais ferríferas. Os Cr-espinélios das amostras do poço 4 apresentam composições de ferrocromitas, como as de BARBOSA (1992). Os dados de análises químicas não obtiveram um bom fechamento, posto que as condições de análise utilizadas eram mais adequadas a filossilicatos. Por este motivo, muitas análises foram descartadas, o que não permitiu um acompanhamento das variações químicas sofridas por estes minerais durante o processo de alteração. Há que se registrar que o teor de Cr nas amostras de rocha parcialmente alterada (4-18 e 28-5) é ligeiramente mais elevado do que nas amostras de minério silicatado analisadas, embora o número de análises seja muito pequeno para apontar uma tendência.

3. CONCLUSÕES

O estudo detalhado das fases minerais presentes no minério laterítico de níquel do Vermelho põe em evidência sua complexidade.

A fase mineral que mais concentra o níquel é a clorita que possui teores de até 16%NiO. No entanto, este teor é bastante variável, mostrando que há uma evolução das cloritas durante o processo de alteração. As cloritas do minério oxidado, sendo mais ricas em níquel e mais pobres em magnésio do que as do minério silicatado, indicam que o processo de alteração promove a substituição Ni/Mg. Foi também possível determinar que nessas cloritas do minério oxidado, mais enriquecidas em níquel, este encontra-se principalmente na camada brucítica, assim como o alumínio. Ainda nessas cloritas os estudos de espectroscopia Mössbauer, detectaram que o ferro encontra-se principalmente como Fe^{3+} .

Embora apresentando teores menos elevados de níquel do que as cloritas, as goethitas são a principal fase portadora de níquel por serem mais abundantes e apresentarem teores mais homogêneos. Os trabalhos efetuados sugerem que a incorporação do níquel se dê por substituição do ferro na estrutura da goethita.

Tabela 4.11: Análises químicas dos Cr-espinélios obtidas por microsonda eletrônica (A) e fórmulas estruturais (B) calculadas na base de 32 oxigênios.

A	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe	CoO	NiO
67-35	0,12	9,38	22,26	1,06	0,01	0,05	0,20	41,12	0,31	18,01	0,00	0,00
67-35	0,06	8,05	19,79	0,22	0,00	0,02	0,17	44,79	0,17	18,48	0,00	0,02
4-11	0,11	2,90	8,40	0,31	0,00	0,03	0,26	42,16	0,41	32,85	0,06	0,33
4-11	0,01	2,72	9,88	0,10	0,00	0,02	0,20	40,75	0,31	32,66	0,00	0,15
4-11	0,04	3,24	11,23	0,39	0,01	0,02	0,33	40,40	0,43	31,36	0,13	0,20
15-3	0,01	4,72	16,94	0,00	0,06	0,16	0,12	41,31	0,19	23,35	0,07	0,13
15-3	0,00	4,22	16,22	0,00	0,00	0,10	0,15	39,94	0,03	27,29	0,04	0,00
4-18	0,38	3,10	4,54	3,67	0,04	0,35	0,09	45,47	0,28	26,83	0,17	0,00
28-5	0,08	9,11	18,87	0,52	0,00	0,02	0,10	44,98	0,38	18,77	0,12	0,04
28-5	0,09	7,99	15,07	1,34	0,11	0,05	0,13	47,12	0,26	18,08	0,15	0,13
28-5	0,00	8,14	18,97	0,86	0,01	0,00	0,17	46,50	0,15	20,17	0,00	0,11
28-5	0,16	6,17	14,24	0,74	0,03	0,02	0,22	45,93	0,32	20,26	0,00	0,13

B	15-3	15-3	4-11	4-11	4-11	4-18	67-35	67-35	28-5	28-5	28-5	28-5
Cr	8,48	8,20	8,65	8,36	8,29	9,33	8,44	9,19	9,23	9,67	9,54	9,43
Fe ³⁺	1,06	1,81	3,22	3,07	2,86	2,29	0,75	0,48	0,92	0,72	0,78	0,83
Al	5,18	4,96	2,57	3,02	3,44	1,39	6,81	6,06	5,77	4,61	5,81	4,36
Mg	1,83	1,63	1,12	1,05	1,25	1,20	3,63	3,11	3,52	3,09	3,15	2,39
Mn	0,04	0,01	0,09	0,07	0,09	0,06	0,07	0,04	0,08	0,06	0,03	0,07
Fe ²⁺	5,49	5,85	6,01	6,10	5,95	5,24	4,31	4,71	4,35	4,35	4,88	4,85

Fig. 4.15: Classificação das cromitas do Vermelho no diagrama de STEVENS (1944)

A questão da presença de produtos amorfos niquelíferos não foi investigada porém a quantidade destes produtos diminui em direção ao topo do perfil em favor da goethita, o que pode ser acompanhado pelo aparecimento dos picos de goethita que, no minério oxidado são bastante nítidos. Também nas amostras separadas os difratogramas não mostram em geral o "background" convexo que indicaria a presença de amorfos. Além disso as análises químicas à microsonda eletrônica efetuadas nas pastilhas com goethitas puras mostra teores bastante semelhantes aos da análise química total mostrando que, no minério oxidado o níquel não está associado majoritariamente a produtos amorfos. A pequena quantidade de amorfos no minério oxidado foi também registrada por TRESCASES (1975) em Nova Caledônia e por OLIVEIRA (1980) em Santa Fé

As esmectitas são fases minerais menos freqüentes por ocorrerem apenas localizadamente, tanto verticalmente, no perfil quanto horizontalmente, no depósito do Vermelho. Incorporam níquel em teores altos, em média 8,5%, nas cavidades octaédricas. Os estudos efetuados indicam tratar-se de nontronitas com níquel em domínios alternados aos de ferro na camada octaédrica, ausência de alumínio nesta camada e presença de magnésio em posição interfoliar.

As serpentinas niquelíferas são a principal fase portadora de níquel do minério silicatado. As análises químicas mostram teores de até 3,97%NiO. De maneira geral, neste tipo de serpentinas, o alto teor de níquel pode ser devido à presença de géis niquelíferos nas descontinuidades ou recobrindo o mineral ou à substituição do magnésio pelo níquel, nos octaedros. No caso do Vermelho, as análises à microsonda foram efetuadas em serpentinas que não apresentavam a coloração amarelada típica da presença de géis, portanto, os teores encontrados referem-se, provavelmente, ao níquel presente nos octaedros dessas serpentinas.

Com relação às fases minerais estéreis, há a destacar apenas que as cromitas são principalmente cromitas aluminosas, embora algumas análises tenham dado pontos no campo das cromitas ferríferas do diagrama de STEVENS (1944)(Fig. 4.15).

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO: O CICLO DO NÍQUEL

O desenvolvimento de um depósito laterítico de níquel se dá, essencialmente, através de um processo de substituição progressiva dos silicatos da rocha-mãe (rochas ultramáficas - dunitos ou peridotitos, total ou parcialmente serpentinizadas) por, em última instância, hidróxidos de ferro e níquel. No entanto, durante o processo, dois tipos de horizontes considerados minério são formados: um primeiro momento da alteração intempérica leva à formação do minério silicatado cuja alteração posterior gera o minério oxidado. As espessuras relativas destes dois horizontes variam bastante de um depósito para outro e, em função das especificidades de seu tratamento, apenas um dos tipos será explorado comercialmente.

O ritmo e a intensidade do enriquecimento em níquel no perfil e o tipo de perfil formado, com seus minerais característicos são influenciados por fatores morfoclimáticos e relativos à composição petrográfica, textura e estrutura da rocha-mãe. Assim, a presença de minerais com diferente suscetibilidade à alteração intempérica, na rocha-mãe, seu grau de fraturamento, que controla a percolação das soluções, as condições climáticas com umidade variável e a presença eventual de estações contrastadas que influenciam a dissolução, remoção ou fixação dos elementos químicos, e as variações topográficas conduzem a tipos específicos de perfis de alteração, característicos de cada jazida.

OLIVEIRA *et al.* (1992), LELONG *et al.* (1976), GOLIGHTLY (1981), SCHELLMANN (1983) e TRESCASES (1979, 1986), em seus trabalhos de síntese baseados em diferentes depósitos minerais do Brasil e do mundo, fornecem as principais informações que permitem uma compreensão deste processo.

No início da alteração, o meio é quase confinado, praticamente não há circulação de água e o pH é alcalino. Nestas condições, apenas o magnésio é solúvel e o níquel tem um comportamento praticamente insolúvel. Dos silicatos que podem estar presentes na rocha-mãe, olivina e serpentina principalmente, a olivina é o primeiro mineral a se alterar, inicialmente com corrosão de suas bordas. Através das fraturas vai se transformando em produtos amorfos ferruginosos ou em esmectitas ferruginosas que retêm o níquel e que envolvem núcleos ainda frescos. É, em seguida, rapidamente dissolvida deixando vazios parcialmente preenchidos por seus produtos de alteração niquelíferos, criando uma microporosidade. Embora mais resistentes do que as olivinas, as serpentinas desde o início da alteração vão sendo impregnadas por aqueles materiais ferruginosos com

níquel, tomando-se cada vez mais amareladas e mais enriquecidas em níquel. Quando a serpentinização foi mais intensa restam poucos núcleos de olivina e apenas parte da rede de serpentina será impregnada pelos produtos ferruginosos. A alteração das serpentinas geralmente inicia-se após o desaparecimento das olivinas. No início do ataque, podem se formar vazios na estrutura cristalina da serpentina em função da partida do magnésio. Estes sítios podem ser ocupados por níquel que esteja disponível nas soluções. Portanto, à medida que é liberado em função da dissolução dos silicatos primários (olivina) o níquel é fixado nas fases neoformadas a partir da hidrólise das olivinas, acompanhando o ferro e parte da sílica, ou, eventualmente, incorporado nas serpentinas. Há, portanto, uma acumulação relativa do Ni e Fe devida à eliminação de Mg e também de parte da sílica.

Com a porosidade gerada pela dissolução das olivinas, há uma intensificação na circulação da água, aumenta a dissolução da sílica, as soluções tornam-se menos concentradas, o pH se torna mais ácido e a serpentina começa a ser dissolvida, dando lugar a uma pequena quantidade de produtos amorfos ferruginosos os quais, retêm níquel. Em consequência da dissolução das serpentinas, a porosidade vai aumentando e gerando condições mais agressivas de alteração. Assim, em direção ao topo do nível silicatado, as serpentinas desaparecem. Os produtos amorfos ferruginosos e silicosos niquelíferos evoluem para goethita, com retenção apenas de parte do níquel. Solúvel nas novas condições em que se processa o intemperismo, o níquel restante migra para baixo e lateralmente, no perfil. A presença de fases minerais capazes de incorporar o níquel nos níveis inferiores do perfil será a responsável por sua fixação. A incorporação dar-se-á principalmente nos silicatos hipógenos (serpentinas e, eventualmente, cloritas ou vermiculitas) com vazios na estrutura cristalina em formação na base do perfil, nas esmectitas e nas garnieritas, que ocorrem preenchendo diáclases da rocha-mãe. A acumulação de níquel passa então a ser absoluta em função deste aporte de material proveniente dos níveis superiores do perfil.

Com o prosseguimento da alteração, a transformação goethita-hematita que se processa durante a formação da laterita ferruginosa no topo do perfil, liberam cada vez mais níquel, aumentando as possibilidades de enriquecimento absoluto nos níveis inferiores do perfil de alteração. Em função das condições de drenagem e das condições topográficas haverá uma componente de migração lateral mais ou menos importante que pode propiciar um transporte oblíquo de níquel em solução, de montante para jusante. Tal tipo de transporte é bem descrito em Nova Caledônia (TRESCASES 1975) onde a migração oblíqua do níquel permite acumulações nas baixadas pantanosas da ilha a partir dos platôs. Também em Niquelândia (OLIVEIRA & TRESCASES 1982; COLIN *et al.* 1990), Santa Fé (OLIVEIRA & TRESCASES 1980) e Barro Alto (TRESCASES & OLIVEIRA 1981) os balanços geoquímicos mostram que a forte acumulação absoluta de níquel encontrada nos

vales suspensos ou nas baixadas só pode ser explicada por um aporte lateral deste elemento.

Na formação dos depósitos lateríticos de níquel, os diferentes elementos químicos vão se fixar em diferentes níveis do perfil de alteração, em função de sua solubilidade. O mais solúvel, Mg, é praticamente lixiviado do perfil; já um pouco menos solúveis o Si e o Ni acumulam-se na base do perfil; os de solubilidade intermediária como manganês, cobalto e níquel, na parte intermediária e os elementos residuais, insolúveis, ferro e cromo concentram-se no topo, acompanhados por parte do níquel. O níquel, insolúvel na base do perfil e móvel a partir da intensificação do intemperismo, encontra armadilhas que o retém em todos os níveis do perfil.

No Vermelho, o perfil de alteração que constitui o depósito laterítico de níquel desenvolveu-se a partir de rochas onde a serpentinização foi, praticamente, completa. A mineralogia da rocha mãe é simples sendo constituída por serpentina com quantidades subordinadas de clorita, magnetita e cromita. O níquel está contido nas serpentinas e nas cloritas. Apenas raros restos de olivina foram observados nas amostras de rocha fresca; assim, a formação dos produtos típicos de sua alteração não é comum no Vermelho. Como consequência, somente em um dos perfis pôde-se observar a mudança de coloração da rede de serpentina para amarelada. Na maior parte das amostras, no início da alteração, apenas a serpentina mal cristalizada é afetada liberando o níquel. Por ser pouco solúvel nas condições reinantes na base do perfil, o níquel permanece, sendo incorporado nos produtos amorfos sílicoferrosos que resultam da dissolução das serpentinas, mantendo ainda a estrutura da rocha. Com o prosseguimento da alteração, as demais gerações de serpentina vão se dissolvendo, intensificando a liberação de níquel. Há também a cristalização dos amorfos ferrosos em goethita, formando um plasma onde apenas parte do níquel é fixada. Mais tarde do que as serpentinas, as cloritas também começam a ser dissolvidas. O início do ataque das serpentinas e das cloritas tem como consequência, devido à lixiviação do magnésio, a formação de vazios na estrutura cristalina que podem ser ocupados pelo níquel. Assim, as serpentinas e cloritas, parcialmente alteradas, se transformam em armadilhas propícias à incorporação do níquel. São, portanto, minerais hipógenos que vão reter o níquel supérgeo.

A intensificação do processo de laterização, com diminuição do pH, acarreta a dissolução completa das serpentinas, com lixiviação da sílica e magnésio e cristalização do ferro como goethita. Apenas parte do níquel que estava contido na serpentina será incorporado pela goethita. O desaparecimento da serpentina é no final relativamente brusco e marca a passagem para o minério oxidado. Além da goethita e das fases minerais residuais estéreis (magnetita e Cr-espinélio), cloritas, bastante enriquecidas em níquel, podem estar presentes, em quantidades importantes, em todos os níveis do minério oxidado.

Os dois minerais portadores de níquel na rocha fresca, serpentinas e cloritas, evoluem de maneiras diferentes durante o processo de laterização. As serpentinas sofrem uma fase de enriquecimento em níquel e depois são dissolvidas liberando-o, enquanto as cloritas não perdem níquel, apenas se enriquecem. A concentração de níquel nas cloritas da rocha fresca é de 0,3%NiO em média. No minério silicatado, suas características óticas se alteram e ela passa a possuir teores da ordem de 1,5 - 2,0%. Há portanto um enriquecimento, que é semelhante ao sofrido pela serpentina, provavelmente resultado da incorporação de níquel nos vazios da estrutura cristalina deixados pela lixiviação do magnésio. Os estudos efetuados por MANCEAU (1984) para cloritas de Niquelândia indicam que provavelmente o níquel está contido nas cavidades octaédricas da camada 2:1. Pode-se supor que as cloritas niquelíferas do minério silicatado do Vermelho sejam do mesmo tipo. No minério oxidado, como foi mostrado nos diagramas de variação química, as cloritas são diferentes, um pouco mais aluminosas e muito mais niquelíferas. Estudos efetuados por RIGHI *et al.* (1993) em oxissolos com clorita sugerem que a alteração destes minerais, neste ambiente, começa pela dissolução da camada brucítica e, conseqüentemente, fragmentação do mineral. De fato, a intensificação das feições de dissolução e a fragmentação dos cristais de clorita é marcante no minério oxidado, no caso do Vermelho. Ainda, os estudos de detalhe efetuados nessas cloritas mostraram que, nelas, o níquel está preferencialmente localizado na camada brucítica. Portanto, o próprio mecanismo de dissolução das cloritas, que se processa preferencialmente na camada brucítica e cria aí, por perda de magnésio, os sítios mais propícios à incorporação de níquel tem como conseqüência seu enriquecimento. Também a transformação goethita - hematita que se processa na parte superior do perfil de alteração, levando à formação do nível de laterita ferruginosa, libera níquel em solução que, ao migrar para baixo no perfil, aumentará sua disponibilidade nos níveis subjacentes do minério oxidado. Portanto, as cloritas destes níveis podem incorporar ainda mais níquel fornecendo os teores expressivamente maiores destas cloritas (entre 8 e 15%NiO) se comparados às do minério silicatado. A persistência das cloritas niquelíferas em praticamente todos os níveis do minério oxidado, apesar dos sinais de dissolução que aparecem desde a base deste nível, levam a supor que a incorporação de níquel pode ser o principal fator de sua estabilização. Apesar das transformações sofridas pela clorita que levam, num primeiro momento, a um enriquecimento em níquel na camada 2:1 e, em seguida, na camada brucítica, ela continua a possuir o arcabouço da estrutura cristalina essencialmente hipógeno.

Dos diversos depósitos de níquel estudados do ponto de vista da evolução dos perfis de alteração, poucos contêm clorita como uma fase mineral importante. No depósito de Niquelândia, por exemplo, são referidos dois tipos: as cloritas hipógenas que desaparecem no início da alteração e as neoformadas que acompanham os veios de manganês nos níveis superiores do perfil de alteração (COLIN 1984). Não há, portanto

continuidade da evolução das cloritas ao longo do perfil. Em Nova Caledônia (TRESCASES 1975), embora existam cloritas em vários níveis do perfil, foram detectadas como niquelíferas apenas as interestratificadas que ocorrem em zona de intenso fraturamento, associadas aos demais minerais que constituem as gamieritas. Em Liberdade (MG), as cloritas estão restritas à base do perfil preenchendo diáclases da rocha fresca, também associadas às gamieritas. Os estudos de BRINDLEY & de SOUZA (1975a e b) caracterizam uma amostra de clorita niquelífera, mas não sua evolução. Não são tampouco conhecidos na literatura estudos deste tipo de cloritas utilizando espectroscopia do infra-vermelho. As características das cloritas do Vermelho e, conseqüentemente, as hipóteses levantadas para explicar sua evolução não podem, portanto, ser comparadas às de outros depósitos.

A quantidade de clorita existente no perfil não é suficiente para retenção de todo o níquel liberado nas transformações serpentina - goethita ou goetita - hematita. Parte deste níquel poderá ainda ser incorporado pelas esmectitas dos níveis argilosos intercalados no minério oxidado ou precipitar junto com a sílica formando o talco presente nos bolsões de quartzo. O níquel restante migrará para baixo no perfil e será incorporado nas serpentinas e cloritas hipógenas, com vazios na estrutura, que se formam na base deste perfil, fechando, assim seu ciclo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As características gerais do depósito de níquel do Vermelho com base nos resultados da pesquisa mineral efetuada pela DOCEGEO foram apresentados por ALVES *et al.* (1986). BERNARDELLI *et al.* (1983) estabeleceram a gênese do depósito através do estudo de algumas toposseqüências e CORREA *et al.* (1984) apresentaram as características gerais de um poço com teores anômalos de níquel. No entanto, estudos de detalhe de caracterização do minério não haviam ainda sido efetuados. Os estudos desenvolvidos no decorrer deste trabalho mostraram alguns resultados que permitem um avanço no conhecimento do minério e fornecem subsídios importantes para os futuros estudos de tratamento do minério.

Como os minérios lateríticos em geral, também o minério do Vermelho é complexo, pois o níquel se associa a diferentes fases minerais, em diferentes concentrações, tanto no minério silicatado quanto no oxidado. Assim é que os teores médios encontrados no minério silicatado se devem principalmente à serpentina enriquecida em níquel, que é o mineral predominante, às cloritas que também contêm níquel e ao plasma sílico-ferruginoso que se forma a partir da alteração das serpentinas. Nessas fases o teor de níquel está principalmente entre 2 - 3% NiO (serpentinas e cloritas) e 1,5% (plasma). O níquel ocorre substituindo o magnésio nas cavidades octaédricas das serpentinas e, provavelmente, também substituindo o magnésio nas cavidades octaédricas da camada 2:1 das cloritas. Os Cr-espinélios e as magnetitas, além de quartzo em veios eventualmente presentes, são desprovidos de níquel. A proporção relativa entre os minerais estéreis e niquelíferos fornecerá os teores médios variáveis encontrados neste tipo de minério.

No minério oxidado, embora a constituição mineralógica seja mais simples, a variação nos teores de níquel incorporados pelas diferentes fases minerais é maior do que no minério silicatado. Nestes níveis, as fases portadoras de níquel são as goethitas do plasma goethítico e as cloritas. As goethitas são a fase mineral mais abundante, e seus teores variam entre 0,9 e 1,7%NiO. As cloritas, embora sejam menos abundantes, concentram muito níquel, atingindo teores de 8 a 15%. Neste caso o níquel, além de substituir o magnésio na camada 2:1, ocorre também na camada brucítica; nas goethitas, substitui diadóquicamente o ferro na estrutura. Portanto, o papel das cloritas na composição do teor médio do minério oxidado é importante, apesar de sua menor abundância com relação à goethita. Por exemplo, o minério oxidado do corpo V2 apresenta teores médios em níquel mais altos que os do corpo V1, onde as cloritas são menos abundantes. Assim, também no caso do minério oxidado, a quantidade relativa das fases minerais estéreis e niquelíferas é importante na composição dos teores médios.

Nos níveis superiores do minério oxidado um início de fenômeno de iluviação e compactação leva a um acúmulo de opacos, que são fases minerais estéreis com relação ao níquel, fazendo com que haja uma maior diluição dos teores desse elemento.

Um nível, intercalado no minério oxidado, com teores excepcionais de níquel, às vezes está presente nos perfis. Sua distribuição espacial, no entanto, é desconhecida. Neste nível foi identificada, além de cloritas, a presença de esmectitas níquelíferas com teores por volta de 8% NiO; nestas, de natureza nontronítica, o Ni ocorre em domínios alternados com domínios ferríferos na camada 2:1. Há ainda a destacar a presença de talco níquelífero (teores não determinados) mal cristalizado caracteristicamente de neoformação que, nos bolsões de quartzo, aparece envolvendo os cristais, conferindo-lhe a cor verde característica do crisoprásio. Neste nível, mais pobre em opacos, a presença de mais fases portadoras de níquel, esmectitas, cloritas e talco, pode explicar os altos teores encontrados,

A persistente presença da clorita de origem hipógena ao longo de praticamente todo o perfil de alteração, exceto nos seus níveis superiores representados pela laterita ferruginosa, é uma peculiaridade do depósito do Vermelho. Em alguns outros depósitos lateríticos de níquel como Niquelândia, Liberdade, Morro do Níquel e Nova Caledônia a clorita também está presente na rocha fresca ou no perfil de alteração porém restritas a determinados horizontes no perfil. Uma explicação para sua estabilidade excepcional num ambiente laterítico, como no Vermelho, pode ser exatamente a incorporação do níquel disponível em substituição ao magnésio liberado a medida que as cloritas se alteram. ZEISSINK (1969) registra também a presença de cloritas ao longo de praticamente todo o perfil de alteração em depósitos níquelíferos lateríticos da Austrália que, embora apresentem semelhanças com as do Vermelho, não são níquelíferas. O autor atribui a estabilidade destes minerais no perfil à presença de cromo na estrutura cristalina da clorita, embora não tenham sido efetuados estudos de detalhe nestes minerais.

Com relação às esmectitas, são reconhecidas três possibilidades para sua formação num perfil laterítico sobre rochas ultramáficas: alteração das olivinas em condições de drenagem difícil no início da alteração, alteração da serpentina em condições climáticas semi-áridas ou então alteração de piroxênios. Independente de sua gênese, as esmectitas poderão absorver níquel, se este elemento estiver disponível. No Vermelho, foram detectados dois tipos de esmectitas. As estudadas neste trabalho, níquelíferas, são provavelmente provenientes da alteração dos piroxênios que constituem intercalações piroxeníticas nos serpentinitos e que se enriquecem por incorporação do níquel proveniente dos níveis superiores evoluídos a partir de serpentinitos. CORREA *et al.* (1984) referem-se a um nível esmectítico níquelífero espesso, cuja origem é provavelmente semelhante à das esmectitas estudadas neste trabalho. Há, ainda, esmectitas nos perfis desenvolvidos a partir de lentes de piroxenitos, em fundos de vales suspensos, que são estéreis. Em Niquelândia,

em situação semelhante, os perfis são enriquecidos em níquel devido à migração lateral, enquanto no Vermelho, devido ao desenvolvimento essencialmente vertical do perfil, esta migração lateral não ocorre.

Em síntese, dois tipos de fases minerais portadoras de níquel foram determinadas no minério laterítico de níquel do Vermelho. Um constituído por minerais que mantêm um arcabouço estrutural essencialmente hipógeno, embora sua composição química se modifique à medida que incorpora níquel durante sua alteração: serpentinas e cloritas. Outro, por fases minerais neoformadas, goethita principalmente, mas também esmectitas e talco essencialmente supérgenos.

Além do níquel, outros elementos de transição podem ser encontrados em concentrações importantes em perfis lateríticos. No próprio distrito de Carajás, na jazida de cobre do Salobo 3A, os teores de cobre encontrados no perfil de alteração, desenvolvido sob as mesmas condições climáticas do Vermelho, são da mesma ordem dos teores encontrados no minério primário e, a exemplo do níquel, também não são encontrados minerais de cobre que justifiquem esses teores. Os estudos efetuados neste depósito (TOLEDO-GROKE *et al.* 1989) mostram que o cobre está associado a filossilicatos, a oxi-hidróxidos de ferro ou, em menor proporção, a compostos de manganês. Os filossilicatos que contêm cobre são hidrobiotita, vermiculita e esmectitas. É interessante ressaltar que o cobre associado à biotita alterada pode estar tanto na camada octaédrica, quanto na camada interfoliar da hidrobiotita, e nas interfoliares da vermiculita o que guarda uma semelhança com a distribuição do níquel nas cloritas. Como a biotita sã não contém cobre, verifica-se que o enriquecimento de seus produtos de alteração é função de processos supérgenos que tornam o cobre disponível no meio. Nas esmectitas, também do tipo nontronita, o elemento de transição estaria em posição interfoliar, o que não foi verificado no caso de esmectitas niquelíferas nem no Vermelho, nem nas de Niquelândia ou Nova Caledônia. No Salobo constata-se também a presença de cobre nos produtos ferruginosos que se depositam nas fissuras da biotita, da mesma forma que provavelmente contêm níquel os produtos amorfos ferruginosos, produtos da dissolução das serpentinas, no Vermelho, ou os produtos ferruginosos que colore as serpentinas nos depósitos de níquel em geral. Os óxi-hidróxidos de ferro que se desenvolvem desde o início da alteração, mas que são mais abundantes nos níveis superiores do perfil de alteração também são fases minerais às quais o cobre se associa (VEIGA & SCHORSCHER 1991). De acordo com estes autores, constituem a principal fase portadora de cobre, em função de sua quantidade, embora os teores mais elevados estejam associados aos filossilicatos e aos minerais de manganês. Os teores associados a materiais onde os oxi-hidróxidos de ferro são mais importantes são da ordem de 1,25%Cu ao passo que caem para cerca de 0,72% Cu nos materiais onde os silicatos predominam. Embora não tenham sido efetuados estudos de detalhe, os autores concluem que o cobre estaria principalmente associado a óxidos de ferro hidratados amorfos e que sua presença inibiria

sua posterior cristalização em goethita. Ao contrário, o níquel, nos depósitos onde sua associação com os óxi-hidróxidos de ferro foi investigada, está associado à goethita, porém sempre de baixa cristalinidade.

Um paralelo entre os comportamentos destes dois elementos de transição mostra que, embora sendo móveis no ambiente onde se processa a alteração laterítica, a presença de fases minerais capazes de incorporá-los, principalmente filossilicatos e oxihidróxidos de ferro, pode fixá-los no perfil de alteração levando à concentrações que os tornem economicamente exploráveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, C. A.; BERNARDELLI, A. L.; BEISIEGEL, V. R.- 1986 - A jazida de níquel laterítico do Vermelho, serra dos Carajás, Pará. In: Schobbenhaus, C.R. & Coelho, C.E.S. (Coords.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Rio de Janeiro, DNPM.. v.2, p. 325-340.
- ANGELI, N. - 1989 - *Pesquisa dos jazimentos de níquel e geologia da Folha Ipanema - MG*. São Paulo, 290 p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, USP.
- BARBOSA, R. M.- 1992 -*Evolução geoquímica e mineralógica da cobertura de alteração das rochas críferas de Campo Formoso (Mina Coitezeiro): Comportamento do cromo nas alterações hidrotermais e supérgena*. São Paulo, 161 p. (Tese de Doutorado., Instituto de Geociências, USP).
- BERNARDELLI, A. L.; MELFI, A. J.; OLIVEIRA, S. M. B. de.; TRESCASES, J.J.- 1983 - The Carajás nickel deposit. In: MELFI, A. J. & CARVALHO, A. (eds). *Laterisation processes: proceedings at the II International Seminar on Laterisation processes*. São Paulo, IAG. p. 107-118.
- BESSET, F. & COUDRAY, J.- 1978 - Le comportement du nickel dans les processus d'altération des peridotites de Nouvelle Calédonie. *Bulletin du Bureau de Recherches géologiques et Minières.. Section II*, 3: 201-223
- BISH, D. L. & BRINDLEY, G. W.- 1978 - Deweylites, mixtures of poorly crystalline hydrous serpentine and talc-like minerals. *Mineralogical Magazine*, 42: 75-79.
- BLAIS, S. & AUVRAY, B. - 1990 - Serpentinization in the archaean komatiitic rocks of the Kuhmo greenstone belt, eastern Finland. *Canadian Mineralogist*, 28(1): 55-66.
- BOSIO, N.; HURST, V. J.; SMITH, R. L.- 1975 - Nickeliferous nontronite, a 15 Å garnierite at Niquelândia, Goiás, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, 23: 400-403.
- BOUKILI, H. - 1984 - *Pétrologie, minéralogie et géochimie des altérations des roches ultrabasiques à chromites de Campo Formoso, Brésil*. Strasbourg, Thèse 3ème cycle, Université de Strasbourg, 130 p.
- BRIGATTI, M. F.- 1981 - Hisingerite: a review of its crystal chemistry. Intern Clay Conf., 35:97-110.
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G. - 1980 - *Crystal structures of clay and their X-ray identification*, Mineralogical Magazine, London. 495p.
- BRINDLEY, G.W. & de SOUZA, J. V. de- 1975a - Nickel-containing montmorillonites and chlorites from Brazil, with remarks on schuchardtites. *Mineralogical Magazine*, 40: 141-152.
- BRINDLEY, G.W. & de SOUZA, J. V. de- 1975b - A golden-coloured, ferri-nickel chlorite. *Mineralogical Magazine*, from Morro do Niquel, Minas Gerais, Brasil. *Clays and Clay Minerals*, 23: 11-15.
- BRINDLEY, G.W. & HANG, P.T.- 1973 - The nature of garnierites I. *Clays and Clay Minerals*, 21: 27-40.
- BRINDLEY, G. W. & MAKSIMOVIC, Z.- 1974 - The nature and nomenclature of hydrous nickel-containing silicates. *Clay Minerals*, 10: 271-277.

- BRINDLEY, G. W. & WAN, H. M.- 1975 - Compositions, structures and thermal behaviour of nickel-containing minerals in the lizardite-nepouite series. *American Mineralogist*, **60**: 863-871.
- BRINDLEY, G. W.; BISH, D. L. & WAN, H. M.- 1977 - The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Mineralogical Magazine*, **41**: 443-452.
- BRINDLEY, G. W.; BISH, D. L. & WAN, H. M.- 1979 - Compositions, structure, and properties of nickel-containing in the kerolite-pimelite series. *American Mineralogist*, **64**: 615-625.
- CASTRO FILHO, L. W. & MATTOS, S. C.- 1986 - Depósitos de níquel laterítico de Jacaré e Jacarezinho, Município de São Félix do Xingu, Pará. In: Schobbenhaus, C. R; & Coelho, C.E.S. (Coords.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Rio de Janeiro, DNPM.. v.2, p. 369-384.
- CERVELLE, B. D. & MAQUET, M.- 1982 - Cristallochimie des lizardites substituées Mg-Fe-Ni par spectrométrie visible et infrarouge proche. *Clay Minerals*, **17**:377-392.
- CHUKHROV, F. V.; ZVYAGIN, B. B.; ERMILOVA, L. P.; GORSHKOV, A. I.- 1972 - New data on iron oxides in the weathering zone. In: Proceedings of International Clay Conference, Madrid. p. 397-404.
- CHUKHROV, A. I.; GORSHKOV; SIVITSOV, V. V.; BARESOVSKAIA- 1983 - On the manganese mineralogy in the lateritic weathering crusts of ultrabasic rocks. In : IMELFI, A. J. & CARVALHO, A. (eds). *Laterisation processes: proceedings at the II International Seminar on Laterisation processes*. São Paulo, IAG. p. 147-158.
- COEY, J. M. D.; CHUKROV, F. W. ; ZYAGIN, B. B. - 1984 - Cation distribution, Mössbauer spectra and magnetic properties of ferripyrophyllite. *Clays and Clay Minerals*, **32**: 198 - 204.
- COLIN, F.- 1984 - *Étude pétrologique des altérations de pyroxénite du gisement nickélifère de Niquelândia (Brésil)*. Tese de "Doctorat de spécialité". Université Paris VII. 137p.
- COLIN, F.; NOACK, Y.; TRESCASES, J. J.; NAHON, D.- 1985 - L'altération latéritique debutant des piroxénites de Jacuba, Niquelândia, Brésil. *Clay Minerals*, **20**: 93 -113
- COLIN, F.; NAHON, D.; TRESCASES, J. J.; MELFI, A.J.- 1990 - Lateritic weathering of pyroxenites at Niquelandia, Goiás, Brazil: The supergene behaviour of nickel. *Economic Geology*, **85**: 1010 - 1023.
- CORREA, S. L. A.; OLIVEIRA, N. P.; SCHWAB, R. G.- 1984 -Alguns aspectos mineralógicos e geoquímicos da laterita niquelífera do Vermelho, serra dos Carajás, e suas implicações genéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, Rio de Janeiro, *Anais*. Rio de Janeiro, SBG. v. .4838 - 4849.
- DECARREAU, A.- 1983 - Étude expérimentale de la cristallogénèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique-solution aqueuse pour les métaux M²⁺ de la première série de transition. *Sciences Géologiques Mémoire*, **74**: 1 -185.
- DECARREAU, A.- 1981 - Cristallogénèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques. *Comptes Rendu Academie Science Paris, Serie D*, **292**: 61 - 64.
- DECARREAU, A.; COLIN, F.; HERBILLON, A.; MANCEAU, A.; NAHON, D.; PAQUET, H.; TRAUTH-BADAUD, D.; TRESCASES, J.-J.- 1987 -Domain segregation in Ni-Fe-Mg-smectites. *Clays and Clay Minerals*, **35**(1):1-10.

- De ENDREDY, A.S. -1963- Estimation of free iron oxides, in soils and clays by a photolyte method. *Clay Minerals Bulletin*, **29**(5): 209 - 217.
- De PARSEVAL, Ph. FOURNES, L.; FORTUNE, J-P.; MOINE, B.; FERRET, J.- 1991 - Distribution du fer dans les chlorites par spectrométrie Mössbauer ^{57}Fe : Fe^{3+} dans les chlorites du gisement de talc-chlorite de Trimouns (Pyrénées, France). *Comptes Rendu Academie Science Paris, Serie II*; **312**: 1321 - 1326.
- De WAAL- 1970 - Nickel Minerals from Barberton, South Africa: III.Willemseita, a nickel-rich talc. *American Mineralogist*, **55** (1-2): 18 -30.
- De YOUNG Jr., J.H.; SUTPHIN, D.M.; WERNER, A.B.T.; FOOSE, M.P.- 1985 - International strategic minerals inventory. Summary Report-Nickel. U. S. Geological Survey, Circular, 930D: 1 - 62..
- ESSON, J. & SANTOS, L.C.S. dos - 1978 - The occurrence, mineralogy and chemistry of some garnierites from Brazil. *Bulletin du Bureau de Recherches géologiques et Minières.. Section II*, **3**: 263-274.
- FONTANAUD, A.- 1982 - *Les faciès d'altération supergène des roches ultrabasiqes: etude de deux massifs de Iherzolite* (Pyrénées, France). 108 p. Doctorat, Thèse 3ème cycle. Geologie Appliquée. Université de Poitiers, France.
- FOSTER, M. D.- 1962 -Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U. S. Geological Survey Professional Paper, **414-A**: 1 - 33.
- GERTH, J.- 1990 - Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, **54**: 363 - 371.
- GOLIGHTLY, J.P.- 1981 - Nickeliferous laterite deposits.*Economic Geology*, **75th** :710 -735.
- GOODMAN, B.A.; RUSSEL, J.D.; FRASER A.R.; WOODHAMS, F.W.D. - 1976 - A Mössbauer and IR spectroscopy study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24**: 53 - 59.
- GRAUBY, O.; PETIT, S.; DECARREAU, A.; BARONNET, A. - 1993 - The beidellite-saponite series: an experimental approach. *European Journal of Mineralogy* **5** (4): 623-635.
- GUINIER, A. - 1956 - *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, Paris.740 p.
- HANG, P.T. & BRINDLEY, G.W.- 1973 - The nature of garnierites III. *Clays and Clay Minerals*, **21**: 51 - 57.
- HEIM, S.L. & CASTRO FILHO, L.W.- 1986 - A jazida de níquel laterítico de Puma-Onça, Município de São Félix do Xingu, Pará. In: Schobbenhaus, C. R; & Coelho, C.E.S. (Coords.). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*. Rio de Janeiro, DNPM.. v.2, p. 347 -368.
- HILLIER, S. & VELDE, B.- 1991 - Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic Low-temperature) chlorites. *Clay Minerals*, **26** (2): 149 - 168.
- KUHNEEL, R.A.; ROORDA, H.J.; STEENSMA, J.J.S.- 1978 - Distribution and partitioning of elements in nickeliferous laterites.*Bulletin du Bureau de Recherches géologiques et Minières.. Section II*, **3**: 191-206.
- LELONG, F.; TARDY, Y.; GRANDIN, G.; TRESCASES, J.J.; BOULANGE, B.- 1976 - Pedogenesis,chemical weathering and processes of formation of some supergene ore deposits. In: WOLF, K. H. (ed). *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*. Amsterdam, Elsevier. v. 3, p. 93 - 173.

- LUSSIEZ, P. & OSSEO-ASARE, K.- 1981 - Synthesis, characterization and dissolution behaviour of cupriferous and nickeliferous goethites. In: HAUSEN D.F. & PARK, W.C. (eds.), *PROCEEDINGS SYMPOSIUM. TMS-AIME Process Mineralogy Committee at the 110th AIME Annual Meeting*. p. 291 - 304.
- MAKUMBI, L. & HERBILLON, A.J.- 1972 - Vermiculitisation expérimentale d'une chlorite. *Bulletin du Groupe Français des Argiles*, **24**: 153 -164.
- MANCEAU, A.- 1984 - *Localisation du nickel dans les phyllosilicates. Applications aux minerais de nickel de Nouvelle Calédonie*. Paris, Thèse 3^{ème} cycle, Université Paris VII, 99 p.
- MANCEAU, A. & CALAS, G.- 1983 - Crystallochemistry of secondary nickeliferous minerals resulting from the alteration of New Caledonian peridotites. *Sciences Géologiques Mémoire*, **73**: 153 - 159.
- MANCEAU, A.; LLORCA, S.; CALAS, G.- 1987 - Crystal chemistry of cobalt and nickel in lithiophorite and asbolan from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, **51**: 105 - 113.
- MELFI, A.J. - 1974 - Características geoquímicas e Mineralogical Magazine, ógicas dos estádios iniciais de alteração superficial das rochas ultrabásicas de Barro Alto (GO). *Boletim IG-USP*, **5**: 117 - 128.
- MELFI, A.J.; TRESCASES, J.J.; OLIVEIRA, S.M.B. de- 1980 - Les latérites nickelifères du Brésil. *Cahier Orstom. Série Géologie.*, **11 (1)**: 15 - 42.
- MOODY, J. B.- 1976 - Serpentinization: a review. *Lithos*, **9**:125-138.
- NAHON, D.; PAQUET, H.; DELVIGNE, J.- 1982 - Lateritic weathering of ultramafic rocks and the concentration of nickel in the western Ivory Coast. *Economic Geology*, **77**: 1159-1175.
- OLIVEIRA, S.M.B. de - 1980 - *Alteração intempérica das rochas ultrabásicas de Santa Fé (GO) e gênese do depósito niquelífero*. São Paulo, 220 p. (Tese de doutoramento. Instituto de Geociências/USP).
- OLIVEIRA, S.M.B. de - 1990 - *Os depósitos de níquel laterítico do Brasil*. São Paulo, 89 p. (Tese de Livre-Docência/Instituto de Geociências, USP).
- OLIVEIRA, S.M.B. de & TRESCASES, J.J.- 1980 - Geoquímica da alteração supérgena das rochas ultramáficas de Santa Fé (Goiás-Brasil). *Revista Brasileira de Geociências*, **10 (4)**: 243 - 257.
- OLIVEIRA, S.M.B. de & TRESCASES, J.J.- 1982 - Estudo mineralógico e geoquímico da laterita niquelífera de Niquelândia-Goiás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, Salvador, 1982. *Anais*. Salvador, SBG. v. 3, p.1183 - 1190
- OLIVEIRA, S.M.B. de & TRESCASES, J.J.- 1985 - O depósito de níquel de Jacupiranga (SP): evolução mineralógica e geoquímica. *Revista Brasileira de Geociências*, **15 (3)**: 249 - 254..
- OLIVEIRA, S.M.B. de; TRESCASES, J. J.; MELFI, A.J.- 1992 - Lateritic nickel deposits of Brazil. *Mineralium Deposita*, **27**:137 - 146.
- OSTROWIKI, B.- 1965 -Minerały niklu strefy wietrzenia serpentynitow w Szklarach. *Prace Mineralogiczne*, **1**: 7 - 92.

- PAQUET, H.; DUPLAY, J. ; NAHON, D.- 1982 -Variations in the composition of phyllosilicates monocrystals in a weathering profile of ultrabasic rocks. *In: H. van Olphen & F. Veniale (eds.) Proceedings of International Clay Conference, Bologna, Pavia, 1981. , Elsevier, Amsterdam: 595-603.*
- PELLETIER, B.- 1983 - Localisation du nickel dans les minerais "garnieritiques" de Nouvelle-Calédonie. *Sciences Géologiques Mémoire.*, 73: 173 - 183.
- RIGHI, D.; PETIT, S. & BOUCHET, A.- 1993 - Characterization of hydroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. *Clays and Clay Minerals*, 41: 484 - 495.
- RUSSEL, J.F.; FARMER, V.C.; VELDE, B. - 1970 - Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra. *Mineralogical Magazine*, 37: 870-879.
- SHELLMANN, W.- 1978 - Behaviour of nickel, cobalt, and chromium in ferruginous lateritic nickel ores. *Bulletin du Bureau de Recherches géologiques et Minières.. Section II*, 3: 275-282.
- SHELLMANN, W.- 1983 - Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. *In: Laterisation processes: proceedings at the II International Seminar on Laterisation processes. São Paulo, IAG. p. 119 - 135.*
- SCHWERTMANN, U. & LATHAM, M.- 1986 - Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols. *Geoderma*, 39: 105 - 123.
- SCHWERTMANN, U.; GASSER, U.; STICHER, H.- 1989 - Chromium-for-iron substitution in synthetic goethites. *Geochimica et. Cosmochimica. Acta*, 49: 1909 - 1911.
- SHIROZU, H.- 1980 - Cation distribution, sheet thickness, and O—OH space in trioctahedral chlorites - an X-ray and infrared study. *Mineralogical Journal / Mineralogical Society of Japan*, 10: 14 - 34.
- SHIROZU, H.- 1985 - Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition. *Clay Science*, 6: 167 - 176.
- STEVENS, R.- 1944 - Composition of some chromites of the western hemisphere. *American Mineralogist.*, 29: 1 - 35.
- TOLEDO-GROKE, M. C.; PARISOT, J. C.; MELFI, A. J.; BOULANGÉ, B. - 1989 - Altération des biotites dans les roches cuprifères de Salobo 3A, serra dos Carajás (Brésil). II. Association du cuivre aux phyllosilicates secondaires. *Géodynamique*, 4 (2): 151 - 160.
- TRESCASES, J. J.- 1975 - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie. *Mémoires Orstom* 78, 280p.
- TRESCASES, J. J. - 1986 - Nickeliferous laterite: a review on the contribution of the last ten years. *Geological Survey of India Memoire*, 120: 51 - 62.
- TRESCASES, J. J.- 1979 - Remplacement progressif des silicates par les hydroxydes de fer et de nickel dans les profils d'altération tropicale des roches ultrabasiques. Accumulation résiduelle et épigénie. *Sciences Géologiques Bulletin*, 32 (4): 181 - 188.
- TRESCASES, J. J. & OLIVEIRA, S. M. B. de.- 1978 - Alteração dos serpentinitos de Morro do Niquel (MG). *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA.*, 30. Recife, 1978 *Anais. Recife. SBG. v. 4, p. 1655-1669.*

- TRESCASES, J. J. & OLIVEIRA, S. M. B. de- 1981 - A jazida de níquel de Barro Alto. *In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE*, 1. Goiânia, 1983. Ata. Goiânia, SBG. Núcleos Centro-Oeste e Brasília. p. 519 - 538.
- TRESCASES, J. J.; DINO, R.; OLIVEIRA, S. M. B. de- 1986 - Un gisement de nickel supergène en zone semi-aride: São João do Piauí (Brésil). *In: RODRIGUEZ- CLEMENTE, R & TARDY, Y (eds.) Geochemistry and mineral formation in the earth surface: proceedings of the International Meeting Geochemistry of the earth surface and Processes of Mineral Formation*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. P. 273-288.
- UYEDA, N.; HANG, P. T.; BRINDLEY, G. W.- 1973 - The nature of garnierites II. *Clays and Clay Minerals*, 21: 41 - 50.
- VEIGA, M. M. & SCHORSCHER, H. D.- 1991 -Relationship of copper with hydrous ferric oxides: Salobo, Carajás, PA, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 6 (2,3): 245 - 256.
- WEAVER, C. E. & POLARD, L. D.- 1973 - *The chemistry of clay minerals*. Amsterdam, Elsevier. 213 p. (Developments in Sedimentology, 15).
- WICKS, F. J. & O'HANLEY, D. S.- 1988 - Serpentine Minerals. *Reviews in Mineralogie*, 19: 89 - 167.
- WIEWIORA, A. - 1978 - Ni-containing mixed-layer silicates from Szklary, lower Silesia, Pollan. *Bulletin du Bureau de Recherches Geologiques et Minères, Section II*, 3: 247-261.
- WIEWIORA, A. & WEISS, Z.- 1990 - Crystallochemical classification of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Minerals*, 25: 83 - 92.
- ZEISSINK, H. E. - 1969 - The mineralogy and geochemistry of a nickeliferous laterite profile (Greenvale, Queensland, Australia). *Mineralium Deposita*, 4: 132 - 152.