UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**OS CHAPÉUS DE FERRO ASSOCIADOS AOS
DEPÓSITOS DE CANOAS (Pb-Zn-Ag),
ADRIANÓPOLIS (PR) E O'TOOLE (Cu-Ni-EGP),
FORTALEZA DE MINAS (MG)
CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA**

Rosely Aparecida Liguori Imbernon

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**OS CHAPÉUS DE FERRO ASSOCIADOS AOS
DEPÓSITOS DE CANOAS (Pb-Zn-Ag),
ADRIANÓPOLIS (PR) E O'TOOLLE (Cu-Ni-EGP),
FORTALEZA DE MINAS (MG) - CARACTERIZAÇÃO
TEXTURAL, MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA**

ROSELY APARECIDA LIGUORI IMBERNON

Orientador: Prof^a. Dr^a. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof^a. Dr^a. Sonia Maria Barros de Oliveira

Examinadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi

Prof. Dr. Aroldo Misi

Prof. Dr. Helmut Born

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005064

**OS CHAPÉUS DE FERRO ASSOCIADOS AOS
DEPÓSITOS DE CANOAS (Pb-Zn-Ag),
ADRIANÓPOLIS (PR) E O'TOOLE (Cu-Ni-EGP),
FORTALEZA DE MINAS (MG)
CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA**

Rosely Aparecida Liguori Imbernon

Orientadora: Profa. Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1998

Deixei de te ouvir dizer, pela primeira vez, "meu amor"...
Não pude ficar ao teu lado todas as vezes em que uma febre, dor de ouvido ou dor de
garganta te faziam deixar de sorrir ...
Tive que dizer "não", em momentos que eu só queria te dizer "sim"...
Por todo amor que você me deu ao longo desse período e que me fez superar estar ausente
da tua vida nestes momentos, eu dedico esse trabalho a você, meu filho Erico.

Eu te amo, mamãe.

AGRADECIMENTOS

Para a realização deste trabalho foi de fundamental importância a contribuição e colaboração de várias pessoas e entidades. Cabe aqui citar todos aqueles que, direta ou indiretamente, estiveram a meu lado durante esse período.

À Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira, mais uma vez, agradeço a orientação e a confiança no trabalho por mim desenvolvido.

Ao Dr. Alain Blot, agradeço a co-orientação e participação nas etapas de campo e nos trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Petrologia e Mineralogia da ORSTOM, em Bondy, França.

Ao Dr. Philippe Magat, agradeço a participação nas etapas de campo e ao auxílio na fases iniciais deste trabalho.

Ao geólogo Normando Queiroga e o Prof. Dr. Elias Carneiro Daitx pela facilidade de acesso à mina e afloramentos de chapéus de ferro de Canoas, da Mineração Plumbum S/A.

Ao Dr. Hercílio R. Rechemberg e Dra. Carmen S. de M. Partiti pela aquisição e interpretação dos espectros Mössbauer, bem como a atenção na discussão dos resultados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo recursos materiais que tornaram possível este projeto e pelas bolsas no país e no exterior a mim cedidas.

À Universidade de Mogi das Cruzes, UMC, ao Diretor de Pesquisa e Pós-Graduação, Prof. Dr. Isaac Roitman, ao Diretor do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Prof. Dr. José Carlos Morilla e ao Coordenador dos Cursos de Engenharia Química, Licenciatura e Bacharelado em Química, Prof. Dr. Gerson Unger de Oliveira, pelo apoio e disponibilização de recursos materiais nas etapas finais desse trabalho.

Aos técnicos e pesquisadores do Laboratório de Petrologia e Mineralogia da ORSTOM, em Bondy, França, pelo auxílio e, principalmente, a amizade durante o período de realização dos trabalhos lá realizados, em especial à Sra. Annie Bouleau, Sra. Tèrese Chéron, Sra. Alice Gilfrich, Sra. Nguyen Thi Dieu, Sra. Ginette Millot, Sra. Huguette Guénin, Sr. Thierry Pilorge, Dra. Martine Gerárd, Dr. Jean Marie Wackermann, e *in memoriam* Dr. Boka Kaloga.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Geociências, os quais foram de elevada importância, nos dando todo o apoio logístico necessário para o desenvolvimento dos trabalhos de laboratório, e conclusão final deste projeto. Em especial gostaria de agradecer ao carinho e amizade sempre dedicados pelas secretárias do Departamento de Geologia Geral, Nícia e Sonia, aos técnicos Samuel e Verônica, à bibliotecária Estela, e a todos o meu muito obrigado pela atenção dedicada aos alunos de pós-graduação.

Aos docentes do Instituto de Geociências, sempre abertos e dispostos a nos auxiliar quando solicitados.

Aos meus amigos e familiares, pela compreensão, apoio e carinho.

A todos, o meu muito obrigado.

RESUMO

Os chapéus de ferro associados ao depósito de Canoas mineralizado em Zn-Pb, em Adrianópolis (PR), e ao depósito de O'Toole mineralizado em Ni-Cu, em Fortaleza de Minas (MG), contêm concentrações anômalas desses metais base.

O intemperismo químico do minério sulfetado produziu uma série de feições mineralógicas e geoquímicas características que são diagnóstico para a prospecção mineral e identificação do tipo de depósito mineral.

Análises por espectrometria de raios X para elementos maiores e traços, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, análises microssituadas, foram utilizadas para este estudo.

No depósito de Canoas existem três ocorrências de chapéus de ferro, Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2, os quais apresentam diferenças nos teores de metais base dosados que pode estar relacionado ao tipo de minério e maturidade do chapéu de ferro. O chapéu de ferro de Canoas 1 ocorre sobre o minério primário e assemelha-se a uma zona de sulfato-carbonato. Os chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 apresentam feições e mineralogia características de chapéus de ferro maduros. A associação jarosita-goethita e em menor proporção hematita é a principal feição mineralógica dos chapéus de ferro de Canoas. As jarositas são uma fase transitória e armadilhas para o Pb.

No depósito de O'Toole o intemperismo e alteração supérgena dos sulfetos primários de Ni-Cu evoluíram para uma zona de pentlandita-violarita ou zona de cimentação ou transição. O chapéu de ferro ocorre sobre a zona de transição e tem feições, texturas e mineralogia típicas de um chapéu de ferro maduro e evoluído.

Durante os processos de lixiviação dos sulfetos, metais tais como Pb, Zn, Cu, Ni e Co são dissolvidos e podem ser co-precipitados com compostos de Fe ou serem adsorvidos em suas superfícies. No primeiro caso eles são incorporados na estrutura dos minerais de Fe por substituição isomórfica, causando distorções nas dimensões da cela unitária, dependendo das diferenças entre os raios iônicos.

No chapéu de ferro de Canoas a incorporação de Pb e Zn na estrutura da goethita não ficou claramente demonstrada. Para as amostras de chapéu de ferro de O'Toole as análises sugerem que o Cu e Ni foram incorporados estruturalmente na goethita.

ABSTRACT

Gossans associated with the Canoas zinc-lead ore deposits, in Adranópolis (PR), and O'Toole nickel-copper ore deposit, in Fortaleza de Minas (MG), contain anomalous concentrations of these base metal.

The chemical weathering of sulfide lodes has produced a series of characteristic mineralogical and geochemical features that are diagnostic for mineral prospecting and identification of ore body type.

X-ray spectrometric analysis of major and trace elements, diffractometry of the X-ray, Mössbauer spectroscopy, microprobe analysis, were used in this study.

In the Canoas deposit there are three gossan occurrences, Canoas 1, Salvador 1 and Salvador 2, which have differences in accumulation that may be related to the ore type and gossan maturity. The Canoas 1 gossan is over the primary ore and appears to be a sulphate-carbonate zone. The Salvador 1 and Salvador 2 gossans presented features and mineralogy that are characteristics of the mature gossans. The jarosite-goethite association and to a lesser extent hematite is the principal mineralogical feature of the Canoas gossans. The jarosites are the transitory Pb-bearing phases.

In the O'Toole deposit the weathering and supergene alteration of primary nickel-copper sulphides evolved to the pentlandite-violarite zone or cementation zone. The gossan is over the cementation zone and has features, textures and mineralogy typical of mature and evolved gossans.

During the sulphide leaching processes, metals such as Pb, Zn, Cu, Ni and Co are dissolved and can either co-precipitate with Fe compounds or be adsorbed onto their surfaces. In the first case they are incorporated into the Fe-mineral structures by isomorphous substitution, causing distortions in the unit-cell dimensions, depending on the ionic radii differences.

In the Canoas gossan incorporation of the Pb and Zn into the goethite structure are not clearly demonstrated. For the O'Toole gossan samples the analysis suggests that Cu and Ni structurally incorporated in the goethite lattice.

RÉSUMÉ

Les chapeaux de fer associés aux dépôts mineralisés en Zn-Pb de Canoas à Adrianópolis (PR), et à celui mineralisés en Ni-Cu de O'Toole situé à Fortaleza de Minas (MG), contiennent des concentrations anormales en ces métaux de base.

L'intempérisme chimique du minerais sulphaté a produit une série de figures minéralogique et géochimique caractéristique servant de diagnostique pour la prospection et l'identification du type de dépôt minéral.

Pour l'étude de ces matériaux, ont été utilisées des analyses par spectrométrie de rayons X pour les éléments majeurs et traces, de méthodes de diffraction de rayons X et de spectroscopie Mössbauer, et des analyses par microsonde électronique et microscope électronique à balayage.

Il existe trois occurrences de chapeaux de fer dans le dépôt de Canoas, Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2, qui présentent des teneurs différentes en métaux de base. Ces différences de composition peuvent être reliées au type de minerais et à la maturité du chapeau de fer. Les chapeau de fer de Canoas 1 apparaît sur le minerais primaire et ressemble à une zone sulphate-carbonate. Les chapeaux de fer Salvador 1 e Salvador 2 présentent minéralogie et texture caractéristiques de chapeau de fer mature. L'association jarosite-goethite et, en proportion mineure, l'hématite, sont les principales caractéristiques des chapeau de fer de Canoas. La jarosite est une fase transitoire et de piègeage pour le plomb.

Dans le dépôt de O'Toole l'intempérisme et l'altération supérgène des sulphures primaires de Ni-Cu ont évolués en une zone de pentlandite-volérinite (zone de cementation ou transition). Le chapeau de fer apparaît sur la zone de transition et possède les caractéristiques (texturales et minéralogique) typiques d'un chapeau de fer mature et évolué.

Pendant les processus de lixiviation des sulfures, les métaux tel que le Pb, Zn, Cu, Ni et le Co sont dissous et peuvent co-précipiter avec des composés ferri-fères, ou bien être adsorbés à leur surface. Dans le premier cas, ils sont incorporés dans la structure des minerais de Fe par substitution isomorphe, causant ainsi des distortions des dimensions de la cellule unitaire, du fait de la différence entre les rayons ioniques.

Dans les chapeaux de fer de Canoas l'incorporation du Pb et du Zn dans la structure des goethites n'a pas été mise en évidence. En ce qui concerne les échantillons du chapeau de fer de O'Toole les analyses suggèrent que le Cu et le Ni ont été incorporés dans la structure de la goethite.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO OBJETIVOS

i
vi

I. MATERIAIS E MÉTODOS

A) MATERIAIS

- A.1.) Depósito de Canoas**
a) Situação geográfica e aspectos fisiográficos
b) Geologia e metalogênese
c) Plano de amostragem
A.2.) Depósito de O'Toole
a) Situação geográfica e aspectos fisiográficos
b) Geologia e metalogênese
c) Plano de amostragem

2
2
4
4
6
6
6
7

B) MÉTODOS

- B.1.) Métodos analíticos petrográficos e mineralógicos**
a) Microscópio óptico petrográfico e metalográfico
b) Difractometria de raios X
c) Análises térmicas - ATD
d) Espectroscopia Mössbauer
B.2.) Métodos Geoquímicos
a) Análise química global
b) Análises microsituadas
 b.1) Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)
 b.2) Microsonda eletrônica (ME/WDS)
B.3.) Tratamento estatístico
B.4.) Equipamentos e laboratórios onde se desenvolveram as técnicas utilizadas

9
9
9
9
9
10
10
10
10
11
11
11
11

II. DEPÓSITO DE CANOAS

A) MINERALOGIA

- A.1.) Minério da mina de Canoas 1**
a) Minerais do minério
 Pirita
 Galena
 Esfalerita
b) Minerais da ganga
 Barita
 Feldspato
 Anfibólio
 Micas
A.2.) Chapéu de ferro de Canoas 1
a) Jarosita
b) Óxi-hidróxidos de ferro
c) Clorita
d) Talco
e) Minerais secundários de chumbo e zinco
A.3.) Chapéu de ferro de Salvador 1
 Óxi-hidróxidos de ferro
A.4.) Chapéu de ferro de Salvador 2
 Óxi-hidróxidos de ferro
 Jarosita

12
12
12
14
14
14
18
19
20
20
21
21
23
26

Síntese da Mineralogia

B) QUÍMICA GLOBAL

- B.1.) Minério da mina de Canoas 1**
B.2.) Chapéu de ferro de Canoas 1
B.3.) Chapéu de ferro de Salvador 1
B.4.) Chapéu de ferro de Salvador 2
 Síntese da Química Global

27
27
28
30
31
33

C) QUÍMICA MINERAL

- C.1.) Minério da mina de Canoas 1**
a) Pirita
b) Galena
c) Esfalerita

34
34
36
37

C.2.) Minerais da ganga da mina de Canoas 1	38
a) Anfibólio	38
b) Barita	39
c) Feldspato	42
d) Micas	43
C.3.) Minerais do chapéu de ferro de Canoas 1	43
a) Cloritas	43
b) Cerussita	47
c) Talco	48
d) Jarosita	48
e) Óxi-hidróxidos de ferro	52
C.4.) Minerais do chapéu de ferro de Salvador 1	54
a) Talco	54
b) Óxi-hidróxidos de ferro	55
C.5.) Minerais do chapéu de ferro de Salvador 2	56
a) Jarosita	56
b) Óxi-hidróxidos de ferro	59
Síntese da Química Mineral	60
D) Evolução geoquímica e mineralógica para os chapéus de ferro de Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2	63
III. DEPÓSITO DE O'TOOLE	66
A) MINERALOGIA	66
A.1.) Zona de transição	66
a) Minerais do minério	66
Violarita	
Pirrotita	
Calcopirita	
b) Minerais da ganga	69
Anfibólio	
Magnetita	
A.2.) Chapéu de ferro da trincheira T/00	69
Óxi-hidróxidos de ferro	
Óxi-hidróxidos de manganês	
Síntese da Química Mineralogia	74
B) QUÍMICA GLOBAL	75
B.1.) Zona de transição	75
B.2.) Chapéu de ferro da trincheira T/00	76
Síntese da Química Global	78
C) QUÍMICA MINERAL	79
C.1.) Minerais do minério da zona de transição	79
a) Pirrotita	79
a.1) Pirita a partir da alteração da pirrotita	81
a.2) Violarita a partir da alteração da pirrotita (Viol II)	83
b) Violarita a partir da alteração da pentlandita (Viol I)	84
c) Calcopirita	85
d) Óxi-hidróxidos de ferro	88
C.2.) Minerais da ganga da zona de transição	88
a) Anfibólio	88
b) Magnetita	88
C.3.) Minerais do chapéu de ferro da trincheira T/00	89
a) Óxi-hidróxidos de manganês	90
b) Óxi-hidróxidos de ferro	91
Síntese da Química Mineral	94
D) Evolução geoquímica e mineralógica para o chapéu de ferro da trincheira T/00 do depósito de O'Toole	96
IV. Os óxi-hidróxidos de ferro em Canoas e O'Toole como armadilhas para os metais base Zn, Pb, Cu e Ni	98
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
ANEXOS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos diversos tipos de formações ferríferas residuais em diversos contextos geológicos e respectiva nomenclatura (adaptada de BUTT & SMITH, 1990)	i
Figura 2 - Esquematização dos três principais tipos de óxi-hidróxidos de ferro, baseada nas texturas observadas em chapéus de ferro (adaptada de BLANCHARD, 1968)	ii
Figura 3 - Mapa de localização dos depósitos de Canoas, Adrianópolis (PR) e O'Toole, Fortaleza de Minas (MG)	1
Figura 4 - Esquema de localização dos corpos mineralizados em Canoas (Canoas 1, 2 e 3) e dos afloramentos de chapéus de ferro do setor Salvador (Salvador 1 e 2) (adaptado de DAITX, 1996)	3
Figura 5 - Esquema do plano de amostragem do minério e chapéu de ferro no interior e exterior, respectivamente, da mina de Canoas 1	5
Figura 6 - Esquema de localização das trincheiras na área do depósito de O'Toole	8
Figura 7 - Esquema de amostragem da trincheira T/00	8
Figura 8 - Difrátograma de raios X para jarosita do chapéu de ferro da mina de Canoas 1	17
Figura 9 - Difrátograma de raios X em amostras do minério oxidado submetidas à separação magnética das fases minerais	20
Figura 10 - Esquema das diferentes faciologias observadas em amostras macroscópicas do chapéu de ferro de Salvador 1	21
Figura 11 - Texturas características da alteração de piritas segundo BLANCHARD (1968)	22
Figuras 12 e 13 - Texturas características da alteração de pirita e esfalerita, respectivamente, segundo BLANCHARD (1968)	23
Figura 14 - Texturas características da alteração da galena, segundo BLANCHARD (1968)	25
Figura 15 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do minério de Canoas 1 (n=12)	27
Figura 16 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe ₂ O ₃ , MnO, BaO e SO ₃ analisados nas amostras globais do minério de Canoas 1 (n=12)	28
Figura 17 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Canoas 1 (n=3)	29
Figura 18 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe ₂ O ₃ , MnO, BaO e SO ₃ analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Canoas 1 (n=3)	29
Figura 19 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1 (n=8)	30
Figura 20 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe ₂ O ₃ , MnO, BaO e SO ₃ analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1 (n=8)	31
Figura 21 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2 (n=5)	32
Figura 22 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe ₂ O ₃ , MnO, BaO e SO ₃ analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2 (n=5)	32
Figura 23 - Cartografia de elementos para Fe, Pb e S no cristal de pirita mostrado nas fotos 14 B, do minério da mina de Canoas 1	35
Figura 24 - Cartografia de elementos para Fe, Ca e S em cristal de barita associado à gipsita no minério da mina de Canoas 1	41
Figura 25 - Gráfico de correlação entre os teores de Zn e a distância interplanar <i>d</i> (004) das cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1	45
Figura 26 - Gráfico de correlação entre os teores de Zn e a intensidade relativa <i>i</i> da difração do plano (003) das cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1	45
Figura 27 - Espectro Mössbauer obtido a 78 K para cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1	46
Figura 28 - Cartografia de elementos para Fe, K e S em pseudomorfose de jarosita em amostra do minério da mina de Canoas 1	49
Figura 29 - Espectro Mössbauer obtido a 78 K para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1	50
Figura 30 - Análise termo-diferencial (ATD) para amostras de jarosita do chapéu de ferro de Canoas 1	51
Figura 31 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do minério de Canoas 1 (n=57)	53
Figura 32 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Canoas 1 (n=176)	54
Figura 33 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Salvador 1 (n=97)	56
Figura 34 - Cartografia de elementos para o Fe, K, As e S em jarositas do chapéu de ferro de Salvador 2	58
Figura 35 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Salvador 2 (n=75)	59
Figura 36 - Texturas características da alteração de pirrotita segundo BLANCHARD (1968)	70

Figura 37 - Texturas características da alteração de piritas segundo BLANCHARD (1968)	71
Figura 38 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe_2O_3 , MnO e SO_3 dosados nas amostras globais da zona de transição (n=5)	75
Figura 39 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo (PF) dosados nas amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=11)	77
Figura 40 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe_2O_3 , MnO e SO_3 dosados nas amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=11)	77
Figura 41 - Cartografia para os elementos Fe, S e Ni efetuada para cristal de pirita primária associada a óxi-hidróxidos de ferro niquelíferos	82
Figura 42 - Cartografia para os elementos Fe, S, Ni e Cu efetuada para os óxi-hidróxidos de ferro das amostras da zona de transição	82
Figura 43 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (n=49)	87
Figura 44 - Matriz de correlação para os dados obtidos a partir de análises microssituadas ao ME/WDS para os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (n=14)	88
Figura 45 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de manganês do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=9)	90
Figura 46 A - Gráfico de correlação entre os teores de Fe_2O_3 , MnO e o teor de CuO dosados nos óxi-hidróxidos de manganês	91
Figura 46 B - Gráfico de correlação entre os teores de NiO , CuO e K_2O e os teores de MnO dosados nos óxi-hidróxidos de manganês	92
Figura 47 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=65)	92
Figura 48 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao ME/WDS para os óxi-hidróxidos de manganês do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=16)	93
Figura 49 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura de 78 K para amostras de Salvador 1 e Salvador 2	100
Figuras 50 e 51 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises microssituadas para as duas populações de óxi-hidróxidos de ferro de Canoas 1, minério e chapéu de ferro (% atômica para a composição da goethita)	
Figuras 52 e 53 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises microssituadas para as duas populações de óxi-hidróxidos de ferro de Salvador, chapéu de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 a composição da goethita)	
Figura 54 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura de 78 K para amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00	
Figuras 55 e 56 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises microssituadas para as duas populações de óxi-hidróxidos de ferro de O'Toole, zona de transição e chapéu de ferro da trincheira T/00 (% atômica para a composição da goethita)	

ÍNDICE DE FOTOS

FOTO 1 - Relicto de cristal de pirita (Py) do minério da mina de Canoas 1, apresentando óxi-hidróxidos de ferro (Ox) nas bordas e fraturas, observado ao microscópio óptico com luz refletida	13
FOTO 2 - Cristal idiomórfico de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando sinais de corrosão característicos do mineral	13
FOTO 3 - Agregados cristalinos anedrais de esfalerita (E), observado ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada, associados à galena (Ga) e pirita (Py) do minério da mina de Canoas 1	13
FOTO 4 - Agregados microcristalinos de jarosita (Ja), observados ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, associados aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox), no chapéu de ferro da mina de Canoas 1	15
FOTO 5 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de cristais pseudo-hexagonais de jarosita (Ja) em amostras do chapéu de ferro de Canoas 1	15
FOTO 6 - Pseudomorfose de jarosita (Ja) microcristalina sobre óxi-hidróxidos de ferro derivados de sulfetos, observada ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, em amostra do minério da mina de Canoas 1	16
FOTO 7 - Plasmas de coloração ocre avermelhada ao ocre amarelado observados ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, no chapéu de ferro de Canoas 1	18
FOTO 8 - Agregados microcristalinos de jarosita (Ja) associados aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox) e emparedados por estes no chapéu de ferro de Canoas 1	18
FOTO 9 - Agregado microcristalino de cloritas (cristais de coloração verde) pseudomórficas sobre flogopitas (cristais incolores), observado ao microscópio com luz transmitida sem polarização, no minério oxidado de Canoas 1	19
FOTO 10 - Textura concêntrica de óxi-hidróxidos de ferro (Ox), pseudomorfizados sobre pirita, em amostras do chapéu de ferro de Salvador 1, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida, sem polarização	22
FOTO 11 - Óxi-hidróxidos de ferro com textura pseudomórfica sobre pirita em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização	23
FOTO 12 - Óxi-hidróxidos de ferro com textura pseudomórfica sobre esfalerita em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização	24
FOTO 13 - Jarosita (Ja) microcristalina associada a texturas pseudomórficas de galena, em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização	25
FOTO 14 A - Relictos de cristal de pirita (Py) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando óxi-hidróxidos de ferro (Ox) pseudomorfizados nas bordas e fraturas	34
FOTO 14 B - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em relictos de pirita do minério da mina de Canoas 1	35
FOTO 15 - Cristal de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando padrão de alteração característico	36
FOTO 16 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em cristal de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1	37
FOTO 17 A - Cristal de barita (Ba) associado à gipsita (Gp) e galena (Ga) no minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida	40
FOTO 17 B - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em cristal de barita associado à gipsita no minério da mina de Canoas 1	40
FOTO 18 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura em cristal de feldspato no chapéu de ferro da mina de Canoas 1	42
FOTO 19 - Cristal de flogopita (M) do minério oxidado da mina de Canoas 1, em processo de cloritização já avançado (Cl), associados à feldspato da ganga (F), observados ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada	44
FOTO 20 - Pseudomorfose de jarosita (Ja) em amostra do minério, observada ao microscópio eletrônico de varredura	49
FOTO 21 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas para o talco do chapéu de ferro de Salvador 1 (amostra SC04)	54
FOTO 22 - Jarosita (Ja) microcristalina, associada a texturas pseudomórficas de galena, observadas por microscopia óptica com luz transmitida sem polarização, para amostras do chapéu de ferro de Salvador 2	57
FOTO 23 - Substituição da pentlandita por violarita (Vi), observada ao microscópio óptico com luz refletida, mostrando a preservação das clivagens octaédricas da pentlandita com textura reliquiar	67
FOTO 24 - Alteração da pirrotita (Po) para a goethita (Go), observada ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando bordas de alteração indicadas pelas setas	67

FOTO 25 - Pirita primária (Py), associada aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox) da zona de transição, observada ao microscópio óptico com luz refletida	68
FOTO 26 - Associação da calcopirita (Cp) com os demais sulfetos do minério, violarita (Vi) e pirita (Py), observada ao microscópio óptico com luz refletida	68
FOTO 27 - Cristais de calcopirita (Cp) com bordas de alteração para covelita (indicado por setas), observados ao microscópio óptico com luz refletida	69
FOTO 28 - Texturas reliquias de pirrotita observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização, em amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00	70
FOTO 29 - Texturas reliquias de pirita observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização, em amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00	70
FOTO 30 e 31 - "Boxworks" de óxi-hidróxidos de ferro observados ao microscópio eletrônico de varredura	71
FOTO 32 - Plasmas manganésíferos, na forma de microvenulações de padrão dendrítico em plasmas ferruginosos de coloração amarelada, observados ao microscópio com luz transmitida sem polarização no chapéu de ferro da trincheira T/00	72
FOTO 33 - Plasmas estritamente ferruginosos, observados ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização no chapéu de ferro da trincheira T/00	72
FOTO 34 A e B - Relictos de cristais de pirrotita (Po) substituídos por pirita (Py) observados ao microscópio óptico com luz refletida	79
FOTO 35 - Cristal de pirrotita em avançado estágio de alteração, substituído por sulfetos secundários, pirita e violarita, observados ao microscópio óptico com luz refletida	80
FOTO 36 A e B - Fotomicrografias ao microscópio eletrônico de varredura de piritas secundárias a partir da oxidação da pirrotita	81
FOTO 37 - Cristal de pirita primária associado aos óxi-hidróxidos de ferro em amostras da zona de transição observados ao microscópio óptico com luz refletida	82
FOTO 38 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de violarita secundária (Vio I) a partir da oxidação da pirrotita	83
FOTO 39 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de violarita secundária (Vio I) a partir da oxidação da pentlandita associada à calcopirita primária (Cp)	84
FOTO 40 - Cristal de calcopirita (Cp), observado ao microscópio óptico com luz refletida, ainda preservado da ação do intemperismo, e associado à violarita (Viol I) derivada da oxidação da pentlandita, e pirrotita (Po) já em estágio avançado de oxidação	86
FOTO 41 - Fotomicrografia de cristal de magnetita em amostra da zona de transição	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Plano de amostragem e metodologias analíticas aplicadas nos depósitos de Canoas e O'Toole	5
TABELA 2 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes nas amostras globais do minério e chapéu de ferro de Canoas 1 por difratometria de raios X: 101 a 130 minério e 133 a 135 chapéu de ferro	12
TABELA 3 - Distâncias interplanares e intensidades relativas para as jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1, jarosita ICDD e jarositas sintéticas	16
TABELA 4 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 e dados compilados da literatura para jarositas naturais e sintéticas	17
TABELA 5 - Dados de difratometria de raios X para as cloritas de Canoas 1 e a bayleichlore (Austrália) (RULE & RADKE, 1988)	19
TABELA 6 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1, Canoas, por difratometria de raios X	22
TABELA 7 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2, Canoas, por difratometria de raios X	24
TABELA 8 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do minério de Canoas 1	27
TABELA 9 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do chapéu de ferro de Canoas 1	28
TABELA 10 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1	30
TABELA 11 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2	31
TABELA 12 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em piritas do minério de Canoas 1 (% peso)	34
TABELA 13 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em galenas do minério de Canoas 1 (% peso)	36
TABELA 14 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em esfaleritas do minério de Canoas 1 (% peso)	37
TABELA 15 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os anfíbios da ganga do minério de Canoas 1 (% peso)	38
TABELA 16 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para baritas em amostras do minério e chapéu de ferro e gipsita do minério de Canoas 1 (% peso)	39
TABELA 17 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em feldspatos da ganga do minério de Canoas 1 (% peso)	42
TABELA 18 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em flogopitas da ganga do minério de Canoas 1 (% peso) n=18	43
TABELA 19 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em cloritas de amostras do minério oxidado de Canoas 1 (% peso) n=196	43
TABELA 20 - Parâmetros obtidos por Espectroscopia Mössbauer a 78 K para cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1	46
TABELA 21 - Dados químicos obtidos ao MEV/EDS para produtos da alteração da galena em amostras do minério de Canoas 1 (% peso)	47
TABELA 22 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para o talco das amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (% peso) n=12	48
TABELA 23 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarositas das amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (% peso) n=81	48
TABELA 24 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (% peso) n=4	48
TABELA 25 - Parâmetros obtidos por Espectroscopia Mössbauer a 78 K para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1	50
TABELA 26 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do minério oxidado da mina de Canoas 1 (% peso) n=57	52
TABELA 27 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso) n=176	52
TABELA 28 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em talco do chapéu de ferro de Salvador 1 (% peso)	55
TABELA 29 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro em amostras do chapéu de ferro de Salvador 1 (% peso) n=97	55
TABELA 30 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para jarositas em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso) n=15	56

TABELA 31 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso) n=75	59
TABELA 32 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes em amostras globais da Zona de transição, obtida por difração de raios X	66
TABELA 33 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes em amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00, obtida por difração de raios X	66
TABELA 34 - Análises químicas de amostras globais da zona de transição	75
TABELA 35 - Análises químicas de amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00	76
TABELA 36 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS em relictos de pirrotitas da zona de transição (% peso elemento)	80
TABELA 37 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS em piritas neoformadas a partir da oxidação da pirrotita na zona de transição (% peso elemento)	81
TABELA 38 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em violarita derivada da oxidação da pirrotita em amostras da zona de transição (% peso elemento)	83
TABELA 39 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS e ME/WDS para violarita derivada da alteração da pentlandita em amostras da zona de transição (% peso elemento)	84
TABELA 40 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS e ME/WDS para calcopiritas em amostras da zona de transição (% peso elemento)	85
TABELA 41 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (% peso) n=49	86
TABELA 42 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao ME/WDS em óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (% peso) n=14	86
TABELA 43 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para anfibólios da zona de transição (% peso)	88
TABELA 44 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para magnetitas da zona de transição (% peso)	89
TABELA 45 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de manganês do chapéu de ferro da trincheira T/00 (% peso)	90
TABELA 46 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (% peso) n=65	92
TABELA 47 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao ME/WDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (% peso) n=16	92
TABELA 48 - Avaliação semi-quantitativa, obtida por difratometria de raios X em amostras globais, das fases presentes nos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 e o MCD (110) da goethita estimado	99
TABELA 49 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2	101
TABELA 50 - Composição química parcial obtida em amostras globais dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2	102
TABELA 51 - Avaliação semi-quantitativa, obtida por difratometria de raios X em amostras globais, das fases presentes no chapéu de ferro da trincheira T/00 e o MCD (110) e (130) da goethita estimado	104
TABELA 52 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00	104
TABELA 53 - Composição química parcial obtida em amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 no depósito de O'Toole	106

ÍNDICE DOS ANEXOS

Anexo 1

TABELA 1 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para flogopitas de amostras de minério oxidado de Canoas 1 (% peso)	I
TABELA 2 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para clorita de amostras do minério oxidado da mina de Canoas 1 (% peso)	II
TABELA 3 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para talco de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)	V
TABELA 4 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)	V
TABELA 5 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do minério de Canoas 1 (% peso)	VI
TABELA 6 A - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do minério de Canoas 1 (% peso)	VII
TABELA 6 B - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)	VIII
TABELA 7 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 1 (% peso)	XI
TABELA 8 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso)	XIII
TABELA 9 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso)	XIII

Anexo 2

TABELA 1 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras da zona de transição do depósito de O'Toole (% peso)	I
TABELA 2 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00 do depósito de O'Toole (% peso)	II

INTRODUÇÃO

Chapéus de ferro são o produto da alteração de rochas que contêm substanciais proporções de minerais sulfetados. Essa denominação confunde-se, por vezes, com o termo *gossan*, de origem inglesa, utilizado originalmente em Cornwall onde era, provavelmente, aplicado às coberturas oxidadas ricas em ferro evoluídas a partir de mineralizações em Sn, Cu e Pb (BLAIN & ANDREW, 1977). Diversas outras denominações são citadas em diferentes regiões para denominar materiais de evolução semelhante, como, por exemplo, *paco* ou *colorados* para os bolivianos e chilenos, e *chapeaux de fer* para os franceses.

Quando observados macroscopicamente, os chapéus de ferro podem ser confundidos com outros materiais residuais como, por exemplo, as lateritas. A esquematização apresentada na *Figura 1* ilustra os diversos tipos de formações ferríferas residuais em diversos contextos geológicos, e respectiva nomenclatura empregada por RYALL & TAYLOR (1981), e adaptada de BUTT & SMITH (1980). Essas nomenclaturas, entretanto, não tem uma conotação econômica, sejam essas formações ferríferas de gênese a partir de sulfetos de metais base, ou simplesmente de sulfetos de ferro como pirita ou pirrotita.

Figura 1 - Esquema dos diversos tipos de formações ferríferas residuais em diversos contextos geológicos e respectiva nomenclatura (adaptada de BUTT & SMITH, 1990)

Especificamente para rochas com mineralizações em sulfetos de metais base, os cátions metálicos podem ser retidos em armadilhas no perfil de alteração. Os elementos úteis das mineralizações são relativamente bem conservados ao curso do intemperismo e se repartem diferentemente entre os minerais supérgenos, podendo ser retidos em silicatos, carbonatos ou fosfatos secundários que, ao curso da alteração intempérica, evoluem até a forma final onde predominam os óxi-hidróxidos de ferro. É essa assinatura geoquímica um dos fatores mais importantes para caracterizar os chapéus de ferro e permitir a diferenciação entre eles e demais tipos de coberturas lateríticas.

É importante salientar, antes de qualquer comentário referente aos estudos genéticos de chapéus de ferro, a utilização do termo **limonita**. Esse termo é utilizado comumente na literatura para designar misturas de óxidos de ferro hidratados como goethita ou lepidocrocita (BLANCHARD, 1944). MILLOT (1964) utilizou-o para definir

agregados microcristalinos de cristais de óxidos de ferro, freqüentemente formados somente de goethita, ou, por vezes, de misturas de goethita, lepidocrocita, hematita e minerais argilosos, aluminosos ou não. RYALL & TAYLOR (1981) o definem como "termo de campo" que vem designar misturas de óxidos e hidróxidos de ferro hidratados. O Dicionário de Termos Geológicos (BATES & JACKSON, 1984) vem definir "limonita" como um termo de campo adotado para um grupo de óxidos de ferro hidratados, amorfos, de coloração marrom. Será adotada para esse trabalho, a nomenclatura de **chapéu de ferro** para os materiais de capeamento residual formados a partir do minério sulfetado. O termo **óxi-hidróxidos de ferro** irá generalizar a noção de óxidos, hidróxidos e óxidos hidratados de ferro, substituindo o termo *limonita*, impreciso e em desuso.

Para compreender a gênese e evolução dos chapéus de ferro, torna-se necessário destacar a importância dos progressos obtidos através dos métodos analíticos para a realização destes estudos.

Os trabalhos de BOSWELL & BLANCHARD (1927 e 1929), TRISCHKA *et al.* (1929), BLANCHARD (1944), entre outros, realizaram as primeiras sínteses de interpretação do significado das cores, dos tipos de óxidos de ferro, das texturas, e mesmo dos processos químicos envolvidos na evolução desses materiais. São trabalhos descritivos que se baseiam, principalmente, na observação macroscópica (cor, tipo, texturas, estruturas) e em dados experimentais (oxidação de sulfetos). Os óxi-hidróxidos de ferro são os principais constituintes minerais dos chapéus de ferro, e alguns autores, entre os quais BLANCHARD & BOSWELL (1925) e BOSWELL & BLANCHARD (1927), definiram três tipos principais desses materiais, baseados nas texturas observadas: os óxi-hidróxidos de ferro indígenas, precipitados *in situ* dentro da cavidade formada pela alteração do sulfeto; os óxi-hidróxidos de ferro exóticos, formados a partir de soluções transportadas e precipitadas fora das cavidades dos sulfetos que lhes deram origem, e óxi-hidróxidos de ferro "fringing", gerados a partir de soluções precipitadas fora dos limites do sulfeto original (Figura 2).

Figura 2 - Esquematisação dos três principais tipos de óxi-hidróxidos de ferro, baseada nas texturas observadas em chapéus de ferro (adaptado de BLANCHARD, 1968)

A precipitação desses óxi-hidróxidos de ferro em pseudomorfoses é característica em chapéus de ferro, e essas figuras levaram BOSWELL & BLANCHARD (1927, 1929) a definirem duas principais morfologias para a interpretação da origem desses materiais: morfologias celulares ou *boxworks*, e as morfologias esponjosas. Através de estudos descritivos, baseados na mineralogia secundária e na morfologia dos *boxworks*, esses autores podiam prever a natureza do minério subjacente ao capeamento residual.

O desenvolvimento da pesquisa experimental em termodinâmica e dos estudos geoquímicos sistemáticos refletiu-se a partir dos trabalhos de GARRELS (1954), o qual estabeleceu pela primeira vez os domínios de estabilidade teóricos em função do Eh e pH para alguns elementos químicos. SATO (1960 A e B) mediu o pH e Eh em amostras de águas de percolação em contato com o minério oxidado e ar atmosférico, no interior de minas, definindo diferentes zonas de oxidação. Durante o mesmo período, TAKAHASHI (1960) retomou os dados obtidos por Garrels, estendendo-os a outros minerais e definiu os domínios de estabilidade de diversos minerais carbonáticos supérgenos.

Em BLAIN & ANDREW (1977), estabeleceu-se um perfil de alteração ideal a partir de corpos sulfetados, o qual apresentava, da base para o topo, um nível de minério sulfetado hipógeno, gradando para uma zona de sulfetos secundários que, em função dos processos de oxidação que ocorrem na interface sulfeto-óxido, pode estar enriquecida em metais base e recebe, portanto, a denominação de zona de transição ou precipitação. A evolução dos processos intempéricos promove o estabelecimento de uma zona oxidada, cuja parte superior é completamente lixiviada, podendo, entretanto, em níveis mais profundos, serem encontradas acumulações de óxidos, sulfatos, carbonatos etc.

Os parâmetros físico-químicos do meio de alteração de corpos de minério sulfetado são influenciados pela natureza química e física da mineralização primária e da mineralogia da ganga e rocha hospedeiras, pelas condições climáticas, geomorfologia e variação do lençol freático. Esses parâmetros são fatores importantes e condicionantes da mineralogia secundária das coberturas superficiais geradas a partir do minério supérgeno.

A partir da utilização das análises geoquímicas multielementares de elementos traços e da micro-análise, associada às observações mineralógicas e aos dados de campo (TAYLOR *et al.*, 1983A e B; ANDREW, 1984; NICKELS & DANIELS, 1985), o estudo dos chapéus de ferro possibilitou a identificação de eventuais mineralizações situadas em profundidade, particularmente em materiais sobre os quais os processos de alteração supérgena agiram tão intensamente que não mais restaram senão os óxi-hidróxidos de ferro, estando ausentes estruturas particulares características, que são habitualmente critérios de diferenciação entre esses materiais e as demais coberturas residuais ferríferas.

A análise geoquímica dos teores de elementos traços pode ser usada como guia de distinção do tipo de chapéu de ferro e do minério subjacente (TAYLOR & ANDREW, 1980, 1982A e B; 1983A e B; ANDREW, 1984). Entretanto, a grande heterogeneidade desses materiais pode levar a conclusões discordantes, como observado nos trabalhos de RYALL & TAYLOR (1981) e WILHELM & KOSAKEVITCH (1979), que estudaram chapéus de ferro originados a partir do mesmo protominério e obtiveram diferentes resultados.

A micrografia das texturas reliquias, a mineralogia e a geoquímica multielementar global e microsituada (microanálises), quando realizadas em conjunto, constituem um meio de investigação bastante eficaz para o conhecimento sobre a evolução genética dos chapéus de ferro e sua distinção de materiais gerados a partir de litologias outras que não estejam associadas a mineralizações sulfetadas.

Dos mecanismos envolvidos nos processos de formação de chapéus de ferro salienta-se a oxidação dos depósitos sulfetados que, quando próximos à superfície e em contato com agentes do intemperismo, como oxigênio dissolvido em água, dióxido de carbono e alguns cátions e ânions, promovem a instabilidade das fases minerais primárias. A ação do intemperismo sobre um minério sulfetado que contenha um metal em particular irá gerar uma cobertura superficial e, nesse processo, o ponto crítico está na transformação de assembléias sulfetadas em assembléias oxidadas estáveis e no mecanismo geral de oxidação do ferro ferroso (Fe^{2+}) em ferro férrico (Fe^{3+}) e sua precipitação.

A oxidação dos sulfetos em sulfatos rompe as ligações metal-enxofre e os metais solubilizados na forma de cátions podem precipitar-se em parte, ou serem

lixiviados do meio, o que nos permite, portanto, esperar que haja uma assinatura geoquímica desses metais nas fases minerais secundárias formadoras dos chapéus de ferro.

O ferro tem propriedades hidrolíticas particulares, pois é o menos móvel dos metais base em águas oxigenadas, o que é demonstrado pela a grande ocorrência desse elemento em coberturas lateríticas. Sua mobilidade no meio geoquímico, onde se formam os chapéus de ferro, é dependente do pH. Sabe-se que para valores de pH baixo há o retardamento da oxidação e baixa precipitação *in situ* dos óxi-hidróxidos de ferro. Nessas condições o ferro ferroso, em solução, pode ser transportado precipitando-se longe dos sulfetos primários originais. Quando o pH atinge faixas moderadas, há a precipitação *in situ* dos óxi-hidróxidos de ferro e a pseudomorfização de texturas reliquias de sulfetos primários (BLAIN & ANDREW, 1977; RYALL & TAYLOR, 1981; TOGBE, 1991; ANDREW, 1984; THORNER & WILDDMAN, 1984 B; BLANCHARD, 1968).

Diversos fatores podem promover a variação do pH das soluções formadas pela oxidação de sulfetos, ao curso da alteração meteórica de um corpo sulfetado. Reações entre estas soluções e a ganga e/ou encaixante têm considerável significado na determinação da mineralogia e geoquímica dessas coberturas residuais (TAYLOR, 1984). Em gangas ricas em carbonatos pode ocorrer a dispersão mínima dos metais e, em gangas inertes, como quartzitos por exemplo, o baixo tamponamento ácido favorece a dispersão dos metais, através de soluções ricas em sulfatos (ANDREW, 1984).

A mineralogia do minério também é fator importante na variação do pH e, portanto, na composição mineral secundária dos chapéus de ferro. A elevada razão pirita/pirrotita na matriz de sulfetos, ao curso da oxidação, favorece a produção de grande quantidade de ácido sulfúrico e, portanto, intensa lixiviação do minério oxidado, promovendo a dispersão dos íons metálicos em circulação no lençol freático (ANDREW, 1984; NICKEL, 1984; BLAIN & ANDREW, 1977; BLANCHARD, 1968; RYAL & TAYLOR, 1981).

A mineralogia de um chapéu de ferro depende, fundamentalmente, da mineralização primária e, em parte, da mineralogia da ganga e maturidade do perfil. Dentre os minerais da ganga os mais comum é o quartzo; a barita apresenta um enriquecimento residual, por não ser tão intensamente afetada pelo meio oxidante; a presença de silicatos mais estáveis é creditada a relictos da mineralização primária. A calcita, proveniente de gangas carbonáticas, sob a ação do intemperismo, pode prover a neoformação de gipsita e carbonato de bário. Minerais subordinados como óxidos, carbonatos, haletos, fosfatos e, freqüentemente, vanadatos, encontram-se misturados em proporções variadas e em diferentes estados de hidratação (BLAIN & ANDREW, 1977).

Os óxidos de manganês ocorrem em todos os níveis do perfil. Nos níveis mais superiores, os sulfatos, em geral minerais do grupo da alunita-jarosita, são comumente encontrados (NICKEL, 1984; TOGBE, 1991). São, porém, os óxi-hidróxidos de ferro que formam, em grande parte, a mineralogia dos chapéus de ferro, estando representados, essencialmente, por goethita e hematita, podendo ainda ocorrer lepidocrocita e maghemita em pequenas proporções.

Minerais secundários de Cu são observados na interface sulfeto e zona de óxidos; minerais de Zn, principalmente na forma de carbonatos, nos níveis inferiores; minerais secundários de Pb, em geral, na zona de óxidos. Esses três elementos, no entanto, estão freqüentemente associados aos óxi-hidróxidos de ferro (BLAIN & ANDREW, 1977; NICKEL, 1984; ANDREW, 1984). A retenção de metais base pelos óxi-hidróxidos de ferro e de manganês e, eventualmente, inclusões de minerais residuais pelos óxi-hidróxidos de ferro, conduzem a concentrações elevadas desses elementos constituindo, assim, anomalias geoquímicas nos chapéus de ferro.

Os efeitos do relevo e clima devem também ser considerados no estudo da evolução dos chapéus de ferro. Em regiões de clima quente, a temperatura da água se eleva, promovendo rápida oxidação dos sulfetos, maior que em regiões frias (RYALL &

TAYLOR, 1981). Em regiões áridas, onde a evaporação é alta, a salinidade das águas também se eleva, favorecendo a dispersão de metais traços e rápida lixiviação (ANDREW, 1984; RYALL & TAYLOR, 1981). As condições de umidade e relevo, profundidade do lençol freático e circulação das águas meteóricas poderão produzir um perfil maduro que, geralmente, exibirá uma zonação vertical. Em relevos soerguidos, expostos a prolongado e profundo intemperismo, o perfil de alteração pode apresentar a exposição de níveis mais inferiores. Essas zonas apresentam um alto teor de elementos indicadores e melhor preservação de texturas. São, conseqüentemente, mais facilmente reconhecíveis do que zonas oxidadas superiores, fortemente lixiviadas, dos perfis maduros (RYALL & TAYLOR, 1981; TOGBE, 1991).

A composição mineralógica e geoquímica do minério, ganga e encaixantes, a intensidade da oxidação dos sulfetos, a profundidade e estabilidade do lençol freático, o grau de erosão do perfil, a salinidade das soluções de percolação são todos fatores que irão condicionar o perfil e tipo de chapéu de ferro evoluído a partir de uma mineralização sulfetada, bem como suas características mineralógicas, geoquímicas e texturais em cada um dos horizontes presentes.

No Brasil o estudo de chapéus de ferro, sobre o enfoque geoquímico e mineralógico, está restrito a alguns trabalhos na região de Carajás, no Pará (ANGÉLICA, 1996) e na região de São Bartolomeu, em Goiás (OLIVEIRA, 1991). Em ambos os trabalhos os autores estudaram chapéus de ferro auríferos. Estudos mais recentes sobre chapéus de ferro em Irecê foram apresentados por OLIVEIRA *et al.* (1996) enfocando a evolução mineralógica e geoquímica.

OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é o de estudar a gênese dos chapéus de ferro evoluídos a partir de mineralizações sulfetadas. Para tal, foram escolhidos dois depósitos: o depósito de Canoas, em Adrianópolis, Paraná, e o depósito de O'Toole, em Fortaleza de Minas, Minas Gerais.

Em Canoas as mineralizações sulfetadas em Pb-Zn-Ag estão associadas à sequências vulcano-sedimentares. A alteração intempérica promoveu uma intensa oxidação e lixiviação dos minerais primários, as quais conduziram a uma zona oxidada contendo sulfatos, que se sobrepõe ao minério fresco.

Em O'Toole o minério sulfetado em Cu-Ni-EGP está associado ao *greystone belt* Morro do Ferro. A atuação dos processos intempéricos é demarcada pelo estabelecimento de uma zona de transição, enriquecida em sulfetos secundários, sobre o minério primário.

Para a realização deste trabalho foram coletadas, em Canoas, amostras do minério fresco, minério oxidado e chapéus de ferro. Para O'Toole a mina não estava ainda aberta, o que dificultou a amostragem do minério fresco, sendo coletadas amostras representativas da zona de transição e chapéu de ferro.

Para atingirmos o proposto, foram utilizadas técnicas e metodologias analíticas que auxiliassem a caracterizar os materiais associados ao minério fresco, minério oxidado e capeamento supergênico final, o chapéu de ferro.

Pretendeu-se estabelecer as filiações mineralógicas secundárias, a partir da identificação das sucessivas paragêneses, a fim de permitir verificar a trajetória de alguns elementos químicos, com ênfase aos metais base, durante a alteração intempérica do minério primário.

Especificamente, para os óxi-hidróxidos de ferro, principais componentes minerais dos chapéus de ferro, pretendeu-se distinguir algumas das diversas gerações nos diferentes estágios da alteração e sua participação como fase mineral retentora de metais base nos produtos da alteração dos minerais do minério.

Embora para O'Toole o trabalho tenha se desenvolvido com menor número de amostras e análises, os resultados obtidos permitiram traçar uma comparação entre a evolução das coberturas supergênicas residuais geradas a partir de mineralizações sulfetadas em contextos geológicos diferentes, permitindo distinguir processos e mecanismos geoquímicos distintos.

I. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Materiais

Para elaboração e desenvolvimento desse trabalho, foram realizados trabalhos de campo em duas áreas distintas geologicamente, mas que apresentam em comum a mineralização em metais base na forma de sulfetos: o depósito de Canoas, corpo de minério de Canoas 1 e Setor Salvador, com mineralizações em Pb, Zn e Ag; e depósito de O'Toole, com mineralizações em Cu, Ni, e elementos do grupo da platina (EGP) (Figura 3). Em ambas ocorre um capeamento, na forma de um chapéu de ferro, produzido pela alteração intempérica que recobre a mineralização subjacente.

Figura 3 - Mapa de localização dos depósitos de Canoas, Adrianópolis (PR) e O'Toole, Foratleza de Minas (MG)

A.1.) Depósito de Canoas

a) Situação geográfica e aspectos fisiográficos

A região do Vale do Ribeira é conhecida, desde o início do século, como Província Metalogenética e área produtora de Pb e Ag e, mais recentemente, de Zn. O minério ocorre como sulfetos e é explorado em diversas minas na região: Furnas e Lageado, no estado de São Paulo, Panelas, Rocha, Paqueiro, Perau e Canoas, no estado do Paraná.

O depósito de Canoas localiza-se às margens do Rio Ribeira, a 25 km a SE do município de Adrianópolis, Paraná, na divisa com o estado de São Paulo. Está a 380 km de distância da cidade de São Paulo e 130 km de Curitiba. O acesso se faz por São Paulo via Apiaí, através da estrada SP-250, até a cidade de Ribeira, e por Curitiba, através de estrada de terra (*Figura 3*).

A economia da região é precária, sustentando-se pela agricultura e pela extração mineral (Pb, Zn, Ag, calcário). O clima na região é tropical temperado (IBGE, 1977). O domínio vegetal na região concentra-se na floresta subcaducifolia subtropical com *Araucária angustifolia*. A cobertura vegetal primária composta por floresta tropical da Mata Atlântica ocupa, ainda, as regiões sudoeste e sudeste da área. Áreas desmatadas formam pastos de gramíneas de alto porte, ou servem à agricultura de subsistência (IBGE, 1977). A região está compreendida na unidade de relevo Planalto Dissecado de Paranapiacaba, que corresponde ao alto e médio cursos do rio Ribeira do Iguape e seus principais formadores - os rios Açungui e Ribeirinha (IBGE, 1990). As drenagens estão encaixadas em vales tipo "V" profundos, com vertentes abruptas. O rio Ribeira do Iguape é o principal rio da região, e somam-se a ele as águas do Ribeirão Canoas, seu afluente, o qual corta o corpo de minério de Canoas 1 na porção centro-oeste; o córrego Salvador demarca a região de afloramento dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 (*Figura 4*).

b) Geologia e metalogênese

FLEISCHER (1976) classificou em dois tipos principais as mineralizações de chumbo na região: depósitos tipo Panelas e depósitos tipo Perau. Os depósitos tipo Panelas são constituídos por mineralizações epigenéticas, representadas por corpos mineralizados, em geral, discordantes e com forte controle estrutural e litológico, que se encaixam em rochas carbonáticas do Grupo Açungui. Os depósitos tipo Perau são caracterizados por mineralizações singenéticas, concordantes com as rochas encaixantes, associadas a formações ferríferas e/ou corpos de barita, que se dispõem ao longo de um horizonte carbonático próximo à porção basal da Formação Perau (meso-Proterozóico). O corpo de minério de Canoas 1 classifica-se como tipo Perau (DAITX, 1992).

Na área do depósito ocorrem três corpos mineralizados, Canoas 1, 2 e 3 (*Figura 4*), sendo que Canoas 1 encontra-se esgotado, Canoas 2 esteve em exploração até o início de 1995, e Canoas 3 está em fase de avaliação (BETTENCOURT *et al.*, 1992). Segundo DAITX (1996), os corpos mineralizados conhecidos atualmente situam-se no flanco sudeste da Antiforma Perau.

As mineralizações em Pb, Zn e Ag consistem principalmente da disseminação de sulfetos em rochas com diferentes composições mineralógicas/químicas, compondo três tipos de minério: baritífero, silicático e cálcio-silicático. As mineralizações, quando associadas às rochas cálcio-silicáticas, são predominantemente bandadas, com sulfetos dispondo-se preferencialmente em determinados leitos, ao longo da foliação ou em zonas interboudin; quando associadas a rochas carbonático-baritíferas, apresentam ou estrutura bandada com alternância de leitos ricos e pobres em sulfetos, ou estrutura brechada, geralmente com fragmentos de metachert. Em menor escala, o minério pode também estar associado a rochas metapelíticas, com sulfetos alojados ao longo dos planos de

Figura 4 - Esquema de localização do corpos mineralizados em Canoas (Canoas 1, 2 e 3) e dos afloramentos de chapéus de ferro do setor Salvador (Salvador 1 e 2) (adaptado de DAITX, 1996)

foliação, em sua maioria com feições de cisalhamento rúptil e cimentação pela massa sulfetada (DAITX, 1996).

Os principais minerais de minério são a pirita, galena e blenda; subordinadamente ocorrem calcopirita, pirrotita, marcassita, rutilo e titanita. Fases portadoras de Ag, como tetraedrita/freibergita, pirargita, stephanita, polibasita, argentita, foram observadas por DAITX (1996). Ainda segundo o autor, embora os sulfetos mais comuns ocorram em todos os tipos de minérios, há uma associação preferencial entre algumas fases minerais e um tipo específico de minério. A galena é o principal sulfeto nos minérios baritíferos bandados, associando-se à esfalerita. A pirita participa em teores variáveis. Nos minérios baritíferos brechados a esfalerita predomina sobre a galena, a pirita é freqüente e calcopirita é acessório comum. Nos minérios silicáticos predominam a esfalerita e os sulfetos de ferro (pirita e pirrotita) sobre a galena, e calcopirita é acessório freqüente. Em alguns intervalos a participação dos sulfetos de ferro é quase exclusiva, constituindo-se níveis sulfetados semi-maços sem interesse econômico.

As rochas presentes na área do depósito incluem-se nas 3 seqüências litológicas que compõem o Complexo Perau: quartzíticas, carbonática/pelítica-carbonática e pelítico-aluminosa/anfibolítica. Os corpos de minério estão alojados em rochas carbonáticas/cálcio-silicáticas e em quartzo-biotita-sericita xistos, sendo recobertos por anfibólio-mica-xistos, localizadamente enriquecidos em magnetita (DAITX, 1996).

O corpo que constitui a jazida de Canoas tem morfologia lenticular, alongando-se na direção NE-SW e é truncado em sua extensão NE por falhamentos NW (DAITX & VENUSO, 1992). O modelo genético admitido para a jazida de Canoas é sedimentar exalativo submarino, tendo sido parte da massa sulfetada remobilizada pelos processos tectono-metamórficos superpostos (DAITX, 1996).

Entre 1918 até meados de 1995 foram extraídas 3 milhões de toneladas de minério, equivalentes a aproximadamente 210 mil toneladas de Pb e 240 toneladas de Ag. Atualmente os trabalhos de exploração e prospecção encontram-se paralisados pela Plumbum S/A.

c) Plano de amostragem

Dos três corpos mineralizados reconhecidos no depósito de Canoas, somente no corpo de Canoas 1 aflora material apresentando transformações típicas da alteração de sulfetos. Numa área a oeste dos três corpos mineralizados conhecidos, sobre o outro flanco da Antiforma Perau (Setor Salvador), afloram blocos métricos de rochas ferruginizadas, duras e compactas, que em muito se assemelham aos chapéus de ferro descritos na literatura. Esses materiais aflorantes, porém, não apresentam correspondência visível com uma mineralização sulfetada subjacente.

Foram amostrados em detalhe os materiais ferruginizados e o minério fresco na mina de Canoas 1 (*Figura 5*); em Salvador, foram amostrados os chapéus de ferro em superfície, e materiais coletados em poços abertos ao longo dos afloramentos.

A TABELA 1 sintetiza as informações sobre a amostragem e as metodologias aplicadas.

Figura 5 - Esquema do plano de amostragem do minério e chapéu de ferro no interior e exterior, respectivamente, da mina de Canoas 1

TABELA 1 - Plano de amostragem e metodologias analíticas aplicadas nos depósitos de Canoas e O'Toole

TRABALHOS: Amostragens e Metodologias Analíticas Aplicadas	nº de amostras Canoas	nº de amostras O'Toole
Amostragem do minério/zona de transição	35	20
Amostragem dos chapéus de ferro	18	21
Sessões polidas	9	5
Sessões delgadas	30	18
Microscopia eletrônica de varredura/EDS	19	12
Microsonda eletrônica/WDS	-	03
Difração de raios-X	30	12
Análises térmicas (ATD)	01	-
Espectrometria de infra vermelho	31	16
ICP Plasma	31	16
Fire Assay	31	16
INAA- Ativação de neutrons	31	16
Espectroscopia Mössbauer	11	11

A.2) Depósito de O'Toole

a) Situação geográfica e aspectos fisiográficos

O depósito de O'Toole está localizado cerca de 5 km a SE da cidade de Fortaleza de Minas, no SW do estado de Minas Gerais (Figura 3). Próxima dos principais centros comerciais, como Belo Horizonte (350 Km), São Paulo (400 Km) e Rio de Janeiro (700 Km), a região é de fácil acesso através de grandes rodovias ou através de vôos comerciais diários nas cidades de Ribeirão Preto e Franca. A partir de Itaú de Minas, a 12 km, tem-se acesso ao porto de Santos pela ferrovia FEPASA, utilizada para o escoamento da produção de cimento.

A economia da região é basicamente agropecuária e, no setor mineral, destacam-se a extração de calcário (cimento) e níquel no município de Pratápolis.

O clima é tropical úmido e a vegetação, predominantemente de florestas tropicais com manchas de cerrado, foi devastada quase em sua totalidade pela agricultura, e mais recentemente por pastagens. Na área da mina de O'Toole a morfologia sugere um relevo evoluído sob controle tectônico, pois encontra-se amplamente condicionada às feições geológicas. A drenagem de padrão dendrítico retangular, que reflete o sistema de fraturas secundárias, apresenta boa densidade e integra-se na bacia do rio São João, afluente do rio Grande (IBGE, 1977).

b) Geologia e Metalogênese

A região corresponde à porção sudoeste do craton arqueano Paramirim, entre Fortaleza de Minas e Lavras (ALMEIDA *et al.*, 1980). Entre os anos 60 e 70 pouco havia sido descrito sobre a geologia local, sendo a partir dessa época que trabalhos mais detalhados, em especial sobre o depósito laterítico de níquel de Morro do Níquel, começaram a ser publicados (BRENNER *et al.*, 1990).

TEIXEIRA (1978) e TEIXEIRA & DANNI (1979) apresentaram dados e definiram a estratigrafia da área. O embasamento gnáissico embute seqüências arqueanas vulcano-sedimentares do tipo *greenstone belts*, denominadas Morro do Ferro. Em discordância, tanto em relação ao embasamento quanto ao cinturão vulcano-sedimentar, assentam-se os filitos e calcários do topo da Formação Canastra, Grupo Araxá. O contato entre o embasamento e a Formação Canastra é estruturalmente invertido.

O *greenstone* Morro do Ferro contém o corpo mineralizado de O'Toole e se alonga num segmento de aproximadamente 80 km de extensão e 5 km de largura entre Fortaleza de Minas e Conceição da Aparecida. Rochas ultramáficas, porfíricas e granitóides, intrudem na seqüência *greenstone*, sendo uma dessas intrusões o Morro do Níquel, onde se encontra em exploração um depósito laterítico de níquel (garnierita).

As relações temporais entre essas várias intrusões não estão, ainda, bem definidas. Para as intrusões ao redor de Fortaleza de Minas, WERNICK *et al.* (1981) datou-as pelo método Rb/Sr, resultando uma idade arqueana (2,7 Ga). Como essas rochas apresentam inclusões do *greenstone*, supõe-se uma idade arqueana, também, para o *greenstone belt* Morro do Ferro.

Na região de Fortaleza de Minas o segmento do *greenstone belt* Morro do Ferro foi dividido em duas unidades: Morro do Níquel e Morro do Ferro. A sucessão estratigráfica ao redor da área do depósito está dividida em três principais sucessões: a seqüência inferior, a seqüência O'Toole, que hospeda a mineralização, e a seqüência superior.

Formações ferríferas bandadas (BIF's) são, freqüentemente, marcadores do final da seqüência inferior e o início da seqüência O'Toole. Esta seqüência consiste de quatro ciclos, serpentinito-clinopiroxênio-anfibolito (metabasalto), separados por BIF's. É no ciclo superior, entre a base do serpentinito e a fácies silicato dos BIF's, que se encontra o horizonte mineralizado.

O depósito tem forma tabular-subvertical e a mineralização se apresenta em três tipos básicos: disseminada, semimaciça e maciça. O minério disseminado representa entre 50 e 60% da mineralização total e contém menos de 40% de sulfetos. Diferencia-se dos demais tipos de mineralização pela maior relação pirrotita/pentlandita (3,5 : 1), maior ocorrência intersticial, lamelas de sulfetos e menor espessura dos grãos minerais de sulfetos. Os minérios semimaciço e maciço representam 10 a 30-40%, respectivamente, da mineralização, sendo mais ricos em sulfetos, de 40 a mais de 60%, respectivamente. Em função da seqüência litológica em que se encontram, essas mineralizações podem, ainda, apresentar diferentes texturas.

Os sulfetos compõem cerca de 25% do minério. Pirrotita é o sulfeto predominante, na forma de matriz, onde se disseminam os demais sulfetos: pentlandita, calcopirita, etc. A pentlandita ocorre associada à pirrotita como agregados microgranulares que podem apresentar-se alterados a violarita, ou em lamelas de exsolução. Calcopirita ocorre localizadamente, associada a pirrotita ou pentlandita. Magnetita, marcassita, pirita e cromita são os demais opacos constituintes dessa paragênese. Os anfibólios são os silicatos mais frequentes, podendo apresentar substituição do Mg por Ni na rede cristalina. Como minerais acessórios são comuns esfalerita, cobaltita-gerdorfito e ilmenita. Também foram observados nicolita, maucherita, mackinawita e arsenopirita (MARCHETTO, 1990).

O conjunto estratigrafia/litologia/tectonismo/metamorfismo/geocronologia dessa unidade é, em muito, semelhante às seqüências vulcanogênicas arqueanas observadas nos *greenstone belts* do escudo arqueano do oeste da Austrália (THORNER, 1975 A e B; NICKEL *et al.*, 1977). Esses depósitos de sulfeto de Ni foram classificados em dois tipos principais: extrusivos, associados a peridotitos komatiíticos, como em Kambalda (THORNER, 1975 A e B) e intrusivos, associados a dunitos, como em Agnew (NICKEL *et al.*, 1977).

Em O'Toole a mineralização assemelha-se à de Kambalda, e sua metalogênese relaciona-se à imiscibilidade das fases sulfeto-silicato com precipitação gravimétrica de sulfetos polimetálicos (Ni-Cu-Co) na base de derrames peridotíticos komatiíticos arqueanos, originalmente saturados em sulfetos (TEIXEIRA, 1978; BRENNER *et al.*, 1990).

As reservas são da ordem de 6,6 milhões de toneladas de minério com teor médio de 2,2% de Ni, 0,4% de Cu, 0,05% de Co e 1,2 ppm de elementos do grupo da platina (EGP) e ouro (BRENNER *et al.*, 1990).

c) Plano de amostragem

Na região do depósito de O'Toole, os trabalhos de prospecção realizados demonstraram que os chapéus de ferro associados à mineralização encontram-se concentrados, preferencialmente, entre os serpentinitos, assim como podem estar relacionados aos níveis de *chert*. Em áreas onde se observaram anomalias de níquel e cobre foram abertas trincheiras (Figura 6) e a presença de chapéus de ferro *in situ* confirmou a relação entre esses e os altos valores de Ni-Cu encontrados (CRUZ *et al.*, 1986).

Foram amostrados os chapéus de ferro nessas trincheiras em função da localização e faciologias, e escolhidas nove amostras da trincheira T/00 para o presente estudo (Figura 7). Na mina amostrou-se na entrada e galerias material correspondente à zona de violarita.

A TABELA 1 apresenta uma síntese da amostragem e metodologias analíticas aplicadas em cada uma das amostras.

B. Métodos

Todas as principais técnicas analíticas utilizadas no desenvolvimento desse trabalho podem ser agrupadas em dois conjuntos: um que envolve os estudos petrográficos e mineralógicos, e outro que envolve a geoquímica global e microanálises.

B.1. Métodos analíticos petrográficos e mineralógicos

a) Microscópio óptico petrográfico e metalográfico

Os minerais componentes dos chapéus de ferro e das mineralizações subjacentes são de natureza opaca ou transparente, sendo assim indispensável a utilização de um microscópio metalográfico que permita a observação das sessões polidas e delgadas à luz transmitida e/ou refletida. Também a definição das pseudomorfozes, estruturas e texturas reliquias e relações entre fases, importante no estudo desses materiais de cobertura residual, são possíveis somente com o auxílio de microscópio.

b) Difratomia de Raios X

A difratometria de raios X é uma técnica analítica básica na determinação de espécies minerais e no estudo de sua estrutura cristalina. Essa técnica é utilizada como auxiliar às observações ao microscópio óptico e permite o reconhecimento de fases cristalinas que, por vezes, não são observáveis através de equipamentos ópticos.

A partir de dados obtidos por difração de raios X determinou-se a cristalinidade dos materiais. A espessura média do domínio de coerência (MCD) foi calculada a partir da fórmula de SCHERRER (SCHWERTMANN & LATHAN, 1986), com correção dos espectros a partir de *software* Philips.

c) Análises Térmicas (ATD)

Os fenômenos térmicos em minerais são função da estrutura e composição química.

Em chapéus de ferro, os principais componentes minerais contêm em sua estrutura íons hidroxila e técnicas como as análises termo-diferencial são utilizadas freqüentemente na determinação quantitativa desses minerais (MACKENZIE, 1970).

Como princípio básico, estas técnicas associam perda de peso acompanhada de um efeito endotérmico, ou um ganho de peso acompanhado de um efeito exotérmico. As mudanças de fase cristalina, mantido o peso constante, são acompanhadas de um efeito exotérmico. A perda de peso é, sobretudo, devida à saída dos ânions hidroxilas dos hidróxidos e silicatos e à dissociação dos carbonatos.

d) Espectroscopia Mössbauer

Os métodos espectroscópicos baseiam-se no processo de absorção ou emissão que se produzem em níveis de energia os mais variados e que permitem a caracterização de certos elementos químicos, como alguns elementos de transição (Fe, Cu por exemplo) num meio estrutural. Caracterizam-se pela sua seletividade química, que permite separar as contribuições dos diferentes constituintes do material estudado, e pelo fato de possibilitar a análise da estrutura local (CALAS, 1989). Em materiais cujas fases minerais presentes são em dimensões muito reduzidas (inferior a 50 Å), ou em pequena quantidade que não possibilite sua detecção pela difração de raios X, as espectroscopias são, freqüentemente, as únicas técnicas que podem auxiliar. Para a caracterização e estudo dos óxi-hidróxidos de ferro e fases minerais secundárias separadas foi utilizada a Espectroscopia Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica ressonante que utiliza o fato de que um fóton de raios γ pode ser emitido ou absorvido por um núcleo sem perda de energia devida ao recuo, caso esse núcleo esteja incorporado a uma matriz sólida.

Dentre os isótopos que apresentam o Efeito Mössbauer, o mais comumente utilizado é o isótopo de Fe^{57} , o que faz dessa técnica um instrumento bastante útil no estudo dos óxi-hidróxidos de Fe, componentes minerais principais dos chapéus de ferro. A espectroscopia Mössbauer possibilita a caracterização do estado de oxidação do ferro nos materiais estudados (Fe^{2+} e Fe^{3+}), o tipo de coordenação dos átomos de Fe (octaédrica, tetraédrica, etc) e natureza da distorção do eixo de simetria, variações estruturais identificadas a partir do momento quadrupolar, estimativa quantitativa do ferro em posições distintas estruturalmente em um mineral, e estimativa semiquantitativa de minerais portadores de ferro presentes. Os dados obtidos podem auxiliar, portanto, na interpretação do estado de oxidação e intemperismo de minerais.

B.2. Métodos Geoquímicos

a) *Análise química global*

As amostras dos chapéus de ferro e do minério fresco foram analisadas globalmente para 54 elementos no ActLab, Ontário, Canadá. Os elementos maiores foram dosados por espectrometria de emissão de plasma (ICP); ouro e elementos do grupo da platina foram dosados por "fire assay" ICP; enxôfre e carbono foram dosados por espectrometria de infra vermelho; os demais elementos traços e elementos terras raras foram analisados por ativação de neutrons (INAA).

b) *Análises Microssituadas*

Quando estudamos materiais provenientes da alteração intempérica de rochas, deparamo-nos com uma assembléia de fases minerais de origens variadas onde fases primárias e minerais secundários neoformados, amorfos ou criptocristalinos, compõem a paragênese a ser estudada. A caracterização por microscopia óptica e análises por difração de raios X podem não ser suficientes para distinguir as fases presentes. Portanto, é necessária a utilização de análises microssituadas para a determinação da composição química *in situ*.

b.1) *Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)*

Ela consiste em analisar um espectro de raios X emitido pela amostra quando irradiada por um feixe eletrônico fino com diâmetro da ordem de 1μ . Como resposta a esta interação, são gerados elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, luz e raios X, além de elétrons transmitidos. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a emissão de elétrons secundários é controlada pelas propriedades topográficas da amostra. A captação dos mesmos gera uma imagem da área de varredura do feixe primário, que se assemelha àquela obtida por um microscópio de luz refletida.

Um sistema EDS, mais comumente citado na literatura como análise por dispersão de energia, permite que os ftons X sejam analisados simultaneamente em um analisador multicanal do detector. O sistema EDS permite a visualização do espectro completo da emissão X (a partir do sódio, $Z=11$).

Um certo número de correções são necessárias para aquisição dos dados referentes aos espectros de emissão X. Essas correções são com relação, principalmente, ao número atômico (Z), à absorção (A) e a fluorescência secundária (F).

Para os dados obtidos utilizou-se o programa mais comumente utilizado para esse tipo de correções, o ZAF, que faz a leitura das intensidades medidas das concentrações por uma fórmula geral: $C = K * ZAF$.

Esse sistema permite visualizar simultaneamente todos os elementos presentes na amostra, a partir do sódio. Essa técnica permitiu a comparação imediata da composição química de mineral a mineral, ou em diferentes pontos de um mesmo mineral.

b.2) Microsonda eletrônica (ME/WDS)

A microsonda eletrônica baseia-se na análise de espectro de emissão de raios X gerado por uma amostra a qual tenha sido submetida a um fluxo de elétrons. O espectro obtido é analisado pela dispersão dos comprimentos de onda, sistema WDS, dos raios X emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra.

As condições geométricas devem satisfazer a lei de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$, na qual o espaçamento (d) e o ângulo de incidência (θ) conhecidos permitem a determinação do comprimento de onda (λ) do elemento a ser identificado. A superfície da amostra analisada deve ser perfeitamente plana, devido à necessidade de se manterem as condições geométricas do sistema.

B.3. Tratamento Estatístico

O volume de dados químicos obtidos, tanto pelos métodos geoquímicos globais quanto pelos métodos microscituados, para todas as amostras, receberam um tratamento estatístico. Para a apresentação dos dados obtidos optou-se pelo cálculo das *médias* e *medianas* de cada conjunto. Essa apresentação permitiu observar a variabilidade dos dados para uma mesma amostra, quando a média e mediana apresentaram valores muito diferentes. Optou-se expressar essa variabilidade através do *coeficiente de variação*. Foram também calculados os *coeficientes de correlação* entre os elementos maiores e entre os elementos traços, com o objetivo de determinar como esses elementos se associam entre si, o que permitiu evidenciar algumas fases geoquímicas. Para tanto, utilizou-se o programa EXCEL 5.0.

B.4. Equipamentos e laboratórios onde se desenvolveram as técnicas utilizadas

- *Petrografia* - microscópio Zeiss do NUPEGEL/USP
- *Difração de raios X* - Difrátômetro Philips PW 1730 com anticátodo $\text{CuK}\alpha$ e monocromador a uma velocidade de $0,24^\circ - 2\theta$ por minuto, NUPEGEL/USP; Difrátômetro Siemens D501 com anticátodo $\text{CuK}\alpha$ e monocromador a uma velocidade de $50^\circ - 2\theta / 200$ segundos, Laboratório do Centro de Bondy/ORSTOM, França.
- *Espectroscopia Mössbauer* - espectrômetro com temperaturas de 80 a 330 K, criostato com banho de nitrogênio líquido, analisador monocal (HAMNER) com energia selecionadas próximas a 14 Kev do Fe^{57} , espectrômetro convencional com aceleração constante e fonte de $\text{Rh}(\text{}^{57}\text{Co})$ e amostras prensadas admitindo-se $10\text{mg}/\text{cm}^2$ Fe, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, do Instituto de Física/USP.
- *Microscopia Eletrônica de Varredura* - equipamento Stereocan 200 com EDS AN 1000, marca Cambridge, Laboratório de Mineralogia, Centro de Bondy/ORSTOM, França.
- *Microsonda Eletrônica* - equipamento JXA-8600, marca JEOL, Laboratório de Microsonda Eletrônica, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP.

II . DEPÓSITO DE CANOAS

A. MINERALOGIA

A.1) Minério da mina de Canoas 1

As amostras relativas ao minério foram coletadas na galeria da mina conforme plano de amostragem na *Figura 5*. Em termos globais as amostras foram analisadas por difratometria de raios X e os resultados estão resumidos na TABELA 2.

TABELA 2 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes nas amostras globais do minério e chapéu de ferro de Canoas 1 por difratometria de raios X

	anf.	mica	talco	barita	qzo.	caol.	gal.	esfal.	py.	go.	cerus	smith	jar.	cl.	serp.
	Minério														
101	X	(X)	X		X							(X)			
103					X	(X)	(X)	X							
104	X				X										
106	X		X	X				X	X						
108	X		X	X		X	X	X			X				
109	X	X			X			X							
115			X	X		X	((X))				((X))				
117				X			X				X			X	X
118			X	X							X				
119	X		X	X							X				
124	X		X	X		X					X	X			
127			X	X			(X)					(X)		X	
130	X		X	X		X						X			
	Chapéu de ferro														
133	X		X	X			((X))			X	((X))				
134			X	X	X					X			X		
135	X		X	X						X				X	

anf. = anfíbólio; qzo. = quartzo; caol. = caolinita; gal. = galena; esfal. = esfalerita; py = pirita; go = goethita; cerus. = cerussita; smith. = smithsonita; jar. = jarosita; cl. = clorita; serp. = serpentina.

a) Minerais do minério

Dos sulfetos do minério foram considerados para esse estudo a esfalerita, a galena e a pirita, por serem os principais minerais do minério, e por apresentarem maior relação com os produtos gerados ao curso dos processos genéticos dos chapéus de ferro. Outros sulfetos ocorrem como minerais traços, salientando-se a calcopirita e marcassita, esta última como produto da alteração pirita, e sulfossais de prata (DAITX, 1996).

A pirita apresenta cristais euhedrais a subeudrais, isotrópicos, bem desenvolvidos, ora dispersos entre os demais sulfetos e minerais da ganga, ora como pequenos agregados minerais. Em sessões polidas foi possível verificar cristais idiomórficos nos quais a atuação dos processos de intemperismo é bastante evidente. A alteração da pirita ocorre, em geral, das bordas para o centro, embora em cristais que apresentem fraturas a alteração esteja estabelecida, preferencialmente, nesses interstícios (FOTO 1).

A galena é isotrópica, com cristais idiomórficos, tendo sua ocorrência, em geral, como agregados minerais em associação aos demais sulfetos e minerais da ganga, ou também, intercrescida com cristais de pirita. Contrastando ao padrão apresentado pela pirita, a galena tem uma alteração mais ou menos irregular, porém bastante característica, ao longo dos planos de clivagem (FOTO 2).

A esfalerita forma agregados cristalinos anedrais de coloração castanho escuro bem desenvolvidos e em associação aos demais sulfetos e minerais da ganga (FOTO 3). Em lâminas delgadas observou-se serem a esfalerita e pirita os sulfetos que apresentam maior susceptibilidade aos processos intempéricos.

Foto 1 - Relicto de cristal de pirita (Py) do minério da mina de Canoas 1 apresentando óxi-hidróxidos de ferro (Ox) nas bordas e fraturas, observado ao microscópio óptico com luz refletida

0,5 cm = 0.04mm

FOTO 2 - Cristal idiomórfico de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando sinais de corrosão característicos do mineral

0,5cm = 0,05mm

FOTO 3 - Agregados cristalinos anedrais de esfalerita (E), observado ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada, associados à galena (Ga) e pirita (Py) no minério da mina de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

b) Minerais da ganga

Os principais minerais da ganga no minério de Canoas 1 são a barita, feldspatos, anfibólios e minerais micáceos (biotitas, flogopitas e cloritas).

A barita é um dos minerais mais abundantes na ganga do minério e o que apresenta maior resistência ao intemperismo. Apresenta cristais idiomórficos e pouco fraturados, que podem ocorrer formando leitos entre as lentes de sulfetos ou de forma dispersa entre os minerais do minério e da ganga.

O feldspato presente no minério é o ortoclásio, ocorrendo como cristais idiomórficos em associação aos sulfetos e demais minerais da ganga. Esse mineral não é tão abundante quanto a barita.

O anfibólio, identificado como do grupo da tremolita-actinolita por difração de raios X, observado ao microscópio óptico apresenta clivagem prismática, na qual pode-se verificar o início da alteração dos cristais, com depósito de óxidos de ferro.

Os minerais micáceos mais comuns encontrados na ganga do minério são as biotitas e flogopitas. As palhetas de flogopitas, pleocróicas, de coloração alaranjada, intercrescem entre os feldspatos e sulfetos. As biotitas são os minerais micáceos mais abundantes e ocorrem com granulometria maior do que das flogopitas. Algumas amostras de minério oxidado apresentaram a ocorrência da cloritização das flogopitas. As cloritas observadas nesses materiais, suas características e gênese serão tratados em item posterior.

A.2) Chapéu de ferro de Canoas 1

Por estar topograficamente sobre o minério coletado no interior da mina de Canoas 1, objetiva-se estabelecer uma correlação entre esses produtos secundários da alteração intempérica e a paragênese primária do minério subjacente.

a) Jarositas

Uma das principais ocorrências mineralógicas observadas no material oxidado de Canoas 1 são os níveis de jarositas.

As jarositas são minerais pertencentes à família da alunita-jarosita e apresentam como fórmula geral $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, onde A representa a ocupação de cátions grandes, tais como Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , e outros elementos terras raras, em coordenação dodecaédrica, e B, a ocupação de cátions em coordenação octaédrica, tais como, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . O ânion $(XO_4)^y$ pode ser ocupado por $(SO_4)^{2-}$, $(PO_4)^{3-}$, AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SbO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ou SiO_4^{2-} . Em termos de classificação, três grupos compõem a família da alunita-jarosita (KATO, 1977):

1. grupo da alunita (sulfatos);
2. grupo da beudantita ou woodhouseita (sulfatos-fosfatos ou sulfatos-arsenatos);
3. grupo da crandalita, plumbogumita ou goyazita (fosfatos ou arsenatos).

Em Canoas 1, os agregados de jarosita apresentam coloração bege e crescimento radiado. Formas níveis de espessura variável entre alguns milímetros até dez centímetros. São perceptíveis venulações de coloração avermelhada, provavelmente de óxi-hidróxidos de ferro, cortando os agregados minerais.

Ao microscópio óptico os cristais de jarosita apresentam granulometria variada, alguns dos quais com morfologia acicular bem desenvolvida. Os cristais apresentam uma coloração amarelo-avermelhada, devido, principalmente, aos óxi-hidróxidos de ferro presentes, tanto dispersos na forma de micro venulações quanto como plasmas, que podem promover o emparedamento de agregados cristalinos de jarositas (FOTO 4). Ao microscópio eletrônico de varredura os cristais apresentam forma pseudo-hexagonal (FOTO 5).

FOTO 4 - Agregados microcristalinos de jarosita (Ja), observados ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, associados aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox), no chapéu de ferro da mina de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

FOTO 5 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de cristais pseudo-hexagonais de jarosita (Ja) em amostras do chapéu de ferro de Canoas 1

Embora as ocorrências de jarosita estejam associadas aos materiais oxidados, foram identificadas jarositas em lâminas delgadas do minério. A jarosita nessa amostra é microcristalina e ocorre em epitaxia, em microvenulações e no interior de relictos de sulfetos, já quase completamente substituídos pelos óxi-hidróxidos de ferro (FOTO 6).

FOTO 6 - Pseudomorfose de jarosita (Ja) microcristalina sobre óxi-hidróxidos de ferro (Ox) derivados de sulfeto, observada ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, em amostra do minério da mina de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

Foram separados concentrados de jarosita a partir da ocorrência encontrada no chapéu de ferro de Canoas 1 para a caracterização do mineral. Em primeiro lugar, submeteu-se a amostra à difração de raios X, comparando-se as distâncias interplanares e intensidades relativas dos picos obtidos àqueles publicados para jarositas sintéticas e aos dados tabelados no ICDD - International Center for Diffraction Data (TABELA 3).

TABELA 3 - Distâncias interplanares e intensidades relativas para as jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1, jarosita ICDD e jarositas sintéticas

JAROSITA CANOAS		JAROSITA ICDD ⁽¹⁾		JAROSITA SINT. ⁽²⁾		JAROSITA SINT. ⁽³⁾	
d Å	I / I ₀	d Å	I / I ₀	d Å	I / I ₀	d Å	I / I ₀
11.2815	4	-	-	-	-	-	-
5.9462	36	5.94	30	5.96	30	5.95	40
5.7395	22	5.74	20	5.71	20	5.64	20
5.0988	35	5.09	40	5.10	70	5.09	50
3.6550	15	3.65	10	3.66	30	3.67	30
3.1134	43	3.11	60	3.12	60	3.12	50
3.0803	100	3.08	100	3.08	100	3.08	100
2.9687	12	2.97	10	2.977	5	2.98	20
2.8670	30	2.87	20	2.859	30	2.823	30
1.9803	30	1.978	50	1.938	10	1.927	10
1.8285	20	1.823	50	1.830	60	1.834	40
1.5767	2	1.539	30	1.541	30	1.746	5

(1) K-jarosita (ICDD); (2) K-jarosita e (3) Pb-jarosita (DUTRIZAC & KAIMAN, 1976)

O padrão difratométrico obtido para a amostra é característico (*Figura 8*). Salienta-se a presença de um pico de fraca intensidade correspondente à distância interplanar de 11,2815 Å (003). A presença desse pico é citado por JAMBOR & DUTRIZAC (1983) como típico em plumbojarositas que apresentam parâmetro de cela unitária $c = 34$ Å, aproximadamente, embora possa ocorrer em jarositas sintéticas com variáveis quantidades de chumbo e jarositas naturais estritamente potássicas. Os

autores sugerem, a partir destas observações, que alguns dos conceitos sobre a estrutura cristalina das jarositas necessitam revisão.

Os parâmetros de cela calculados para as jarositas de Canoas1 forneceram valores de $a = 7,299 \text{ \AA}$ e $c = 17,172 \text{ \AA}$, os quais são bastante próximos àqueles publicados por BROPHY & SHERIDAN (1964) para jarositas puramente potássicas:

$$a = 7,288 \text{ \AA} \text{ e } c = 17,192 \text{ \AA}.$$

Figura 8 - Difratoograma de raios X para jarosita do chapéu de ferro da mina de Canoas 1

Os óxi-hidróxidos de ferro associados às jarositas foram identificados como goethita pela análise por difração de raios X. Entretanto, a amostra submetida à espectroscopia Mössbauer indicou dois campos hiperfinos, um referente à goethita (FORSYTH *et al.*, 1968) e outro à hematita (KUNDIG *et al.*, 1966). A jarosita a 78 K não apresenta ordenação magnética, não apresentando, portanto, campo hiperfino correspondente (TAKANO *et al.*, 1969; AFANASEV *et al.*, 1974). O duplete característico para o mineral apresenta desdobramento quadrupolar (Δ) de 1,28 mm/s e um deslocamento isomérico (δ) de 0,47 mm/s. Esses valores estão apresentados na TABELA 4, comparativamente aos dados compilados a partir de outros autores.

TABELA 4 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 e dados compilados da literatura para jarositas naturais e sintéticas

AMOSTRA	MINERAL	Δ (mm/s)	δ (mm/s)	Bhf (kG)
Canoas 1	Goethita	-0,25(1)	0,49(1)	497(1)
Canoas 1	Hematita	-0,25(1)	0,49(1)	533(1)
Canoas 1	Jarosita	1,28(1)	0,47(1)	-
Jar-K ⁽¹⁾	Jarosita	1,13	0,384	-
Jar-Ag ⁽¹⁾	Jarosita	1,01	0,388	-
Jar-Pb ^(1a)	Jarosita	1,17	0,385	-
Jar-Pb ^(1b)	Jarosita	1,12	0,384	-
Jar-Pb ^(1c)	Jarosita	1,22	0,384	-
Jar-K ^(2a)	Jarosita	1,15	0,17*	-
Jar-K ^(2b)	Jarosita	1,25	0,17*	-
Jar-K ⁽³⁾	Jarosita	1,24	0,43**	-

* valores do deslocamento isomérico (δ) foram corrigidos para fonte de Cu

** espectro obtido a 300 K

⁽¹⁾ LECLERC, 1980 - jarositas sintéticas (a,b,c)

⁽²⁾ HRYNKIEWICZ *et al.*, 1965 - jarositas sintética (a) e natural (b)

⁽³⁾ TAKANO *et al.*, 1968

b) Óxi-hidróxidos de ferro

No material oxidado os óxi-hidróxidos de ferro foram identificados por difratometria de raios X como sendo, principalmente, goethita e a hematita. Em lâminas delgadas observam-se plasmas de coloração ocre avermelhada ao ocre amarelado, que ocorrem entre agregados de barita microcristalina, quartzo e relictos de anfibólios e outros minerais da ganga (FOTO 7). Em lâmina foram observadas algumas texturas características de alteração de pirita (FOTO 8).

Localizadamente, a associação de jarosita com os óxi-hidróxidos de ferro é evidente. Em lâmina delgada observa-se o emparedamento de cristais de jarosita por óxi-hidróxidos de ferro, formando um arcabouço ferruginosos. Em outra situação, os agregados de jarositas ocorrem infiltrados por plasmas de cor marrom avermelhado (FOTO 8). Não está evidente, entretanto, se a origem destes óxi-hidróxidos de ferro está associada à alteração dos minerais portadores de ferro primários, ou se da desestabilização das jarositas, ou, ainda, se de ambas.

FOTO 7 - Plasmas de coloração ocre avermelhada ao ocre amarelado observados ao microscópio óptico com luz transmitida não polarizada, no chapéu de ferro de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

FOTO 8 - Agregados microcristalinos de jarosita (Ja) associados aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox) e emparedados por estes no chapéu de ferro de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

c) Clorita

As cloritas estudadas ocorrem em níveis mais ou menos contínuos, de espessura máxima de 1 cm, e encontram-se distribuídas ou entre os minerais residuais da ganga, ou na forma de agregados minerais.

Ao microscópio óptico, as cloritas apresentam-se como palhetas de coloração verde e forte anisotropia. Alternam-se, freqüentemente, camadas incolores de flogopitas e camadas esverdeadas de cloritas, segundo os planos de clivagem. O cristais são zonados e esse zoneamento é paralelo aos veios, ao longo do comprimento das fibras. A transição flogopita-clorita é bem caracterizada pelo avanço da coloração verde sobre as flogopitas pseudomorfizadas. Alguns cristais xenomórficos ocorrem, completamente verdes, e as clivagens são aí menos discerníveis (FOTO 9).

FOTO 9 - Agregado microcristalino de cloritas (cristais de coloração verde) pseudomórficas sobre flogopitas (cristais incolores), observado ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização, no minério oxidado de Canoas 1

0,5cm = 0,05mm

BLOT *et al.* (1995) foram os primeiros a observar e descrever as cloritas de Canoas 1, discutindo sua gênese e evolução, e comparando-as às cloritas zincíferas descritas por RULE & RADKE (1988) na Austrália.

A difração de raios X em minerais separados procedeu-se em amostra natural (TABELA 5).

TABELA 5- Dados de difratometria de raios X para as cloritas de Canoas 1 e a bayleychlore (Austrália) (RULE & RADKE, 1988)

(hkl) I obs ⁽¹⁾	(001) 90	(002) 100	(0211) 30	(004) 40	(005) 10	(130) 50	(060) 60
d obs ⁽¹⁾	14,3	7,14	4,600	3,573	2,860	2,660	1,542
I obs ⁽²⁾	2,4	100	58,8	59,5	4,8	2,0	2,5
d obs ⁽²⁾	14,525	7,095	4,730	3,544	2,844	2,656	1,542

(1) Baileychlorite; (2) clorita Canoas 1

As cloritas de Canoas foram encontradas apenas na mina de Canoas 1, não havendo evidências de ocorrência desse mineral, nem em amostras do chapéu de ferro no exterior da mina, nem em amostras dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2.

d) Talco

As ocorrências de talco, tanto no minério quanto no chapéu de ferro, são bastante diferenciadas. No minério o talco tem origem hidrotermal e ocorre disperso entre os sulfetos e minerais da ganga. No chapéu de ferro é provavelmente secundário e ocorre em plasmas de coloração variável, entre o ocre amarelado ao marrom avermelhado, entre relictos de anfibólios, baritas e outros minerais da ganga.

e) Minerais secundários de Pb e Zn

No minério oxidado no qual foram observadas as ocorrências de clorita zincífera procedeu-se a moagem e lavagem, seguidas de separação magnética das fases minerais. Esse material separado foi submetido à análise por difração de raios-X das frações obtidas, permitindo a identificação da paragenese secundária (Figura 9). Foram identificados os picos bem definidos de smithsonita e cerussita, respectivamente produtos secundários da galena e esfalerita, além de feldspatos e anfibólios residuais, e cloritas.

Ao microscópio óptico observaram-se alguns carbonatos associados aos sulfetos, já em processo de alteração intempérica, que foram identificados como smithsonita.

Figura 9 - Difratoograma de raios X em amostras do minério oxidado submetidas à separação magnética das fases minerais

A.3) Chapéu de ferro de Salvador 1

Em Salvador 1 as amostras coletadas observadas macroscopicamente apresentam, em geral, um bandamento, no qual camadas de material esbranquiçado e bastante duro intercalam-se com camadas de material mais friável e aspecto bastante micáceo. Em geral o material apresenta uma textura celular, e em algumas porções das amostras é possível observar as camadas formando estruturas concêntricas com variação na coloração desde o ocre amarelado até cinza escuro. A presença de cavidades preenchidas por goethita bem cristalizada foi observada somente à lupa. Em geral o material apresenta uma porosidade bastante elevada, porém essa faciologia é muito variável, pois volumes de material muito denso alternam-se com material mais leve e poroso (*Figura 10*).

Figura 10 - Esquema das diferentes faciologias observadas em amostras macroscópicas do chapéu de ferro de Salvador 1

1cm = 2cm

As seções delgadas observadas ao microscópio óptico evidenciaram feições reliquias, embora em algumas regiões um plasma de coloração ocre amarelada seja predominante. Algumas texturas pseudomórficas concêntricas de sulfetos sugerem pirita como mineral original (FOTO 10 e *Figura 11*). O quartzo ocorre disperso, e barita não foi encontrada.

FOTO 10 - Textura concêntrica de óxi-hidróxidos de ferro (Ox) pseudomorfizados sobre pirita em amostras do chapéu de ferro de Salvador 1, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização

0,5cm = 0,05mm

Figura 11 - Texturas características da alteração de piritas segundo BLANCHARD (1968)

As amostras globais foram submetidas à difração de raios X (TABELA 6) e evidenciaram uma mineralogia composta essencialmente por talco, óxi-hidróxidos de ferro, com predominância de goethita em relação à hematita, e quartzo.

TABELA 6 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1, Canoas, por difração de raios X

	Talco	Goethita	Hematita	Quartzo
137	x	x		
138	x	x		
139	x	x		
140	x	x	x	
SC01	x	x	x	
SC02	x	x	(x)	
SC03	x	x	(x)	
SC04	(x)	x	(x)	x
SC05	x	x	(x)	
SC06	x	x	x	(x)
SC07	x	x	(x)	x

Esses dados confirmam-se através das análises por espectroscopia Mössbauer efetuada nas amostras SC01, SC02, SC03, SC04, SC05, SC06 e SC07, as quais indicaram ser goethita a fase mineral predominante. Em média há 87% de goethita em relação a 13% de hematita.

A.3) Chapéu de ferro de Salvador 2

As amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 apresentam uma textura esponjosa, que difere das estruturas observadas em Salvador 1. Algumas druzas preenchidas por óxi-hidróxidos de ferro ocorrem associadas a camadas de material branco argiloso. O material apresenta poros e cavidades de tamanho macroscópico, entretanto é mais denso que as amostras coletadas em Salvador 1. Foram observadas fácies de coloração variada desde o amarelo até tonalidades vermelho acastanhadas. Entre fácies de coloração diferente uma fina camada de material de coloração ocre faz um contato difuso.

Ao microscópio óptico o material apresenta texturas pseudomórficas bastante semelhantes à da pirita e esfalerita (*Figuras 12 e 13 e FOTOS 12 e 13*). A presença de talco não foi observada. O quartzo é bastante abundante nas amostras e bem cristalizado.

Figuras 12 e 13 - Texturas características da alteração de pirita e esfalerita, respectivamente, segundo BLANCHARD (1968)

Figura 12

Figura 13

FOTO 11 - Óxi-hidróxidos de ferro com textura pseudomórfica sobre pirita em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização

0,5cm = 0,05mm

FOTO 12 - Óxi-hidróxidos de ferro com textura pseudomórfica sobre esfalenta em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização

0,5cm = 0,05mm

As amostras globais foram submetidas à difração de raios X (TABELA 7) e evidenciaram uma composição de óxi-hidróxidos de ferro, sendo que goethita e hematita ocorrem em proporções mais ou menos equivalentes. Talco não é um mineral abundante.

TABELA 7 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2, Canoas, por difração de raios X

	Talco	Goethita	Hematita	Jarosita	Quartzo
141		x	x		x
142		x	x		x
143		x	x		x
SC08	(x)	x	x		x
SC09	x	x	x	x	x

A jarosita foi detectada por difração de raios X e verificada em lâmina delgada. As jarositas ocorrentes em Salvador 2 diferem da ocorrência em Canoas 1, passíveis de observação macroscópica, e apresentam coloração e morfologia dos cristais diferentes daquelas de Canoas 1. Os minerais apresentam uma granulometria bem inferior àquela observada em Canoas 1 e os minerais estão associados a uma textura reliquiar que sugere uma pseudomorfização sobre galena (FOTO 14 e Figura 14).

Figura 14 - Texturas características da alteração de galena, segundo BLANCHARD (1968)

FOTO 13 - Jarosita (Ja) microcristalina associada a texturas pseudomórficas de galena, em amostras do chapéu de ferro de Salvador 2, observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização

0,5cm = 0,19mm

As análises por espectroscopia Mössbauer efetuadas nas amostras SC08 e SC09 indicaram, assim como nas análises por difratometria de raios X, goethita e hematita em ambas amostras. Na amostra SC09, além da goethita e hematita, jarosita foi também apontada como fase mineral portadora de ferro. Nestas amostras, entretanto, os teores de goethita em relação à hematita, não são iguais àqueles observados para Salvador 1. Na amostra SC09 a proporção de goethita é de 57%, para 33% de hematita e 10% de jarosita, enquanto para a amostra SC08 a hematita predomina em relação à goethita na proporção de 61% para 39%.

Síntese da Mineralogia

Das observações mineralógicas nas amostras do minério de Canoas 1 observou-se que dentre os minerais de minério a galena, em geral, apresenta maior resistência aos processos intempéricos em relação aos demais sulfetos, esfalerita e pirita. Dentre os minerais da ganga há uma predominância de barita e talco e, secundariamente, anfibólios, minerais micáceos, feldspatos e quartzo. A abundância de barita indica um minério do tipo baritífero. Segundo DAITX (1996), a jazida de Canoas apresenta dois tipos principais de minério: baritífero e silicático, os quais ocorrem, predominantemente, nas porções inferior e superior dos corpos de minério. Os feldspatos e carbonatos, minerais normalmente mais susceptíveis ao intemperismo, não apresentam sinais de alteração nas amostras do minério e foram observados relictos de feldspatos no chapéu de ferro no exterior da mina de Canoas 1. Dentre os minerais micáceos, salienta-se a substituição flogopita-clorita, observada no minério oxidado.

A presença de jarosita em epitaxia sobre sulfetos, observada em amostras do minério, é indício de que, localizadamente, os processos de alteração intempérica promovem a neoformação de minerais secundários. A neoformação da jarosita se dá a partir da oxidação dos sulfetos primários e da hidrólise dos minerais da ganga, provavelmente os feldspatos (ortoclásio). Essa fase secundária se mantém em equilíbrio até estágios mais avançados do intemperismo, como as ocorrências observadas nos chapéus de ferro de Canoas 1 e Salvador 2.

As baritas, comumente consideradas como resistatos, são descritas em diversas ocorrências de chapéu de ferro como concentração mineral residual (RYALL & TAYLOR, 1981; ANDREW, 1984). Entretanto, as ocorrências de barita no minério e no chapéu de ferro de Canoas 1 apresentaram características morfológicas e granulométricas diferenciadas. No minério as baritas apresentaram-se menos fraturadas e com granulometria maior do que os cristais observados no chapéu de ferro, indício de que esses minerais poderiam ter sido afetados pelo intemperismo. Em Salvador 1 e Salvador 2 não foram observadas baritas, o que sugere que o minério primário subjacente a partir do qual originaram-se esses chapéus de ferro não sejam do tipo baritífero, como observado em Canoas 1.

Em Salvador 1 as texturas e estruturas observadas indicam um minério no qual a pirita parece ser o mineral de minério predominante. Essa observação pode ser indício de minérios sulfetados semi-maciços a maciços, sem interesse econômico (DAITX, 1996).

Para Salvador 2 as texturas reliquiais observadas, semelhantes às aquelas apontadas por BLANCHARD (1968) para a alteração da galena (*Figura 14* e *FOTO 14*), preenchidas por jarosita, são indícios de um minério original no qual, possivelmente, a galena seja o principal sulfeto.

B. QUÍMICA GLOBAL

Para as amostras do minério e chapéus de ferro efetuaram-se análises químicas globais para elementos maiores e traços, considerando para fins de apresentação dos elementos traços somente aqueles que apresentaram teores acima de seu *clarke*.

B.1) Minério da mina de Canoas 1

Os dados obtidos por análise química estão apresentados na TABELA 8.

TABELA 8 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do minério de Canoas 1

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	PF	BaO
101	61,26	7,51	8,93	0,35	6,8	6,18	3,76	1,87	3,27	3,59
103	25,22	5,60	3,28	0,06	1,44	0,50	2,55	14,75	4,29	28,26
104	65,70	1,62	6,63	0,59	10,26	6,72	0,18	0,28	4,54	0,54
106	32,50	6,42	4,59	0,04	2,55	1,09	2,93	15,13	2,54	28,98
108	7,30	1,60	5,30	0,05	2,29	3,39	0,55	17,34	5,72	33,21
109	54,30	13,40	4,09	0,25	6,73	8,86	6,76	0,53	2,64	1,01
115	4,20	0,82	3,72	0,11	1,32	0,22	0,18	23,90	7,73	45,77
117	5,73	1,17	2,25	0,09	2,27	1,50	0,31	23,76	5,48	43,50
119	21,14	4,10	12,03	0,05	3,52	1,51	2,10	13,47	6,79	25,80
124	11,36	2,30	2,17	0,06	0,06	0,64	0,98	17,41	9,38	33,35
127	7,40	0,68	4,49	0,31	1,72	0,53	0,10	22,65	7,49	43,39
130	9,30	1,40	5,55	0,12	2,12	0,63	0,34	20,00	8,32	38,30

ppm	As	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Mo	Au*	Sr
101	9	1	4	3	47	3436	4732	5	9	5	5	144
103	15	11	16	3	187	34236	65610	97	217	5	5	1215
104	3	1	5	3	30	2470	33923	24	121	5	33	31
106	26	8	19	12	130	30047	4412	71	10	5	5	1263
108	94	5	22	3	91	44114	66568	80	259	5	5	1766
109	2	1	1	3	212	1815	7921	12	85	5	5	121
115	160	1	13	3	322	12343	80631	48	245	5	5	2105
117	17	1	16	3	92	48988	48362	51	196	5	5	1848
119	54	16	27	3	184	38899	13979	92	45	5	5	932
124	12	11	15	3	49	55043	95340	61	395	5	5	1305
127	41	1	7	3	1045	15417	67883	72	342	5	5	1945
130	120	4	17	3	651	24803	72855	191	263	5	5	1655

* dosado em ppb

Para os elementos maiores observa-se que para as amostras com teores de SiO₂ e CaO mais elevados, os teores de SO₃ são mais baixos, o que nos permite distinguir as amostras do minério (103, 106, 108, 115, 117, 119, 124, 127 e 130) das amostras da rocha encaixante cálcio-silicática (101, 104 e 109). Observados os teores de BaO e SO₃, nota-se que para aumentos nos teores desses elementos há um aumento, também, nos teores de Pb, Zn, Sr, Sb e As. Essa indicação sugere um minério associado às rochas carbonático-baritíferas, como anteriormente apontado na Mineralogia.

Foram efetuadas duas matrizes de correlação, sendo uma entre os elementos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, SO₃, BaO) e perda ao fogo (PF), e outra entre os elementos traços, Fe₂O₃, BaO, MnO e SO₃. Para o primeiro conjunto de elementos correlacionados obteve-se a matriz apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do minério de Canoas 1 (n=12)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₃	BaO	PF
SiO ₂	1									
Al ₂ O ₃	0,637	1								
Fe ₂ O ₃	0,368	0,125	1							
MnO	0,705	0,062	0,223	1						
MgO	0,901	0,393	0,443	0,833	1					
CaO	0,837	0,635	0,253	0,649	0,874	1				
K ₂ O	0,603	0,997	0,147	0,026	0,357	0,612	1			
SO ₃	-0,965	-0,680	-0,414	-0,638	-0,880	-0,894	-0,653	1		
BaO	-0,967	-0,680	-0,407	-0,639	-0,886	-0,900	-0,653	0,997	1	
PF	-0,967	-0,680	-0,409	-0,639	-0,885	-0,900	-0,653	0,997	0,997	1

r_{95%}=0,50

Dois grupos de elementos apresentam correlações positivas entre seus membros, e correlações negativas entre si. O primeiro grupo é composto pelos elementos SiO_2 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO e K_2O , os quais correspondem aos minerais da ganga e rocha encaixante. O segundo grupo é composto por BaO , SO_3 e perda ao fogo (PF), e correspondem à barita do minério.

A segunda matriz obtida está representada na Figura 16.

Figura 16 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe_2O_3 , MnO , BaO e SO_3 analisados nas amostras globais do minério de Canoas 1 (n=12)

	As	Hg	Sb	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Sr	BaO	Fe_2O_3	MnO	SO_3
As	1												
Hg	0,989	1											
Sb	0,869	0,790	1										
Cu	0,012	0,155	-0,483	1									
Pb	0,994	0,968	0,918	-0,096	1								
Zn	0,001	0,144	-0,493	0,999	-0,108	1							
Ag	-0,998	-0,979	-0,898	0,049	-0,998	0,060	1						
Cd	-0,756	-0,655	-0,981	0,645	-0,823	0,654	0,795	1					
Sr	-0,971	-0,965	-0,726	-0,252	-0,939	-0,241	0,954	0,577	1				
BaO	-0,966	-0,993	-0,712	-0,271	-0,932	-0,260	0,948	0,561	0,999	1			
Fe_2O_3	0,906	0,836	0,997	-0,412	0,947	-0,422	-0,930	-0,962	-0,778	-0,766	1		
MnO	0,189	0,327	-0,321	0,984	0,081	0,982	-0,128	0,500	-0,418	-0,437	-0,244	1	
SO_3	-0,966	-0,993	-0,712	-0,271	-0,932	-0,260	0,948	0,560	0,990	0,997	-0,766	-0,437	1

$r_{95\%} = 0,50$

O primeiro grupo é formado pelos elementos As, Hg, Sb, Pb e Fe_2O_3 ; o segundo grupo é composto por Cu, Zn, Cd e MnO, e o terceiro grupo é formado por Ag, Cd, Sr, Ba e SO_3 . Para o primeiro e segundo grupos as correlações demonstram a associação desses elementos aos minerais de minério. Esses elementos encontram-se, comumente, associados a depósitos exalativos de Pb-Zn-Ag (TAYLOR & THORNBUR, 1983). As fracas correlações negativas entre Zn-Pb e as fortes correlações entre Zn-Cu indicam uma associação da calcopirita à esfalerita. As correlações apontadas para Cd-Ag e Cd-Zn, embora fracas, são associações normalmente observadas em depósitos dessa natureza. O terceiro grupo de elementos, Ag-Cd-Sr-Ba- SO_3 , não sugere a presença de fases minerais portadoras de Ag. Essa observação é sustentada pela forte correlação negativa entre Ag e Sb, visto que os minerais portadores de Ag normalmente estão associados ao Sb.

B.2) Chapéu de ferro da mina de Canoas 1

Apenas três amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 foram analisadas quimicamente (TABELA 9). Embora reduzido o número de amostras, adotou-se o mesmo tratamento dos dados como para as demais ocorrências de minério e chapéus de ferro, objetivando distinguir quaisquer correlações entre os produtos secundários no chapéu de ferro e o minério.

TABELA 9 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais no chapéu de ferro de Canoas 1

%	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	SO_3	PF	BaO
133	31,85	7,68	4,90	0,04	3,5	1,42	2,70	14,96	3,79	28,66
134	13,76	2,57	47,14	0,04	1,3	0,40	1,66	4,11	15,93	7,87
135	33,44	8,81	16,81	0,43	7,88	2,68	1,21	4,97	9,46	9,52

ppm	As	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Mo	Au*	Sr
133	29	2	22	3	370	4063	5959	150	2	5	5	1790
134	56	7	51	3	243	18940	2985	34	1	9	13	248
135	47	6	28	8	919	12545	17954	79	2	6	5	403

* dosado em ppb.

As amostras apresentam teores variáveis de Fe_2O_3 . Há uma relação inversa entre os teores de Fe_2O_3 e os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , MgO e CaO , e uma relação direta com a perda ao fogo. Esse comportamento reflete de um lado os silicatos da ganga e de outro os óxi-hidróxidos de ferro, produzidos pelo intemperismo.

Foram calculadas duas matrizes de correlação. A primeira entre os elementos maiores e perda ao fogo (Figura 17):

Figura 17 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Canoas 1 (n = 3)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	SO_3	BaO	PF
SiO_2	1									
Al_2O_3	0,637	1								
Fe_2O_3	0,369	0,125	1							
MnO	0,706	0,062	0,223	1						
MgO	0,901	0,393	0,443	0,833	1					
CaO	0,838	0,635	0,253	0,650	0,874	1				
K_2O	0,603	0,997	0,147	0,026	0,358	0,612	1			
SO_3	-0,965	-0,680	-0,414	-0,638	-0,880	-0,894	-0,653	1		
BaO	-0,967	-0,680	-0,407	-0,640	-0,886	-0,900	-0,653	0,997	1	
PF	-0,967	-0,680	-0,409	-0,640	-0,885	-0,900	-0,653	0,997	0,997	1

$r_{95\%} = 0,96$

Dois conjuntos de elementos, apresentando correlações positivas entre seus membros e correlação negativa entre si, foram definidos. No primeiro grupo a associação BaO , SO_3 e perda ao fogo, e num segundo conjunto os elementos SiO_2 , Al_2O_3 , MnO, MgO e K_2O . O primeiro grupo confirma as observações apontadas nas análises mineralógicas, ou seja, a abundância de barita residual nas amostras. Para o segundo grupo, evidenciam-se os produtos da alteração dos silicatos da ganga.

Na segunda matriz foram correlacionados os elementos traços, Fe_2O_3 , MnO, BaO e SO_3 (Figura 18).

Figura 18 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe_2O_3 , MnO, BaO e SO_3 analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Canoas 1 (n = 3)

	Au	As	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Sr	BaO	Fe_2O_3	MnO	SO_3
Au	1														
As	-0,262	1													
Hg	-0,247	-0,088	1												
Sb	-0,342	0,384	0,726	1											
Se	-0,091	-0,123	0,176	0,221	1										
Cu	-0,233	0,351	-0,235	-0,126	-0,129	1									
Pb	-0,393	0,028	0,616	0,778	0,068	-0,214	1								
Zn	-0,125	0,472	0,021	0,195	-0,410	0,327	0,421	1							
Ag	-0,276	0,503	0,379	0,604	0,026	0,455	0,401	0,427	1						
Cd	-0,151	0,316	-0,033	0,081	-0,424	0,439	0,406	0,954	0,358	1					
Sr	-0,493	0,642	0,036	0,519	0,029	0,466	0,532	0,689	0,520	0,644	1				
BaO	-0,505	0,589	0,130	0,558	0,035	0,460	0,586	0,680	0,551	0,634	0,985	1			
Fe_2O_3	0,153	0,018	0,292	0,188	-0,074	-0,081	-0,252	-0,562	0,009	-0,596	-0,440	-0,407	1		
MnO	0,773	-0,354	-0,585	-0,776	-0,247	0,069	-0,759	-0,278	-0,485	-0,204	-0,612	-0,640	0,223	1	
SO_3	-0,502	0,576	0,120	0,555	0,031	0,449	0,593	0,673	0,542	0,629	0,983	0,997	-0,414	-0,638	1

$r_{95\%} = 0,96$

Dois grupos de elementos com correlações positivas entre seus componentes sem, entretanto, apresentarem correlações entre si, foram apontados. O primeiro grupo composto por Zn-Cd reflete uma associação já apontada no minério. O segundo grupo de elementos, BaO, SO_3 e Sr, indicam a barita residual no chapéu de ferro.

B.3) Chapéu de ferro de Salvador 1

O conjunto de oito amostras do chapéu de ferro de Salvador 1 foi analisado quimicamente e os dados obtidos encontram-se na TABELA 10.

TABELA 10 - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	PF
137	11,05	3,3	65,96	0,64	1,8	0,23	0,04	13,20
138	9,78	3,85	69,80	0,45	1,30	0,25	0,08	11,55
139	13,20	0,93	62,82	1,14	4,05	0,28	0,01	12,84
140	9,78	0,88	73,54	0,13	1,84	0,18	0,01	10,94
SC04	12,22	1,32	73,13	0,17	0,29	0,20	0,04	11,44
SC05	16,51	4,47	60,76	1,58	4,26	0,22	0,07	11,04
SC06	11,56	2,01	69,96	0,14	1,82	0,30	0,14	13,13
SC07	16,92	0,58	64,32	0,12	5,15	0,98	0,05	10,17

ppm	As	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Mo	Au	Ba
137	150	1	2	3	792	198	7309	1	1	6	7	1525
138	170	1	1	3	373	242	2421	1	1	5	5	852
139	66	1	1	3	565	153	3436	9	2	22	5	1867
140	86	1	2	3	459	110	2434	1	1	5	28	210
SC04	220	1	2	3	897	307	2642	1	1	9	17	143
SC05	60	1	3	3	780	764	3400	11	2	23	6	1458
SC06	42	1	3	3	668	193	5400	1	1	14	5	134
SC07	170	1	1	3	299	110	2860	1	1	7	15	134

* dosado em ppb

Os teores de Fe₂O₃ são elevados, sempre acima de 60%. Os teores de SO₃ não foram colocados na tabela por apresentarem valores inferiores a 0,5%. No geral, os teores de ZnO são mais elevados do que os de PbO. As amostras com os teores mais elevados de Ag, (acima do limite de detecção do método) apresentam, também, teores elevados de MnO, SiO₂, MgO, Ba, Sr e Mo e os teores mais baixos de Fe₂O₃.

Para os dados obtidos foram calculadas duas matrizes de correlação. A primeira corresponde aos elementos maiores e perda ao fogo (Figura 19).

Figura 19 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1 (n = 8)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	PF
SiO ₂	1							
Al ₂ O ₃	-0.034	1						
Fe ₂ O ₃	-0.742	-0.308	1					
MnO	0.416	0.552	-0.786	1				
MgO	0.822	-0.115	-0.834	0.467	1			
CaO	0.627	0.627	-0.415	-0.293	0.641	1		
K ₂ O	0.008	0.404	0.042	-0.142	-0.141	0.038	1	
PF	-0.004	0.161	-0.033	0.146	-0.316	-0.481	0.237	1

r_{95%} = 0,55

Observou-se apenas um grupo de elementos formados por MnO, Al₂O₃, MgO, SiO₂ e CaO com correlações positivas entre si e correlações negativas com o Fe₂O₃. Essas correlações refletem a composição mineralógica dos chapéus de ferro, os óxi-hidróxidos de ferro, componentes minerais principais do chapéu de ferro, e os produtos do intemperismo dos silicatos da ganga.

Na segunda matriz foram correlacionados os elementos traços, Fe₂O₃ e MnO (Figura 20).

Figura 20 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe₂O₃, MnO, BaO e SO₃ analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 1 (n = 8)

	Au	As	Fe ₂ O ₃	MnO	Sb	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Sr	Ba
Au	1											
As	0,234	1										
Fe ₂ O ₃	0,584	0,337	1									
MnO	-0,534	-0,438	-0,786	1								
Sb	-0,061	-0,483	0,047	0,174	1							
Cu	-0,184	-0,004	0,011	0,306	0,647	1						
Pb	-0,318	-0,202	-0,443	0,717	0,569	0,502	1					
Zn	-0,443	-0,203	-0,207	0,088	0,376	0,446	-0,666	1				
Ag	-0,398	-0,544	-0,752	0,937	0,173	0,228	0,665	-0,113	1			
Cd	-0,406	-0,545	-0,743	0,917	0,093	0,196	0,573	0,114	0,992	1		
Sr	-0,465	-0,349	-0,460	0,505	-0,440	-0,101	-0,186	0,085	0,529	0,626	1	
Ba	-0,595	-0,298	-0,702	0,862	-0,110	0,228	0,340	0,330	0,709	0,734	0,734	1

$r_{9;0,05} = 0,56$

Observaram-se três conjuntos de elementos, apresentando correlações positivas entre seus componentes e correlações negativas entre si, foram apontadas. O primeiro grupo de elementos é composto por Fe₂O₃ e Au. Entretanto, quando observados os teores dosados individualmente em cada amostra, nota-se que essa correlação é sustentada por somente uma amostra. O segundo grupo de elementos, Cu-Pb-Sb, representa a assinatura geoquímica do minério nos produtos secundários. O Cu, elemento que apresenta fraca correlação negativa com Pb e Sb no minério de Canoas 1, tem, entretanto, comportamento inverso no chapéu de ferro de Salvador 1. Para o terceiro grupo, MnO-Ag-Cd-Ba-Sr-Pb, as fortes correlações apresentadas entre MnO-Ag-Cd indicam a associação desses elementos aos óxi-hidróxidos de Mn neoformados. É importante salientar a forte correlação negativa do Fe₂O₃ com todos os elementos da matriz.

B.4) Chapéu de ferro de Salvador 2

Os dados químicos globais obtidos para as amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 estão resumidos na TABELA 11.

TABELA 11 - - Dados obtidos por análises químicas em amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	PF
141	34,30	2,73	54,40	0,02	0,28	0,24	0,69	7,78
142	41,90	0,98	44,20	0,01	0,16	0,15	0,18	5,25
143	35,22	13,10	37,10	0,03	0,73	0,35	4,35	7,00
SC08	11,81	1,51	78,96	0,02	0,23	0,17	0,19	6,16
SC09	17,98	0,76	62,80	0,12	5,10	1	0,1	10

ppm	As	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Mo	Au*	Ba	Sr
141	90	1	3	3	31	2218	3577	4	1	8	21	796	53
142	79	11	31	5	62	2764	2977	18	1	15	73	344	33
143	51	1	8	3	73	2201	3691	1	3	6	5	1193	68
SC08	700	18	14	14	676	5305	979	19	1	22	41	287	12
SC09	170	1	1	3	305	106	2740	1	2	7	5	172	9

* dosado em ppb.

A análise dos dados evidencia que os teores de Pb e Zn são da mesma ordem de grandeza em todas as amostras, excetuando-se as amostras SC08 e SC09.

Da mesma forma como efetuado para as demais amostras de minério e chapéus de ferro, para Salvador 2 também procedeu-se à elaboração de matrizes de correlação entre os dados obtidos para a química global.

A primeira matriz efetuada entre os elementos maiores e perda ao fogo (PF) (Figura 21) evidenciou a formação de dois conjuntos de elementos apresentando correlações positivas entre seus membros, porém, com correlações negativas entre si.

Figura 21 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo (PF) analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2 (n = 5)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	PF
SiO ₂	1							
Al ₂ O ₃	0.332	1						
Fe ₂ O ₃	-0.900	-0.623	1					
MnO	-0.474	-0.194	0.223	1				
MgO	-0.434	-0.225	0.194	0.997	1			
CaO	-0.394	-0.119	0.125	0.994	0.992	1		
K ₂ O	0.352	0.997	-0.647	-0.176	-0.205	-0.099	1	
PF	-0.394	-0.085	0.179	0.898	0.876	0.909	-0.074	1

$r_{95\%} = 0,84$

No primeiro conjunto, os elementos MnO-CaO-MgO-PF respondem pelos produtos secundários de Mn. O segundo grupo de elementos formado pelo K₂O-Al₂O₃ pode estar associado à ocorrência de caulinita ou, o que seria mais provável como indicado pela mineralogia, por minerais do grupo da alunita-jarosita.

A segunda matriz de correlação foi efetuada entre os elementos traços, Fe₂O₃ e MnO (Figura 22):

Figura 22 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe₂O₃, MnO, BaO e SO₃ analisados nas amostras globais do chapéu de ferro de Salvador 2 (n=5)

	Au	As	Fe ₂ O ₃	MnO	Hg	Sb	Se	Cu	Pb	Zn	Ag	Cd	Sr	Ba
Au	1													
As	0,187	1												
Fe ₂ O ₃	0,032	0,881	1											
MnO	-0,592	-0,103	0,223	1										
Hg	0,719	0,799	0,560	-0,453	1									
Sb	0,934	0,051	-0,209	-0,582	0,639	1								
Se	0,401	0,963	0,754	-0,324	0,919	0,294	1							
Cu	0,049	0,962	0,898	0,155	0,696	-0,054	0,879	1						
Pb	0,525	0,746	0,420	-0,733	0,859	0,454	0,877	0,558	1					
Zn	-0,322	-0,965	-0,875	0,009	-0,853	-0,194	-0,941	-0,961	-0,666	1				
Ag	0,897	0,595	0,380	-0,563	0,951	0,806	0,764	0,462	0,787	-0,683	1			
Cd	-0,701	-0,391	-0,503	0,370	-0,581	-0,399	-0,457	-0,243	-0,458	0,447	-0,698	1		
Sr	-0,267	-0,678	-0,825	-0,420	-0,579	-0,106	-0,593	-0,779	-0,175	0,822	-0,479	0,469	1	
Ba	-0,421	-0,487	-0,681	-0,382	-0,521	-0,246	-0,436	-0,576	-0,064	0,676	-0,511	0,582	0,956	1

$r_{95\%} = 0,84$

Foram definidos três grupos de elementos com correlações positivas entre seus membros. O primeiro grupo de elementos formado por As-Se-Cu-Pb-Hg-Fe₂O₃; o segundo grupo pelos elementos Au-Sb-Ag; e o terceiro grupo por Zn-Sr-Ba. Para o primeiro e segundo grupos observou-se uma fraca correlação positiva entre ambos. O terceiro grupo, entretanto, apresenta fortes correlações negativas com os anteriores.

No primeiro grupo as correlações refletem um comportamento semelhante àquele apresentado por esses elementos no minério de Canoas 1, com relação ao Pb-Fe₂O₃-Hg-As, o que representa uma assinatura geoquímica do protominério que gerou o chapéu de ferro de Salvador 2. Para o segundo grupo as correlações representam o comportamento dos elementos associados ao Au e Ag. Para o terceiro grupo a correlação entre Zn-Ba-Sr-Cd sustenta uma assinatura geoquímica, também verificada no minério de Canoas 1.

Síntese da Química Global

A análise das correlações entre os dados obtidos pelas análises químicas globais objetivou verificar o comportamento geoquímico de alguns elementos, principalmente dos metais base, e traçar hipóteses sobre seu comportamento na gênese dos chapéus de ferro. Entretanto, o número reduzido de amostras para alguns afloramentos de chapéu de ferro, não permitirá que se tracem tais hipóteses somente a partir desses dados.

Das associações identificadas através da análise das matrizes de correlação podemos indicar:

- ⇒ para os elementos maiores, as correlações ratificam as observações mineralógicas de que o minério em Canoas 1 está associado a rochas carbonático-baritíferas. Segundo DAITX (1996), a galena é o principal sulfeto nos minérios baritíferos bandados; nos minérios baritíferos brechados a esfalerita predomina sobre a galena. As amostras analisadas apresentam, em geral, teores mais elevados de Zn em relação ao Pb, indicando o tipo de minério baritífero amostrado.
- ⇒ para o SiO_2 e Al_2O_3 observaram-se correlações positivas com os elementos alcalinos e alcalino-terrosos, no minério e chapéu de ferro de Canoas 1 e chapéu de ferro de Salvador 2. Essa correlação, no minério, responde pela mineralogia da ganga, enquanto que nos chapéus de ferro, aos produtos da alteração intempélicas desses minerais. Em Salvador 2 os metais alcalino-terrosos apresentam correlação positiva com o MnO , e negativa com SiO_2 , Al_2O_3 e K_2O . Essa comportamento pode ser interpretado, respectivamente, como a neoformação de óxi-hidróxidos de Mn, e a presença de minerais do grupo da alunita-jarosita.
- ⇒ a correlação entre Sr-Ba- SO_3 -Cd-Zn observada no minério de Canoas 1 foi também verificada no chapéu de ferro de Canoas 1, caracterizando uma assinatura geoquímica nos produtos da alteração intempérica. No chapéu de ferro de Salvador 2 essa mesma correlação foi observada, sugerindo um protominério semelhante ao de Canoas 1. Para Salvador 1, entretanto, as correlações apresentadas entre Sr-Ba-Cd e o Zn são fracas. TAYLOR & SCOTT (1983) apontaram concentrações anômalas de Zn e Cd em chapéus de ferro associados a mineralizações de Zn-Pb. O Cd, elementos traçador na prospecção, pode ser observado em análises pontuais em esfaleritas (TAYLOR & APPLEYARD, 1983).
- ⇒ nos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 a correlação entre Sb-Cu-Pb-Ag-Pb é compatível com aquela observada por DAITX (1996) para os diferentes tipos de minério em Canoas. O mesmo autor indica correlações negativas entre Zn-Pb, também apontadas para essas duas ocorrências analisadas.
- ⇒ a associação geoquímica do Pb no chapéu de ferro de Salvador 2 é similar àquela apontada no minério de Canoas 1. Salienta-se, como exceção, a correlação positiva do metal com o Fe_2O_3 no chapéu de ferro, que pode ser creditada à ocorrência de minerais do grupo da alunita-jarosita (TAYLOR & SCOTT, 1983) ou à adsorção desse metal pelos óxi-hidróxidos de ferro (STUMM & SULZBERGER, 1992), o que será melhor discutido nos capítulos posteriores.

C. QUÍMICA MINERAL

C.1) Minério da mina de Canoas 1

a) Pirita

As análises ao MEV/EDS de alguns cristais de pirita apresentaram teores de Pb em alguns pontos microanalisados, os quais podem ser creditados à presença de impurezas, tais como galena (TABELA 12).

TABELA 12 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em piritas do minério de Canoas 1 (% peso)

	S	Fe	Zn	Pb	TOTAL
E43	55,11	43,36	0	0	98,47
E44	56,05	43,3	0	0	99,35
E50	55,91	44,85	0	0	100,76
E51	57,05	45,07	0	0	102,12
E52	55,52	43,34	0	0	98,86
E53	49,42	44,64	0	0	94,06
E54	48,82	43,43	0	0	92,25
E71	55,81	46,68	0	0	102,49
E72	53,09	45,12	0	0	98,21
5	59,28	49,88	0	1,68	110,84
6	40,55	45,26	0	9,7	95,51
7	56,35	48,71	0	2,09	107,15
Média	53,58	45,30	-	4,49	
Mediana	55,67	44,96	-	2,09	
Coef. Var.	9,50	4,72	-	249,88	

A composição em média não varia muito para os teores de Fe, com mediana de 45% e coeficiente de variação 4,72%, e para o S o coeficiente de variação está em 9,50% para teores medianos em torno de 55%. A composição estequiométrica teórica da pirita, de 46,6% de Fe e 53,4% de S, é bastante compatível com as análises obtidas.

A partir dos dados foi calculada a fórmula estrutural média para as piritas do minério de Canoas 1: $\text{Fe}_{0,97}\text{S}_2$.

A alteração das piritas das bordas para o centro foi caracterizada pela cartografia de elementos para Pb, Fe e S (FOTOS 14 A e 14 B, Figura 23), através da qual foi possível verificar os óxi-hidróxidos de ferro substituindo em pseudomorfose o cristal de pirita. A cartografia de elementos evidenciou produtos secundários de Pb e a presença desse metal associado aos óxi-hidróxidos de ferro.

FOTO 14 A - Relictos de cristal de pirita (Py) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando óxi-hidróxidos de ferro (Ox) em pseudomorfose nas bordas e fraturas

1cm = 0,05mm

Foto 14 B - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em relicto de pirita do minério da mina de Canoas 1

Figura 23 - Cartografia de elementos para Fe, Pb e S no cristal de pirita, conforme mostrado na FOTO 14 B do minério da mina de Canoas 1

b) Galena

As análises microssituadas efetuadas ao MEV/EDS apresentam teores medianos de 12,55% com coeficiente de variação de 8,55% para o S, e teores medianos de 85,40% com coeficiente de variação de 10,51% para Pb, aproximadamente (TABELA 13).

TABELA 13 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em galenas do minério de Canoas 1 (% peso)

	S	Fe	Zn	Pb	TOTAL
E45	12,45	0	0	84,87	97,32
E46	12,36	0	0	81,79	94,15
E47	12,55	0	0	87,26	99,81
E49	12,65	0	0	86,98	99,63
E48	12,38	0	0	82,95	95,33
E59	12,96	0	0	102	114,96
E60	12,38	0	0	101	113,38
E61	12,59	0	0	104	116,59
E63	11,45	0	0	75,1	86,55
E64	15,06	4,06	0	66,69	85,81
E65	16,28	0	0	83,72	100
E73	12,75	0	0	83,44	96,19
E74	12,92	0	0	83,54	96,46
E75	12,97	0	0	83,09	96,06
1	12,47	0	0	92,45	104,92
2	12,31	0	0	90,87	103,18
3	12,55	0	0	90,99	103,54
4	12,35	0	0	85,94	98,29
Média	12,86	-	-	87,04	
Mediana	12,55	-	-	85,41	
Coef. Var.	8,55	-	-	10,51	

Em somente um ponto microanalisado foi dosado Fe com teor aproximado de 4%, o que pode ser creditado ao intercrescimento de galena e pirita. A composição estequiométrica teórica da galena de 86,6% de Pb e 13,4% de S é bastante compatível com os teores dosados. A fórmula estrutural média foi calculada com base nos dados obtidos: **Pb_{1,04}S**.

Os cristais apresentam padrão de alteração característico do mineral (FOTO 15 e 16).

FOTO 15 - Cristal de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando padrão de alteração característico

0,5cm = 0,05mm

FOTO 16 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em cristal de galena (Ga) do minério da mina de Canoas 1

c) Esfalerita

As análises pontuais ao MEV/EDS em cristais de esfalerita (TABELA 14) apresentaram teores significativos de ferro dosados em todas as amostras.

TABELA 14 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em esfaleritas do minério da mina de Canoas 1 (% peso)

	S	Fe	Zn	Pb	TOTAL
108-Q5	34,55	3,55	65,56	0	103,66
108-Q6	32,29	3,16	62,17	0	97,62
E39	35,59	6,19	55,60	0	97,38
E40	35,51	6,16	54,33	0	96,00
E41	34,69	3,58	57,68	0	95,95
E42	34,13	3,48	58,10	0	95,71
E55	34,53	3,58	58,36	0	96,47
E56	34,42	3,49	56,79	0	94,70
E57	34,37	3,65	58,00	0	96,02
E58	34,50	3,47	57,46	0	95,43
E76	34,63	3,39	61,12	0	99,14
E77	34,32	3,38	61,64	0	99,34
E66	30,33	3,60	58,18	0	92,11
E67	30,30	3,61	58,38	0	92,29
E68	29,80	3,55	58,12	0	91,47
Média	33,60	3,86	58,77		
Mediana	34,42	3,55	58,12		
Coef. Var.	5,75	24,62	4,76		

Pode-se creditar a presença do Fe na esfalerita em teores mais ou menos constantes, com mediana de 3,55% e coeficiente de variação 24,62%, ao fato desta poder apresentar o Fe como substituto do Zn em sua estrutura cristalina.

A composição estequiométrica teórica da esfalerita pura é 67% de Zn e 33% de S, sendo o conteúdo máximo de ferro, em geral, aproximadamente 3,6%. Não foram observados produtos da alteração intempérica da esfalerita, embora evidências tenham sido apontadas por difratometria de raios X.

A fórmula estrutural média foi calculada a partir das análises: $\text{Zn}_{0,85}\text{Fe}_{0,07}\text{S}$.

C.2) Minerais da ganga

a) Anfibólios

Foram analisados ao MEV/EDS anfibólios em amostras do minério (amostras E e H) e chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (amostra C). Os dados estão apresentados na TABELA 15.

TABELA 15 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os anfibólios da ganga do minério da mina de Canoas 1 (% peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	TOTAL
C1	46,34	1,84	18,13	-	20,67	9,58	1,04	0	98,62
C3	52,91	1,73	5,91	0	21,61	12,47	0	0,44	95,08
C4	56,26	0,98	2,50	-	24,71	12,99	0	0,68	98,14
C10	54,26	1,46	2,24	-	23,97	11,96	0,64	0	94,53
C11	55,17	1,19	2,63	-	25,52	12,32	0,94	0,43	98,21
C12	54,66	1,38	2,43	0,48	24,77	12,60	0	0,42	96,74
C13	55,37	0,50	2,37	0,43	25,56	12,70	0,94	0,39	98,27
C15	54,55	2,89	2,75	-	22,45	12,25	-	0,57	95,86
C31	54,08	1,73	2,87	0,29	22,90	12,03	-	0	93,92
C32	54,43	1,02	2,62	0,34	25,15	12,64	-	0,31	96,50
C35	54,14	2,15	2,13	-	24,59	12,87	0,56	0	96,58
C45	55,48	3,84	6,87	0,37	21,13	13,10	0,64	0,54	101,98
C46	54,22	2,94	6,81	0,47	22,58	12,95	0,67	0,49	101,13
C47	53,63	0,63	5,28	0,34	23,77	12,08	1,10	0	96,83
C48	57,61	1,23	3,09	0	26,18	13,17	0	0,38	101,66
C49	55,18	0,87	2,07	0,37	25,56	12,72	0,81	0,51	98,09
C56	51,90	1,44	6,53	0	24,25	12,11	1,06	0,31	97,62
C58	55,86	1,63	2,39	-	22,71	12,31	0	0,66	95,57
C59	52,21	1,89	6,13	0	21,99	12,18	0	0,3	95,36
C63	55,36	4,25	2,89	0,35	22,53	12,91	0,84	-	99,15
C64	57,69	1,65	2,73	-	25,80	13,57	0	-	101,44
C66	56,95	1,76	2,29	0,35	23,99	13,16	0	0,31	98,81
C67	55,37	0,96	2,38	0	26,06	13,48	0	0	98,25
E34	54,74	0,73	1,69	-	25,28	13,27	0,82	0,44	97,72
H110	54,83	1,92	1,59	-	29,74	13,04	0	0,32	89,18
H113	54,68	1,07	1,46	-	30,64	12,82	-	0	100,80
Média	54,54	1,68	3,88	0,16	24,39	12,57	0,42	0,28	
Mediana	54,71	1,55	2,63	0	24,42	12,70	0,28	0,17	
Coef.Var.	3,97	54,83	87,12	123,14	9,55	6,16	106,47	83,82	

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção.

Os dados obtidos não apresentaram muita variação quanto à composição média. Utilizaram-se para classificação os critérios estabelecidos por LEAKE (*In*: GARDA & ATENCIO, 1991). Plotando-se os dados químicos obtidos em diagramas de classificação, constatou-se serem tremolitas os anfibólios presentes nas amostras, conforme verificado por difratometria de raios X.

A fórmula estrutural média para os anfibólios foi calculada a partir das análises microssituadas, resultando:

b) Barita

A TABELA 16 apresenta os dados obtidos por análises microscópicas ao MEV/EDS para as baritas do minério e do chapéu de ferro de Canoas 1.

TABELA 16 - Dados químicos obtidos a partir de análises microscópicas ao MEV/EDS para baritas em amostras do minério e baritas e gipsita em amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	PbO	BaO	ZnO	SO ₃	TOTAL
MINÉRIO											
1	0	0	0	0	0	0	1,51	66,19	0	36,49	104,19
2	0	0	0	0	0	0	1,62	52,47	0	31,93	86,02
3	0	0	0	0	0	0	1,79	63,34	0	34,22	99,35
4	0	0	0	0	0	0	1,26	62,96	0	34,44	98,66
5	0	0	0	0	0	0	0,89	62,27	0	36,35	99,51
C69	0,26	0	0,80	0	0	0	0	63,66	0	27,94	92,66
C70	0	0	0,79	0	0,96	0	4,82	64,08	0	37,83	108,48
C71	0	0	1,47	0,24	0	0	5,45	61,21	0	36,50	104,84
C72	0,49	0	1,19	0,26	0	0	1,41	63,31	0	32,72	99,38
C74	0,36	0	1,09	0	1,28	1,62	5,64	62,38	0	36,64	109,01
Média	0,12	0	0,59	0,06	0,25	0,18	2,53	63,27	0	34,79	
Mediana	0	0	0,70	0	0	0	1,51	63,31	0	8,66	
Coef.Var.	156,60	0	100,70	198,80	201,00	300,00	84,97	2,20	0	8,66	
CHAPÉU											
DE FERRO											
F 70	0,90	0,62	9,66	0,20	0	0	1,31	49,23	0	27,78	89,70
F104	0,44	0	4,44	0,34	0	0	6,14	55,76	0	33,72	100,84
F105	0,49	0	4,75	0,25	0	1,63	5,66	55,29	0	33,21	101,28
G 17	0,42	0	2,43	0,28	0	0	10,41	58,74	0	36,15	108,43
H105	0,44	0	0	0	0	0	0	63,67	0	37,18	101,29
H106	0	0	0	0	0	0	0	64,23	0	36,01	100,24
PM145-B	0,58	0	0,79	0	0	0	2,64	58,86	0	33,92	96,79
PM145-D	0,72	0,362	2,56	0,18	0	0	4,92	54,20	0	30,78	93,72
Média	0,50	0,12	3,08	0,16	0	0,20	3,88	57,50	0	33,60	
Mediana	0,46	0	2,50	0,19	0	0	3,78	57,25	0	33,82	
Coef.Var.	52,24	193,90	104,70	87,95	0	282,80	92,44	8,67	0	9,22	
GIPSITA											
6	0	0	0	36,27	0	0	1,40	0	0	55,77	93,44
7	0	0	0	36,59	0	0	1,72	0,41	0	55,06	93,78
8	0	0	0	37,08	0	0	3,78	0	0	50,62	91,48
Média	0	0	0	36,65	0	0	2,30	0,14	0	53,82	
Mediana	0	0	0	36,60	0	0	1,72	0	0	55,06	
Coef.Var.	0	0	0	97,82	0	0	37,02	0	0	110,20	

É possível verificar que as baritas do minério apresentam menor contaminação em SiO₂, Fe₂O₃ e CaO, em relação às baritas do chapéu de ferro. Quando observados os teores de BaO e PbO, nota-se que as baritas do chapéu de ferro apresentam teores mais elevados de PbO e menores de BaO.

A análise desses dados conjuntamente às observações ao microscópio óptico, as quais evidenciaram baritas idiomórficas de granulometria média para o minério, e baritas de granulometria fina, fraturadas e grão anédricos para o chapéu de ferro, são indícios que a barita que ocorre nos chapéus de ferro em Canoas não são concentrações somente de origem residual. Possivelmente, em ambiente de tão intensa lixiviação e soluções tão fortemente ácidas, tenha ocorrido dissolução e reprecipitação das baritas.

Na amostras de minério (FOTOS 17 A e 17 B) a ocorrência de gipsita associada à barita foi analisada ao MEV/EDS. A composição média dos minerais analisados é semelhante à composição estequiométrica teórica da gipsita, excetuando-se os teores de PbO.

FOTO 17 A - Cristal de barita (Ba) associado à gipsita (Gp) e galena (Ga) no minério da mina de Canoas 1, observado ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

FOTO 17 B - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas em cristal de barita associado à gipsita no minério da mina de Canoas 1

A ocorrência de gipsita de origem hidrotermal associada à ganga do minério seria esperada para esse tipo de ocorrência mineral. Entretanto, a relação geométrica de barita-gipsita em conjunto com a cartografia de elementos (*Figura 24*) sugere uma feição de dissolução da barita a partir de processos intempéricos.

Figura 24 - Cartografia de elementos para Ba, Ca e S em cristal de barita associada à gipsita no minério da mina de Canoas 1

A fórmula estrutural média para as duas ocorrências de baritas e gipsita analisadas foram calculadas:

- barita do minério: $\text{Ba}_{0,96}\text{S}_{1,01}\text{O}_4$
- barita do chapéu de ferro: $\text{Ba}_{0,92}\text{S}_{1,02}\text{O}_4$
- gipsita do minério: $\text{Ca}_{0,98}\text{SO}_4$

c) Feldspatos

As análises microssituadas (TABELA 17) foram projetadas em diagrama de classificação e indicaram que o feldspato presente nas amostras é o ortoclásio, apresentando Or = 93,67%, Ab = 5,53% e An = 0,50%. A fórmula estrutural média foi calculada: $K_{0,69}Ba_{0,18}Al_{1,38}Si_{2,77}O_8$. Os teores de BaO são elevados, indicando que o feldspato presente nas amostras é um ortoclásio com bário. O Ba está presente em pequenas quantidades nos feldspatos potássicos substituindo o K. Comumente são consideradas variedades de bário quando o teor desse elemento no feldspato excede aproximadamente 2% (DEER *et al.*, 1966).

TABELA 17 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em feldspatos da ganga do minério de Canoas 1 (%peso)

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	Na2O	K2O	CaO	SO3	BaO	TOTAL
D17	54,96	22,07	0	0	1,08	11,33	0	0,75	9,36	99,52
D18	51,90	23,34	0	0,42	1,08	9,72	0	0,74	12,92	100,12
E13	49,76	21,09	0	0	0	10,33	0	0	10,77	91,89
E14	54,85	24,11	0	0,43	0,86	10,74	0	0,34	12,00	103,33
E15	53,69	23,92	0	0	0,59	10,29	0	0,31	13,06	101,86
E26	52,90	23,73	0	0	0,87	9,94	0	0,34	13,93	101,71
E27	54,55	23,49	0	0	0,60	10,34	0	0,66	12,50	102,14
E37	54,35	23,05	0	0	0,62	10,71	0	0,37	11,11	100,21
E69	50,45	22,30	0,54	0	0	9,75	0	0,81	11,82	95,67
E70	52,35	21,99	0,54	0	0,56	10,22	0	1,15	11,27	98,08
H107	53,11	23,02	0	0	0	10,18	0	0,31	12,46	99,08
H108	53,60	23,97	0	0	0	10,18	0	0	12,85	100,60
1	55,67	20,47	0	0	0	11,55	0	0,41	10,36	98,46
2	57,85	21,10	0	0	0	11,56	1,04	0,34	10,78	102,67
Média	53,02	22,23	0,10	0,07	0,63	10,47	0,07	0,46	11,60	
Mediana	53,60	22,02	0	0	0,61	10,29	0	0,37	11,82	
Coef.Var.	5,57	9,53	207,43	244,11	61,09	5,69	173,21	66,43	12,50	

Embora bastante susceptível aos processos de alteração, foram observados ao MEV, em amostras do chapéu de ferro de Canoas 1, alguns cristais residuais, porém, com fortes indícios de corrosão (FOTO 18).

FOTO 18 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura em cristal de feldspato no chapéu de ferro da mina de Canoas 1

d) Micas

Dentre os minerais micáceos que ocorrem na ganga, foram estudados ao MEV/EDS as flogopitas, por estarem esses minerais relacionados à gênese das cloritas secundárias, as quais serão discutidas em sequência.

Os dados obtidos pelas microanálises estão na TABELA 1 (Anexo 1) e as médias e estatísticas básicas resumidas na TABELA 18.

TABELA 18 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em flogopitas da ganga de amostras do minério de Canoas 1 (%peso) n=18

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO ₃
Média	41,77	12,29	8,07	25,50	0,01	8,61	1,75	0	0	0,33	0	0,34
Mediana	41,46	12,85	7,83	24,95	0	9,22	1,89	0	0	0	0	0,38
Coef.Var.	9,50	22,30	20,10	10,10	424,3	25,30	35,30	0	0	172,3	0	71,70

Os teores de K₂O apresentam valores medianos de 9,22% com coeficiente de variação de 25,30%. Os teores de ZnO são nulos, e os cristais ao microscópio óptico não apresentavam sinais de corrosão.

A composição média foi utilizada para o cálculo da fórmula estrutural das flogopitas: $K_{1,37} (Mg_{4,87} Fe^{II}_{0,76})_{5,63} [Si_{5,32} Al_{1,83} O_{20}] (OH)_4$.

C.3) Minerais do chapéu de ferro da mina de Canoas 1

a) Cloritas

A transformação de flogopitas em cloritas é um fenômeno comum, tanto associado a alterações hidrotermais, quanto a alterações meteóricas. Notou-se, entretanto, que as cloritas de Canoas 1 apresentavam características químicas bastante peculiares.

A TABELA 2 (Anexo 1) apresenta os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS, e a TABELA 19 os resume estatisticamente para as cloritas do minério oxidado de Canoas 1.

TABELA 19 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em cloritas de amostras do minério oxidado em Canoas 1 (%peso) n=196

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO ₃
Média	29,20	11,17	16,86	20,12	0,05	1,66	0,87	12,77	0,01	0,19	0,08	0,14
Mediana	28,16	10,90	16,13	19,77	0	0,33	0,84	14,44	0	0	0	0
Coef.Var.	13,80	13,10	26,80	18,60	222,8	149,4	45	52	701,7	227,9	832,6	171,2

Os dados foram tabelados em ordem crescente dos teores de ZnO (TABELA 1 - Anexo 3). Observa-se uma relação inversa entre o aumento dos teores do metal e o decréscimo nos teores de K₂O. Há, também, uma relação inversa entre o decréscimo nos teores de Fe₂O₃ e o aumento nos teores de MgO, SiO₂ e K₂O.

A fórmula estrutural média das cloritas foi calculada com base em 28 oxigênios: $(Zn_{3,39} Mg_{5,11} Fe_{3,05} Al_{0,69} Ti_{0,09}) (Si_{5,81} Al_{2,19}) O_{20} (OH)_{16}$.

Em BLOT *et al.* (1995) os autores apresentam uma matriz de correlação entre os elementos estruturais da clorita pura, as quais indicaram correlações positivas significativas para Fe-Al_{tet} e Si-Al_{oc}. Os elementos Zn, Ti e Mg não apresentaram qualquer tipo de correlação com os demais elementos estruturais. Os autores apontam que, de acordo com o grau de cristalização das cloritas, há uma tendência composicional, a qual afeta os pares Si-Al_{tet} e Al_{oc}-Fe e, com menos intensidade, o par Mg-Zn.

Para um grau de cloritização inferior a 90%, o Al_{oc} é maior que 1,5 e a clorita não é muito rica em ferro: (Zn_{3,14} Mg_{4,97} Fe_{2,08} Al_{1,60} Ti_{0,09}) (Si_{6,05} Al_{1,95}) O₂₀ (OH)₁₆.

Para uma cloritização completa, o Al_{oc} é inferior a 0,5 e as cloritas são mais ricas em ferro: (Zn_{3,48} Mg_{5,11} Fe_{3,71} Al_{0,48} Ti_{0,08}) (Si_{5,67} Al_{2,33}) O₂₀ (OH)₁₆.

Esse comportamento das cloritas, com relação ao ferro, foi também observado em outras ocorrências (VALSANI *et al.*, 1994; BROCKAMP & RENNER, 1988). Entretanto, para ambas, o comportamento é inverso ao apresentado pela ocorrência de Canoas 1, ou seja, as cloritas mais evoluídas são as mais pobres em ferro.

Foram efetuadas separações magnéticas visando obter concentrados de cloritas, no qual foi dosado, através de métodos analíticos, o teor de Zn, resultando em 17,08% em ZnO.

Assim como foi observado na mineralogia, a transição das flogopitas a cloritas ocorre de maneira que, em alguns cristais, características ópticas da mica primária ainda persistem no mineral já em estágio avançado de alteração (FOTO 19).

FOTO 19 - Cristal de flogopita (M) do minério oxidado da mina de Canoas 1, em processo de cloritização já avançado (Cl), associado à feldspato da ganga (F), observados ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada

0,5cm = 0,012mm

Utilizou-se a microdifração de raios X em conjunto às análises micrositadas efetuadas ao MEV/EDS, observando-se a variação dos picos de reflexão do mineral em função dos teores de Zn dosados.

Nos gráficos (*Figuras 25 e 26*) é possível verificar que para os principais planos de reflexão das cloritas de Canoas, (004) e (003), tanto pela distância interplanar d quanto pela intensidade i , há uma correlação positiva entre o aumento destes parâmetros e o aumento no teor do metal. Esse comportamento indica que a substituição do zinco pelo potássio durante a cloritização das flogopitas promove, simultaneamente, uma alteração nos parâmetros cristalográficos do mineral.

Figura 25 - Gráfico de correlação entre os teores de Zn e a distância interplanar d (004) das cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1

Figura 26 - Gráfico de correlação entre os teores de Zn e a intensidade i da difração do plano (003) das cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1

As cloritas foram analisadas por espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente e a 78 K. O espectro obtido em temperatura ambiente não apresentou consistência. O espectro obtido a temperatura de 78 K, entretanto, (*Figura 27*) é consistente e composto de três dubletos quadrupolares.

Figura 27 - Espectro Mössbauer obtido a 78 K para cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1

A TABELA 20 sintetiza os dados obtidos pelo ajuste do espectro Mössbauer a 78 K para os três dubletos.

TABELA 20 - Parâmetros obtidos por Espectroscopia Mössbauer a 78 K para cloritas do minério oxidado da mina de Canoas 1

	D ₁	D ₂	D ₃
DQ (ΔE_q) (mm/s)	2,664(1)	0,840(1)	0,458(1)
Shift (δ) (mm/s)	1,107(1)	0,361(1)	0,345(1)
Área Relativa (%)	12	51	37

DQ (ΔE_q) = desdobramento quadripolar
Shift (δ) = deslocamento isomérico

Os espectros obtidos para cloritas, tanto a temperatura ambiente quanto a 78 K, têm sido frequentemente descritos como a superposição de 2 dubletos de Fe^{3+} e um ou dois dubletos de Fe^{2+} (KODAMA *et al.*, 1982; TOWNSEND *et al.*, 1986 in: DeGRAVE *et al.*, 1987).

Os dados obtidos foram comparados com aqueles publicados em DeGRAVE *et al.* (1987), os quais indicaram que o dubleto D₁ corresponde ao Fe^{2+} e os dubletos D₂ e D₃ correspondem ao Fe^{3+} . Em termos de área relativa, as cloritas de Canoas apresentam 12% de Fe^{2+} e 88% de Fe^{3+} . Em geral, cloritas apresentam teores de Fe^{2+} mais elevados do que Fe^{3+} . Porém, como apontado por CARVALHO e SILVA (1994) para cloritas do depósito de Ni do Vermelho, Serra dos Carajás (Pará), os processos de laterização, portanto de oxidação, promovem a oxidação do ferro.

Segundo GOODMAN & BAIN (1978) o ferro em coordenação tetraédrica pode ser distinguido do ferro em coordenação octaédrica com base no deslocamento isomérico (δ). Para esse mesmo parâmetro os autores indicam que valores observados inferiores a 0,30 mm/s são diagnóstico para Fe^{3+} coordenado tetraedricamente, e para valores entre 0,34-0,39 mm/s o Fe^{3+} estaria em sítios com coordenação octaédrica.

Para as cloritas de Canoas 1, portanto, teríamos Fe^{2+} em coordenação octaédrica em um arranjo CIS (DeGRAVE *et al.*, 1987; PARSEVAL *et al.* 1991). O Fe^{3+} , quase todo o ferro contido nas cloritas, estaria em coordenação também octaédrica (DeGRAVE *et al.*, 1987; CARVALHO E SILVA, 1994).

O Fe^{2+} em cloritas poderia ocorrer, teoricamente, em quatro diferentes sítios octaédricos (HELLER-KALIAI & ROZENSON, 1981). PARSEVAL *et al.* (1991) identificaram, a partir dos dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para cloritas de Trimouns, nos Pirineus (França), que o ferro, sob a forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} , situa-se em quatro meios. Para a clorita de Canoas 1, no entanto, somente três sítios octaédricos foram definidos.

b) Cerussita

Algumas amostras foram moídas e submetidas a separações mineralógicas e as frações obtidas submetidas à difratometria de raios X. Foi evidenciada a presença de cerussita e smithsonita. Em lâminas delgadas e sessões polidas esses materiais foram analisados ao MEV/EDS e foram detectados concentrações de Pb que devem corresponder à cerussita. Os teores de Pb são elevados, com mediana de 82,42% e coeficiente de variação de 1,19%. Os teores de enxofre apresentam mediana de 0,27% e coeficiente de variação 132,28%. A Figura 23 apresentada anteriormente para a cartografia dos elementos Fe, Pb e S, indica concentrações de chumbo relativas a minerais secundários desse metal associados à pirita, já em avançado estágio de alteração.

Embora através da cartografia de elementos não fosse possível identificar o mineral secundário produzido pela alteração, observa-se a ausência de fósforo e os baixos teores de enxofre para os dados obtidos (TABELA 21). Essa composição indica não ocorrerem piromorfita [$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$] ou anglesita (PbSO_4), produtos secundários normalmente encontrados associados a mineralizações sulfetadas de chumbo. A presença de cerussita (PbCO_3), identificada por difratometria de raios X é, portanto, confirmada pelas análises pontuais como um produto secundário formado pela alteração da galena, especificamente nessa amostra. Não se descarta, entretanto, a ocorrência de outros produtos secundários da alteração da galena em Canoas 1.

	Pb	S	Fe	P
118-Q8	83,31	0	0	0
118-Q9	83,76	0	0	0
118-Q10	81,99	0,54	0	0
118-Q11	82,52	1,37	0	0
118-Q12	81,15	2,11	0	0
118-Q13	81,77	0	0	0
Média	82,42	0,67	0	0
Mediana	82,26	0,27	0	0
Coef. Var.	1,19	132,28	0	0

TABELA 21 - Dados químicos obtidos ao MEV/EDS para produtos da alteração da galena em amostras do minério de Canoas 1 (% peso)

Os teores de Pb dosados estão próximos ao teor estequiométrico do metal na cerussita, de 83,5% em Pb e 16,5% em CO_2 .

b) Talco

Os minerais do grupo do talco analisados ao MEV/EDS provêm somente dos chapéus de ferro e são de origem secundária.

A TABELA 22 resume estatisticamente os dados obtidos. Em quase a totalidade das amostras analisadas (TABELA 3 - Anexo 1) os teores de enxofre são variáveis entre 1,1% e valores nulos.

TABELA 22 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para o talco das amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (% peso) (n=12)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Média	54,55	0,39	5,59	29,51
Mediana	56,08	0,22	3,82	29,96
Coef.Var.	6,97	129,38	69,12	9,42

Os teores de Al₂O₃ também não são significativos. Há, entretanto, uma relação entre o aumento nos teores de Al₂O₃ e os teores de Fe₂O₃, o que pode indicar uma substituição do Mg na estrutura do mineral por esses elementos.

A fórmula estrutural média que se segue foi calculada com base nos dados obtidos: (Mg_{3,29} Fe_{0,32}) (Si_{4,09} O₁₀) (OH)₄.

c) Jarosita

Para Canoas 1 foram analisadas ao MEV/EDS quatro secções delgadas e agregados de jarositas do chapéu de ferro, e uma secção delgada com jarosita no minério. Os dados obtidos para ambas ocorrências estão apresentados nas TABELAS 4 e 5 (Anexo 1). Nas TABELAS 23 e 24 estão resumidos estatisticamente os dados obtidos.

TABELA 23 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarositas das amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (% peso) (n=81)

	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	PbO	SO ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	P ₂ O ₅
Média	38,78	3,49	16,50	29,00	0,34	0,10	0,03
Mediana	38,36	3,64	18,44	29,18	0,36	0	0
Coef.Va.	6,43	80,42	46,47	9,15	116,90	310,50	387,87

TABELA 24 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostra do minério da mina de Canoas 1 (% peso) (n=4)

	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	PbO	SO ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	P ₂ O ₅
Média	35,43	5,43	10,64	26,98	0,27	2,13	0
Mediana	34,84	5,45	11,17	26,91	0,24	2,10	0
Coef.Var.	5,59	28,15	55,72	8,05	117,35	56,18	0

Para as jarositas do minério o número de análises reduzido deve-se ao fato da ocorrência estar restrita e localizada à pseudomorfoses da alteração dos sulfetos (FOTOS 20 Figura 28). A fórmula estrutural média foi calculada e adotou-se para essa e demais amostras de jarosita o cálculo proposto por SCOTT (1987):

FOTO 20 - Pseudomorfose de jarosita em amostra do minério, observada ao microscópio óptico com luz transmitida polarizada

0,5cm = 0,05mm

Figura 28 - Cartografia de elementos para Fe, K e S em pseudomorfose de jarosita em amostra do minério da mina de Canoas 1

Para as jarositas do chapéu de ferro de Canoas 1, efetuou-se a separação dos minerais para análise química global, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Embora as análises por difratometria de raios X indicassem somente a presença de goethita associada à jarosita, o espectro Mössbauer obtido a 78 K para a mesma amostra (*Figura 29*) apresentou um dubleto correspondente à jarosita, e dois sextetos, um correspondente à hematita e o outro à goethita.

Figura 29 - Espectro Mössbauer obtido a 78 K para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1

A estimativa das áreas relativas sob cada uma das curvas dos espectros permitiu uma avaliação aproximada da distribuição do ferro nas diferentes fases minerais. Esses dados indicaram que 60% do ferro total na amostra está contido na jarosita, e os demais 40% na goethita e hematita (TABELA 25).

TABELA 25 - Parâmetros obtidos por Espectroscopia Mössbauer a 78 K para jarositas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1

Amostra	Mineral	Área (%)	Δ (mm/s)	δ (mm/s)	Bhf (kG)
Chapéu de ferro Canoas 1	Jarosita	60	1,28(1)	0,47(1)	-
	Goethita	26	-0,25(1)	0,49(1)	497(1)
	Hematita	14	-0,25(1)	0,49(1)	533(1)

A partir dessas informações e dos dados obtidos pela análise química global da mesma amostra foi calculada a fórmula estrutural média para a jarosita do chapéu de ferro de Canoas 1: $(K_{0,87} Pb_{0,03}) (Fe_{2,73} Al_{0,09}) (S_{1,98} P_{0,02} O_4)_2 (OH)_6$.

A mesma amostra foi também submetida à análise termo-diferencial e mostrou dois picos endotérmicos a 450°C e a 810°C, além de um pequeno pico exotérmico a cerca de 500°C (Figura 30).

Figura 30 - Análise termo diferencial (ATD) para amostras de jarosita do chapéu de ferro de Canoas 1

O primeiro pico endotérmico corresponde à reação:

O pico exotérmico reflete a cristalização do Fe_2O_3 , e o segundo pico endotérmico corresponde à quebra do $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3 SO_3$ (KULP & ADLER, 1950).

Para as análises microssituadas ao MEV/EDS foram utilizadas quatro secções delgadas polidas (C, D, F e G) coletadas no chapéu de ferro de Canoas 1.

OLIVEIRA *et al.* (1997) apresentaram estudo sobre essas amostras de jarosita ocorrentes no chapéu de ferro de Canoas 1. Os autores indicaram que a partir de observações ao microscópio óptico, alguns cristais apresentavam-se zonados. A ocorrência de cristais de jarosita apresentando um zoneamento no qual a composição química é variável do núcleo para as bordas foi descrito por SZYMANSKY (1985) para amostras da mina de Tintic Standard, Utah, EUA. JAMBOR & DUTRIZAC (1983) demonstraram que os cristais zonados observados nessa mina apresentavam um zoneamento com um núcleo com composição de jarosita, uma camada intermediária de composição plumbojarosita, e nas bordas uma composição de natrojarosita.

Através da micrografia de raios X do cristal zonado da jarosita de Canoas 1 ficou evidente um núcleo de jarosita estritamente potássica e bordas de plumbojarositas. As análises microssituadas nas bordas e centro do cristal permitiram aos autores calcular, a partir dos dados obtidos, a fórmula estrutural do mineral:

borda: $(K_{0,30} Pb_{0,60}) (Fe_{2,52} Al_{0,02} Zn_{0,02}) (SO_4)_2 (OH)_6$

núcleo: $(K_{0,76} Pb_{0,15}) (Fe_{2,50} Al_{0,04}) (SO_4)_2 (OH)_6$

Se considerarmos a fórmula teórica dos minerais da família da alunita-jarosita $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, observaremos que os dados apresentados por OLIVEIRA *et al.* (1997) relativos às correlações entre os cátions mono e bivalentes da posição A e a ocupação do sítio B, sítio quase que exclusivamente ocupado pelo Fe^{3+} e que sempre apresenta vacância em torno de 15%, apresentam uma deficiência de carga em B. Isto significa que para termos Pb^{2+} em A ocupando mais de 50% dos sítios deveremos ter ou uma substituição compensatória em B (Zn^{2+} substituindo o Fe^{3+} , por exemplo), ou uma substituição compensatória do ânion XO_4^{3-} (PO_4^{3-} substituindo SO_4^{2-} , por exemplo). Entretanto, para as jarositas de Canoas 1 isso não ocorre, e a explicação possível para o excesso de Pb no sítio A seria que esse elemento não se encontra no retículo, mas sim adsorvido à estrutura do mineral (SCOTT, 1987). Quanto à vacância e à deficiência de carga em B, parece ser bastante comum, tanto para jarositas quanto para plumbojarositas naturais ou sintéticas (DUTRIZAC & KAIMAN, 1976; JAMBOR & DUTRIZAC, 1983; SZYMSKI, 1985).

As análises microsituadas obtidas ao MEV/EDS comparadas aos dados obtidos por análise química global evidenciam um excesso de Fe^{3+} para a amostra global. Esse excesso é atribuído à posição B, o que difere das jarositas analisadas ao MEV/EDS. A amostra observada por microscopia óptica, analisada por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer, demonstra a coexistência de goethita e hematita com a jarosita. Portanto, torna-se quase impossível determinar a quantidade exata de Fe^{3+} no sítio B. Soma-se a isso o fato de a análise química global representar uma média das jarositas, uma vez que muitos cristais podem apresentar zoneamento composicional. JAMBOR & DUTRIZAC (1983) já apontavam para essa característica das jarositas ao se interpretarem análises químicas globais.

d) Óxi-hidróxidos de ferro

Em Canoas 1 foram analisados ao MEV/EDS os óxi-hidróxidos de ferro nas amostras do minério e do chapéu de ferro. As análises microsituadas foram efetuadas, em geral, em plasmas ferruginosos, visto as texturas reliquias observadas em lâminas corresponderem a alteração da pirita. Os dados obtidos estão apresentados na TABELA 6 (Anexo 1) e o resumo estatístico nas TABELAS 26 e 27.

TABELA 26 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microsituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do minério oxidado da mina de Canoas 1 (%peso) n=57

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	BaO	SO ₃
Média	8,02	0,87	69,56	0	0,09	0,10	0,04	1,84	3,82	0,11	0,72
Mediana	6,95	0,57	70,04	0	0	0	0	2,00	3,40	0	0,76
Coef.Var.	47,11	107,8	10,15	0	168,1	143,6	464,5	72,10	44,65	240,4	51,61

TABELA 27 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos a partir de análises microsituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (%peso) n=176

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	BaO	SO ₃
Média	4,78	1,92	71,35	0,02	0,04	0,03	0,01	1,25	3,11	0	0,94
Mediana	3,54	1,86	73,18	0	0	0	0	0,85	1,66	0	0,98
Coef.Var.	54,71	61,42	12,10	737,4	245,8	268,2	569,0	138,4	111,6	0	32,53

Dos dados obtidos foram considerados aqueles que apresentaram teores de Fe_2O_3 acima de 50% e de SO_3 abaixo de 2%. As amostras do minério apresentam um decréscimo em SiO_2 em relação a um aumento do Fe_2O_3 . Esse comportamento se repete nas amostras do chapéu de ferro. Para o minério esse comportamento reflete a presença de óxi-hidróxidos de ferro associados ao quartzo residual e produtos secundários a partir da alteração dos silicatos da ganga. Para o chapéu de ferro, entretanto, reflete a mineralogia básica desses materiais,

Em ambas as amostras, minério e chapéu de ferro, PbO foi detectado na quase totalidade dos pontos analisados, o que não foi observado para o ZnO . Nos óxi-hidróxidos de ferro analisados no minério os teores de PbO variam em torno de 1,35 à 8,72%, enquanto os teores de ZnO decrescem em relação ao aumento do Fe_2O_3 e variam entre zero e 4,26%. No chapéu de ferro o PbO atinge teores máximos de 23%, enquanto os teores de ZnO não ultrapassam 7,07%.

Efetuuou-se uma matriz de correlação para o conjunto de dados obtidos para os óxi-hidróxidos de ferro do minério (*Figura 31*):

Figura 31 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizada nos óxi-hidróxidos de ferro do minério de Canoas 1 (n=57)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	ZnO	PbO	SO_3	P_2O_5
SiO_2	1								
Al_2O_3	0,56	1							
CaO	0,38	0,26	1						
K_2O	0,57	0,56	0,30	1					
Fe_2O_3	-0,56	-0,55	-0,33	-0,29	1				
ZnO	-0,13	0,36	0,18	0,03	-0,24	1			
PbO	0,15	-0,05	-0,21	-0,14	-0,15	-0,07	1		
SO_3	-0,17	0,23	0,06	-0,23	0,05	0,36	0,01	1	
P_2O_5	-0,12	0,23	-0,08	-0,16	-0,22	0,32	0,14	0,19	1

$r_{95\%} = 0,21$

Foram identificados dois grupos os quais apresentaram correlações positivas entre seus componentes, e fraca correlação positiva entre si. O primeiro grupo de elementos, Al-Si-Ca-K, corresponde aos produtos da alteração dos silicatos da ganga. O segundo grupo, composto pelos elementos Al-Zn-S-P, sugere a presença de gahnita (ZnAl_2O_4), mineral secundário formado a partir da alteração da esfalerita. O ferro, nessas amostras, apresenta correlação negativa com todos os elementos, excetuando-se o S, com o qual apresenta correlação bastante fraca, indício de que possam, ainda, restar sulfetos de ferro associados aos plasmas ferruginosos analisados. O Pb apresenta o mesmo comportamento do Fe, com relação aos demais elementos, apresentando correlação apenas com o P, sugerindo a presença de piromorfita, associada aos plasmas ferruginosos, como produto da alteração das galenas.

Para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Canoas 1 foi também elaborada uma matriz de correlação para o conjunto de dados obtidos (*Figura 32*):

Figura 32 - Matriz de correlação para os dados de análise microssituada ao MEV/EDS realizada nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Canoas 1 (n=176)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SO ₃	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅
SiO ₂	1										
Al ₂ O ₃	0,38	1									
MgO	0,27	0,61	1								
CaO	0,63	0,27	0,25	1							
K ₂ O	0,51	0,52	0,42	0,57	1						
Fe ₂ O ₃	-0,76	-0,28	-0,22	-0,60	-0,47	1					
ZnO	0,55	0,21	0,08	0,25	0,38	-0,55	1				
PbO	0,47	-0,07	0,16	0,41	0,15	-0,43	-0,01	1			
SO ₃	-0,44	0,02	0,09	-0,18	-0,12	0,33	-0,47	-0,23	1		
As ₂ O ₃	-0,09	-0,11	-0,04	0,01	-0,08	-0,01	0,05	-0,13	0,08	1	
P ₂ O ₅	-0,01	0,10	-0,07	0,09	0,10	0,01	0,04	-0,14	-0,01	-0,02	1

r_{95%} = 0,16

Foram indicados três conjuntos de elementos com correlações positivas entre seus pares, e correlações negativas entre si. O primeiro conjunto de elementos, Si-Al-Mg-Ca-K-Zn-Pb, corresponde aos produtos secundários gerados a partir da alteração dos sulfetos do minério e minerais da ganga. O segundo conjunto composto por Fe e S corresponde aos relictos de sulfetos não metálicos. O terceiro grupo de elementos, S-As, pode ser creditado à presença de relictos de arsenopirita do minério, sulfeto mais comumente observado nos minérios silicáticos (DAITX, 1996).

C.4) Minerais do chapéu de ferro de Salvador 1

a) Talco

As análises microssituadas para o talco em Salvador foram efetuadas em plasmas ferruginosos (FOTO 21).

FOTO 21 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura com os pontos das análises microssituadas para o talco do chapéu de ferro de Salvador 1 (amostra SC04)

Os dados obtidos pelas análises ao MEV/EDS (TABELA 28), quando comparados à ocorrência de talco de Canoas 1, evidenciam uma composição similar para ambas ocorrências.

TABELA 28 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em talco do chapéu de ferro de Salvador 1 (% peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TOTAL
SC06-3	50,84	0	9,42	24,21	0	0	84,88
SC06-5	46,61	0	9,76	21,60	0	0	79,06
SC04-1	53,76	0	4,23	25,41	0	0	84,00
SC04-2	55,24	0	5,99	26,26	0	0	88,38
SC04-3	58,84	0	4,02	27,73	0	0	91,15
SC02-13	55,86	0	2,38	25,88	0	0	84,42
SC02-14	55,70	0,43	1,47	25,67	0	0	83,48
Média	53,84	0	5,32	25,25	0	0	
Mediana	55,24	0	4,23	25,67	0	0	
Coef.Var.	7,42	0	61,01	7,61	0	0	

A fórmula estrutural média foi calculada: $(\text{Mg}_{2,49} \text{Fe}_{0,28}) (\text{Si}_{3,55} \text{O}_{10}) (\text{OH})_4$ e, em relação aos minerais analisados em Canoas 1, observa-se uma deficiência em Mg e Fe, possivelmente em função do mau fechamento das análises.

b) Óxi-hidróxidos de ferro

Assim como efetuado para os óxi-hidróxidos de ferro do minério e chapéu de ferro de Canoas 1, os dados obtidos ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de Salvador 1 foram também tratados segundo os mesmos critérios de exclusão estabelecidos (TABELA 7 - Anexo 1). O resumo estatístico dos dados está apresentado na TABELA 29:

TABELA 29 - Resumo estatístico dos dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 1 (%peso) n=97

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	SO ₃
Média	6,29	0,58	0,10	0,17	0,05	74,71	0,29	0,60
Mediana	4,35	0,46	0	0,18	0	75,29	0	0,61
Coef.Var.	102,14	98,16	199,60	120,00	188,00	8,82	201,45	45,70

Os teores de SiO₂ são mais ou menos constantes em relação aos teores de Fe₂O₃. O ZnO foi detectado em pelo menos metade das amostras, enquanto o PbO apresentou teores nulos para todos os pontos de análises microssituada.

Assim como efetuado para Canoas, uma matriz de correlação foi elaborada (Figura 33).

Figura 33 - Matriz de correlação para os dados de análises microssituadas ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Salvador 1 (n=97)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	SO ₃
SiO ₂	1							
Al ₂ O ₃	0,19	1						
MgO	-0,01	-0,20	1					
CaO	0,09	-0,15	0,42	1				
K ₂ O	0,04	0,07	0,12	0,21	1			
Fe ₂ O ₃	-0,63	-0,53	0,15	0,06	-0,23	1		
ZnO	0,09	0,27	-0,13	-0,13	0,04	-0,27	1	
SO ₃	-0,11	0,24	-0,28	-0,19	-0,19	-0,23	0,26	1

$r_{95\%} = 0,16$

As correlações positivas significativas indicaram uma associação Si-Al, Ca-Mg-K, Fe-Mg e Al-Zn-S. Os três primeiros conjuntos de elementos correlacionáveis apresentaram, também, fracas correlações positivas entre si, e podem corresponder a misturas de talco, óxi-hidróxidos de ferro e, possivelmente, caulinita nos plasmas analisados. A associação apresentada pelos elementos Al-Zn-S, entretanto, sugere a coexistência de gahnita (ZnAl₂O₄), produzida a partir da alteração da esfalerita.

A ausência de Pb nos óxi-hidróxidos de ferro e os baixos teores do metal dosados em amostras globais indicam um protominério pobre em galena. A ausência de barita, associada a essas observações efetuadas para os teores de Pb nas amostras, sugere um minério silicático como material genético para o chapéu de ferro de Salvador 1. DAITX (1996) descreveu os corpos mineralizados em Canoas salientando a predominância de esfalerita em minérios silicáticos.

C.5) Minerais do chapéu de ferro de Salvador 2

a) Jarositas

As jarositas de Salvador 2 analisadas ao MEV/EDS apresentaram uma composição química diferente da ocorrência de Canoas 1 (TABELA 8 - Anexo1). A TABELA 30 resume estatisticamente os dados obtidos:

TABELA 30 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarositas de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (%peso) n=15

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SO ₃	P ₂ O ₅
Média	0,82	0,78	0,04	7,47	38,90	0,02	1,31	28,90	0,28
Mediana	0,50	0,48	0	7,70	37,72	0	1,28	29,77	0,33
Coef.Var.	96,81	107,51	207,02	8,51	7,60	304,37	70,60	11,36	83,59

As jarositas de Canoas 1 apresentam uma composição variável, desde jarositas potássicas, jarositas plumbíferas até plumbojarositas. Em Salvador 2 as jarositas apresentam composição essencialmente potássica, cuja fórmula estrutural média é:

Os teores de P, entre 0,3 a 0,7%, e a detecção de arsênio, são também fatores de diferenciação entre as duas ocorrências, pois não foram detectados esses elementos nas jarositas de Canoas 1.

As observações texturais evidenciaram que as jarositas em Salvador 2 ocorrem como pseudomorfoses em galenas (FOTO 22).

FOTO 22 - Jarosita (Ja) microcristalina associada a texturas pseudomórficas de galena observadas por microscopia óptica com luz transmitida sem polarização, para amostras do chapéu de ferro de Salvador 2

0,5cm = 0,05mm

A cartografia de elementos para Fe, K, As e S em jarositas de Salvador 2 (Figura 34) demonstrou que as jarositas estão associadas a arcabouços de óxido-hidróxidos de ferro.

Figura 34 - Cartografia de elementos para Fe, K, As e S em jarositas do chapéu de ferro de Salvador 2

b) Óxi-hidróxidos de ferro

Como para Canoas 1 e Salvador 1, foram adotados os mesmos critérios para os dados obtidos pelas análises ao MEV/EDS para as amostras de Salvador 2. Os dados estão apresentados na TABELA 30 - Anexo 1, e o resumo estatístico dos mesmos na TABELA 31:

TABELA 31 - Resumo estatístico dos dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (%peso) n=75

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SO ₃	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Média	3,79	1,04	0,03	0,15	0,03	76,55	0,37	0,77	0,68	0,15	0,10
Mediana	3,24	0,60	0	0,17	0	76,95	0	0,74	0,67	0	0
Coef.Var.	52,56	99,18	384,00	96,99	221,60	8,87	241,89	75,44	44,55	302,30	233,20

Os teores de SiO₂ são mais ou menos constantes, em torno de 3,5%, aproximadamente. O Zn ocorre em pelo menos metade das amostras, enquanto o Pb foi detectado na totalidade das amostras.

A matriz de correlação efetuada para os dados obtidos (*Figura 35*) indica correlações positivas entre três grupos de elementos: Si-Al-Ca-K-Zn-Mg, As-Al-Ca-K-P e Pb-Fe-S.

Figura 35 - Matriz de correlação para os dados de análises microssituadas ao MEV/EDS realizadas nos óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro de Salvador 2 (n=75)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	SO ₃	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅
SiO ₂	1										
Al ₂ O ₃	0,28	1									
MgO	0,27	0,08	1								
CaO	0,38	0,22	-0,18	1							
K ₂ O	0,46	0,27	0,13	0,29	1						
Fe ₂ O ₃	-0,44	-0,27	-0,39	0,08	-0,14	1					
ZnO	0,43	0,25	0,76	-0,05	0,33	-0,60	1				
PbO	0,21	-0,24	0,41	-0,19	-0,05	0,12	0,23	1			
SO ₃	-0,11	-0,16	-0,23	-0,22	-0,20	0,22	-0,28	0,35	1		
As ₂ O ₃	0,15	0,40	-0,09	0,31	0,39	-0,14	-0,09	-0,34	-0,37	1	
P ₂ O ₅	0,01	0,25	-0,04	0,32	0,12	-0,15	-0,01	-0,47	-0,54	0,52	1

r_{95%} = 0,19

Os dois primeiros grupos de elementos apresentam correlações positivas entre si, e ambos apresentam correlações negativas entre o terceiro grupo. Os dois primeiros grupos correspondem à alteração dos sulfetos e minerais da ganga. A associação do As e P no segundo grupo de elementos sugere a presença de plumbogumita, mineral secundário associado a produtos de alteração de sulfetos metálicos. Por similaridade química esses elementos podem se substituir na estrutura da plumbogumita (NICKEL, 1984). A correlação Pb-Fe-S, correspondente ao terceiro grupo de elementos é notável, visto não ter sido evidenciada em qualquer outra ocorrência de óxi-hidróxidos de ferro. Pode estar relacionada à presença de minerais do grupo da alunita jarosita ou à adsorção do metal pelos óxi-hidróxidos de ferro.

Síntese da Química Mineral

As análises microssituadas permitiram a caracterização das diferentes fases minerais primárias, no minério, e secundárias, nos chapéus de ferro.

Para os sulfetos do minério a composição média é compatível com a composição estequiométrica dos minerais e aquela apresentada por DAITX (1996) para amostras do minério em Canoas. Ao MEV/EDS foi possível verificar a coexistência de produtos secundários da galena, estando a pirita ainda em estágios iniciais de alteração. Essa situação demonstrou que a ordem de alterabilidade dos sulfetos pode apresentar variações, possivelmente em função das condições físico-químicas dos micromeios. Segundo ANDREW (1984), não há somente um fator que direcione ou influencie um complexo sistema geoquímico como sulfetos-óxidos. Uma complexa interrelação de fatores, tais como composição e qualidade dos tampões da ganga e composição das soluções de percolação, são todos responsáveis pela variação na ordem de alteração dos sulfetos. A granulometria das piritas é um fator que também pode influenciar a alteração dos demais sulfetos.

Para os minerais da ganga, as fórmulas estruturais médias são compatíveis com as fórmulas estequiométricas. A barita ocorre somente no minério e chapéu de ferro de Canoas 1. Entretanto, as características morfológicas e a composição química de ambas ocorrências sugerem dissolução e recristalização desses minerais. Os teores de Ba, menos elevados, e os teores de Fe e Pb, mais elevados nas baritas do chapéu de ferro, sugerem que a barita seja, pelo menos em parte, de origem secundária.

A neoformação de gipsita a partir da alteração da barita e dos carbonatos da ganga, que parece ocorrer em Canoas 1, seria, provavelmente, resultante de reações de tamponamento ácido, tal como sugerido por ANDREW (1984) para a gipsita observada no chapéu de ferro associado às mineralizações em Zn-Pb-Ag de Dugald River, Austrália.

As flogopitas apresentam teores nulos de ZnO. Em cristais pseudomorfizados por clorita, o zinco é detectado e os teores do metal tendem a se elevar concomitantemente a uma diminuição nos teores de potássio. Segundo BLOT *et al.* (1995), há uma substituição do potássio pelo zinco durante os processos de alteração superficial do mineral. A alteração da esfalerita disponibiliza ao meio Zn, ao mesmo tempo que as flogopitas apresentam perdas progressivas de K. Dessa forma, a substituição Zn-K é simultânea e resultante da alteração de ambos, sulfeto e silicato. Essa incorporação do Zn pelas cloritas altera as distâncias interplanares e intensidades para os planos de reflexão (003) e (004). O comportamento do Fe com relação à pseudomorfização das flogopitas pelas cloritas zincíferas é também discutido. As análises por espectroscopia Mössbauer nas cloritas indicaram o ferro na forma de Fe^{2+} , em coordenação octaédrica com arranjo na posição CIS, e na forma de Fe^{3+} , em dois sítios também em coordenação octaédrica. Proporcionalmente, Fe^{2+} e Fe^{3+} representam 12 e 88%, respectivamente, do Fe total. Essa proporção entre Fe^{2+} e Fe^{3+} para as cloritas zincíferas de Canoas 1 é inversa à observada para cloritas de outras ocorrências, nas quais Fe^{2+} é sempre mais abundante em relação ao Fe^{3+} (GOODMANN & BAIN, 1978; De GRAVE *et al.*, 1987; PARSEVAL *et al.*, 1991). Quando comparada às cloritas zincíferas descritas por RULE & RADKE (1988), a baileychlore, no depósito de Red Dome, Chillagoe, Austrália, observa-se que a ocorrência de Canoas 1 apresenta, também, teores de Fe e Mg mais elevados. BLOT *et al.* (1995) já apontavam para essas diferenças, sugerindo que as cloritas zincíferas de Canoas fossem consideradas como pertencentes a uma nova categoria.

O talco apresenta pouca variação entre as análises efetuadas em Canoas 1 e Salvador 1. As deficiências em Fe e Mg detectadas nos minerais de Salvador 1 em relação aos de Canoas 1 podem ser creditadas ao mau fechamento das análises. A gênese do talco secundário pode estar relacionada à alteração dos anfibólios.

As ocorrências de jarosita no minério e chapéu de ferro de Canoas 1 e chapéu de ferro de Salvador 2 apresentam-se sempre associadas aos óxi-hidróxidos de ferro. A associação jarosita-goethita é bastante comum e o equilíbrio entre essas fases minerais pode ser expresso pela equação:

BROWN (1971) calculou as relações de equilíbrio entre jarosita-goethita-pirita a 25°C e 1 atm, baseado em dados de energia livre. A partir da análise desses diagramas conclui-se que a estabilidade da jarosita se dá a pH baixo e Eh moderadamente oxidante. Nos ambientes em que ocorre jarosita em Canoas, as atividades de H^+ e SO_4^{2-} são fatores críticos para a precipitação desses minerais. Os processos intempéricos atuantes sobre as rochas carbonáticas encaixantes do minério elevam o pH do meio à faixa de 7, na qual a jarosita não poderia existir, embora se tenha observado jarosita no minério de Canoas 1. Nos chapéus de ferro, com a circulação das águas subterrâneas ou superficiais, nas quais o pH encontra-se entre 5 a 8, a jarosita se desestabilizaria formando goethita. BLANCHARD (1968) demonstrou, através de estudos petrográficos, que essa substituição ocorre. Entretanto, o que foi observado, tanto no chapéu de ferro de Canoas 1 quanto em Salvador 2, foi jarosita em coexistência com os óxi-hidróxidos de ferro, goethita e hematita. Essa associação poderia ser explicada em função da cinética das reações envolvidas. A formação da jarosita, inicialmente com a alteração da pirita no minério fresco, ocorre em equilíbrio com águas mais ácidas, gerando pseudomorfoses sobre sulfetos, provavelmente pirita, como aquelas observadas no minério de Canoas 1. A cinética da reação de transformação jarosita-goethita é bastante lenta. Esse fator explicaria as ocorrências do mineral encontradas no chapéu de ferro de Canoas 1 e Salvador 2. As jarositas, portanto, se formariam a partir da oxidação dos sulfetos primários do minério, os quais forneceriam Fe, S e Pb ao meio, e da hidrólise do ortoclásio, fornecedor de K. O zoneamento de alguns cristais, como observado por BLOT *et al.* (1995), com bordas mais ricas em Pb e núcleo mais potássicos, seria explicado pelo fato de a galena se alterar mais tardiamente, em relação à pirita. De fato, foi observado que enquanto a esfalerita e pirita já estão alteradas, a galena ainda permanece inalterada. Dessa forma, o Pb estaria em disponibilidade somente após os núcleos de jarosita estarem formados, precipitando ao redor plumbojarosita.

As análises microssituadas objetivaram, principalmente, a identificação de fases minerais secundárias portadoras de metais base, neoformadas a partir da alteração do minério primário.

Para o Zn foram indicados produtos secundários portadores do metal somente por difratometria de raios X, pela presença de smithsonita, e a indicação de gahnita, através de correlações para os dados de análises microssituadas para os óxi-hidróxidos de ferro. As cartografias de elementos indicaram que o Zn ocorre, em geral, disperso nos plasmas e retículos de óxi-hidróxidos de ferro. A principal fase mineral secundária que parece reter o metal ao curso da alteração é somente a clorita zincífera, encontrada na mina de Canoas 1 associada ao minério oxidado.

Para o Pb, a jarosita é a principal armadilha do metal. Nos chapéus de ferro da região de Irecê-Lapão, Bahia, Brasil, os minerais do grupo da alunita-jarosita são descritos como as principais fases minerais secundárias concentradoras de Pb (OLIVEIRA *et al.*, 1993). Produtos secundários, como anglesita e piromorfita, são fases que certamente devem ocorrer nos materiais gerados a partir do intemperismo do

minério de Canoas, assim como a cerussita, a qual foi detectada por difração de raios X e por cartografia de elementos e análises microssituadas ao MEV/EDS. As análises microssituadas também indicaram que o Pb, ao contrário do Zn, apresenta teores mais elevados e está mais freqüentemente associado aos óxi-hidróxidos de ferro.

A maturidade dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 em relação ao chapéu de ferro de Canoas 1 ficou evidenciada através dos estudos mineralógicos e geoquímicos. Em Canoas 1, a presença de feldspatos ainda em estágios intermediários da alteração e a identificação de produtos secundários, como smithsonita, gahnita, cerussita, jarosita, a partir da alteração da esfalerita e galena, são fortes indícios de que as soluções do meio ainda não apresentavam faixas de pH tão baixas, agressivas em relação a essas fases minerais.

D. Evolução geoquímica e mineralógica para os chapéus de ferro de Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2

Genericamente, estabeleceu-se para o depósito de Canoas um esquema de evolução no qual as principais fases minerais primárias, do minério e da ganga, evoluem até os óxi-hidróxidos de ferro.

Esquema genérico de evolução mineralógica das diversas fases durante a alteração intempérica dos corpos mineralizados do depósito de Canoas

A ordem de alteração dos sulfetos primários no minério de Canoas 1, definida como **pirita - esfalerita - galena**, mostrou-se, em algumas amostras, inversa, devido, principalmente, às características do minério (volume de esfalerita e/ou galena, granulometria dos cristais de pirita) e dos minerais da ganga (carbonática ou quartzítica).

As ocorrências de cloritas com Zn associadas às flogopitas indicam que a alteração da esfalerita, a qual proveria Zn ao meio, o qual é incorporado pelas flogopitas, ocorre simultaneamente à alteração desta. BLOT *et al.* (1995) observaram a ocorrência de carbonatos secundários associados às cloritas. Isto sugere que a desestabilização das cloritas com Zn, associada à alteração das rochas encaixantes carbonáticas, possibilitaria a neoformação de smithsonita.

Minerais secundários de Zn, smithsonita e gahnita, indicados pela difratometria de raios X e correlações a partir de análises ao MEV/EDS, são também comumente observados em outras localidades similares. RYALL & TAYLOR (1981) descrevem, como principais minerais secundários para o Zn, a smithsonita, hidrozincita, hemimorfita, franklinita, entre outros. NICKEL (1984) estudou a mineralogia e geoquímica de perfis de alteração de depósitos de sulfetos de Cu-Pb-Zn-Ag, no oeste da Austrália, descrevendo a smithsonita como principal mineral secundário da alteração da esfalerita. Em Irecê-Lapão, Bahia, Brasil, um nível rico em smithsonita na base do chapéu de ferro sugere esse mineral como fase hospedeira intermediária do Zn (OLIVEIRA *et al.*, 1993).

A barita, embora citada como mineral resistato, não está presente nas associações mineralógicas dos chapéus de ferro de Salvador 1, nem de Salvador 2. Em Canoas 1, entretanto, é um mineral abundante, seja no minério ou no chapéu de ferro e, mesmo apresentando indícios de dissolução e recristalização, a barita ocorre também

como mineral residual. A indicação de gipsita no minério de Canoas 1, provavelmente de origem secundária, pode estar associada ao início dos processos de alteração. De fato, TAYLOR & SCOTT (1983) descrevem para a mina de Dugald River, em Queensland, Austrália, uma zona de minério, ainda não intensamente lixiviada, na qual a gipsita, derivada da lixiviação ácida da ganga carbonática, foi observada.

A alteração dos feldspatos, caracterizados como ortoclásios com bário, proveram ao meio Ba e K. O Ba pode ter sido incorporado na recristalização da barita secundária. No depósito de Dugald River, Austrália, foi descrita a ocorrência de barita secundária no perfil de alteração, derivada do intemperismo de hialofano, um feldspato de bário (TAYLOR & APPLEYARD, 1983; TAYLOR & SCOTT, 1983). O K, entretanto, estaria disponível em meio no qual S e Fe também se encontrariam disponíveis, neoformando jarosita.

A jarosita é um mineral traçador de mineralizações de sulfetos metálicos (RYALL & TAYLOR, 1981). Em Canoas 1 os cristais de jarosita são zonados, com núcleo potássico e bordas plumbíferas. Para a ocorrência de Salvador, no entanto, as jarositas analisadas são estritamente potássicas.

A alteração da galena, liberando Pb, gerou também minerais secundários como a cerussita, identificada em amostras do minério oxidado por difratometria de raios X. A jarosita, no entanto, é a fase mineral mais estável que retém Pb na evolução dos chapéus de ferro.

Os cristais de jarosita zonados com núcleo potássico e bordas plumbíferas, indicam que a alteração da galena ocorreu posteriormente à neoformação da jarosita. Cristais zonados de jarositas, semelhantes aos de Canoas 1, foram descritos na mina de Tintic Standard, em Utah, EUA. SZYMANSKY (1985) descreveu dois cristais dessa mina com núcleo de jarosita e borda de plumbojarosita. JAMBOR & DUTRIZAC (1983) mostraram outros cristais da mesma mina, com zoneamento mais complexo, núcleo de jarosita, camada intermediária de plumbojarosita e borda de natrojarosita.

As análises químicas globais nas amostras do minério e chapéu de ferro em Canoas 1, e nos chapéus de ferro do setor Salvador, em conjunto aos dados mineralógicos, permitiram estabelecer o tipo de minério a partir do qual foram gerados os capeamentos supergênicos. A assinatura geoquímica do minério característica para mineralizações Zn-Pb é a forte correlação entre Zn-Cd, sendo esse último elemento utilizado como guia em prospecção (TAYLOR & SCOTT, 1983; TAYLOR & APPLEYARD, 1983). Essa correlação foi também verificada para as amostras de chapéus de ferro em Canoas.

Os corpos mineralizados em Canoas apresentam uma distribuição vertical dos teores de Pb, Zn e Ag condicionada pela participação relativa e empilhamento estrutural dos três tipos de minério (baritífero, cálcio-silicático e silicático), além de um forte controle estrutural (DAITX, 1996). Essas observações nos levam a crer que, para os corpos mineralizados da área de Salvador, o minério subjacente seja do tipo silicático ou cálcio-silicático, com pouca ou nenhuma participação de minério do tipo baritífero. Em Salvador 1 os baixos teores de Pb nas amostras analisadas globalmente em relação ao Zn indicam um minério mais rico em esfalerita. Os minérios silicáticos de Canoas apresentam um predomínio de esfalerita e sulfetos de ferro, como pirita e pirrotita. A presença de somente texturas reliquias de pirita em Salvador 1 associada às observações obtidas pela química global e microssituada permitem associar o chapéu de ferro de Salvador 1 a uma mineralização desse tipo. Para Canoas 1 as amostras coletadas são representativas de minério baritífero. Entretanto, os teores de Zn, mais elevados em relação ao Pb, indicam um minério baritífero brechado, o qual apresenta como principal sulfeto a esfalerita (DAITX, 1996).

Os corpos mineralizados em Canoas estão alojados em rochas carbonáticas/cálcio-silicáticas e em quartzo-biotita-sericita xistos (DAITX, 1996). Em

nas amostras do minério e chapéu de ferro indicam encaixantes carbonáticas/cálcio-silicáticas. Nos chapéus de ferros da área de Salvador, no entanto, essa mesma relação observada para Canoas não existe, e é compatível com o que foi observado em trincheiras e poços abertos no local, nos quais xistos bastante alterados apresentavam associação direta com os chapéus de ferro da superfície.

Em Canoas 1, tanto para o minério quanto para o chapéu de ferro, os teores elevados de Pb e Zn são explicados em função da ocorrência de fases secundárias, como smithsonita, gahnita, cerussita, jarosita, além dos óxi-hidróxidos de ferro, que permitem a retenção desses elementos. Os óxi-hidróxidos de ferro nas três ocorrências de chapéu de ferro são, portanto, o produto de diferentes filiações genéticas. Desse modo, é explicada a variação nas dosagens de metais base nos óxi-hidróxidos de ferro analisados em cada ocorrência.

III . DEPÓSITO DE O'TOOLE

A. MINERALOGIA

A.1) Zona de transição

As amostras coletadas são representativas da zona de transição ou zona de cimentação. Foram selecionadas 5 amostras as quais foram submetidas a análises por difração de raios X em amostra global (TABELA 32):

TABELA 32 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes em amostras globais da zona de transição, obtida por difração de raios X

	PM 48	PM 50	PM 74-1	PM 74-3	PM 76
Pirrotita	X	X			
Violarita	X	X	X	X	
Calcopirita	X	X		X	
Pirita	X			X	
Mica	XX				
Anfibólio	XX	XX	X		
Talco	X	X	X		
Serpentina		X	X	X	X
Quartzo		X	XXX	X	(X)
Magnetita	X	X	X	X	
Goethita			X		X

a) Minerais do minério

Os principais sulfetos no minério fresco de O'Toole são a pirrotita (65%), seguido pela pentlandita (30%) e a calcopirita (5%) e, como acessório comum, a esfalerita (MARCHETTO, 1987). Outros sulfetos, tais como pirita e violarita ocorrem como produtos secundários a partir da alteração dos sulfetos primários.

As análises por difração de raios X indicaram a ausência de pentlandita nas amostras da zona de transição selecionadas para esse estudo. Entretanto, foi identificada a violarita em quase a totalidade das amostras. A ausência de pentlandita, sulfeto primário portador de níquel, e a presença de violarita como fase mineral portadora do metal e produto secundário neoformado a partir da alteração da pentlandita, indicam e caracterizam o estabelecimento da zona de transição no depósito de O'Toole (MARCHETTO, 1987; BRENNER *et al.*, 1990).

A substituição da pentlandita por violarita apresenta um padrão de alteração caracterizado pela preservação de texturas reliquias da pentlandita, tais como as clivagens octaédricas (FOTO 23), bastante similar àquele apresentado em amostras da zona de transição dos depósitos sulfetados de níquel em Kambalda (NICKEL *et al.*, 1974), em Agnew (NICKEL *et al.*, 1977) e em Mt. Windarra (WATMUFF, 1974), no Oeste da Austrália.

FOTO 23 - Substituição da pentlandita por violarita (Vi), observada ao microscópio óptico com luz refletida, mostrando a preservação das clivagens octaédricas da pentlandita como textura reliquiar

0,5cm = 0,05mm

A pirrotita é isotrópica e ocorre como cristais anedrais formando, em geral, agregados minerais. São raros os cristais que não apresentem sinais de alteração intempérica (FOTO 24). Em regiões da borda e fraturas, a substituição de pirrotita por violarita é acentuada. É, no entanto, a pirita o principal sulfeto secundário produzido pela alteração da pirrotita. A marcassita, descrita também como mineral neoformado a partir da substituição da pirrotita (MARCHETTO, 1987) não foi observada nas amostras da zona de transição. Nos depósitos sulfetados de níquel em Kambalda (NICKEL *et al.*, 1974) e Mt. Windarra (WATMUFF, 1974), na Austrália, essa seqüência de alteração para pirrotita-pirita/marcassita é antecedida pela substituição pirrotita-smetita. Essa substituição, que ocorre nas fases iniciais da alteração do minério primário dos depósitos australianos, não foi observada em O'Toole para as amostras da zona de transição.

FOTO 24 - Alteração da pirrotita (Po) para goethita (Go), observada ao microscópio óptico com luz refletida, apresentando bordas de alteração indicadas pelas setas

0,5cm = 0,025mm

A presença de pirita primária foi identificada em somente uma amostra. O cristal de pirita apresenta bom polimento, sem indícios que sugiram gênese secundária. A pirita primária está associada com óxi-hidróxidos de ferro (FOTO 25):

FOTO 25 - Pirita primária (Py), associada aos óxi-hidróxidos de ferro (Ox) na zona de transição, observada ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

A calcopirita, de coloração amarela pálida e em cristais idiomórficos, está associada aos demais sulfetos e apresenta-se, em relação a estes, menos alterada (FOTO 26). A observação ao microscópio óptico evidenciou nas bordas e microfraturas produtos secundários de coloração azulada e aspecto microgranular, indicando a alteração da calcopirita para covelita (FOTO 27). Esse tipo de alteração se assemelha ao apresentado em fotomicrografias por MARCHETTO (1987), onde a autora também descreveu esses produtos da alteração da calcopirita como covelita.

FOTO 26 - Associação da calcopirita (Cp) com os demais sulfetos do minério, violarita (Vi) e pirita (Py), observada ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,012mm

FOTO 27 - Cristais de calcopirita (Cp) com bordas de alteração para covelita (Co) (indicado por setas), observados ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

b) Minerais da ganga

Os principais minerais da ganga são serpentina, anfibólio, talco, magnetita, clorita e cromita. Destacam-se, como minerais predominantes entre os silicatos, os anfibólios, e entre os opacos, a magnetita.

Os anfibólios, monoclinicos e levemente pleocróicos, foram identificados por difratometria de raios X como tremolita. BRENNER *et al.* (1989) descreveram os anfibólios presentes em O'Toole como tremolita e actinolita.

A magnetita, isótropa e com cristais subeudrais a anedrais, apresenta, em geral, fraturas preenchidas por óxi-hidróxidos de ferro. Ocorre dispersa, ou como agregados de minerais.

A.2) Chapéu de ferro da trincheira T/00

As amostras macroscópicas provenientes da trincheira T/00 apresentam fácies variadas, desde materiais mais friáveis, de coloração marrom avermelhada ao ocre, a materiais mais maciços, nos quais observam-se goethitas bem cristalizadas. Em geral, as amostras apresentam texturas esponjosas e coloformes, e a densidade é também variável.

Aos microscópios óptico e eletrônico, algumas texturas reliquiares de sulfetos foram identificadas e comparadas àquelas descritas por BLANCHARD (1968). Estruturas concêntricas indicam a pirrotita como mineral original (FOTO 28 e Figuras 36).

FOTO 28 - Texturas reliquiares de pirrotita observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização, em amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00

1cm = 0,38mm

Figura 36 - Texturas características da alteração de pirrotitas segundo BLANCHARD (1968)

Entretanto, texturas celulares indicando a derivação a partir de pirita, são as mais freqüentemente identificadas (FOTO 29 e *Figura 37*).

FOTO 29 - Texturas reliquiares de pirita observadas ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização, em amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00

0,5cm = 0,05mm

Figura 37 - Texturas características da alteração de piritas segundo BLANCHARD (1968)

São também freqüentes “boxworks” de óxi-hidróxidos de ferro formando estruturas variadas nas quais não são identificadas texturas reliquiares que permitam inferir o sulfeto primário segundo BLANCHARD (1968) (FOTOS 30 e 31).

FOTOS 30 e 31 - “Boxworks” de óxi-hidróxidos de ferro observados ao microscópio eletrônico de varredura

Foto 30

Foto 31

Em fácies de plasmas ferruginosos, de coloração amarelada, plasmas manganésíferos formam microvenulações de padrão dendrítico, sem quaisquer texturas ou estruturas aparentes (FOTO 32). Fácies de plasma estritamente ferruginoso também foram observadas (FOTO 33).

FOTO 32 - Plasmas manganésíferos, na forma de microvenulações de padrão dendrítico em plasmas ferruginosos de coloração amarelada, observados ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização no chapéu de ferro da trincheira T/00

1cm = 0,38mm

FOTO 33 - Plasmas estritamente ferruginosos, observados ao microscópio óptico com luz transmitida sem polarização no chapéu de ferro da trincheira T/00

0,5cm = 0,05mm

No chapéu de ferro a mineralogia é essencialmente formada por goethita e quartzo. Em somente uma amostra foi identificada a hematita pelo reconhecimento do pico (012), característico desse mineral (TABELA 33).

TABELA 33 - Avaliação semi-quantitativa das fases presentes nas amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 por difração de raios X

	Goethita	Quartzo	Hematita
PM 51	Amostras não analisadas		
PM 52	por difratometria de raios X		
PM 53	XXX	XX	
PM 54	XXX	(X)	
PM 55	XXX	XX	
PM 56	XX	XXX	
PM 57	XXX	(X)	
PM 58	XXX	XX	X
PM 59	XXX	(X)	
PM 60	XX	XXX	
PM 74-2	Amostra não analisada por difratometria de raios X		

Essas mesmas amostras foram analisadas por espectroscopia Mössbauer, à temperatura de 78K, e forneceram espectros que consistiram de somente um sextupletto. Foi, portanto, definido somente um campo hiperfino (Heff) para as amostras. Comparados os dados obtidos aos publicados em literatura (FORSYTH *et al.*, 1968) verificou-se que a fase mineral portadora de ferro no chapéu de ferro é, essencialmente, a goethita. Como exceção, somente a amostra PM 58 apresentou dois campos hiperfinos, o primeiro correspondente à goethita e o segundo correspondente à hematita (KUNDIG *et al.*, 1976). Calculada a área relativa para cada fase mineral verificou-se uma relação de 9:1 de goethita para hematita nessa amostra. Assim como apontado pela difratometria de raios X, a goethita é a fase mineral predominante nas amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00.

Síntese da Mineralogia

As observações petrográficas permitiram estabelecer uma ordem de alteração para os principais sulfetos no minério de O'Toole:

pentlandita - pirrotita - calcopirita

A pentlandita não foi identificada em nenhuma amostra da zona de transição. Sua substituição por violarita apresenta como padrão característico a preservação das clivagens octaédricas do mineral. Essas observações permitiram distinguir as amostras coletadas na mina de O'Toole como representativas da zona de transição, a qual se sobrepõe imediatamente ao minério primário, e apresentam a violaritização da pentlandita como critério de definição (MARCHETTO, 1987; BRENNER *et al.*, 1990).

A violarita, entretanto, não ocorre substituindo somente a pentlandita. A análise petrográfica de cristais de pirrotita apresentando sinais de alteração, evidenciaram a transição desse sulfeto primário para violarita, nas bordas e fraturas. MARCHETTO (1987) apresenta fotomicrografias nas quais a pirrotita apresenta produtos secundários da alteração "franjeando" as bordas do cristal. No entanto, não há nenhuma citação sobre a substituição pirrotita-violarita.

A principal substituição observada para a pirrotita, entretanto, é para pirita. A transição pirrotita-violarita ocorre com maior frequência quando cristais de pentlandita violaritizada estão nas proximidades. Quando a pirrotita está isolada desse processo de violaritização, estabelece-se a transição pirrotita-pirita. Em somente uma amostra foi identificada a presença de pirita primária associada aos óxi-hidróxidos de ferro.

A substituição da pirrotita por outras fases secundárias como violarita e pirita foi também descrita por NICKEL *et al.* (1974) e WATMUFF (1974) para a zona de transição dos perfis de alteração do minério sulfetado de níquel em Kambalda e Mt. Windarra, na Austrália, respectivamente. Para essas duas ocorrências a smetita foi descrita como fase secundária intermediária, tanto para a violaritização quanto para a piritização da pirrotita. Entretanto, a presença de smetita como produto da alteração da pirrotita na zona de transição de O'Toole, como fase mineral intermediária na violaritização de sulfetos primários ou como produto intermediário na oxidação de pirrotita, não foi identificada.

O anfíbólio e a magnetita observados na zona de transição são os minerais da ganga do minério mais frequentes, e apresentam uma alteração ainda não tão intensa.

Para as amostras de chapéu de ferro da trincheira T/00 as texturas observadas, tanto macroscopicamente quanto ao microscópio óptico, indicam um material típico e muito evoluído. A mineralogia, essencialmente composta por goethita e quartzo, raramente hematita, é também um fator indicativo da maturidade do chapéu de ferro. Os plasmas manganêsíferos representam uma concentração residual a partir da alteração de minerais primários portadores de manganês. O quartzo deve representar produto neoformado a partir da alteração dos silicatos primários, pois não é mineral presente nas rochas ultramáficas frescas.

B. QUÍMICA GLOBAL

Assim como efetuado para as amostras de Canoas, as amostras da zona de transição e chapéu de ferro da trincheira T/00 foram também analisadas globalmente para elementos maiores e traços, sendo considerados para fins de apresentação somente aqueles elementos que apresentaram teores acima de seu *clarke*.

B.1) Zona de transição

As mesmas amostras analisadas globalmente por difratometria de raio X e microscopia óptica foram, também, analisadas quimicamente. Os dados obtidos pela análise química global para as amostras da zona de transição estão apresentadas na TABELA 34.

TABELA 34 - Análises químicas de amostras globais da zona de transição

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	SO ₃	PF
48	27,24	1,61	35,52	0,20	4,78	3,61	19,41	22,77
50	16,28	0,54	49,40	0,10	5,36	1,76	24,30	17,86
74-1	32,26	0,44	49,65	0	2,30	0,19	1,98	11,40
74-3	22,82	0,88	40,26	0,10	16,20	0,14	11,30	13,58
76	13,79	1,14	50,81	0,10	7,16	0,17	4,20	14,60

ppm	As	Co	Cr	Se	Zn	Ag	Cu	Ni	Au*	Pt*	Pd*	Ir*
48	12	840	1700	37	87	2	3107	28935	30	744	937	220
50	23	1200	1900	37	96	1	2897	57204	47	553	417	250
74-1	53	230	840	3	109	1	2834	14247	13	50	95	25
74-3	15	620	4000	18	175	3	7899	30411	82	198	343	99
76	29	330	3100	12	205	1	3257	21565	110	88	262	55

* dados expressos em ppb

De maneira geral, os teores de Ni são elevados. Os aumentos nos teores do metal estão relacionados aos aumentos nos teores de S e Co, o que reflete a presença de sulfetos de Ni e Co. De fato, em MARCHETTO (1990), análises microssituadas por microsonda eletrônica indicaram a ocorrência de cobaltita-gersdorffita como inclusões em sulfetos e silicatos. Os teores de Cu são bastante inferiores aos teores de Ni dosados, e não se identifica a mesma relação apresentada por esse metal em relação ao S e Co. Para os dados obtidos foi efetuada uma matriz de correlação entre os elementos traços, Fe₂O₃, MnO e SO₃ (Figura 38).

Figura 38 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe₂O₃, MnO e SO₃ dosados nas amostras globais da zona de transição (n=5)

	As	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Ir	Se	Cu	Zn	Ag	Ni	Au	Pt	Pd	Cr	SO ₃
As	1														
Co	-0,840	1													
Fe ₂ O ₃	0,705	-0,283	1												
MnO	-0,720	0,789	-0,583	1											
Ir	-0,664	0,966	-0,402	0,917	1										
Se	-0,759	0,936	-0,489	0,950	0,988	1									
Cu	-0,426	-0,048	-0,411	-0,261	-0,178	-0,120	1								
Zn	-0,041	-0,525	0,265	-0,568	-0,607	-0,524	0,480	1							
Ag	-0,638	0,105	-0,791	0,117	0,080	0,162	0,883	0,180	1						
Ni	-0,493	0,941	0,012	0,564	0,835	0,783	-0,020	-0,344	-0,028	1					
Au	-0,349	-0,160	0,183	-0,229	-0,238	-0,146	0,420	0,913	0,176	0,006	1				
Pt	-0,665	0,831	-0,600	0,985	0,942	0,958	-0,233	-0,677	0,146	0,603	-0,357	1			
Pd	-0,754	0,572	-0,803	0,933	0,743	0,815	-0,094	-0,457	0,344	0,281	-0,199	0,906	1		
Cr	-0,569	-0,014	-0,185	-0,157	-0,123	-0,027	0,801	0,791	0,624	0,083	0,865	-0,228	-0,058	1	
SO ₃	-0,680	0,989	-0,397	0,867	0,991	0,974	-0,073	-0,574	0,147	0,880	-0,210	0,904	0,688	-0,052	1

r_{95%} = 0,80

Dos resultados obtidos dois grupos de elementos destacaram-se por apresentarem correlação positiva entre seus elementos, sem entretanto, apresentarem correlação positiva entre si. O primeiro conjunto de correlações, composto pelos elementos Ir-Co-Ni-Pt-Pd-Se-SO₃-MnO, corresponde à assinatura geoquímica do minério fresco nos materiais intemperizados da zona de transição. Esse mesmo resultado foi obtido por TAUFEN & MARCHETTO (1989) para amostras do minério fresco obtidas em furos de sondagem realizadas em O'Toole.

Para o segundo grupo de correlações, Cr-Cu-Ag-Zn-Au, entretanto, não foram possíveis comparações que explicassem esse conjunto de elementos associados. Uma forte correlação Ag-Cu em calcopirita é comumente observada em minérios sulfetados (ANDREW, 1984). O Cr nesse grupo caracterizaria a assinatura geoquímica da rocha ultramáfica. Ressalta-se a correlação positiva para Ni-SO₃, a qual corresponde à ocorrência de violarita.

B.1) Chapéu de ferro da trincheira T/00

As amostras globais do chapéu de ferro foram, também, analisadas quimicamente para elementos maiores e traços (TABELA 35)

TABELA 35 - Análises químicas de amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	PF
51	10,81	0,66	68,83	5,11	0,13	0,12	12,15
52	4,92	0,59	76,14	3,13	0,17	0,21	13,01
53	22,01	0,56	62,97	2,10	0,15	0,12	10,39
54	8,85	0,43	75,81	0,32	0,29	0,23	12,19
55	26,71	0,59	60,95	0,08	0,23	0,14	9,72
56	51,84	0,57	38,90	0,11	0,16	0,11	6,48
57	3,55	0,34	81,51	0,08	0,15	0,10	12,90
58	20,67	0,58	65,80	0,07	0,28	0,13	10,49
59	12,24	5,08	62,17	1,25	0,35	0,14	13,81
60	55,45	0,50	34,08	0,99	0,17	0,14	6,17
74-2	23,82	0,42	60,54	0,02	0,66	0,16	10,42

ppm	As	Hg	Se	Cu	Zn	Ag	Ni	Au*	Pt*	Pd*	Ir*
51	2	310	3	4427	202	1	4881	16	5	94	5
52	7	120	3	5657	133	1	4087	11	6	90	5
53	4	120	3	3215	152	1	3953	9	5	62	6
54	2	140	3	1234	690	1	11253	8	5	19	5
55	16	100	3	2563	211	1	4815	27	7	330	5
56	18	67	7	1805	115	1	2408	11	12	322	5
57	47	58	50	5302	92	1	9764	22	60	354	41
58	65	38	25	4419	152	1	2282	148	1170	1194	180
59	12	520	3	7952	345	1	16453	13	13	201	5
60	2	95	3	2717	131	1	4339	6	6	27	5
74-2	71	200	3	2366	83	1	15313	5	5	19	5

* dados expressos em ppb

Apesar da intensa lixiviação sofrida por esses materiais, os teores de Ni e Cu são, ainda, bastante elevados. Comparados aos dados obtidos para a zona de transição, observa-se uma perda em Ni acentuada, enquanto para o Cu os teores são aproximadamente os mesmos. Para os elementos do grupo da Pt as perdas são, em geral, também acentuadas, embora em algumas amostras os teores permaneçam nos mesmos níveis daqueles observados para a zona de transição.

Para os dados químicos do chapéu de ferro foram elaboradas duas matrizes de correlação. A primeira matriz corresponde aos elementos maiores e perda ao fogo (PF) (Figura 39).

Figura 39 - Matriz de correlação entre os elementos maiores e perda ao fogo (PF) dosados nas amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=11)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	PF
SiO ₂	1						
Al ₂ O ₃	-0,172	1					
Fe ₂ O ₃	-0,974	-0,023	1				
MnO	-0,314	0,050	0,210	1			
MgO	-0,063	0,191	0,019	-0,401	1		
CaO	-0,318	-0,051	0,318	0,037	0,273	1	
PF	-0,970	0,398	0,895	0,324	0,120	0,301	1

$r_{95\%} = 0,56$

Para os elementos maiores, as correlações significativas indicaram uma associação positiva entre o Fe₂O₃ e PF, e negativa entre esses e o SiO₂. Essas correlações refletem a mineralogia básica do chapéu de ferro identificada por difratometria de raios X e composta essencialmente por goethita e quartzo.

A segunda matriz efetuada corresponde aos elementos traços, Fe₂O₃ e MnO (Figura 40).

Figura 40 - Matriz de correlação entre os elementos traços, Fe₂O₃ e MnO dosados nas amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=11)

	As	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Ir	Se	Cu	Zn	Ni	Au	Pt	Pd	Cr
As	1												
Co	-0,237	1											
Fe ₂ O ₃	-0,155	0,083	1										
MnO	-0,527	0,386	0,210	1									
Ir	0,607	-0,340	0,163	-0,275	1								
Se	0,535	-0,376	0,398	-0,335	0,525	1							
Cu	0,021	0,583	0,367	0,340	0,157	0,261	1						
Zn	-0,041	0,288	0,293	-0,063	-0,155	-0,275	-0,156	1					
Ni	0,240	0,637	0,276	-0,232	-0,289	-0,012	0,271	0,366	1				
Au	0,547	-0,298	0,119	-0,237	0,962	0,404	0,138	-0,132	-0,338	1			
Pt	0,559	-0,297	0,091	-0,242	0,957	0,384	0,121	-0,120	-0,314	0,991	1		
Pd	0,560	-0,298	0,075	-0,343	0,944	0,516	0,174	-0,201	-0,349	0,958	0,934	1	
Cr	0,230	0,536	0,007	-0,249	0,397	0,151	0,652	0,104	0,351	0,427	0,410	0,509	1

$r_{95\%} = 0,56$

Para os elementos traços destacaram-se dois grupos de elementos apresentando correlação positiva entre seus membros sem, entretanto, apresentarem correlações positivas entre si.

O primeiro grupo, formado pelos elementos Ir-As-Se-Au-Pt-Pd, mostra as mesmas correlações anteriormente observadas nas amostras da zona de transição para os elementos do grupo da Pt (EGP). Esse comportamento corresponderia a uma assinatura geoquímica do minério, visto que a mesma associação, apontada por TAUFEN & MARCHETTO (1990) para o minério de O'Toole, persiste na zona de transição e no chapéu de ferro. É interessante ressaltar que o Au e o As apresentavam correlação negativa com os EGP na zona de transição, comportamento inverso ao verificado no chapéu de ferro, o que pode estar associado aos minerais secundários neoformados os quais incorporam esses metais.

O segundo grupo de elementos, Co-Cu-Ni-Cr, representa a assinatura geoquímica do minério. Em mineralizações sulfetadas em Ni e Cu intemperizadas, embora uma forte lixiviação de Ni e Co seja observada, quando comparados os teores desses elementos no chapéu de ferro em relação ao minério fresco, resta sempre uma assinatura geoquímica nas coberturas superficiais (WILMSHURST, 1975). O Cr nesse grupo corresponde à assinatura geoquímica da rocha ultramáfica.

Síntese da Química Global

Em O'Toole o reduzido número de amostras analisadas quimicamente não possibilitou esclarecer o comportamento de alguns elementos químicos ao curso da alteração intempérica sobre o minério sulfetado.

Entretanto, quando analisados conjuntamente aos dados obtidos aqueles observados no estudo mineralógico algumas considerações podem ser traçadas.

O Ni sofre perdas acentuadas da zona de transição para o chapéu de ferro. Em relação ao minério fresco, no entanto, a falta de amostras não permitiu verificar o comportamento do Ni. TAUFEN & MARCHETTO (1990), através de cálculos de balanço geoquímico em amostras do minério, zona de transição e chapéu de ferro em O'Toole, demonstraram que, de maneira geral, há uma perda relativamente alta do Ni nas amostras de chapéu de ferro, em relação ao minério. Para a zona de transição, no entanto, os mesmos autores observaram que em relação ao minério fresco há um ganho em Ni, que está relacionado à substituição da pentlandita por violarita, e pirrotita-violarita-pirita.

Para os elementos do grupo da platina (EGP), o comportamento é bastante característico desde o minério fresco até o chapéu de ferro. Em geral, os EGP não apresentaram perdas ou ganhos relativos de significância entre a zona de transição e o chapéu de ferro. Salienta-se, no entanto, a correlação negativa desse grupo de elementos em relação ao Au-As na zona de transição, a qual apresenta-se inversa no chapéu de ferro. Esse comportamento pode ser creditado à presença de arsenietos e sulfetos na zona de transição, os quais não ocorrem no chapéu de ferro. MARCHETTO (1990) descreveu comportamento semelhante para os EGP e o Au-As em do minério e chapéu de ferro de O'Toole. MCGOLDRICK & KEAYS (1981) também fizeram a mesma observação para amostras do chapéu de ferro do depósito de níquel de Perseverance, Austrália.

Em mineralizações Ni-Cu, os elementos Ni e Co são, em geral, fortemente lixiviados nos chapéus de ferro em relação ao minério fresco. Nas amostras da zona de transição analisadas a correlação indicada para Ni-Co-SO₃ reflete a ocorrência de violarita. No chapéu de ferro os elementos Ni e Co estão associados ao Cu, visto a calcopirita estar, nesse estágio, já alterada. Em TAUFFEN & MARCHETTO (1990), os autores indicaram uma associação Fe-Ni-Co em amostras do minério de O'Toole, correspondentes, possivelmente, à pentlandita. Nas amostras do chapéu de ferro, no entanto, os autores não observaram a mesma relação. Os dados da literatura associados aos obtidos pelas análises químicas globais indicam, portanto, o comportamento do Ni e Co durante a substituição da pentlandita pela violarita.

Para os dados obtidos pelas análises químicas globais e as correlações efetuadas entre eles, foi possível verificar que para os EGP, os quais apresentam pouca ou nenhuma mobilidade no meio de alteração supérgeno, uma assinatura geoquímica é mantida, tanto na zona de transição quanto no chapéu de ferro. Para os elementos de transição, Ni, Cu e Co, um comportamento diferenciado é observado entre a zona de transição e o chapéu de ferro. Para o Ni e Co, os processos de violaritização da pentlandita e pirrotita e piritização da pirrotita liberam no meio esses elementos neoformando outras fases minerais tais como a violarita, cobaltita-gersdorffita. Dessa maneira, outras correlações para o Ni e Co são esperadas do minério para a zona de transição, e dessa para o chapéu de ferro. Para o Cu, a disponibilização no meio ocorre na interface da zona de transição e chapéu de ferro. Essa característica está associada ao fato de a calcopirita ser o último sulfeto a desestabilizar-se.

C. QUÍMICA MINERAL

Para as amostras de O'Toole as análises microssituadas foram efetuadas parte por microscopia eletrônica de varredura com sistema analisador EDS (MEV/EDS) e parte por microsonda eletrônica com sistema WDS (ME/WDS). A apresentação dos dados obtidos será, portanto, efetuada de forma distintiva, em função da utilização de duas metodologias diferentes.

Cabe salientar que as análises referentes aos sulfetos secundários não apresentaram bom fechamento devido à porosidade apresentada por esses minerais, o que impede um polimento adequado.

C.1) Minerais do minério da zona de transição

a) Pirrotita

A pirrotita, em geral, ocorre como relictos do mineral primário, já quase que completamente substituída por violarita ou pirita (FOTOS 34 A e B).

FOTOS 34 A e B - Relictos de cristais de pirrotita (Po) substituídos por pirita (Py) observados ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

0,5cm = 0,05mm

Alguns pontos de análises microssituadas ao MEV/EDS apresentaram composição da pirrotita pura com teores medianos de Fe de 59,50% com coeficiente de variação de 19,43% e teores medianos de S de 41,50% com coeficiente de variação de 33,98%. O Co, elemento que normalmente ocorre substituindo o Fe na estrutura da pirrotita, não foi dosado nessas amostras (TABELA 36).

TABELA 36 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em relictos de pirrotitas da zona de transição (%peso elemento)

	Fe	Ni	Cu	S	Fe+Ni/S	TOTAL
50	54,10	0,71	-	39,47	0,80	94,28
74-3	59,90	0,84	-	41,50	0,84	102,24
74-3	59,50	0	-	41,59	0,82	101,09
74-3	60,20	0,54	-	41,83	0,82	102,57
74-3	54,86	0	0	39,46	0,80	94,32
Média	57,71	0,42	-	40,77		
Mediana	59,50	0,54	-	41,50		
Coef.Var.	5,15	94,32	-	2,93		

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção.

A fórmula estequiométrica média foi calculada a partir dos dados obtidos, $\text{Fe}_{0,83}\text{Ni}_{0,01}\text{S}$, resultado próximo daquele apresentado por MARCHETTO (1990) para pirrotitas do minério fresco em O'Toole. A deficiência em Fe das pirrotitas analisadas, em relação aos dados apresentados por MARCHETTO (1990), indica uma maior atuação do intemperismo nas amostras, em vista de serem provenientes da zona de transição.

As análises microssituadas permitiram caracterizar os produtos da alteração da pirrotita. Distinguiu-se a partir da oxidação do sulfeto primário, dois sulfetos secundários: a pirita e a violarita. A relação entre a fase primária, a pirrotita, e as fases secundárias, pirita e violarita, foram observadas na mesma amostra (FOTO 35) e serão apresentadas a seguir.

FOTO 35 - Cristal de pirrotita em avançado estágio de alteração, substituído por sulfetos secundários, pirita e violarita, observados ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

..... pirita a partir da pirrotita
 ————— violarita a partir da pirrotita

a.1.) Pirita a partir da alteração da pirrotita

A pirita secundária neoformada a partir da oxidação da pirrotita é níquelífera (TABELA 37).

TABELA 37 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS em pirritas neoformadas a partir da oxidação da pirrotita na zona de transição (%peso elemento)

	Fe	Co	Ni	S	Fe+Ni/S	TOTAL
74-3-Q1	48,22	-	1,18	45,12	0,62	94,52
74-3-Q2	48,48	-	1,77	42,72	0,68	92,97
74-3-Q3	53,69	-	1,65	40,97	0,77	96,30
74-3-Q4	41,39	-	6,22	43,95	0,62	91,56
74-3-Q5	45,74	-	2,13	46,06	0,60	93,93
74-3Q10	47,85	-	1,15	46,41	0,60	995,41
74-3Q11	45,98	-	1,19	55,19	0,49	102,36
74-3Q12	48,69	-	1,01	48,77	0,59	98,47
Média	47,51	-	2,03	46,15		
Mediana	48,03	-	1,42	45,59		
Coef.Var.	7,29	-	85,36	9,45		

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção.

Os teores de Fe, com mediana de 48,03% e coeficiente de variação de 13,73%, e do S, com mediana de 45,59% e coeficiente de variação de 10,58%, são compatíveis aos teores normalmente observados para pirritas. A fórmula estequiométrica média calculada é expressa por : $\text{Fe}_{1,18} \text{Ni}_{0,06} \text{S}_2$.

Os teores medianos de Ni em torno de 1,42%, com coeficiente de variação de 1,17%, são elevados. NICKEL *et al.* (1974) apresentaram análises de pirritas secundárias derivadas de pirrotita para amostras da zona de transição do depósito de Kambalda, na Austrália, as quais apresentaram, em geral, teores médios de Ni acima de 1%.

A fotomicrografias indicam a localização dos pontos analisados ao MEV/EDS (FOTO 36 A e B).

FOTOS 36 A e B - Fotomicrografias ao microscópio eletrônico de varredura de pirritas secundárias a partir da oxidação da pirrotita

A

B

A presença de pirita primária, identificada na petrografia pelas características ópticas, foi analisada em duas amostras associadas aos óxi-hidróxidos de ferro (FOTO 37).

FOTO 37 - Cristal de pirita primária associado aos óxi-hidróxidos de ferro em amostra da zona de transição observado ao microscópio óptico com luz refletida

0,5cm = 0,05mm

Em cartografia para os elementos Fe, S e Ni (*Figura 41*) verificou-se que as piritas primárias são isentas de Ni, ao contrário das piritas secundárias. Nas bordas e fraturas do cristal estão associados óxi-hidróxidos de ferro níquelíferos, produto secundário da alteração da violarita.

Figura 41 - Cartografia para os elementos Fe, S e Ni efetuada para cristal de pirita primária associada a óxi-hidróxidos de ferro níquelíferos

a.2.) Violarita a partir da alteração da pirrotita (Vio II)

As análises microssituadas ao MEV/EDS permitiram identificar a substituição da pirrotita-violarita nas amostras da zona de transição (FOTO 35 e FOTO 38).

FOTO 38 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de violarita secundária a partir da oxidação da pirrotita

Os dados obtidos através das análises microssituadas estão apresentados na TABELA 38.

TABELA 38 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em violarita derivada da oxidação da pirrotita em amostras da zona de transição (%peso elemento)

	Fe	Co	Ni	Cu	S	Ni/Fe	TOTAL
74-3-Q5	33,00	0,82	24,10	0	41,10	0,73	94,53
74-3-Q6	31,60	0,55	24,90	-	42,40	0,79	93,93
74-3-Q7	30,50	1,18	26,00	-	40,40	0,85	95,41
Média	31,70	0,85	25,00	-	41,30		
Mediana	31,60	0,82	24,90	-	41,10		
Coef.Var.	3,95	0,32	3,82	-	2,45		

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção.

Os teores medianos de Fe são de 31,60% com coeficiente de variação de 25,36%; os teores de Ni são de 24,90% com coeficiente de variação de 26,32% e os teores medianos de S são de 41,10% com coeficiente de variação de 40,89%. Os teores de Co são significativos com mediana de 0,82% e coeficiente de variação de 2,66%.

A partir dos dados obtidos foi calculada a fórmula estequiométrica média da violarita : $\text{Fe}_{1,74} \text{Ni}_{1,33} \text{Co}_{0,03} \text{S}_4$. A razão Ni/Fe é em média 0,79. Comparada a composição média e razão Ni/Fe obtidas para a violarita derivada da pirrotita à composição estequiométrica da violarita verificou-se uma deficiência em Ni das amostras de O’Toole. Essa composição não está, também, tão próxima daquelas observadas para violaritas derivadas da alteração da pirrotita para outras localidades. A razão Ni/Fe, em média 0,79, está abaixo daquelas obtidas por NICKEL *et al.* (1974) para violaritas derivadas de pirrotita (Ni/Fe = 1,11). Essa deficiência pode estar associada ao mau fechamento das análises efetuadas, uma vez que as amostras apresentam deficiências no polimento em virtude da alta porosidade das mesmas.

b) Violarita a partir da alteração da pentlandita (Vio I)

As análises mineralógicas indicaram que nas amostras coletadas na zona de transição toda a pentlandita foi substituída por violarita. As análises microssituadas foram efetuadas por MEV/EDS (FOTO 39) e ME/WDS.

FOTO 39 - Fotomicrografia ao microscópio eletrônico de varredura de violarita secundária a partir da oxidação da pentlandita (Vio I) associada à calcopirita primária (Cp)

Os dados obtidos por ambos os métodos de análises microssituadas estão apresentados, de maneira distinta, na TABELA 39.

TABELA 39 - Dados químicos obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS e ME/WDS para violarita derivada da alteração da pentlandita em amostras da zona de transição (% peso elemento)

	Fe	Co	Ni	Cu	S	Ni/Fe	(Ni+Fe)	Total
74-3-Q4	28,11	-	27,87	0	39,27	0,96	3,18	95,15
74-3-Q5	23,34	-	31,86	0	42,32	1,30	2,93	97,50
Média	25,73	-	29,87	-	40,30			
Mediana	25,72	-	29,87	-	40,50			
Coef.Var.	0,13	-	0,09	-	0,05			
74-3	25,70	0,90	29,40	0,10	34,60	1,14	3,59	90,70
74-3	21,60	0	33,40	0	35,60	1,55	3,49	90,60
74-3	20,10	0,70	35,00	0,10	35,70	1,74	3,46	91,60
74-3	25,10	0,30	29,70	0,20	36,60	1,18	3,37	91,90
Média	23,12	0,48	31,88	0,10	35,62			
Mediana	23,35	0,50	31,55	0,10	35,65			
Coef.Var.	0,12	0,45	0,12	0,71	0,02			

Amostras sombreadas analisadas por microsonda eletrônica/WDS
Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção

Entre ambas amostras analisadas uma deficiência em Fe e S foi indicada para a amostra analisada ao MEV/EDS em relação à amostra analisada a ME/WDS. Essa deficiência está associada ao mau fechamento das análises efetuadas a microsonda eletrônica, método mais sensível ao mau polimento das amostras.

A fórmula estrutural média foi calculada para as amostras analisadas ao MEV/EDS, $\text{Fe}_{1,44}\text{Ni}_{1,61}\text{S}_4$, e para as amostras analisadas à ME/WDS, $\text{Fe}_{1,50}\text{Ni}_{1,98}\text{Co}_{0,01}\text{S}_4$. A razão Ni/Fe é bastante variável, entre 0,96 e 1,74, e os principais

traços são o Co, com teores medianos de 0,50 e coeficiente de variação de 0,45%, e o Cu com teores medianos de 0,10% com coeficiente de variação de 0,71%.

A razão Ni/Fe em média de 1,12, está pouco abaixo daquela obtida para pentlanditas do minério de O'Toole, em média 1,22 (MARCHETTO, 1990). Comparativamente, as violaritas da zona de transição analisadas apresentam, em relação às pentlanditas do minério analisadas por MARCHETTO (1990), uma deficiência em ferro. Para violaritas derivadas de pentlandita e analisadas por NICKEL *et al.* (1974) em Perseverance, Austrália, a razão (Ni/Fe) é de 1,51 em média. Os valores mais baixos encontrados para nossas amostras podem ser creditados a uma transformação incompleta pentlandita-violarita, ou a erros analíticos em função da alta porosidade dos minerais, já mencionada anteriormente.

c) Calcopirita

As análises microssituadas para cristais de calcopirita indicaram uma composição mediana (ao MEV/EDS e ME/WDS, respectivamente) de Fe entre 30,86 e 30,10% com coeficiente de variação entre 1,42 e 2,87%, teores de Cu entre 32,17 e 33,30% com coeficiente de variação entre 0,57 e 1,32%, e teores medianos de S entre 37,08 e 33,20% com coeficiente de variação de 0,41 e 1,53%. Os elementos Co e Ni ocorrem como impurezas com teores medianos abaixo de 1% (TABELA 40).

TABELA 40 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS e ME/WDS para calcopiritas em amostras da zona de transição (%peso elemento)

	Fe	Co	Ni	Cu	S	TOTAL
74-3	31,75	-	-	31,95	37,20	100,90
74-3	30,86	-	-	32,32	37,08	100,26
74-3	31,32	-	0,45	32,17	36,90	100,84
Média	31,31	-	0,45	32,15	37,06	
Mediana	30,86	-	0,45	32,17	37,08	
Coef.Var.	1,42	-	-	0,57	0,41	
74-3	28,30	0	0,20	33,50	33,60	95,60
74-3	30,60	0,30	0	33,60	33,60	98,10
74-3	29,50	0,10	0,20	32,40	33,60	95,20
74-3	29,10	0,40	0,10	32,90	33,20	95,70
74-3	30,60	0,30	0	33,60	33,60	98,10
74-3	30,20	0,40	0,10	33,30	32,20	96,20
74-3	30,10	0,40	0,20	33,10	33,60	97,40
Média	29,78	0,30	0,11	33,20	33,17	
Mediana	30,10	0,30	0,10	33,30	33,20	
Coef.Var.	2,87	53,45	81,79	1,32	1,53	

Amostras sombreadas analisadas por Microsonda eletrônica/WDS
Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção

Para as amostras analisadas observa-se uma deficiência em S para os dados obtidos por ME/WDS em relação aos obtidos por MEV/EDS. Essa deficiência pode estar relacionada, também como observado anteriormente, ao mau fechamento das análises efetuadas a ME/WDS em virtude da maior sensibilidade do método à falta de polimento em relação ao MEV/EDS.

A fórmula estequiométrica média foi calculada para as análises ao MEV/EDS e à ME/WDS, respectivamente : $\text{Fe}_{0,97}\text{Cu}_{0,88}\text{S}_2$ e $\text{Fe}_{1,02}\text{Co}_{0,02}\text{Cu}_{1,01}\text{S}_2$. Em todas as amostras analisadas a calcopirita ocorre preservada em relação aos processo intempéricos. Em amostras nas quais sulfetos secundários, como violarita e pirita, apresentam-se já em avançado estágio de alteração (FOTO 40), a calcopirita ocorre ainda preservada. O único indício da alteração da calcopirita foi a observação ao microscópio óptico de um cristal do sulfeto circundado por covelita.

FOTO 40 - Cristal de calcopirita (Cp), observado ao microscópio óptico com luz refletida, ainda preservado da ação do intemperismo e associado a violarita (Vio I) derivada da oxidação da pentlandita e pirrotita (Po) já em estágio avançado de oxidação

1cm = 0,38mm

d) Óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição

Os óxi-hidróxidos de ferro foram observados em algumas amostras na zona de transição e as análises microssituadas indicaram teores de Ni em quase a totalidade dos pontos analisados, o mesmo não ocorrendo com o Cu (Anexo 2 - TABELA 1 e TABELA 2). Os teores medianos de Ni estão entre 1,87% (análises ao MEV/EDS) a 1,59% (análises a ME/WDS). As TABELAS 41 e 42 resumem estatisticamente os dados obtidos.

TABELA 41 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS em óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (%peso) n=49

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	S
Média	5,79	0,09	0,02	72,48	0,03	1,87	0	0,54
Mediana	6,34	0	0	74,37	9	1,58	0	0,42
Coef.Var.	0,44	2,01	2,72	0,14	2,75	0,80	-	0,75

TABELA 42 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao ME/WDS em óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (%peso) n=14

	NiO	Fe ₂ O ₃	S	SeO ₂	CuO	Cr ₂ O ₃
Média	5,79	0,09	0,02	0,03	1,87	0,0
Mediana	6,34	0	0	9	1,58	0
Coef.Var.	0,44	2,01	2,72	2,75	0,80	3,00

Na cartografia para os elementos Fe, S, Ni e Cu verificou-se que o Ni ocorre associado aos óxi-hidróxidos de ferro, preferencialmente, em relação ao Cu (Figura 42).

Figura 42 - Cartografia para os elementos Fe, S, Ni e Cu efetuada para os óxi-hidróxidos de ferro das amostras da zona de transição

Para os dados obtidos através das análises microssituadas ao MEV/EDS foi efetuada uma matriz de correlação (*Figura 43*).

Figura 43- Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (n=49)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	SO ₃
SiO ₂	1							
Al ₂ O ₃	0,13	1						
CaO	0,14	-0,06	1					
Fe ₂ O ₃	-0,51	0,08	0,11	1				
Cr ₂ O ₃	0,15	0,05	-0,14	-0,20	1			
NiO	0,45	0,17	0,06	-0,10	0,18	1		
CuO	0,24	0,20	0,11	0,01	0,05	0,37	1	
SO ₃	-0,25	-0,19	-0,10	-0,11	-0,09	0,34	0,06	1

r_{95%} = 0,23

Para os dados obtidos as correlações significativas indicaram uma associação positiva de Ni e Cu. Essa correlação entre os metais base nos óxi-hidróxidos de ferro caracteriza a assinatura geoquímica do minério no capeamento supergênico residual, o chapéu de ferro. O ferro não apresenta correlações positivas significativas com nenhum dos elementos dosados.

Dentre os metais base, Ni e Cu, somente o Ni apresenta correlação positiva significativa com o S. Esse comportamento do Ni pode indicar a presença de relictos de violarita ainda presentes nas amostras.

Para os dados de análises microssituadas obtidos por ME/WDS uma matriz de correlação foi também elaborada (Figura 44).

Figura 44 - Matriz de correlação para os dados obtidos a partir de análises microssituadas por ME/WDS para os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição (n=14)

	NiO	Fe ₂ O ₃	S	SeO ₂	CuO	Cr ₂ O ₃
NiO	1					
Fe ₂ O ₃	-0,47	1				
SO ₃	-0,40	0,38	1			
SeO ₂	-0,04	0,50	0,19	1		
CuO	0,76	-0,34	-0,61	-0,16	1	
Cr ₂ O ₃	-0,20	0,36	0,35	0,10	-0,09	1

r_{95%} = 0,51

Para os dados obtidos por ME/WDS as correlações indicaram comportamento semelhante ao dados obtidos por MEV/EDS, com exceção das correlações positivas significativas apresentadas pelo Fe₂O₃-S-Cr.

C.2) Minerais da ganga da zona de transição

a) Anfibólios

Os anfibólios apresentaram pouca variação na composição (TABELA 43):

TABELA 43 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para anfibólios da zona de transição (%peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TOTAL
48	52,10	0,71	12,87	8,94	21,64	0	96,26
48	47,99	2,51	7,74	10,81	27,50	0,42	96,97
48	43,61	1,72	10,02	5,94	33,40	0	94,69
48	53,11	1,45	12,61	9,52	24,14	0	100,83
Média	49,20	1,60	10,81	8,80	26,67	0,11	
Mediana	50,04	1,59	11,31	9,23	25,82	0	
Coef.Var.	8,81	46,45	22,36	23,43	19,80	190,91	

Os dados projetados em diagramas de classificação, segundo critérios estabelecidos por LEAKE (In: GARDA & ATENCIO, 1991), recaíram sobre o campo das hornblendas. A fórmula estequiométrica média foi calculada a partir dos dados obtidos: (Ca_{1,37} Fe^{II}_{0,69})_{2,06} (Mg_{2,33} Fe^{III}_{2,52} Fe^{II}_{0,84})_{5,69} (Si_{7,14} Al^{IV}_{0,63})₈ O₂₂ (OH)₂

b) Magnetita

Os dados obtidos através das análises microssituadas em cristais de magnetita (TABELA 44) foram utilizados para o cálculo da fórmula estequiométrica média do mineral : $\text{Fe}^{\text{III}}_{2,04} \text{Fe}^{\text{II}}_{0,83} \text{Cr}_{0,07} \text{O}_4$.

TABELA 44 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para magnetitas da zona de transição (%peso)

	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	TiO_2	TOTAL
48-Q6	75,41	35,12	0,61	0,16	104,89
48-Q7	73,10	27,04	8,62	-	102,94
48-Q8	71,02	37,93	2,75	-	106,01
74-3	84,41	23,64	0	-	101,10
74-3	84,52	23,94	0	-	101,85
74-3	81,77	27,46	0	-	102,94
74-3	76,94	19,50	10,17	-	99,99
74-3	76,45	34,61	-	-	104,67
74-3	81,07	27,12	1,51	-	102,21
Média	78,30	28,48	2,63	-	
Mediana	76,94	27,12	0,61	-	
Coef.Var.	6,21	21,52	149,56	-	

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção

Os cristais apresentam-se fraturados. Os teores de Cr são variáveis (FOTO 41) e nos pontos os quais foram dosados esse elemento, a composição estequiométrica aponta para uma deficiência em Fe^{III} . O Cr, normalmente, pode substituir o Fe^{III} na estrutura das magnetitas. O Ti, elemento que comumente substitui o Fe^{III} nas magnetitas em quantidades consideráveis, apresentou teores abaixo do limite de detecção para o método utilizado.

FOTO 41 - Fotomicrografia de cristal de magnetita em amostra da zona de transição

C.3) Minerais do chapéu de ferro da trincheira T/00

As análises petrográficas do chapéu de ferro da trincheira T/00 indicaram a ocorrência de plamas ferruginosos e plamas manganíferos. As análises microssituadas foram distinguidas em função dos teores de MnO_2 dosados. Foram considerados como óxi-hidróxidos de manganês somente os pontos nos quais os teores de MnO_2 fossem superiores a 10%. Os demais pontos analisados foram considerados óxi-hidróxidos de ferro.

a) Óxi-hidróxidos de manganês

Somente em uma amostra foram detectados os plamas manganíferos com teores acima de 10% de MnO_2 (TABELA 45).

TABELA 45 - Dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de manganês do chapéu de ferro da trincheira T/00 (%peso)

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Fe_2O_3	NiO	CuO	MnO_2	TOTAL
52	7,59	0,69	-	0,39	0,29	39,80	0,75	0,48	15,47	65,85
52	1,60	-	0,62	0,44	0,28	23,96	2,57	2,37	44,95	77,25
52	0,63	-	1,71	0,53	0,47	6,14	2,71	3,04	60,71	76,61
52	0,52	-	0,81	0,55	1,78	0,84	1,14	2,72	74,72	83,65
52	0,47	-	-	0,25	3,09	1,56	-	1,88	74,56	82,31
52	0,38	-	1,06	0,72	0,62	3,02	3,11	2,65	65,76	77,68
52	0,46	0,49	0,51	0,31	1,47	1,93	1,71	2,92	68,88	79,41
52	1,91	0,97	0,34	0,18	1,31	42,46	0	0,86	32,40	81,05
52	6,97	0,80	0,43	0,72	0,23	44,64	0,89	0,87	16,90	73,29
Média	2,28	0,33	0,61	0,45	1,06	18,26	1,43	1,98	50,48	
Mediana	0,63	0	0,51	0,44	0,62	6,14	1,14	2,37	60,71	
Coef.Var.	126,71	124,41	88,32	42,51	90,10	106,22	81,14	28,00	47,30	

Os traços indicam dosagens fora do limite de detecção.

Uma matriz de correlação foi elaborada para os dados obtidos (Figura 45).

Figura 45 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de manganês no chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=9)

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Fe_2O_3	NiO	CuO	MnO_2
SiO_2	1								
Al_2O_3	0,65	1							
MgO	-0,46	-0,50	1						
CaO	0,19	-0,27	0,51	1					
K_2O	-0,52	-0,24	-0,35	-0,54	1				
Fe_2O_3	0,81	0,81	-0,43	-0,06	-0,51	1			
NiO	-0,34	-0,57	0,77	0,58	-0,53	-0,41	1		
CuO	-0,82	-0,78	0,70	0,21	0,17	-0,88	0,69	1	
MnO_2	-0,90	-0,76	0,38	-0,06	0,63	-0,97	0,29	0,85	1

$r_{95\%} = 0,58$

Dos resultados obtidos destacam-se as correlações positivas significativas entre o Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 , e as correlações negativas entre esse grupo de elementos com o K_2O . Esse comportamento separa os óxi-hidróxidos de ferro dos óxi-hidróxidos de manganês. Entre os metais base, Ni e Cu, há uma correlação positiva significativa entre ambos e negativa com o Fe_2O_3 . O Cu apresenta correlações positivas com o MnO_2 e o K_2O . Esses dados indicam que o Cu está associado, preferencialmente, aos óxi-hidróxidos de manganês. A associação do MnO_2 e o K_2O pode ser indicativa de que os óxi-hidróxidos de manganês presentes são criptomelanas.

Os gráficos apresentados nas Figuras 46 A e B demonstram o comportamento dos metais base, Ni e Cu, em relação ao MnO_2 , Fe_2O_3 e K_2O .

Figura 46 A - Gráfico de correlação entre os teores de Fe_2O_3 , MnO_2 e o teor de CuO dosados nos óxi-hidróxidos de manganês

Figura 46 B - Gráfico de correlação entre os teores de NiO , CuO e K_2O e os teores de MnO_2 dosados nos óxi-hidróxidos de manganês

O Cu apresenta um *trend* positivo em relação ao MnO_2 , enquanto para o Fe_2O_3 o *trend* observado é negativo. Verificou-se que o aumento nos teores de MnO_2 é concomitante ao aumento do CuO e K_2O , enquanto o NiO não apresenta o mesmo comportamento.

b) Óxi-hidróxidos de ferro

Os óxi-hidróxidos de ferro analisados ao MEV/EDS na trincheira T/00 apresentaram teores de SiO_2 relativamente inferiores aos apresentados para os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição. Os teores de metais base, Ni e Cu, são variáveis, sendo que para o Cu não ultrapassam 1% de CuO, e para o Ni 2,6% de NiO (Anexo 2- TABELA 3). A TABELA 46 resume estatisticamente os dados obtidos.

TABELA 46 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=65)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	CuO	S	MnO_2
Média	3,94	0,51	0,15	0,03	70,27	0,01	0,39	0,17	0,65	0,71
Mediana	3,53	0,49	0,17	0	71,35	0	0	0	0,66	0
Coef.Var.	0,42	0,85	0,98	2,43	0,08	8,06	1,48	1,74	0,44	2,30

Para os óxi-hidróxidos de ferro associados aos plasmas managanesíferos, os teores de MnO_2 variam entre 0 e 8,76%.

A matriz de correlação elaborada a partir dos dados obtidos apresentou algumas indicações quanto ao comportamento dos elementos analisados (Figura 47).

Figura 47 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=65)

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	CuO	SO_3	MnO
SiO_2	1									
Al_2O_3	0,28	1								
CaO	0,15	0,30	1							
K_2O	0,13	0,17	0,15	1						
Fe_2O_3	-0,43	-0,35	-0,53	-0,21	1					
Cr_2O_3	0,15	0,15	-0,13	-0,05	-0,25	1				
NiO	0,31	0,44	-0,08	0,01	-0,12	0,08	1			
CuO	0,18	0,21	-0,04	0,38	-0,29	0,15	0,60	1		
SO_3	-0,11	0,23	-0,14	0,17	0,27	0,03	0,16	-0,08	1	
MnO	0,15	0,03	0,40	0,31	-0,54	-0,05	-0,09	0,43	-0,40	1

$r_{95\%} = 0,21$

Dois conjuntos de elementos apresentaram correlações positivas significativas entre seus elementos e também entre si. O primeiro conjunto é composto pelos elementos MnO-CaO- K_2O -CuO, e o segundo conjunto pelos elementos SiO_2 - Al_2O_3 -CaO-NiO-CuO- SO_3 . Esses dois grupos de elementos apresentaram correlações negativas com o Fe_2O_3 . Essas observações sugerem que no chapéu de ferro o Cu está associado aos óxi-hidróxidos de manganês, preferencialmente. O Ni apresenta correlação significativa com o Cu, mas não está associado nessas amostras ao Mn. O segundo grupo de elementos sugere a presença de relictos de sulfetos ainda presentes.

Para algumas amostras foram efetuadas microanálises por ME/WDS (Anexo 2- TABELA 4) e o resumo estatísticos dos dados está na TABELA 47.

TABELA 47 - Resumo estatístico dos dados obtidos a partir de análises microssituadas por ME/WDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=16)

	NiO	Fe_2O_3	S	SeO_2	As_2O_3	CuO	Cr_2O_3
Média	1,11	81,59	0,11	0,16	0,10	0,47	0,13
Mediana	1,20	82,90	0,09	0,12	0,09	0,44	0,14
Coef.Var.	0,27	0,06	0,79	0,71	0,59	0,36	0,66

Os óxi-hidróxidos de ferro nestas amostras apresentaram baixos teores de manganês, inferiores a 0,1%. O Ni apresentou teores mais elevados que o Cu.

A matriz de correlação elaborada a partir desses dados indicou uma correlação positiva significativa entre o CuO-Fe₂O₃-S, enquanto o Ni apresenta correlação positiva significativa somente com o Fe₂O₃, e negativa com o S e Cu (Figura 48).

Figura 48 - Matriz de correlação para os dados obtidos por análises microssituadas por ME/WDS para os óxi-hidróxidos de ferro do chapéu de ferro da trincheira T/00 (n=16)

	NiO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	SeO ₂	As ₂ O ₃	CuO	Cr ₂ O ₃
NiO	1						
Fe ₂ O ₃	0,34	1					
SO ₃	-0,67	0,12	1				
SeO ₂	0,13	0,10	-0,04	1			
As ₂ O ₃	-0,13	-0,17	-0,17	-0,30	1		
CuO	-0,32	0,37	0,36	0,01	-0,13	1	
Cr ₂ O ₃	0,14	-0,48	-0,36	-0,40	0,32	-0,64	1

$r_{95\%} = 0,43$

Esse comportamento para os óxi-hidróxidos de ferro indica uma associação preferencial do Ni com esses minerais secundários, enquanto o Cu, nestas amostras, parece estar associado a relictos de calcopirita.

Síntese da Química Mineral

As análises microssituadas, em conjunto com as observações petrográficas, auxiliaram na interpretação dos processos de substituição dos sulfetos primários pelos sulfetos secundários na zona de transição e a evolução desses processos até a goethita, principal componente do chapéu de ferro associado à mineralização de O'Toole.

A ausência de pentlandita, já completamente substituída pela violarita na zona de transição já havia sido indicada na mineralogia. As análises pontuais auxiliaram, entretanto, a identificação de duas gerações de violarita: a violarita proveniente da alteração da pentlandita (viol I) e a violarita proveniente da alteração da pirrotita (viol II).

Dentre os sulfetos primários do minério fresco somente a pirrotita, como relictos, e calcopirita foram analisados.

As pirrotitas da zona de transição apresentaram uma deficiência em ferro, quando comparadas à fórmula estequiométrica média calculada em relação às pirrotitas do minério fresco (MARCHETTO, 1990), e a outras ocorrências desse sulfeto associadas à zona de transição de depósitos sulfetados em Ni (WATMUFF, 1974).

O processo de violaritização das pirrotitas em O'Toole parece se assemelhar aos descritos por WATMUFF (1974) e NICKEL *et al.* (1974) para Mt. Windarra e Kambalda, Austrália, respectivamente. Nesses depósitos a ocorrência de smetita como fase intermediária na substituição da pirrotita por violarita foi descrita pelos autores. A existência desse mineral, descrita para depósitos sulfetados de níquel (BENNETT *et al.*, 1972; NICKEL, 1972), foi sugerida inicialmente neste trabalho para as amostras de O'Toole. Entretanto, não foram identificados através de análises microssituadas seus indícios, embora não se descarte que ela ocorra em níveis nos quais os processos de alteração são ainda tênues.

Em O'Toole a violaritização da pirrotita não havia ainda sido apontada em trabalhos anteriores. MARCHETTO (1987) apresentou fotomicrografias de amostras da zona de transição do depósito nas quais "franjas" de alteração circundam um cristal de pirrotita. Embora a autora não tenha apresentado análises microssituadas, nem sugerido a transição pirrotita-violarita, a comparação das fotomicrografias com as amostras analisadas ao MEV/EDS sugerem para ambas os mesmos processos.

A composição estequiométrica da (viol II) em O'Toole apresenta um enriquecimento em ferro e uma deficiência em níquel em relação às ocorrências acima citadas (NICKEL *et al.*, 1974; WATMUFF, 1974) apontadas pela relação (Ni/Fe), em média 0,79 para O'Toole e 1,11 e 1,12 para Mt. Windarra e Kambalda, respectivamente. Outra característica apontada pelos autores acima citados para a violaritização das pirrotitas dessas ocorrências é a maior intensidade na alteração quanto mais próximas de pentlanditas já em estágio avançado de violaritização estejam as pirrotitas. Essa característica não foi verificada para O'Toole, em virtude de as amostras apresentarem toda pentlandita já substituída por violarita (viol I).

A pirita, também produto secundário da alteração da pirrotita, é sempre niquelífera, com teores de Ni, em geral, acima de 1%. Na pirita primária, entretanto, a presença de Ni não foi indicada. A marcassita, citada por MARCHETTO (1987) como produto secundário da alteração das pirrotitas, não foi verificada nas amostras analisadas.

A violaritização da pentlandita apresenta como produto secundário uma violarita (viol I) mais pobre em Fe e mais rica em Ni em relação à violarita produzida pela alteração da pirrotita (viol II). A relação (Ni/Fe) é em média de 1,12 e a soma (Ni+Fe) é de 0,96. Comparados tais parâmetros às análises de pentlandita do minério

fresco (MARCHETTO, 1990) observa-se uma perda em Fe e Ni sofrida pela pentlandita durante o processo de violaritização.

A calcopirita, conforme indicado nas análises mineralógicas iniciais, não apresenta sinais de alteração evidentes. Em somente um cristal da calcopirita observaram-se bordas de alteração provavelmente de covelita. A composição estequiométrica média da calcopirita é pouco variável e as impurezas mais freqüentes são Co e Ni.

Os óxi-hidróxidos de ferro da zona de transição apresentaram teores de Ni na quase totalidade dos pontos microanalisados, enquanto o Cu e Cr são raros. Esse comportamento é explicado pela maior resistência à alteração da calcopirita e da cromita em relação à pentlandita.

Nas amostras de chapéu de ferro os metais base apresentaram um comportamento diferenciado em função de uma maior ou menor participação dos óxi-hidróxidos de manganês. O Cu está associado, preferencialmente, aos óxi-hidróxidos de manganês quando estes estão presentes, enquanto para o Ni esse comportamento não seja tão evidente. Quando os óxi-hidróxidos de manganês estão ausentes, o Ni associa-se aos óxi-hidróxidos de ferro, e o Cu ocorre ocasionalmente.

O reduzido número de amostras e a falta de amostras do minério fresco impossibilitaram a observação e análise das relações mineralógicas entre esses materiais e aqueles produzidos nas zona de transição. No entanto, podemos afirmar que para o depósito de O'Toole a violaritização se processa primeiramente pela substituição da pentlandita pela violarita e secundariamente pela substituição da pirrotita pela violarita e/ou pirita. A calcopirita se desestabiliza já na interface da zona de transição e do chapéu de ferro, e produtos secundários como a covelita são raramente observados.

D. Evolução geoquímica e mineralógica para o chapéu de ferro da trincheira T/00 do depósito de O'Toole

Para O'Toole foi possível estabelecer as diversas filiações genéticas desde o minério fresco até o chapéu de ferro, conforme o esquema seguinte.

Esquema genérico de evolução mineralógica das diversas fases durante a alteração intempérica do minério sulfetado do depósito de O'Toole

A ordem de alteração dos principais sulfetos primários a partir das análises petrográficas foi definida como **pentlandita - pirrotita - calcopirita**.

Essa ordem de alteração não apresenta, localizadamente, inversões: a pentlandita é sempre o primeiro sulfeto a desestabilizar-se, seguido pela pirrotita e posteriormente pela calcopirita.

A violaritização da pentlandita na interface minério e zona de transição de O'Toole é, dentre as reações eletroquímicas da alteração dos sulfetos primários, a primeira substituição a ocorrer. Essa reação, assim como a piritização da pirrotita, promove a oxidação do enxofre e desencadeia as demais reações de oxi-redução envolvidas no processo de evolução do chapéu de ferro. Reações típicas da alteração que ocorrem durante a alteração da pirrotita determinam o pH do meio no qual ocorre a alteração dos sulfetos e o qual controla a mobilidade dos íons e sua subsequente dispersão no sistema aquoso.

O Fe e o Ni, na forma Fe^{2+} e Ni^{2+} , na violaritização da pentlandita ficam disponíveis no meio de alteração. O níquel é incorporado pela pirrotita, produzindo violarita ou pirita niquelífera. O ferro, que não foi incorporado pela violarita e pirita secundárias, irá formar óxi-hidróxidos de ferro.

Nesse processo de desestabilização, os metais base, Ni e Cu, além do Co, ficam também disponíveis em solução.

Para os EGP o comportamento apresentado entre a zona de transição e chapéu de ferro não se diferencia muito daquele citado por outros autores para o depósito. TAUFFEN & MARCHETTO (1990) demonstraram, a partir de balanços geoquímicos, pouca variação nos teores desses elementos entre o minério fresco, o minério alterado da zona de transição e o chapéu de ferro de O'Toole. Em outras ocorrências similares o mesmo comportamento é descrito para esses elementos (BLAIN & ANDREW, 1977). A baixa mobilidade no meio de alteração os caracteriza como uma assinatura geoquímica da mineralização nos chapéus de ferro. Em O'Toole o comportamento dos EGP não se mostrou diferente.

Para o Ni, Cu e Co, TAUFFEN & MARCHETTO (1990) também demonstraram uma maior lixiviação do Ni e Co em relação ao Cu entre o minério e o chapéu de ferro. Este comportamento é consequência da ordem de alteração dos sulfetos primários apresentada, segundo a qual a calcopirita somente começa a desestabilizar-se no topo da zona de transição, após a completa substituição da violarita pela pentlandita. A lixiviação dos elementos de transição, Ni, Cu e Co, já na interface da zona de transição e chapéu de ferro, permite que parte desses elementos em solução, através de percolação descendente, sejam novamente incorporados pelos sulfetos secundários neoformados. Esse processo promove o enriquecimento da zona de transição nesses elementos.

No chapéu de ferro da trincheira T/00, a retenção dos elementos de transição, principalmente Ni e Cu, está associada não somente ao óxi-hidróxidos de ferro mas também aos óxi-hidróxidos de manganês.

IV. Os óxi-hidróxidos de ferro em Canoas e O'Toole como armadilhas para os metais base, Zn, Pb, Cu e Ni

Os processos de alteração dos sulfetos primários do minério colocam em solução metais base, tais como o Pb e Zn em Canoas e Cu e Ni em O'Toole. Esses elementos, dissolvidos nas soluções de alteração poderão, em função das condições físico-químicas do meio, precipitar conjuntamente com os óxi-hidróxidos de ferro, indo se incorporar na estrutura destes, seja por diadoquia, seja por adsorção superficial.

Para o estudo dos óxi-hidróxidos de ferro em Canoas e O'Toole, foi efetuada uma análise dos dados obtidos por difratometria de raios X associados aos parâmetros de espectros Mössbauer.

Foi calculada a espessura média do domínio de coerência (MCD), através da fórmula de Scherrer (SCHWERTMANN & LATHAN, 1986). A cristalinidade, medida através do MCD estimado dos óxi-hidróxidos de ferro, reflete tanto o tamanho das partículas, como os defeitos na estrutura cristalina (SCHWERTMANN, 1985). A determinação do teor de Al nas goethitas foi efetuada utilizando-se um padrão interno nas análises por difratometria de raios X (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982) e medidas do pico de reflexão (111). Esta análise permitiu identificar se ocorreu inserção de Al no retículo cristalino dos óxi-hidróxidos de ferro, através da verificação de distorções nos parâmetros de cela relativos à estrutura cristalina.

Os dados obtidos por espectroscopia Mössbauer possibilitaram estimar, a partir das áreas relativas sob cada uma das curvas dos espectros, a distribuição do ferro nas diferentes fases minerais presentes nas amostras. O ajuste dos pontos obtidos pela espectroscopia Mössbauer para cada uma das amostras definiu um ou mais campos hiperfinos (Heff), os quais permitiram identificar os óxi-hidróxidos de ferro presentes.

A relação entre a substituição de Al^{3+} , cristalinidade e Heff, estudados para goethitas sintéticas, têm sido utilizada como referência para amostras naturais por alguns autores (MURAD & SCHWERTMANN, 1983; MURAD & BOWEN, 1987; POLLARD *et al.*, 1992). O que se observou é que tanto para a substituição de Al^{3+} pelo Fe^{3+} quanto para materiais com baixa cristalinidade há uma redução no campo hiperfino magnético (Heff). Esta mesma relação foi utilizada para verificarmos a influência da substituição do Fe^{3+} por outros metais, que não o Al^{3+} . Para tal, foram plotados os dados referentes ao Heff da goethita, calculados para cada amostra, em função dos teores de metais base (Zn-Pb para Canoas e Cu-Ni para O'Toole), também em cada uma das amostras. O fator R foi calculado a partir das frações molares dos metais base, Zn-Pb para Canoas e Cu-Ni para O'Toole, normalizados para o Fe_2O_3 da goethita. Para esse cálculo foram consideradas as quantidades de goethita em cada amostra, estimadas a partir dos espectros Mössbauer.

O cálculo do coeficiente de correlação Pearson foi determinado entre os campos hiperfinos das amostras (Heff) e os valores de R calculados, objetivando verificar a possível relação entre ambos, o que poderia estar relacionado à substituição isomórfica dos metais base e Al^{3+} pelo Fe^{3+} , na estrutura das goethitas.

Para os MCD estimados para os picos de reflexão (110) e (130) e os percentuais de substituição de Al nas goethitas, foi elaborada uma matriz de correlação. Os coeficientes de correlação obtidos permitirão verificar se a cristalinidade e a substituição de Al são, de fato, fatores que possam influenciar o Heff, assim como apontado por GOLDEN *et al.* (1979), MURAD (1979) e MURAD & SCHWERTMANN (1983).

Foi também efetuado o estudo estatístico da distribuição dos metais base e Al em intervalos determinados a partir dos teores de Fe_2O_3 , dosados por análises microssituadas ao MEV/EDS. Foram considerados como **populações** os óxi-hidróxidos de ferro analisados em amostras do minério e chapéus de ferro em Canoas e os óxi-hidróxidos de ferro em amostras da zona de transição e do chapéu de ferro da trincheira T/00 em O'Toole. Para o conjunto de dados obtidos ao MEV/EDS para todas as populações foram adotados alguns critérios de exclusão utilizando-se como parâmetros os teores de Fe_2O_3 e SO_3 . Foram descartados os dados que apresentaram teores de Fe_2O_3 abaixo de 50% e de SO_3 superiores à 2%. Desta maneira, foram excluídas amostras nas quais relictos de sulfetos poderiam ainda estar presentes.

Para cada *população* definida foram estabelecidos intervalos de variação do Fe_2O_3 . Nesses intervalos, a mineralogia foi sugerida com base nos teores de SiO_2 , indicando maior ou menor abundância de quartzo, e a perda ao fogo (100% - TOTAL), indicando maior ou menor predominância de goethita em relação à hematita:

- intervalos com teores de Fe_2O_3 de 50-55% e de 55-60% - esses intervalos representariam amostras ricas em óxi-hidróxidos de ferro, principalmente goethita, misturados com o quartzo;
- intervalo com teores de Fe_2O_3 de 60-65% - nesse intervalo predominam os óxi-hidróxidos de ferro, sendo a principal fase mineral a goethita, com menor participação de quartzo;
- intervalo com teores de Fe_2O_3 de 65-70%, 70-75% e de 75-80% - nesses intervalos os óxi-hidróxidos de ferro seriam uma mistura de goethita e hematita, com predominância de goethita, e quartzo;
- intervalo com teores de Fe_2O_3 de 80-85% e acima de 85% - nesses intervalos o óxi-hidróxido de ferro predominante seria a hematita, e quartzo.

Para cada intervalo foram calculadas as estatísticas básicas para todos os elementos dosados (Anexo 3 - TABELA 1, 2, 3, 4, 5 e 6).

Esse estudo estatístico tem por base, parcialmente, os trabalhos apresentados por BESNUS (1977) e TOGBE (1991), nos quais os autores sistematizaram análises químicas globais e microssituadas de fácies ferruginosas a partir de amostras de couraças ferruginosas na região do Golfo da Guiné e em chapéus de ferro no Togo, África, respectivamente.

a) Óxi-hidróxidos de ferro em Canoas

Em Canoas foram utilizadas somente as amostras de Salvador 1 (SC01, SC02, SC03, SC04, SC05, SC06 e SC07) e de Salvador 2 (SC08 e SC09), visto as mesmas apresentarem mineralogia e características texturais de chapéus de ferro maduros. A TABELA 44 resume a composição mineralógica das amostras determinada por difratometria de raios X e o MCD estimado para o pico de reflexão (110) da goethita.

TABELA 44 - Avaliação semi-quantitativa, obtida por difratometria de raios X em amostras globais, das fases presentes nos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2 e o MCD(110) da goethita estimado

	Tc	Go	He	Qz	Ja	MCD ₉₀ (110) Å
SC01	+	++	(+)			188
SC02	+	++	(+)			165
SC03	+	++	(+)			173
SC04	(+)	++	(+)	++		147
SC05	+	++	+			149
SC06	+	++		(+)		151
SC07	+	++	(+)	+		160
SC08	(+)	++	++	+		nd
SC09	+	++	+	++	+	187

nd = não determinado, Tc= talco, Go= goethita, He= hematita, Qz= quartzo, Ja= jarosita

A fase mineral portadora de ferro mais abundante é a goethita. O MCD(110) estimado para a goethita apresenta valores entre 147 e 188 Å (média de 165 Å). A cristalinidade observada é inferior àquela comumente encontrada para goethitas de solos (SCHWERTMANN & LATHAM, 1986) e de goethitas de chapéus de ferro (DEKKERS, 1989). Os valores obtidos encontram-se entre aqueles apresentados por HERBERT, Jr. (1997) para goethitas associadas a rochas sulfetadas de uma mina abandonada de Ni na província de Dalarma, Suécia. O autor sugere, para os valores de MCD encontrados, baixa substituição de Al nas goethitas (< 0,05 mol/mol), quando comparados aos de goethitas de solos e meio aquático (CAMPBELL & SCHWERTMANN, 1984; SCHWERTMANN, 1985; SCHWERTMANN *et al.*, 1987). Esse dado é também compatível aos observados por ANGÉLICA (1996) para goethitas do chapéu de ferro e lateritos auríferos na região de Carajás, Pará. Para as amostras de Salvador 1 e Salvador 2 o teor de Al nas goethitas não foi possível ser estimado, em face de dificuldades no ajuste dos picos de reflexão (111) e (130).

As mesmas amostras foram também analisadas por espectroscopia Mössbauer. Os espectros foram obtidos a temperatura de 78 K e consistem de dois sextetos, com exceção da amostra SC09 a qual apresentou, ainda, um dubleto (Figura 49). O ajuste dos pontos obtidos definiram para cada uma das amostras dois campos hiperfinos, um referente à goethita (FORSYTH *et al.*, 1968) e outro à hematita (KUNDIG *et al.*, 1966). O dubleto na amostra SC09 refere-se à jarosita (LECLERC, 1980). Esses valores estão apresentados na TABELA 45, conjuntamente aos valores do deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (DQ). A estimativa das áreas relativas sob cada uma das curvas dos espectros indicaram predominância da goethita sobre a hematita em todas as amostras, com exceção da SC08. Na amostra SC09 o cálculo das áreas relativas indicou 10% de jarosita na amostra.

TABELA 45 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras de Salvador 1 e Salvador 2

	Heff ₁ kG	DQ ₁ mm/s	IS ₁ mm/s	%1	Heff ₂ kG	DQ ₂ mm/s	IS ₂ mm/s	%2	DQ ₃ mm/s	IS ₃ mm/s	%3
SC01	533	-0.20	0.48	13	488	-0.25	0.48	87	-	-	-
SC02	522	-0.21	0.47	7	482	-0.24	0.48	93	-	-	-
SC03	525	-0.21	0.48	7	482	-0.23	0.48	93	-	-	-
SC04	522	-0.22	0.48	15	487	-0.24	0.48	85	-	-	-
SC05	534	-0.20	0.48	27	494	-0.24	0.48	73	-	-	-
SC06	515	-0.05	0.48	6	486	-0.23	0.49	94	-	-	-
SC07	531	-0.09	0.48	16	497	-0.23	0.48	84	-	-	-
SC08	527	-0.18	0.48	61	491	-0.22	0.48	39	-	-	-
SC09	533	-0.18	0.46	33	494	-0.23	0.48	57	1.26	-	10

Heff¹ = KUNDIG *et al.* (1976) referente à hematita

Heff² = FORSYTH *et al.* (1986) referente à goethita

DQ₃ = LECLERC (1980) referente à jarosita

Figura 49 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura de 78K para amostras de Salvador 1 e Salvador 2

A TABELA 46 mostra os teores em Zn e Pb das amostras, em ppm. O fator R foi calculado com base nas frações molares de Zn e Pb, normalizadas para o Fe_2O_3 da goethita.

TABELA 46 - Composição química parcial obtida em amostras globais dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2

AMOSTRAS	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	$R = \frac{(\text{Zn}+\text{Pb})}{(\text{Zn}+\text{Pb}+\text{Fe})}$
SC01	nd	nd	nd	nd	nd
SC02	nd	nd	nd	nd	nd
SC03	nd	nd	nd	nd	nd
SC04	12,22	73,13	2642	307	0,0053
SC05	16,51	60,76	3400	764	0,0099
SC06	11,56	69,96	5400	193	0,1000
SC07	16,92	64,32	2860	110	0,0065
SC08	11,81	78,96	979	5305	0,0104
SC09	17,98	62,80	2740	106	0,0094

nd = não determinado

O cálculo do coeficiente de correlação de Pearson foi determinado entre os campos hiperfinos das amostras (Heff) e os valores de R calculados. Entretanto, uma relação linear não foi observada.

Esses resultados nos possibilitaram definir que o Zn e Pb detectados nos óxi-hidróxidos de ferro de Canoas não poderiam estar inseridos na estrutura cristalina da goethita, como imaginado. De fato, é muito difícil a incorporação do Pb em goethitas, pois somente o metal na forma Pb^{4+} apresentaria dimensões passíveis de incorporação nos sítios estruturais da goethita. Entretanto esse estado de oxidação do Pb nas condições ambientais não é possível (GERTH, 1990).

Para o Zn, entretanto, a incorporação pelos óxi-hidróxidos de ferro seria possível (GERTH, 1990), mas as correlações entre os campos hiperfinos (Heff) e os valores normalizados de Zn foram também muito fracas. Provavelmente a incorporação do Zn pelos óxi-hidróxidos de ferro tenha sido retardada pela presença de outras fases minerais capazes de incorporar o metal, como jarosita, por exemplo. Outra hipótese é de que o Zn, assim como o Pb, esteja adsorvido pelos óxi-hidróxidos de ferro ao invés de estar incorporado estruturalmente. De fato, as medidas de campo hiperfino da goethita e hematita são inferiores aos valores descritos para fases puras, indicando desvios da cristalinidade e composição química ideais.

Os dados de análises microssituadas para as quatro populações de Canoas apontaram algumas características gerais. Para a sílica o comportamento, em geral, é semelhante para todas as populações. Há um decréscimo em SiO_2 em relação a um aumento nos teores de Fe_2O_3 , estabilizando-se os teores no patamar da mediana a partir do intervalo 65-70%. Essa observação confirma a mineralogia inferida, inicialmente, na definição dos intervalos. Para uma maior participação da goethita nas amostras há uma significativa diminuição do quartzo.

Para o Al e metais base, Zn e Pb, os gráficos apresentados nas Figuras 50, 51, 52 e 53 expressam o comportamento desses elementos em relação aos teores de Fe_2O_3 .

Figuras 50 e 51 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises microssituadas para as duas populações de óxi-hidróxidos de ferro de Canoas 1, minério e chapéu de ferro (% atômica para a composição da goethita)

Figuras 52 e 53 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises microssituadas para as duas populações de óxi-hidróxidos de ferro de Salvador, Salvador 1 e Salvador 2 (% atômica para a composição da goethita)

No minério da mina de Canoas 1 (*Figura 50*) o Al apresenta teores mais elevados quanto menor o teor em Fe_2O_3 . Para o Pb o comportamento é semelhante ao do Al, embora os teores do metal sejam inferiores. Os teores de Pb mais elevados nos intervalos iniciais apresentam decréscimo acentuado até o intervalo de 60-65%, a partir do qual os decréscimos são menores. Embora não constante, o Zn apresenta um padrão similar ao Pb e Al. No minério o comportamento do Pb e Al são indícios de que minerais do grupo da alunita-jarosita, por exemplo, são fases que podem reter mais eficientemente esses metais, nas fases iniciais da alteração do minério fresco, do que os óxi-hidróxidos de ferro.

Para o chapéu de ferro da mina de Canoas 1, o comportamento do Al, Pb e Zn com relação aos teores de Fe_2O_3 não se assemelha ao observado no minério. O Al tem comportamento variável em relação aos teores de Fe_2O_3 . O Zn, com teores baixos no intervalo 50-55%, apresenta teores mais elevados nos intervalos subseqüentes, os quais decrescem a partir do intervalo 60-65%. O Pb apresenta perdas significativas entre o intervalo inicial 50-55% e o intervalo 55-60%, tornando-se essas perdas mais gradativas desse intervalo até o intervalo 70-75%, a partir do qual os teores do metal se elevam. Esse comportamento no chapéu de ferro da mina de Canoas 1 para o Pb e Zn poderia ser explicado em função da abundante ocorrência de jarosita e plumbojarositas nas amostras. O Zn pode ser incorporado por estas fases secundárias, como observado em amostras do minério; quanto ao Pb, assim como apontado pela mineralogia e química mineral, ao ser liberado no meio pela alteração da galena, seria incorporado por núcleos de jarosita estritamente potássicas, formando auréolas de plumbojarosita, como observados em cristais nas amostras do chapéu de ferro de Canoas 1, o que explicaria o aumento nos teores do metal simultaneamente ao aumento nos teores de Fe_2O_3 .

No chapéu de ferro de Salvador 1 os teores de Pb são nulos. O Al apresenta teores elevados inicialmente, os quais decrescem gradativamente até o intervalo 65-70%. O Zn apresenta decréscimos acentuados até valores nulos para o intervalo acima de 85%. Esse comportamento reforça as observações quanto ao tipo de minério em Salvador 1, no qual a galena é um sulfeto ausente ou ocorre em proporções muito pequenas em relação à esfalerita no minério original. Com a maior participação da hematita em relação à goethita nos intervalos, os teores do Al decaem significativamente. Para Salvador 1, portanto, a substituição do Fe^{3+} nas goethitas parece ocorrer somente com o Al^{3+} . O comportamento do Zn não permite elaborar considerações sobre como este metal é retido no chapéu de ferro.

Em Salvador 2, os teores de Al e Zn decrescem em relação a um aumento de Fe_2O_3 , com padrão similar ao observado em Canoas 1. Para o Pb, o comportamento também é semelhante ao observado em Canoas 1, com decréscimo nos teores do metal nos intervalos iniciais, os quais tendem a aumentar a partir do intervalo 75-80%. As observações sintetizadas anteriormente permitiram estabelecer um protominério original para Salvador 2, mineralogicamente similar ao minério de Canoas 1. As ocorrências de jarosita em ambos os chapéus de ferro, embora com características químicas e texturais diferenciadas, sugerem uma evolução geoquímica semelhante para ambos. Assim como em Canoas 1, em Salvador 2 a jarosita responde pelo aumento nos teores de Pb com o aumento nos teores de Fe_2O_3 . Para ambas ocorrências a desestabilização da jarosita formando goethita deve também permitir que parte do Pb fique retido pelos óxi-hidróxidos de ferro.

É possível, portanto, que nos óxi-hidróxidos de ferro analisados nas fases iniciais da alteração, no minério, os metais base, Pb e Zn, disponíveis no meio em função da alteração dos sulfetos primários, estejam associados a outras fases minerais que não os óxi-hidróxidos de ferro, provavelmente a jarosita. No chapéu de ferro de

Canoas 1 os materiais têm características de um chapéu de ferro imaturo, e os metais estariam associados, principalmente, às fases secundárias neoformadas pela oxidação dos sulfetos primários, como cerussita e smithsonita. Entretanto, o início da desestabilização das jarositas e plumbojarositas permitiriam que parte dos metais base permanecessem retidos pelos óxi-hidróxidos de ferro.

Para Salvador 1 o Pb é ausente e o Al e o Zn ocorrem principalmente associados à goethita, sendo a substituição de Al^{3+} pelo Fe^{3+} na goethita, a única provável. Em Salvador 2, o comportamento observado para o Al e metais base é similar aquele apresentado pelo chapéu de ferro de Canoas 1, no qual a desestabilização da jarosita formando goethita, permitiria a retenção do metal pelos óxi-hidróxidos de ferro.

b) Óxi-hidróxidos de ferro de O'Toole

Em O'Toole os óxi-hidróxidos de ferro foram analisados em duas populações: na zona de transição e no chapéu de ferro da trincheira T/00.

A determinação do MCD foi efetuada somente para as amostras do chapéu de ferro (53 a 60). A TABELA 47 resume a mineralogia das amostras determinada por difratometria de raios X, o MCD estimado para os picos de reflexão (110) e (130) da goethita e a % de substituição do Al nas goethitas.

TABELA 47 - Avaliação semi-quantitativa, obtida por difratometria de raios X em amostras globais, das fases presentes na zona de transição e chapéu de ferro da trincheira T/00, % de substituição do Al nas goethitas e o MCD(110) e (130) da goethita estimados

	Go	He	Qz	AlOOH %	MCD (110) Å	MCD (130) Å
53	+++		++	8,1	192	221
54	+++		(+)	6,5	212	204
55	+++		++	12,3	417	359
56	++		+++	3,6	632	319
57	+++		(+)	nd	201	211
58	+++	(+)	++	5,1	323	237
59	+++		(+)	11,3	147	157
60	++		+++	3,4	183	148

nd= não determinado, Go= goethita, He= hematita, Qz= quartzo

A fase mineral portadora de ferro nas amostras é predominantemente a goethita, excetuando-se a amostra 58, a qual apresentou hematita.

O MCD(110) estimado apresentou valores entre 148 a 359 Å (média de 232 Å). O MCD(110) médio calculado para as goethitas está próximo daqueles obtidos por DEKKERS (1989) para goethitas de chapéu de ferro na mina de Sain Bel, França (240 Å), e para goethitas associadas a rochas sulfetadas mineralizadas em Ni na província de Dalarna, Suécia (210-520 Å) descritas por HERBERT, Jr. (1997). Entretanto, para esses autores a substituição de Al nas goethitas é baixo, o que não ocorre para O'Toole.

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura de 78 K (*Figura 54*) para as oito amostras consistem cada um de um sexteto, o qual fitado apresentou somente um campo hiperfino, referente à goethita (FORSYTH *et al.*, 1986). Como exceção, a amostra 58 apresentou um segundo sexteto, portanto um segundo campo hiperfino, referente à hematita (KUNDIG *et al.*, 1976). Os valores dos campos hiperfinos (H_{eff}) estão apresentados na TABELA 48, juntamente aos valores do deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (DQ). A avaliação aproximada da distribuição do ferro na goethita e hematita para a amostra 58 foi estimada a partir das curvas dos espectros obtidos.

Figura 54 - Espectros Mössbauer obtidos a temperatura de 78K para amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00

TABELA 48 - Dados obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00

	Heff ₁ kG	DQ ₁ mm/s	IS ₁ mm/s	%1	Heff ₂ kG	DQ ₂ mm/s	IS ₂ mm/s	%2
53	496	-0.25	0.48	100	-	-	-	-
54	495	-0.23	0.48	100	-	-	-	-
55	499	-0.24	0.48	100	-	-	-	-
56	498	-0.24	0.48	100	-	-	-	-
57	497	-0.24	0.48	100	-	-	-	-
58	496	-0.25	0.48	90	532	-0.20	0.42	10
59	477	-0.26	0.48	100	-	-	-	-
60	493	-0.23	0.48	100	-	-	-	-

Heff¹ = FORSYTH *et al.* (1986) referente à goethita

Heff² = KUNDIG *et al.* (1976) referente à hematita

A TABELA 49 mostra os teores de Cu e Ni, em ppm. O fator R foi calculado a partir das frações molares de Cu e Ni, normalizados para o Fe_2O_3 da goethita.

TABELA 49 - Composição química parcial obtida em amostras globais do chapéu de ferro da trincheira T/00 no depósito de O Toole

AMOSTRAS	SiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	$R = \frac{(\text{Cu}+\text{Ni})}{(\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Fe})}$
53	22,01	62,97	3215	3952	0,0147
54	8,85	75,81	1234	11253	0,0217
55	26,71	60,95	2536	4815	0,0157
56	51,84	38,90	1805	2408	0,0140
57	3,55	81,51	5302	9764	0,0239
58	20,67	65,80	4419	2282	0,0144
59	12,24	62,17	7952	16453	0,0495
60	55,45	34,08	2717	4339	0,0266

Os coeficientes de correlação calculados entre o Heff, o AlOOH na goethita, o MCD(110) e o MCD(130) indicaram correlações significativas. Essas correlações apresentaram-se positivas entre o Heff e o MCD estimado para os picos de reflexão (110) e (130), e negativa entre o Heff e o AlOOH nas goethitas. Essas observações indicam que a cristalinidade e a substituição de Al na estrutura das goethitas são fatores que influenciam o Heff, da mesma forma como apontado por MURAD (1979) e MURAD & SCHWERTMANN (1983).

O decréscimo do Heff associado a um aumento nos valores de R e de AlOOH na goethita devem refletir uma substituição isomórfica do Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} pelo Fe^{3+} na estrutura da goethita. Esse fenômeno seria possível em função dos raios iônicos apresentarem pequenas diferenças entre si : $\text{Fe}^{3+}=0,65\text{\AA}$, $\text{Al}^{3+}=0,51\text{\AA}$, $\text{Cu}^{2+}=0,73\text{\AA}$ e $\text{Ni}^{2+}=0,69\text{\AA}$ (SHANNON & PREWITT, 1970). A possibilidade dessa substituição foi demonstrada por GERTH (1990) para goethitas sintéticas. CARVALHO e SILVA (1994) também sugere a substituição isomórfica do Fe^{3+} por Ni^{2+} e Al^{3+} na estrutura das goethitas associadas ao minério oxidado de níquel do Vermelho, em Serra dos Carajás, Pará. Para o Cu^{2+} e Ni^{2+} haveria, provavelmente, uma substituição concomitante de Si^{4+} por Fe^{3+} (NORRISH, 1975; SCHELLMANN, 1978) para compensar os íons bivalentes.

MURAD (1979) considera que a substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , o qual não apresenta um momento magnético, deveria produzir uma interrupção no arranjo magnético regular das goethitas. Conseqüentemente, o campo hiperfino magnético seria reduzido. Essa observação pode ser estendida para Si^{4+} e Cu^{2+} pelos mesmos motivos. Para o Ni^{2+} , no entanto, devido ao fato de ser um íon paramagnético, o campo hiperfino magnético deverá ser menos reduzido do que no caso do Al^{3+} .

Os dados de análises microssituadas nas duas populações de O Toole indicaram algumas características gerais para as goethitas analisadas. Para a sílica o comportamento é diferenciado para as duas populações. Na zona de transição os teores de sílica decrescem em relação a um aumento nos teores de Fe_2O_3 , indicando menor participação do quartzo com o aumento da participação dos óxi-hidróxidos de ferro. No chapéu de ferro, entretanto, os teores de SiO_2 tendem a se manter na mediana em relação a um aumento nos teores de Fe_2O_3 . Esse comportamento pode estar relacionado à mineralogia do chapéu de ferro, essencialmente composto por goethita e quartzo.

Os dados químicos obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para Ni, Cu, Al e Mn em cada população de goethitas, para cada intervalo definido, foram também plotados em gráficos (Figuras 55 e 56).

Figura 54 e 55 - Gráficos obtidos a partir dos dados de análises químicas microssituadas, zona de transição e chapéu de ferro da trincheira T/00 (% atômica para a composição da goethita)

Na zona de transição o Al foi detectado em somente dois intervalos, sendo os teores nulos nos demais intervalos (*Figura 55*). O Cr e o Cu também apresentaram o mesmo comportamento. Somente o Ni apresentou teores significativos para a metade dos intervalos. Esse comportamento é indicativo de que na zona de transição a goethita apresenta baixa substituição do Fe por Al e metais base. De fato, na zona de transição, o Ni disponível no meio e que é liberado na substituição pentlandita-violarita(viol I), é incorporado pela violarita(viol II) ou pirita niquelífera neoformadas a partir da alteração da pirrotita. Não se descarta, entretanto, que algum óxi-hidróxido de ferro neoformado nessa fase da alteração possa reter o Ni liberado pela alteração da pentlandita. Para o Cu, em virtude da calcopirita não apresentar na zona de transição sinais de alteração, o metal não estaria disponível no meio para sua incorporação pelos óxi-hidróxidos de ferro.

Para o chapéu de ferro da trincheira T/00, o Al apresentou teores elevados, os quais decrescem somente a partir do intervalo 70-75% (*Figura 55*). Esse comportamento indica uma menor substituição do Al^{3+} pelo Fe^{3+} , quanto maior a participação de goethitas nas amostras. O Cu apresenta teores elevados quando Mn também apresenta teores elevados, e tende a decrescer com o aumento nos teores de Fe_2O_3 . Para o Ni os teores também se elevam com o aumento do Mn. No entanto, ao contrário do observado para o Cu, com o aumento nos teores de Fe_2O_3 , os teores de Ni apresentaram uma tendência a também se elevarem.

A análise desses dados é concordante com as observações efetuadas anteriormente. O Cu é preferencialmente incorporado pelas fases secundárias de Mn, embora não se descarte que sua incorporação pelos óxi-hidróxidos de ferro possa também ocorrer. Para o Ni, embora com o comportamento não se mostre tão evidente, o metal parece associar-se preferencialmente aos óxi-hidróxidos de ferro.

IV. Considerações finais

A alteração intempérica agindo sobre uma rocha provoca um conjunto de reações que ocorrem em etapas, através da percolação de soluções pela rocha, com trocas de elementos disponibilizados no meio pela dissolução da associação primária. A formação dos chapéus de ferro pode ser abordada como um aspecto particular dos estudos de alteração das rochas, sendo o chapéu de ferro o produto final da evolução de mineralizações metálicas, ricas em sulfetos, no domínio superficial.

A estruturação do perfil de alteração sobre jazidas sulfetadas depende, entre outros fatores, do tipo de minério primário. Neste trabalho, a observação e amostragem dos chapéus de ferro e seus materiais de origem permitiram o estudo de filiações mineralógicas e do comportamento geoquímico dos elementos envolvidos. Muito embora não tenham sido encontrados perfis completos nos depósitos de Canoas e O'Toole, o processo de evolução do minério até o chapéu de ferro pode ser compreendido através da integração dos dados entre os diversos materiais amostrados. É importante ressaltar que os depósitos estudados apresentam, entre si, diferenças básicas em seus perfis de alteração, no que diz respeito à zona oxidada.

Em depósitos de Pb-Zn descritos na literatura, o perfil básico compõe-se de uma zona oxidada sobre o minério primário, com minerais secundários de Pb e Zn, principalmente carbonatos como cerussita e smithsonita, e sulfatos como jarosita, e, em superfície, o chapéu de ferro (NICKEL, 1984; BUTT & ZEEGERS, 1992, OLIVEIRA *et al.*, 1993 B). Em Canoas as fácies estudadas referem-se ao minério fresco, zona de oxidação e chapéu de ferro. O minério fresco apresenta como principais minerais do minério a pirita, esfalerita e galena. A mineralogia da ganga e rochas encaixantes apresenta como principais fases primárias feldspato com bário, barita, anfibólio, e carbonatos. Na zona oxidada uma associação mineral é composta por sulfetos primários residuais, e carbonatos e sulfatos, como a cerussita, smithsonita e jarosita, de origem secundária. A cloritização de flogopitas da ganga, formando cloritas zincíferas, também ocorre neste estágio de alteração do minério. Estes materiais evoluem, sob a ação do intemperismo, para um chapéu de ferro imaturo, no qual os sulfetos primários são identificados somente através das texturas reliquias e pseudomorfoses. A jarosita é um dos minerais mais abundante e ocorre em níveis de dimensão macroscópica. Relictos de minerais da ganga, como anfibólio, barita e feldspato, além de outras fases secundárias, como a smithsonita, cerussita e gahnita, são os demais componentes da associação mineralógica nesses materiais.

Em Canoas encontram-se também chapéus de ferro, mais evoluídos, no setor Salvador, com texturas e estruturas típicas de dissolução dos sulfetos do minério. Fácies de plasmas ferruginosos se intercalam com fácies mais maciças, e "boxworks" preenchidos por óxi-hidróxidos de ferro dão um aspecto poroso aos materiais. Os óxi-hidróxidos de ferro presentes são a goethita e hematita em proporções variáveis, porém com predomínio de goethita. O quartzo e talco são fases também presentes.

Quanto aos depósitos de Ni-Cu descritos na literatura, o perfil típico evolui do minério primário para uma zona de transição, a qual é caracterizada pela substituição da pentlandita, sulfeto primário, pela violarita, sulfeto secundário, ambos minerais de minério para o Ni (NICKEL *et al.*, 1974; WATMUFF, 1974; THORNBUR, 1975 A e B). Sobreposta a esta zona de transição uma zona de oxidação se estabelece, na qual minerais secundários de cobre, como covelita, pirita secundária e óxi-hidróxidos de ferro são as principais fases minerais.

Em O'Toole, na zona de transição, a substituição da pentlandita pela violarita foi completa. A existência de pentlandita é deduzida pela preservação das clivagens octaédricas do sulfeto na violarita, e essa é a principal textura reliquiar

observada. A pirrotita nesses materiais também já apresenta produtos secundários gerados pela atuação do intemperismo. Embora a pirita seja o produto da alteração da pirrotita mais freqüentemente observado, também a ocorrência de violarita como produto da alteração da pirrotita foi evidenciada nas amostras. A calcopirita não apresenta sinais de alteração tão intensos quanto os demais sulfetos, sendo apenas localizadamente substituída por covelita. Dentre os minerais da ganga, os anfibólios e magnetitas são os mais freqüentemente encontrados e apresentaram sinais incipientes de alteração. Em O'Toole não foi verificada a existência da zona de oxidação. O chapéu de ferro é muito evoluído. Texturas reliquias dos sulfetos do minério compõem uma fácies mais maciça. Plasmas ferruginosos e manganésíferos, sem estruturação ou texturas reliquias, constituem outra fácies também observada. Os principais componentes minerais do chapéu de ferro são goethita e quartzo.

Em Canoas, a oxidação conjunta dos sulfetos, minerais da ganga e rochas encaixantes carbonáticas do minério fresco possibilitou a cloritização das flogopitas no minério oxidado e a formação de jarosita, cerussita, smithsonita no chapéu de ferro imaturo. Em O'Toole, ao contrário, a alteração dos minerais da ganga ou da rocha encaixante na zona de transição não parece ter propiciado a neoformação de produtos secundários.

Em Canoas a presença de jarosita é um critério mineralógico distintivo, podendo ser esse mineral utilizado como guia na prospecção de mineralizações sulfetadas em Pb-Zn (BLAIN & ANDREW, 1977; NICKEL, 1984; ANDREW, 1984, OLIVEIRA *et al.* B, 1993). Em O'Toole, no entanto, os chapéus de ferro não apresentaram, nas amostras estudadas, fase mineral que possa ser utilizada como guia na prospecção mineral.

O processo de oxidação dos sulfetos em cada um dos depósitos estudados, desde os sulfetos primários até os chapéus de ferro, também foi diferente em ambos os depósitos e está relacionada ao comportamento termodinâmico dos metais base. Em Canoas o enxofre no minério como S^{2-} sofre oxidação direta para SO_4^{2+} , enquanto em O'Toole, os sulfetos como S^{2-} se oxidam para S^0 , antes de passarem para SO_4^{2+} .

Em Canoas e O'Toole a distinção entre os chapéus de ferro e outros tipos de materiais produzidos pela alteração intempérica, sem qualquer relação com as mineralizações subjacentes, tal como as lateritas, pode ser feita, principalmente, pela assinatura geoquímica deixada pelos metais base.

De modo geral, em mineralizações de Pb-Zn, teores anômalos nesses elementos nos chapéus de ferro representam uma assinatura geoquímica do minério. Outros elementos, como o Cd, também podem ser utilizados como traçadores na prospecção (TAYLOR & APPLEYARD, 1983). Para o Pb, correlações positivas entre o metal e o Fe podem ser indícios da presença de minerais da família alunita-jarosita (TAYLOR & SCOTT, 1983) ou de Pb associado aos óxi-hidróxidos de ferro. Para os chapéus de ferro mais evoluídos de Canoas os teores de metais base são elevados e correlações positivas entre Zn-Cd e Fe_2O_3 -Pb foram observadas.

Para mineralizações Ni-Cu, os teores elevados dos metais base no chapéu de ferro, assim como teores anômalos em Au e EGP, são indícios de mineralização subjacente (McGOLDRICK & KEAYS, 1981). No chapéu de ferro de O'Toole os teores observados para os EGP são elevados, bem acima do *clarke* dos elementos. Os teores de Cu e Ni, bem como o Co e Cr, são também elevados.

A assinatura geoquímica nos chapéus de ferro em Canoas e O'Toole é devida, principalmente, à associação dos metais base com os óxi-hidróxidos de ferro, mais especificamente, as goethitas. Em Canoas, os metais base não parecem estar

incorporados aos óxi-hidróxidos de ferro por diadoquia, mas por adsorção superficial. Em O'Toole, ao contrário, a substituição do Fe^{3+} pelo Ni^{2+} e Cu^{2+} na estrutura das goethitas se daria, provavelmente, por diadoquia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFANASEV, A.M.; GOROBCHENKO, V.D.; KULGAWCKUC, D.S.; LUKASHEVICH, I.I. (1974) - "Nuclear γ -resonance in iron sulphates of the jarosite group". **Physics of the Solid State**, v.26, p. 697-701.
- ALMEIDA, F.F.M. de; HASSUI, Y.; DAVINO, A.; HARALYI, N.L.E. (1980) - "Informações geofísicas sobre o oeste mineiro e seu significado tectônico". **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 1, n. 1, p. 49-60.
- ANDREW, R.L. (1980) - "Supergene alteration and gossan textures of base-metal ores in southern Africa". **Minerals Science Engineering**, v. 12, p. 193-215.
- ANDREW, R.L. (1984) - "The geochemistry of selected base-metal gossans, Southern Africa". **Journal of Geochemical Exploration**, v. 22, p. 161-192.
- ANGÉLICA, R.S. (1996) - "**Mineralogia e geoquímica de gossans e lateritos auríferos na região de Carajás: depósito de Igarapé Bahia e Águas Claras**". Pará, 220p. (Tese - Doutorado) - Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- BATES, R.L. ; JACKSON, J.A.(eds.) (1980) - **Glossary of Geology**. 2.ed. Virginia, American Geological Institute. 751 p.
- BESNUS, Y. (1977) - "Étude géochimique comparative de quelques gisements supergènes de fer". **Sciences Géologique Memoires**, v. 47, p.1-45.
- BETTENCOURT, J.S.; DAITX, E.C. (1993) - "**Estudo litogeoquímico de rochas associadas a mineralizações de Pb-Zn-Ag-Ba alojadas na Formação Perau, porção sul do Vale do Ribeira (PR)**". São Paulo, CNPq. (Relatório Final Processo 40.4041/90.6-GL.).
- BETTENCOURT, J.S.; DAITX, E.C.; MOREIRA, M.Z.; MATSUI, E. (1992) - "**Estudo isotópico pelos métodos $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, δD e $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ dos depósitos de chumbo-zinco-prata do vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná**". São Paulo, FAPESP. (Relatório de Pesquisa Processo 90/2139-2).
- BLAIN, C.F. ; ANDREW, R.L. (1977) - "Sulphide weathering and the evaluation of gossans in mineral exploration". **Mineral Science and Engineering**, v. 9, p. 119-150.
- BLANCHARD, R. (1944) - "Chemical and mineralogic composition of twenty typical limonites". **American Mineralogist**, v. 29, p.111-114.
- BLANCHARD, R. (1968) - "Interpretation of leached outcrops. Part 1". **Nevada Bureau of Mines and Geology, University of Nevada, Reno, Nevada. Bulletin**, v. 66, p. 1-112.
- BLANCHARD, R. (1968) - "Interpretation of leached outcrops. Part 2". **Nevada Bureau of Mines and Geology. University of Nevada. Bulletin**, v. 66, p.1-185.
- BLANCHARD, R.; BOSWELL, P.F. (1925) - "Notes on oxidation products derived from chalcopyrite". **Economic Geology**, v. 20, n. 7, p. 613-638.

- BLOT, A.; OLIVEIRA, S.M.B.; MAGAT, Ph. (1995) - "Gênese e evolução da clorita zincífera da mina de Canoas (PR)". In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 5./ CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 3., Niterói/RJ, 1995. **Boletim de Resumos**. Rio de Janeiro, SBGq. p.37.
- BOSWELL, P.F. ; BLANCHARD, R. (1927) - "Oxidation products derived from sphalerite and galena". **Economic Geology**, v. 22, p. 419-453.
- BOSWELL, P.F.; BLANCHARD, R. (1929) - "Cellular structure in limonite". **Economic Geology**, v. 24, n. 8, p. 791-796.
- BRENNER, T.L.; TEIXEIRA, N.A.; OLIVEIRA, J.A.L., FRANKE, N.D.; THOMPSON, J.F.H. (1990) - "The O'Toole nickel deposit, Morro do Ferro Greenstone Belt, Brazil". **Economic Geology**, v. 85, p. 904-920.
- BROCKAMPS, O.; RENNER, T. (1988) - "The hydrothermal aureole beneath the Rammelsberg ore deposit". (Harz Mtns, FRG). **Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte**, v.4, p.179-187.
- BROPHY, G.P.; SHERIDAN, M.F. (1964) - "Sulphate studies IV: the jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series". **American Mineralogist**, v. 49, p. 1596-1607.
- BROW, J.B. (1971) - "Jarosite-goethite stabilities at 25°C, 1 atm". **Mineralium Deposita**, v.6, p. 245-252.
- BUTT, C.R.M. ; ZEEGERS, H. (1992) - **Handbook of exploration geochemistry : regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains**. Amsterdam, New York, Elsevier. v.4, 540p.
- CALAS, G. (1989) - "**Méthodes spectroscopiques appliquées aux minéraux**". Paris, Société Minéralogie et Cristallographie. 112p.
- CRUZ, F.F.; CUNHA, C.A.B.R. da; MOREIRA, A.F.S. (1986) - "**O'Toole Ni sulfide deposit, Fortaleza de Minas, Brasil**". Rio de Janeiro, BP Mineração. 50p. (Relatório de Pesquisa).
- CARVALHO e SILVA, M.L.M., (1994) - "**Cristaloquímica do minério silicatado de Níquel do Vermelho, Carajás, PA**". São Paulo, 100p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- DAITX, E.C. (1996) - "**Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo -Perau(Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**". Rio Claro, 420 p. (Tese - Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Estado de São Paulo, Rio Claro.
- DAITX, E.C.; VENUSO, G.C. (1992) - "Geologia preliminar da jazida de Canoas (Pb-Zn-Ag-Ba), Vale do Ribeira, PR." In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., São Paulo, 1992. **Boletim de Resumos Expandidos**. São Paulo, SBG. p.253-255.
- DEKKERS, M.J. (1989) - "Magnetic properties of natural goethites. I. Grain-size dependence of some low- and high-field related rockmagnetic parameters measured at room temperature." - **Geophysical Journal**, v. 97, p.323-340.

- De GRAVE, E.; VANDENBRUWAENE, J.; VanBOCKSTAEL, M. (1987) - "⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopic analysis of chlorite". **Physics Chemistry of Minerals**, v. 15, p. 173-180.
- DUTRIZAC, J.E.; KAIMAN, S. (1976) - "Synthesis and properties of jarosite-type compounds". **Canadian Mineralogist** v. 14, p. 151-158.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; De JESUS FILHO, M.F.; SANTANA, D.P.; GOULART, A.T., FONTES, M.F.; CURI, N. (1994) - "Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite". **Hyperfine Interaction**, v. 91, p. 751-757.
- FLEISCHER, R. (1976) - "A pesquisa de chumbo no Brasil". In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29., Ouro Preto, 1976. **Anais**. Ouro Preto, v.1, p. 19-32.
- FORSYTH, J.B.; HEDLEY, I.G.; JOHNSON, C.E. (1968) - "The magnetic structure and the hyperfine field of goethite (α -FeOOH)". **Journal of Physics Chemistry**, v. 1, n.2, p. 179-188.
- FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. (1982) - "Al-substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa". **Geoderma**, v. 27, p. 335-347.
- FORSYTH, J.B.; HEDLEY, I.G.; JOHNSON, C.E. (1968) - "The magnetic structure and the hyperfine field of goethite (FeOOH)". **Journal Physics Chemistry**, v. 1, p. 179-188.
- GERTH, J. - "Unit-cell dimensions of pure and trace metal associated goethites". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.54, p. 363-371.
- GOODMAN, B.A.; BAIN, D.C. (1978) - "Mössbauer spectra of chlorites and their decomposition products". In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE. Amsterdam, Elsevier Scientific. p.65-74.
- GARDA, G.; ATENCIO, D. (1991) - "Nomenclatura de anfibólios". **Revista Brasileira de Geociências**, v. 21, n. 3, 285-297.
- GARRELS, R.M. (1954) - "Mineral species as function of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.5, p. 153-168.
- HELLER-KALLAI, L.; ROZENSON, I. (1981) - "The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy". **Physics Chemistry Minerals**, v. 7, p. 223-238.
- HERBERT Jr., R.B. (1997) - "Properties of goethite and jarosite precipitated from acidic groundwater, Dalarna, Sweden". **Clay and Clay Minerals**, v.45, p. 261-273.
- IBGE (1977) Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Geografia do Brasil: região sudeste**. v.3, 268 p.
- IBGE (1990) Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Geografia do Brasil: região centro oeste**. v.1, 268 p.

- JAMBOR, J.L.; DUTRIZAC, J.E. (1983) - "Beaverita-plumbojarosite solid solutions". **Canadian Mineralogist**, v. 21, p. 101-113.
- JOHNSTON, J.H. (1977) - "Jarosite and akaganeite from White Island volcano, New Zealand: an X-ray and Mössbauer study". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.41, p. 539-544.
- KATO, T.; MIURA, Y. (1977) - "The crystal structures of jarosite and svambergite". **Mineralogical Journal**, v.8, n.8, p. 419-430.
- KULP, J.L.; ADLER, H.H. (1950) - "Thermal study of jarosite". **American Journal of Science**, v. 248, p. 475-487.
- KUNDIG, W.; BOMMEL, H.; CONSTABARIS, G.; LINDQUIST, R.H. (1976) - "Some properties of supported small $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mössbauer effect." **Physics Reviews**, v.142, p.327-333.
- LECLERC, A. (1980) - "Room temperature Mössbauer analysis of jarosite-type compounds." **Physics and Chemistry of Minerals**, v.6, p. 327-334.
- MACKENZIE, R.C. (1970) - **Differential thermal analysis**. London, Academic Press. v.2. p.
- MARCHETTO, C.M.L. (1987) - **Atlas of supergene alteration of the O'Toole Nickel-Copper sulphide deposit, Fortaleza de Minas, Minas Gerais, Brazil**. Rio de Janeiro, BP Mineração. 30p. (Relatório de Diretoria de Exploração).
- MARCHETTO, C.M.L. (1990) - "Platinum group minerals in the O'Toole (Ni-Cu-Co) Deposit, Brazil". **Economic Geology**, v. 85, p. 921-927.
- MILLOT, G. (1964) - **La géologie des argiles**. Paris, Masson. 499p.
- MURAD, E.; SCHWERTMANN, U. (1983) - "The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite". **Clay Minerals**, v.18, p. 301-312.
- NICKEL, E.H.; DANIELS, J.L. (1985) - "Gossans". In: **Handbook of Strata bound and stratiform ores deposits**. Amsterdam, Elsevier. v.4, p. 261-340.
- NICKEL, E.H. (1984) - "The mineralogy and geochemistry of the weathering profile of the tectonic bore Cu-Pb-Zn-Ag sulphide deposit". **Journal Geochemical Exploration**, v. 22, p.239- 264.
- NICKEL, E.H.; ALLBRURCH, P.D.; MASON, M.G.; WILMSHURST, J.R. (1977) - "Supergene alteration at the Perseverance nickel deposit, Agnew, Western Australia." **Economic Geology**, v.72, p. 184-203.
- OLIVEIRA, N.M. (1991) - **"Caracterização mineralógica e geoquímica dos "gossans" portadores de ouro da região de São Bartolomeu-GO"**. São Paulo, 120p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- OLIVEIRA, S.M.B.; BLOT, A.; IMBERNON, R.A.L.; MAGAT, Ph. (1995) - "Alteração supérgena do minério sulfetado de Ni-Cu do depósito de O'Toole, Minas Gerais, Brasil". In: CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, 4., Braga, Portugal, 1995. *Actas*. p.77.
- OLIVEIRA, S.M.B.; BLOT, A.; IMBERNON, R.A.L.; MAGAT, Ph. (1996) A - "Jarosita e plumbojarosita nos gossans do distrito mineiro de Canoas (PR)". *Revista Brasileira de Geociências*, v.26, n.1, p. 3-12.
- OLIVEIRA, S.M.B.; IMBERNON, R.A.L.; PARTITI, C.S. de M.; RECHENBERG, H.R. (1996) B - "Mössbauer spectroscopic study of iron oxides and oxyhydroxides in gossans". *Geoderma*, v. 73, p. 245-256.
- OLIVEIRA, S.M.B.; MAGAT, Ph.; BLOT, A. (1993) - "O gossan de Irecê-Lapão (BA)". *Geochimica Brasiliensis*, v.7, n.2, p. 131-149.
- PARSEVAL, Ph.; FOURNES, L.; FORTUNE, J.P.; MOINE, B.; FERRET, J. (1991) - "Distribution du fer dans le chlorites par spectrométrie Mössbauer (^{57}Fe): Fe^{3+} dans le chlorites du gisement de talc-chlorite de Trimouns (Pyrénées, France)". *Comptes Rendu Academie Sciences Paris. Serie II*, v. 312, p. 1321-1326.
- POLLARD, R.J.; CARDILE, C.M.; LEWIS, D.G.; BROWN, L.J. (1992) - "Characterization of FeOOH polymorphs and ferrihydrite using low-temperature, applied-field, Mössbauer spectroscopy". *Clay Minerals*, v.27, p. 57-71.
- RYALL, W.R.; TAYLOR, G.F. (1981) - "Gossan evaluation manual for use in the Kingdom Saudi Arabia". Jeddah, Ministry of Petroleum and Mineral Resources. 146p. (Technical Resources RF-TR-01-3).
- RULE, A. ; RADKE, F. (1988) - "Baileychlore, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series". *American Mineralogist*, v. 73, p. 135-138.
- SATO, M. (1960 B) - "Oxidation of sulfide ore bodies. II. Geochemical environments in terms of Eh e pH". *Economic Geology*, v.55, p. 1202-1231.
- SCHWERTMANN, U. ; LATHAM, M. (1986) - "Properties of iron oxides in some New Caledonian oxisols". *Geoderma*, v. 39, p. 105-123.
- SCHWERTMANN, U. (1985) - "The effect of pedogenetic environments on iron oxide minerals". *Advances Soil Science*, v.1, p. 171-200.
- SCOTT, K.M. (1987) - "Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia." *American Mineralogist*, v.72 - p.178-187.
- STUM, W.; SULZBERGER, B. (1992) - "The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox process". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 56, p. 3233-3257.
- SZYMÁŃSKI, J.T. (1985) - "The crystal structure of plumbojarosite $\text{Pb}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]_2$ ". *Canadian Mineralogist*, v. 23, p. 659-668.

- TAKAHASHI, T. (1960) - "Supergene alteration of oxidation zinc and lead deposits in limestone". **Economic Geology**, v.55, p. 1083-1115.
- TAKANO, M.; SHINJO, T.; KIYAMA, M; TAKADA, T. (1968) - "Magnetic properties of jarosites, $RFe(OH)_6(SO_4)_2$ (R= NH_4 , Na or K)". **Journal Physics Society of Japan**, v.25, p.902.
- TAUFFEN, P.M.; MARCHETTO, C.M.L. (1989) - "Tropical weathering control of Ni, Cu, Co and platinum group element distributions at O'Toole Ni-Cu deposit, Minas Gerais, Brazil". **Journal of Geochemical Exploration**, v. 32, p. 185-197.
- TAYLOR, G.F.; APPLEYARD, E.C. (1983) - "Weathering of the zinc-lead lode, Dugald River, North-West Queensland: I. The gossan profile". **Journal of Geochemical Exploration**, v. 18, p. 87-110.
- TAYLOR, G.F.; SCOTT, K.M. (1983) - "Weathering of the zinc-lead lode, Dugald River, North-West Queensland: II. Surface mineralogy and geochemistry." **Journal of Geochemical Exploration**, v. 18, p. 111-130.
- TAYLOR, G.F.; THORNER, M.R. (1992) - "Gossan formation and gossan surveys". In: BUTT, C.R.M.; ZEEGERS, H. (eds.). **Handbook of exploration geochemistry**. Amsterdam, Elsevier, v.4, p. 115-118.
- TEIXEIRA, N.A.; DANNI, J.C.M. (1979) - "Petrologia das lavas ultrabásicas e básicas da sequência vulcano-sedimentar Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG)". **Revista Brasileira de Geociências**, v. 9, p.151-158.
- TEIXEIRA, N.A. (1978) - "Geologia, petrologia e prospecção geoquímica da sequência vulcano-sedimentar Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG)". Brasília, 202p. (Dissertação - Mestrado) - Instituto de Geociencias, Universidade de Brasília.
- THORNER, M.R.; WILDMAN, J.E. (1984 A) - "The mechanism of forming iron-base metal gossan minerals". **Journal Geochemical Exploration**, v.22, p. 349-350.
- THORNER, M.R.; WILDMAN, J.E. (1984 B) - "Supergene alteration of sulphides, VI. The binding of Cu, Ni, Zn, Co and Pb with gossan (iron-bearing) minerals". **Chemical Geology**, 44, p. 399-434.
- THORNER, M.R. (1975 A) - "Supergene alteration of sulfides, I: A Chemical model based on massive nickel sulfide deposit at Kambalda, Western Australia." **Chemical Geology**, v.15, p.1-14.
- THORNER, M.R. (1975 B) - "Supergene alteration of sulfides, II: a chemical study of the Kambalda nickel deposits." **Chemical Geology**, v.15, p.117-144.
- TOGBE, K.A. - (1990) - "Contribution à l'étude des chapeaux de fer du Togo: pétrographie, minéralogie, géochimie. Strasbourg, 29 p. (DEA)
- BUTT, C.R.M.; SMITH, R.E. (1980) - "Conceptual models in exploration geochemistry, Austrália". **Journal of Geochemical Exploration**, v.12, p. 89-365.

- TOGBE, K.A. - (1991) - "Les chapeaux de fer du Togo. Étude pétrographique, mineralogique et géochimique." - França, 204p. (Thèse de Doctorat) - Université Poitiers, França.
- TRRSCHIKA, C.; ROVE, O.N.; MOREAU, D.; BARRINGER, J.R. (1929) - "Boxwork siderite". **Economic Geology**, v. 24, p. 677-686.
- VALSANI, E.; CANN, J.R.; RASSIOS, A. (1994) - "The mineralogy and geochemistry of a hydrothermal alteration pipe in the Othris ophiolite". **Greece Chemical Geology**, v.14, p.235-266.
- VEMPATI, R.K.; MORRIS, R.V.; LAUER, H.V., Jr; HELMKE, P.A. (1995) - "Reflectivity and other physicochemical properties of Mn-substituted goethites and hematites". **Journal Geophysical Research**, v.100 p.3285-3295.
- WATMUFF, I.G. (1974) - "Supergene alteration of the Mt. Windarra nickel sulphide ore deposit, Western Australia". **Mineralium Deposita**, v.9, p. 199-221.
- WERNICK, E.; ARTHUR, A.C.; FIORI, A.P. (1981) - "Reavaliação dos dados geocronológicos da região nordeste do estado de São Paulo e unidades equivalentes dos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro". In: SIMPOSIO REGIONAL DE GEOLOGIA DE CURITIBA, 3., Curitiba. **Atas**. São Paulo, SBG/SP. p. 1328-1342.
- WILHELM, E.; KOSAKEVICH, A. (1979) - "Utilization des chapeaux de fer comme guides de prospection". **Bulletin. Bureau Recherche Géologique et Mineralogie. Serie II**, v. 2, n. 2/3, p. 109-140.

Anexo 1

TABELA 1 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para flogopitas de amostras de minério oxidado de Canoas 1 (% peso)

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO3	TOTAL
H65	37,08	13,90	12,85	23,66	0	8,05	1,88	0	0	1,671	0	0	99,10
E10	41,92	13,19	8,27	24,86	0	9,59	1,61	0	0	0	0	0,60	101,00
E9	41,38	12,99	6,76	26,07	0	9,42	1,88	0	0	0	0	0,36	99,84
E4	41,60	13,52	8,27	25,02	0	9,37	2,37	0	0	0	0	0,35	100,50
E8	42,49	13,88	7,17	26,57	0	9,28	1,90	0	0	0	0	0,59	102,90
E3	40,14	12,45	8,84	23,91	0	9,28	1,68	0	0	0	0	0,50	96,80
E12	42,38	13,49	8,15	25,75	0	9,28	2,41	0	0	0	0	0,34	102,70
E5	40,15	12,87	9,59	23,73	0	9,27	2,14	0	0	0	0	0	98,50
E2	41,48	12,19	7,51	25,32	0	9,26	1,95	0	0	0	0	0,68	98,39
E7	41,88	13,18	7,49	25,76	0	9,25	2,08	0	0	0	0	0,69	101,20
E18	39,72	12,77	8,13	24,40	0	9,20	1,67	0	0	1,19	0	0,42	98,30
E11	39,20	12,97	9,93	22,78	0	9,14	2,43	0	0	0	0	0,4	97,75
E1	41,47	12,69	7,53	24,87	0	9,05	2,03	0	0	0	0	0,39	98,03
E16	40,05	12,36	7,36	24,60	0	8,91	1,53	0	0	1,18	0	0	96,65
E6	42,59	12,82	7,09	26,31	0	8,90	2,06	0	0	0	0	0,54	101,50
E19	40,26	12,26	8,35	24,36	0,18	8,88	1,13	0	0	0,78	0	0	96,20
E17	41,44	12,12	5,15	26,04	0	8,81	0,69	0	0	1,14	0	0,31	95,70
H50	56,61	1,53	6,79	35,00	0	0	0	0	0	0	0	0	100,40
Mínimo	37,08	1,53	5,15	22,78	0	0	0	0	0	0	0	0	
Máximo	56,61	13,90	12,85	35,00	0,18	9,59	2,43	0	0	1,67	0	0,69	
n	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	

TABELA 2 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para clorita de amostras do minério oxidado da mina de Canoas 1 (% peso)

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO3	TOTAL
H41	26,60	10,32	17,25	18,09	0	0,14	1,15	22,76	0	0	0	0	96,31
H37	24,01	8,25	16,20	15,35	0	0	0,61	22,40	0	0	0	0	87,25
H44	29,00	10,73	17,04	20,56	0	0,29	0,97	22,30	0	0	0	0	100,90
H33	28,33	11,26	17,27	19,61	0	0	0,87	22,13	0	0	0	0	99,96
D47	24,63	9,95	18,77	15,24	0	0	0,47	21,95	0	0	0	0,33	91,35
H84	25,76	9,29	17,22	17,53	0	0	0,94	21,70	0	0	0	0	93,48
H47	26,75	9,96	16,59	17,56	0	0,28	0,90	21,67	0	0	0	0	94,20
H81	27,15	10,14	14,86	19,23	0	0	1,18	21,66	0	0	0	0	95,67
H30	25,59	9,18	15,85	16,96	0	0,24	0,80	21,47	0	0	0	0	91,18
H29	26,40	9,90	16,25	17,89	0	0,27	0,94	21,41	0	0	0	0	94,23
H59	25,14	9,06	17,07	15,96	0	0	0,64	21,40	0	0	0	0	90,15
H79	27,00	9,52	15,37	19,12	0	0,16	1,17	21,39	0	0	0	0	94,68
D22	26,53	11,42	15,12	16,03	0	0,45	1,08	21,09	0	0	0	0	91,71
H73	26,46	9,56	18,24	17,90	0	0	1,04	21,03	0	0	0	0	95,08
H83	26,52	10,09	15,31	19,87	0	0	1,02	20,75	0	0	0	0	94,76
D57	25,19	10,20	18,54	15,52	0	0	0,51	20,61	0	0	0	0,33	90,90
H117	25,95	9,81	17,97	17,53	0	0,14	0,63	20,56	0	0	0	0	93,57
H137	27,55	10,05	15,61	17,94	0	0,79	1,38	20,55	0	0	0	0	94,48
D23	27,51	10,74	16,49	17,54	0	0,33	0,94	20,55	0	0	0	0,42	94,51
H96	25,49	8,86	15,69	16,68	0	0,42	0,86	20,48	0	0	0	0	89,82
H178	28,14	10,69	16,28	18,86	0	1,32	1,09	20,47	0	0	0	0,45	98,30
D37	22,88	10,31	18,29	13,50	0	0	0,45	20,42	0	0	0	0,42	86,26
H40	26,35	9,52	15,90	17,16	0	0,33	0,72	20,33	0	0	0	0	90,97
H145	28,14	9,11	16,08	19,70	0	0,13	0,68	20,32	0	0	0	0	95,16
D39	24,11	9,50	18,07	12,02	0	0	0,00	20,31	0	0	0	0	83,99
D45	24,41	9,92	18,75	14,26	0	0	0,18	20,28	0	0	0	0	87,80
H98	27,10	10,04	16,16	18,70	0	0,34	1,05	20,17	0	0	0	0	94,14
D38	24,16	9,86	17,84	14,87	0	0,17	0,00	19,72	0	0	0	0,51	87,13
H100	27,19	9,97	15,44	19,04	0	0,60	0,65	19,71	0	0	0	0	93,58
D40	24,43	9,90	18,59	14,64	0	0,16	0,31	19,66	0	0	0	0,32	88,01

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO3	TOTAL
H101	27,49	10,26	15,40	18,42	0	0,73	0,98	19,64	0	0	0	0	93,83
H82	27,90	9,96	14,37	20,17	0	0,16	1,01	19,64	0	0	0	0	93,90
D33	25,81	10,52	15,67	15,74	0	0,22	0,79	19,53	0	0	0	0,73	88,99
D41	23,21	10,17	18,55	14,10	0	0	0,39	19,53	0	0	0	0,46	86,42
H136	26,62	9,06	16,67	18,04	0	0	0,00	19,40	0	0	0	0	90,78
H91	25,12	9,27	16,45	17,44	0	0	0,63	19,32	0	0	0	0	89,90
D59	24,20	10,21	19,90	14,57	0	0	0,36	19,31	0	0	0	0	88,55
H146	26,84	8,86	15,64	17,46	0	0,61	0,86	19,30	0	0	0	0,47	91,24
H141	28,76	9,32	16,18	18,97	0	1,24	0,51	19,25	0	0	0	0	95,25
H147	26,94	9,12	16,15	19,16	0	0,34	0,62	19,18	0	0	0	0,31	92,51
D35	24,36	9,53	14,26	15,19	0	0,14	0,77	19,13	0,75	0	0	1,18	86,07
H97	28,28	10,38	16,19	18,99	0	1,45	0,92	19,06	0	0	0	0	96,40
H62	27,28	9,10	14,72	17,81	0	0,40	0,60	18,86	0	0	0	0	89,18
D46	23,56	10,04	18,64	14,10	0	0	0,76	18,85	0	0	0	0	85,95
H130	28,28	9,84	16,88	20,37	0	0,38	0	18,82	0	0	0	0,41	95,58
H177	27,32	9,28	16,20	18,96	0	0,20	0,52	18,75	0	0	0	0,44	92,36
D43	24,82	10,56	18,24	15,59	0	0,19	0,35	18,58	0,56	0	0	0	88,90
H43	27,51	9,78	15,75	18,30	0	0,81	1,25	18,55	0	0	0	0	91,94
H138	28,18	10,38	15,63	19,26	0	0,53	1,28	18,55	0	0	0	0	94,94
H150	28,96	10,12	15,30	19,73	0	0,21	0,77	18,41	0	0	0	0	94,48
H32	27,50	9,67	16,44	18,33	0	1,24	1,03	18,40	0	0	0	0	92,60
D31	27,89	13,15	9,32	15,02	0	0,96	0,94	18,29	0	0	1	0,51	87,43
H74	25,44	9,25	18,67	17,69	0	0	0,92	18,20	0	0	0	0	91,69
D42	23,26	10,46	20,93	14,53	0	0	0,68	18,15	0	0	0	0,47	88,47
H144	27,89	9,09	15,55	18,83	0,67	0	0,76	17,93	0	0	0	0,42	91,72
H151	29,54	9,98	15,19	20,91	0	0,15	0	17,92	0	0	0	0	94,52
H86	28,25	11,22	13,79	20,21	0	1,24	1,17	17,88	0	0	0	0	94,36
D25	28,28	12,71	11,05	16,47	0	0,80	1,63	17,88	0	0	0,69	0	89,82
H149	28,40	10,15	16,26	17,61	0	2,00	0,85	17,87	0	0	0	0	93,76
H76	25,90	9,55	18,68	17,74	0	0	0,71	17,81	0	0	0	0	91,04
H154	27,93	10,47	18,16	19,19	0	0	0,65	17,81	0	0	0	0	95,09
H67	27,74	9,94	15,18	18,14	0	0,55	0,89	17,78	0	0	0	0	91,43
H77	27,21	10,26	19,13	19,03	0	0	1,06	17,69	0	0	0	0	95,50
H148	28,51	10,10	15,82	18,26	0	1,65	1,25	17,62	0	0	0	0	93,91
D28	29,51	13,39	11,31	19,07	0	1,02	0,54	17,57	0	0	0,93	0	93,71
H80	28,12	10,19	14,61	19,97	0	0,28	1,27	17,53	0	0	0	0	92,91
H68	29,02	10,68	15,96	19,03	0	1,12	0,78	17,50	0	0	0	0	94,53
H35	27,52	9,93	15,90	18,10	0	1,08	0,92	17,40	0	0	0	0	90,85
D34	24,47	10,33	14,17	14,78	0	0,30	0,90	17,34	0	0	0	1,07	83,36
H46	28,59	10,43	14,36	19,77	0	0,77	0,94	17,21	0	0	0	0	92,57
D54	26,45	10,77	12,09	17,34	0	1,11	0,73	17,20	0	0	0	0,37	86,05
D62	24,98	10,45	17,99	16,79	0	0	0,57	16,96	0	0	0	0	87,74
H93	28,92	10,60	15,54	18,99	0	1,77	1,01	16,89	0	0	0	0	94,73
D36	30,27	12,46	9,78	17,74	0,31	1,88	0,99	16,75	0	0	0,74	0,78	91,70
H127	29,40	10,26	16,19	20,94	0	0,62	0,63	16,68	0	0	0	0,31	95,97
H38	31,07	11,03	16,13	22,47	0	0,15	0,78	16,61	0	0	0	0	98,25
D48	24,02	9,58	14,91	13,07	0	0,53	0,48	16,60	0	0	0	0	79,19
D61	23,39	9,90	20,92	13,88	0	0,00	0,76	16,45	0	0	0	0,62	85,90
H131	29,91	11,61	15,07	20,04	0	2,53	0,83	16,41	0	0,61	0	0,47	98,34
H69	31,58	10,93	15,78	22,42	0	0,24	0,72	16,41	0	0	0	0	98,07
D53	26,09	11,36	11,47	17,95	0,24	1,06	0,71	16,38	0	0	8,52	0,43	94,21
H160	32,47	10,67	14,92	21,33	0,23	2,15	0,90	16,22	0	0	0	0	99,52
H55	26,77	10,12	20,50	18,57	0	0,30	0,87	16,18	0	0	0	0	93,31
H39	32,50	11,32	14,45	23,41	0	0,25	0,66	16,07	0	0	0	0	98,65
H61	30,12	10,13	16,13	20,63	0	0,51	0,65	16,00	0	0	0	0	94,51
H169	27,57	10,90	16,05	19,76	0	0	0,78	15,92	0	0	0	0,98	92,65
H7	24,09	8,74	20,51	16,53	0	0,17	0,78	15,88	0	0	0	0	87,46
D63	23,73	9,71	17,26	15,31	0,20	0,27	0	15,83	0	0	0	0,60	82,91
D24	25,59	9,82	15,20	18,09	0	0	0	15,70	0,64	0,50	0	0,63	86,37
H49	32,85	10,97	14,10	22,81	0	0,75	1,07	15,69	0	0	0	0	98,59
H135	21,34	9,22	17,63	19,24	0,29	0	0	15,48	0	0	0	0	84,11

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO3	TOTAL
H6	29,79	10,95	16,56	19,77	0	1,95	0,93	15,47	0	0	0	0	95,42
H143	27,94	10,01	17,89	20,08	0,30	0,39	0,73	15,40	0	0	0	0,40	93,82
H58	30,35	9,78	14,74	20,25	0	0,99	0,66	15,31	0	0	0	0	92,82
D58	23,42	10,38	22,28	13,47	0	0	0,68	15,31	0	0	0	0,53	86,07
D21	31,63	13,56	10,16	17,36	0,27	2,64	1,14	15,11	0	0	0,73	0	92,59
H153	30,30	10,67	16,69	19,82	0,24	2,09	1,24	15,11	0	0	0	0,34	97,09
H3	29,24	10,81	18,10	18,57	0	2,02	1,11	14,44	0	0	0	0	95,19
D20	27,88	12,11	10,10	15,44	0,21	2,38	1,45	14,43	0	0	0,83	0,32	85,13
H176	30,26	10,67	17,07	20,45	0,34	0,81	0,86	14,42	0	0	0	0	95,51
H34	33,09	12,74	14,30	22,12	0	3,02	1,22	14,00	0	0	0	0	100,50
H170	25,55	10,23	20,45	19,22	0	0	0,71	14,00	0	0	0	0,37	91,33
H70	29,91	10,67	18,90	20,63	0	0	0,54	13,94	0	0	0	0	95,09
H27	27,79	10,49	20,30	18,28	0	1,46	0,84	13,62	0	0	0	0	93,77
D27	30,41	13,01	10,91	16,29	0,27	2,13	0,92	13,42	0	0	0,61	0,49	88,44
H72	29,47	10,83	14,06	19,16	0	2,99	0,91	13,39	0	0	0	0	91,33
D56	30,62	13,18	8,35	18,21	0	2,66	0,79	13,36	0	0	0,84	0,49	88,49
D52	27,31	10,16	10,43	16,60	0,23	1,53	0,62	12,96	0	0	0	0,66	80,50
H56	30,94	11,10	18,30	21,57	0	1,47	0,77	12,83	0	0	0	0	96,99
H42	31,28	11,26	13,66	19,93	0	4,21	1,22	12,63	0	0,66	0	0	95,28
H159	30,84	11,24	16,13	19,25	0	3,66	1,59	12,61	0	0,81	0	0,33	97,06
D60	22,11	9,73	17,14	13,46	0,19	0,51	0,45	12,55	0	0	0	1,07	77,20
H36	35,85	13,21	14,15	26,15	0	1,88	1,00	12,45	0	0	0	0	104,70
H126	31,50	11,03	15,96	26,29	0	0,19	0,42	12,23	0	0	0	0	98,12
H11	25,38	9,02	23,22	15,99	0	0,51	1,01	11,94	0	0	0	0	87,54
H175	31,25	11,97	21,80	24,05	0	0	0,51	11,77	0	0,57	0	0,50	102,40
H171	27,41	11,14	19,75	20,80	0	0,14	0,53	11,69	0	0	0	0,37	92,65
D26	31,17	12,83	11,77	18,03	0	2,90	1,37	11,61	0	0	0	0,44	90,11
H21	26,41	10,21	26,75	18,99	0	0	0,95	11,60	0	0	0	0	95,52
D55	31,27	12,77	8,15	17,43	0	3,03	0,86	11,48	0	0	0	0	84,98
H31	33,31	12,50	13,29	22,13	0	4,06	1,10	11,28	0	0	0	0	97,65
H60	32,43	10,85	13,84	22,28	0	3,01	0,82	11,13	0	0	0	0	95,06
H103	26,46	9,84	21,04	19,39	0	0,27	0,81	11,12	0	0	0	0	89,89
D51	30,91	12,75	8,08	17,64	0	3,26	0,80	10,90	0	0	0	0,62	84,94
H129	29,01	12,19	21,05	23,37	0	0,14	0,61	10,87	0	0	0	0	97,95
H78	26,45	11,36	21,64	21,11	0	0	0,86	10,33	0	0	0	0	93,64
H17	27,18	11,16	22,96	20,10	0	0	0,84	9,97	0	0,87	0	0	93,49
H134	28,16	11,29	19,77	21,80	0,36	0	0,64	9,87	0	0	0	0,42	93,15
H173	30,36	11,76	19,65	22,11	0	0,17	0,77	9,81	0	0	0	0,31	94,94
H125	28,61	10,89	18,60	24,93	0	0	0,44	9,13	0	0	0	0,28	93,69
H48	35,04	12,57	13,74	23,85	0	4,49	1,38	8,85	0	0,61	0	0	100,50
H99	31,00	11,44	13,40	20,46	0	3,65	1,09	8,55	0	0,89	0	0	91,21
H166	26,39	10,42	19,31	22,00	0,15	0	0,96	8,34	0	0	0	0,39	88,43
H168	27,07	11,32	21,82	20,89	0,20	0	0,63	8,32	0	0,50	0	0,39	91,94
D30	32,46	14,88	12,36	21,63	0	2,88	0,76	8,23	0	0	0	0,42	93,60
H95	32,62	11,84	12,55	21,42	0	4,31	1,21	7,87	0	0,97	0	0	93,51
D50	32,10	13,57	9,00	17,56	0,20	5,05	1,04	7,80	0	0	0	0,34	86,66
H57	27,43	11,78	24,28	20,63	0	0	0,58	7,69	0	0	0	0	92,39
H128	34,52	11,46	13,86	23,85	0	5,20	0,96	7,68	0	0	0	0,47	98,66
D32	34,07	14,14	12,01	18,84	0,27	4,88	1,19	7,47	0,51	0	0	0	93,38
H16	28,15	11,77	23,25	20,07	0	0,15	0,72	7,37	0,00	0	0	0	91,99
H2	33,39	12,35	15,08	20,77	0	4,48	1,57	7,35	0,00	0	0	0	95,38
H63	36,20	12,07	13,22	22,80	0	5,14	1,45	7,31	0,00	0	0	0	98,19
H1	26,70	9,54	26,39	18,31	0	0,65	1,05	7,25	0,00	0	0	0	91,01
H45	28,35	11,94	22,57	21,68	0	0	0,59	6,98	0,00	0	0	0	92,65
H172	26,96	11,57	21,24	20,07	0,29	0	0,78	6,93	0,00	0	0	0,48	89,31
H28	33,75	12,51	14,80	21,65	0	5,09	1,08	6,89	0,00	0,78	0	0	97,03
H53	28,51	12,04	25,51	23,94	0	0,00	0,81	6,63	0,00	0	0	0	98,05
H104	33,01	11,82	12,42	21,10	0	4,69	1,07	6,48	0,00	0,92	0	0	92,21
H54	26,53	10,51	30,07	19,96	0	0	0,95	6,18	0,00	0	0	0	94,59
H71	35,40	13,18	12,54	22,97	0	5,89	1,25	6,14	0,00	0,67	0	0	98,04
H85	30,41	11,15	15,52	27,47	0	0,21	0,67	5,92	0,00	0	0	0	92,07

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	CuO	SO3	TOTAL
H92	33,40	11,55	12,22	21,15	0	5,22	0,99	5,88	0,00	1,13	0	0	92,23
H20	26,68	11,89	26,88	19,59	0	0	0,82	5,85	0,00	0	0	0	92,37
H87	36,41	14,17	10,30	28,00	0	5,72	1,52	5,72	0,00	1,09	0	0	105,40
H13	23,32	12,55	26,50	20,81	0	0	1,11	5,34	0,00	0	0	0	95,02
H10	21,91	9,22	28,32	15,80	0	0	0,75	5,32	0,00	0	0	0	82,02
H161	36,86	11,99	14,10	23,56	0	5,86	0,98	5,30	0	0,69	0	0	99,76
H25	28,95	14,07	23,94	23,44	0	0,32	0,85	5,09	0	0	0	0	97,81
H15	27,57	12,12	26,71	21,22	0	0	0,74	4,92	0	0	0	0	93,68
H26	27,41	12,02	28,67	21,04	0	0,14	0,81	4,74	0	0	0	0	95,33
H94	33,36	12,44	12,07	21,47	0	5,48	1,11	4,61	0	1,01	0	0	92,55
H174	26,35	11,39	23,17	21,18	0	0	0,40	4,52	0	0,68	0	0,29	87,99
H64	35,50	12,57	13,11	22,39	0	6,70	1,61	4,25	0	1,20	0	0	97,95
H167	29,07	13,12	21,56	24,78	0,27	0	0,61	4,11	0	0	0	0,47	94,83
H88	36,23	12,86	9,88	24,51	0	6,02	1,20	3,91	0	1,18	0	0	96,29
H14	28,11	13,15	28,37	22,66	0	0	0,78	3,82	0	0	0	0	97,26
H18	26,71	12,22	27,94	20,80	0	0	0,65	3,81	0	0	0	0	92,54
H19	28,14	12,81	27,69	22,05	0	0	0,68	3,66	0	0	0	0	95,37
H102	30,43	11,09	17,16	25,62	0	0,19	0,34	3,43	0	0	0	0	89,26
H165	30,41	12,20	18,43	31,70	0,22	0	0,44	3,38	0	0	0	0,37	98,08
H89	38,54	14,19	10,15	26,61	0	6,70	1,46	3,33	0	1,02	0	0	102,50
H23	27,63	12,31	27,68	23,02	0	0,16	1,07	3,24	0	0	0	0	96,08
H51	30,86	12,10	18,67	32,84	0	0	0,70	3,06	0	0	0	0	98,22
H4	38,37	14,21	15,04	24,31	0	7,59	1,40	2,98	0	1,25	0	0	105,10
H24	27,44	12,86	27,25	22,11	0	0	0,62	2,69	0	0	0	0	94,04
H162	30,18	13,08	23,95	27,18	0	0,15	0,65	2,61	0	0	0	0	98,13
H52	29,73	11,58	19,44	33,08	0	0	0,80	2,53	0	0	0	0	97,57
H142	36,14	12,56	14,44	22,32	0	7,59	1,30	2,51	0	1,57	0	0	98,85
H66	34,65	11,57	12,67	22,00	0	6,81	1,46	2,41	0	1,59	0	0	93,16
H75	31,33	12,04	17,33	33,92	0	0	0,53	2,38	0	0	0	0	98,36
H139	37,53	13,53	12,93	24,38	0	8,02	2,01	2,26	0	1,22	0	0	101,90
H8	37,56	13,69	13,63	24,73	0	7,29	1,24	2,15	0	1,06	0	0	101,70
H152	39,91	14,25	13,75	25,34	0	8,29	1,78	2,07	0	1,97	0	0	107,70
H164	27,62	12,62	23,04	25,92	0,17	0	0,62	2,02	0	0	0	0,29	93,47
H116	38,42	12,83	12,96	24,87	0	7,74	1,12	1,82	0	0,77	0	0	100,50
H158	37,64	13,28	14,04	23,79	0	7,70	1,78	1,73	0	1,45	0	0	101,40
H163	28,16	12,99	25,56	25,87	0,24	0	0,62	1,70	0	0	0	0	96,00
H9	37,29	13,22	14,56	23,92	0	8,37	1,07	1,68	0	1,17	0	0	101,30
H12	35,60	13,29	12,03	23,26	0	7,28	0,98	1,35	0	0,71	0	0	94,95
H133	37,59	13,60	12,10	24,60	0	8,17	2,14	1,03	0	1,68	0	0,38	101,70
H140	38,99	14,12	11,72	27,12	0	8,39	1,69	1,02	0	1,27	0	0,35	105,40
H132	37,56	13,51	12,34	24,11	0	8,39	2,01	0,87	0	1,72	0	0,42	101,40
H5	37,99	13,77	15,46	23,92	0	8,17	1,44	0,86	0	1,06	0	0	103,10
E30	40,23	12,25	7,48	24,32	0	8,84	0	0,82	0	0	0	0,38	94,32
H115	39,10	14,43	11,44	26,39	0	8,57	2,21	0,76	0	1,67	0	0	104,60
Mínimo	21,34	8,25	7,48	12,02	0	0	0	0,76	0	0	0	0	
Máximo	40,23	14,88	30,07	33,92	0,67	8,84	2,21	22,76	0,75	1,97	8,52	1,18	
n	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	196	195	

TABELA 3 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para talco de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TOTAL
F1	52,96	0,994	3,68	25,85	0	83,48
F2	51,20	0	3,95	26,86	0	82,01
F3	54,14	0	3,29	29,29	0	86,72
F4	56,45	0	4,29	30,07	0	90,81
F5	56,57	0	3,57	30,18	0	90,32
F6	55,72	0	3,64	29,69	0	89,05
F7	57,66	0,45	3,66	31,08	0	92,85
F8	56,71	0	4,03	30,20	0,12	91,06
F9	58,05	0,43	3,26	31,61	0	93,35
G13	44,29	0,78	15,86	24,40	0	85,33
G14	54,23	0,45	10,29	29,86	0	94,82
H50	56,61	1,53	7,55	35,00	0	
Mínimo	44,29	0	3,257	24,4	0	
Máximo	58,05	1,533	15,86	35	0,118	
n	12	12	12	12	12	

TABELA 4 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)

	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO	P ₂ O ₅	TOTAL
F145	36,49	0,18	29,51	25,55	0,56	1,17	0	94,14
F147	33,13	2,43	26,51	17,04	0,40	0	0	80,15
F148	33,92	4,04	24,67	15,55	0,62	3,31	0	83,12
F149	33,99	4,17	25,73	15,87	0,48	3,00	0	84,58
F150	34,57	0,536	25,72	18,55	0,35	0,87	0	81,14
F151	35,07	3,64	26,80	22,99	0,68	0	0	89,97
F152	35,14	0,59	24,06	19,93	0,40	0	0	80,60
F153	35,59	0	28,16	25,35	0,55	0,93	0	90,96
F42	35,72	0,23	27,48	23,52	0,63	0	0	88,16
F43	35,95	0	28,98	23,80	0	0	0	89,27
F44	36,30	2,33	28,90	20,44	0,32	0	0	89,22
F45	36,31	0	29,33	24,53	0,48	0,88	0	92,09
F46	36,36	0	28,05	24,52	0	0	0	88,93
F47	36,41	0,15	29,18	24,49	0	0	0	90,63
F48	36,44	0	29,38	22,06	0	0	0	88,78
F49	36,47	0,24	28,79	26,22	0,56	0,88	0	93,17
F50	36,55	3,79	29,40	18,30	0	0	0	88,34
F51	36,62	0,25	27,81	24,98	0,38	0	0	90,43
F52	36,69	2,35	26,22	19,55	0,52	0	0	86,81
F53	36,70	7,74	30,62	2,34	0,54	0,82	0,43	80,26
F54	36,78	3,72	27,26	16,80	0	0	0	85,34
F55	36,83	7,64	28,85	1,97	0,57	0,27	0,54	77,19
F56	36,87	0	28,37	23,88	0,46	0	0	89,58
F57	36,92	0,15	29,69	25,77	0,50	0	0	93,63
F58	36,95	4,93	28,67	18,45	0,42	0	0	92,09
F59	36,96	7,37	28,37	1,77	0,57	0	0	76,32
F60	37,00	0,89	28,71	25,65	0,50	1,19	0	94,52
F75	37,04	0,86	26,00	22,43	0,51	0	0	87,84
F76	37,08	7,47	29,04	2,60	0,43	0	0,36	78,97
F78	37,11	7,78	29,85	1,07	0,48	0	0,40	77,38
F81	37,23	3,27	28,67	19,85	0,42	0	0	90,02
F82	37,34	0,15	26,80	23,65	0	0	0	88,42
F84	37,36	0	28,66	25,03	0,34	0	0	91,38
F93	37,41	7,28	29,77	1,54	0	0	0	76,75
F94	37,42	0	28,12	26,93	0	0	0	92,94
F95	37,45	8,15	30,45	0,67	0,33	0	0	79,11

	Fe2O3	K2O	SO3	PbO	Al2O3	ZnO	P2O5	TOTAL
F96	37,52	0	28,87	26,63	0,39	0	0	94,05
F114	37,64	3,92	28,30	18,44	0	0	0	88,68
F115	37,71	3,11	26,97	20,50	0	0	0	88,72
F116	37,72	7,74	29,20	2,74	0,36	0	0,40	79,88
F117	37,84	0,407	29,03	23,58	0	0	0	90,86
F118	37,87	1,888	29,66	21,80	0,48	0	0	92,50
F123	37,94	7,71	30,53	1,28	0,47	0	0,32	78,71
F124	38,06	0	29,18	27,40	0	0	0	95,44
G1	38,08	1,55	29,30	24,09	0,41	0	0	94,15
G2	38,11	0,18	28,14	26,95	0	0	0	93,99
G3	38,13	1,06	30,31	23,18	0	0	0	93,13
G4	38,14	6,78	29,44	6,79	0	1,19	0	83,29
G5	38,14	4,38	29,64	16,15	0	0	0	88,79
G6	38,22	4,27	26,53	14,30	0	0	0	84,38
G7	38,27	3,37	28,03	19,70	0	0	0	89,59
G8	38,31	5,59	29,12	11,04	0,32	0	0	85,15
G9	38,36	0	28,36	25,06	0	0	0	92,08
G26	38,46	4,31	29,04	18,22	0	0	0	90,42
G27	38,53	1,18	23,20	16,83	0,39	0	0	81,35
G28	38,66	7,85	31,22	1,19	0,36	0	0	79,89
C7	38,67	7,83	32,2	0,97	0	0	0,30	80,43
C22	38,68	2,04	29,72	19,86	0	1,01	0	91,64
C23	39,03	3,34	30,08	22,29	0	0,98	0	96,04
C24	39,33	6,42	29,37	7,47	0,39	0	0	83,62
C25	39,34	6,70	31,31	6,73	0,80	0	0	85,21
C26	39,36	5,78	30,40	10,83	0	0	0	86,93
C27	39,57	5,64	24,49	4,23	0,66	0	0	76,86
C28	39,57	0,60	31,11	24,47	0	0	0	96,15
C29	39,58	2,70	30,06	21,57	0	0	0	93,90
C30	39,61	7,47	28,23	0	1,88	0	0,77	81,03
C42	39,61	6,87	31,03	8,93	0	0	0	87,13
C43	39,61	4,65	31,21	17,24	1,12	0	0	94,20
C44	39,66	0,71	30,28	24,15	0	0	0	95,26
C50	39,70	5,50	26,34	6,69	0,42	0	0	80,74
C55	39,74	7,97	32,37	1,43	0,56	0	0	84,09
C57	39,88	7,09	32,12	6,48	0,74	0	0	87,01
C60	39,97	7,03	32,22	7,92	1,01	0	0	88,73
C62	40,13	4,05	27,85	16,23	1,05	0	0	89,66
PM134	40,31	6,90	31,09	7,03	0,55	0	0	86,55
PM134	40,32	0,67	31,20	24,47	0	0	0	97,27
PM134	40,48	4,511	26,91	11,85	0	0	0	83,75
PM134	40,55	5,94	30,64	11,55	0	0	0	89,41
PM134	40,67	6,92	26,97	3,49	0,58	0	0	80,16
PM134	40,69	6,551	30,72	10,77	0	0	0	88,73
PM134	40,93	7,94	33,12	2,49	0	0	0	85,12
Mínimo	33,13	0	23,2	0	0	0	0	
Máximo	40,93	8,147	33,12	27,4	1,876	3,312	0,766	
n	81	81	81	81	81	81	81	

TABELA 5 - Dados obtidos por análises microscópicas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do minério de Canoas 1 (% peso)

	Fe2O3	K2O	SO3	PbO	Al2O3	ZnO	P2O5	TOTAL
PM106	40,94	6,22	30,61	11,56	0,34	0	0	90,48
PM106	40,97	5,35	29,56	12,18	0,36	0	0	89,38
PM106	41,18	1,49	19,56	19,18	1,32	0	0	86,02
PM106	41,27	7,68	32,44	3,26	0,86	0	0	85,78
Mínimo	40,94	1,492	19,56	3,257	0,341	0	0	
Máximo	41,27	7,682	32,44	19,18	1,318	0	0	
n	4	4	4	4	4	4	4	

TABELA 6 A - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do minério de Canoas 1 (% peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	PbO	BaO	SO ₃	TOTAL
PM106	20,29	1,71	53,66	0	0,77	0,19	0	2,29	3,52	0	1,00	84,82
PM106	10,20	2,82	53,72	0	0,23	0	0	3,47	6,21	0,45	1,04	78,93
PM145	8,94	0,36	56,72	0	0,24	0,16	0	0	2,63	0	0,89	71,78
PM106	7,15	2,17	56,75	0	0	0	0	2,36	5,97	0,47	1,06	76,65
PM106	8,28	2,12	58,22	0	0	0	0	3,96	6,67	0,59	1,07	81,45
PM106	13,49	3,49	58,95	0	0,43	0,51	0	2,74	2,57	0	0,75	83,34
PM106	10,60	0	61,53	0	0	0	0	3,90	8,72	0	0,48	85,30
PM106	14,84	3,45	61,55	0	0	0,61	0	2,44	2,26	1	0,85	87,25
PM106	6,95	0,71	63,55	0	0,41	0,13	0	2,84	2,57	0,48	0,83	78,74
PM106	7,54	2,06	64,62	0	0	0	0	3,25	7,15	0	0,98	86,58
PM145	12,22	2,10	64,63	0	0,37	0,22	1,09	3,88	3,65	0	0,66	88,98
PM145	7,18	0,26	64,82	0	0	0,21	0	0	3,64	0	0	77,88
PM145	9,55	0,90	65,02	0	0	0,13	0	0	3,21	0	0,44	81,31
PM145	14,43	2,33	65,68	0	0	0,28	0	0	3,32	0	0,52	90,69
PM145	12,45	0,57	66,41	0	0,28	0,18	0	0	4,14	0	0,67	89,37
PM145	8,36	0	66,86	0	0	0,14	0	0	4,31	0	0	81,85
PM106	3,98	1,32	66,88	0	0	0	0	4,27	3,30	0,42	1,02	82,39
PM145	13,56	0,94	66,89	0	0	0	0	0	4,23	0	0,40	89,40
PM145	9,58	1,79	67,24	0	0	0,28	0,89	2,48	3,12	0	0,54	86,73
PM106	5,48	0,70	67,77	0	0,22	0	0	2,69	2,92	0	0,89	80,97
PM145	14,11	2,56	67,80	0	0,22	0,44	0	3,86	3,05	0,46	0,59	93,44
PM145	11,02	0	67,87	0	0	0,20	0	0	5,36	0	0	86,27
PM145	14,09	2,56	67,88	0	0,22	0,44	0	3,08	3,05	0,46	0,59	93,32
PM145	11,90	0,48	68,47	0	0	0	0	0	4,90	0	0,45	90,65
PM106	4,46	0,32	68,48	0	0,20	0	0	0,92	5,28	0	0,59	80,46
PM106	5,68	0	69,39	0	0	0	0	3,48	3,26	0	1,16	83,58
PM106	5,66	0	69,74	0	0,19	0	0	2,51	1,94	0	0,86	81,43
PM106	5,34	1,37	70,01	0	0	0,18	0	3,17	2,39	0	1,06	84,24
PM145	10,73	0	70,04	0	0	0	0	0	4,66	0	0,39	88,75
PM106	4,96	1,17	70,12	0	0	0	0	3,36	2,31	0,00	0,83	82,94
PM145	10,78	0	70,17	0	0	0	0	2,25	4,20	0	0	88,12
PM145	11,88	0,93	70,43	0	0	0,26	0	0	4,20	0	0	91,05
PM145	6,58	0	70,60	0	0,29	0,21	0	1,63	3,60	0	0,55	83,60
PM106	6,82	0,42	70,98	0	0	0	0,34	1,63	2,12	0	1,15	83,74
PM106	4,89	0,65	71,04	0	0	0	0	2,57	2,11	0	0,72	82,25
PM106	4,55	0,85	71,04	0	0	0	0	2,81	2,15	0	1,01	82,84
PM106	4,86	0,60	71,38	0	0	0	0	3,26	2,38	0	1,07	83,83
PM145	3,15	0	72,10	0	0	0	0	2,01	3,76	0	1,16	82,49
PM106	3,16	0	72,44	0	0	0	0	1,18	3,87	0	0,65	81,99
PM106	5,40	1,06	72,44	0	0	0	0	2,61	2,01	0	1,00	85,17
PM106	5,57	0,55	72,45	0	0	0	0	2,72	2,18	0	1,11	84,92
PM145	7,75	1,07	72,56	0	0,16	0,22	0	2,31	2,78	0	1,13	88,21
PM145	8,11	1,18	72,61	0	0,17	0	0	0	3,54	0	0,76	88,73
PM106	12,09	0,52	73,73	0	0	0	0	1,37	6,96	1,20	1,34	97,79
PM106	6,46	0,73	74,26	0	0	0,24	0	1,52	6,92	0,61	0,64	91,71
PM145	3,07	0	75,18	0	0	0	0	2,00	1,40	0	0	82,37
PM145	5,61	0,36	75,24	0	0	0	0	0	2,83	0	0,79	85,44
PM106	5,63	0	75,58	0	0	0,17	0	1,44	6,94	0	0,60	90,56
PM145	4,09	0,44	75,63	0	0,18	0	0	2,14	2,52	0	0,49	85,68
PM106	5,77	0	75,79	0	0	0,16	0	1,32	6,56	0	0,81	90,76
PM145	6,67	0	76,34	0	0	0,15	0	2,00	2,69	0	0,63	88,94
PM145	5,13	0,30	77,78	0	0,22	0	0	1,84	2,65	0	0,41	88,50
PM145	4,50	0	78,61	0	0,23	0,13	0	2,22	1,35	0	0,00	87,55
PM106	4,431	0	78,61	0	0	0	0	1,31	7,26	0	0,83	93,11
PM145	10,48	1,526	79,06	0	0	0	0	0	3,53	0	1,29	100,00
PM145	4,506	0,37	88,07	0	0	0	0	0	3,81	0	0,93	100,00
PM106	2,65	0	89,79	0	0,18	0	0	1,92	3,40	0	1,53	100,00
n	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	
Min.	2,65	0	53,66	0	0	0	0	0	1,35	0	0	
Máx.	20,29	3,494	89,79	0	0,765	0,612	1,09	4,265	8,72	1,2	1,532	

TABELA 6 B - Dados obtidos por análises microscópicas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Canoas 1 (% peso)

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	SO3	TOTAL
PM132	10,26	3,59	50,17	0	0,33	0,21	0	2,44	7,08	0	0,87	75,92
PM132	12,06	12,06	50,45	2,16	0,36	0,51	0	1,52	9,47	0	1,61	78,33
PM136	7,12	0,77	50,63	0	0,24	0	0	0	16,96	0	0,57	77,15
PM132	13,30	2,32	50,70	0	0,25	0,23	0	2,49	4,54	0	0,59	75,03
PM136	8,87	1,39	50,72	0	0,23	0	0	0	18,18	0	1,02	81,92
PM132	10,67	3,36	51,46	0	0,43	0,23	0	1,51	4,75	0	0,68	74,67
PM136	7,45	0,39	52,63	0	0	0	0	0	23,03	0	0,71	86,80
PM136	10,59	1,85	53,47	0,39	0,20	0	0	0,88	18,43	0	0,75	85,14
PM132	5,85	0,31	53,84	0	0,22	0	0	0	12,13	0	1,00	74,51
PM132	8,22	4,01	54,77	0	0,27	0,29	0	2,71	7,84	0	1,21	79,76
PM132	8,23	2,55	55,05	0	0,46	0,14	0	3,54	4,19	0	0,61	76,24
PM132	8,44	2,72	55,09	0,40	0,19	0,33	0	4,81	4,50	0	0,75	77,53
PM136	11,74	0,85	55,20	0	0,24	0	0	0,85	15,98	0	0	86,91
PM136	12,04	0,68	56,23	0	0,25	0	0	0	0,85	0	1,17	91,16
PM133	14,05	2,88	56,84	0	0,18	0	0	3,64	3,33	0	0,36	81,93
PM132	9,09	0,82	57,32	0	0	0	0	1,87	3,83	0	0,78	74,80
PM136	9,25	3,54	57,51	0	0,17	0,28	0	0	6,94	0	1,72	81,03
PM132	8,77	2,12	57,63	0	0,24	0,31	0	4,97	3,44	0	0,61	78,60
PM132	8,63	2,40	58,73	0	0,19	0,24	0	6,95	3,02	0	0,42	81,24
PM132	8,86	2,33	58,82	0	0,17	0,20	0	6,33	3,04	0	0,28	80,43
PM132	8,85	2,33	58,86	0	0,17	0,20	0	6,33	3,01	0	0	80,73
PM133	10,21	3,89	58,92	0	0	0,13	0	4,91	3,42	0	0,69	82,43
PM132	7,84	2,21	59,23	0	0	0,18	0	7,08	3,27	0	0,55	80,98
PM133	8,42	2,73	59,72	0	0	0,15	0	3,89	3,15	0	0,76	79,71
PM133	8,61	2,92	60,02	0	0	0	0	4,98	3,42	0	0,98	81,58
PM133	10,02	3,84	60,90	0	0	0	0	4,19	4,09	0	0	84,03
PM133	10,37	2,33	60,94	0	0	0,14	0	4,61	3,23	0	0,64	82,58
PM133	10,62	3,93	61,03	0	0	0	0	4,21	4,06	0	0,63	84,89
PM133	8,55	2,93	61,45	0	0	0	0	4,48	3,06	0	0,78	81,64
PM134	7,36	1,80	61,51	0	0,19	0	0	0	1,40	0	1,16	74,20
PM133	6,83	2,48	61,70	0	0	0	0	3,36	3,30	0	0,80	78,58
PM133	9,40	3,64	61,75	0	0	0,22	0	4,18	3,68	0	0,71	84,34
PM133	7,92	2,12	62,04	0	0	0	0	3,87	3,17	0	0,66	80,11
PM133	9,78	2,59	62,47	0	0,34	0	0	5,23	3,80	0	0,84	85,53
PM133	7,71	2,21	62,94	0	0	0	0	4,00	2,99	0	0,64	80,78
PM133	7,43	2,70	62,94	0	0	0	0	5,05	3,34	0	0,63	82,47
PM132	4,98	0,35	63,29	0	0	0	0	1,47	3,79	0	0,62	74,79
F92	1,86	0,00	64,08	0	0	0	0	6,24	1,74	0	0,96	75,66
PM133	8,44	3,65	64,51	0	0	0	0	5,70	3,49	0	0,73	86,62
PM134	3,95	2,80	64,73	0	0	0	0	0	1,02	0	0,94	74,76
F87	1,87	0,40	64,77	0	0	0	0	5,99	1,39	0	1,23	77,00
PM132	5,58	0,63	64,88	0	0,16	0	0	2,47	5,55	0	0,81	80,54
C76	6,78	1,33	66,49	0,96	0	0	0	3,84	0	0	0,73	80,14
PM132	5,23	0	67,37	0	0	0	0	1,89	5,93	0	0	81,59
PM132	3,32	3,32	67,41	0	0	0,14	0	0	4,69	0	0,53	77,73
F89	4,04	0,66	67,48	0	0	0	0	3,99	1,96	0	1,04	79,16
PM132	3,87	0,00	67,74	0	0	0	0	3,18	3,73	0	0,64	79,70
F128	3,66	2,17	68,06	0	0	0	0	0,88	1,34	0	1,15	78,17
C51	7,51	1,95	68,43	0	0	0	0	1,96	7,68	0	0,59	88,12
F99	2,88	1,50	68,43	0	0	0	0	0,88	1,24	0	1,24	76,52
F127	3,35	2,31	68,73	0	0	0	0	0	1,47	0	0,77	76,62
F100	3,53	0,80	69,07	0	0	0	0	3,40	1,82	0	0,75	79,35

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	SO3	TOTAL
F11	3,30	1,75	69,25	0	0	0	0	1,18	1,07	0	0,75	77,29
F16	3,18	2,23	69,31	0	0	0	0	0	0,84	0	1,14	76,71
F14	2,52	2,13	69,80	0	0	0	0	0	1,07	0	0,91	76,43
F86	2,70	2,40	69,96	0	0	0	0	1,01	1,19	0	1,14	78,39
F129	3,43	1,67	70,06	0	0	0	0	0	1,50	0	1,45	78,11
F91	3,26	1,07	70,17	0	0	0	0	2,15	1,60	0	0,77	79,00
F112	5,04	1,73	70,30	0	0	0	0	1,10	1,50	0	1,09	82,78
F137	3,49	2,31	70,33	0	0	0	0	0	1,4	0	1,2	79,00
F10	3,43	1,98	70,35	0	0	0	0	1,48	1,30	0	0,74	79,28
G12	2,10	2,70	70,36	0	0	0	0	0	1,4	0	1,0	77,81
C77	5,49	2,36	70,40	0	0	0	0	0	0	0	1,53	80,66
F135	2,94	1,87	70,57	0	0	0	0	0,86	0,77	0	1,20	78,53
PM134	4,71	1,14	70,59	0	0	0	0,72	1,26	1,04	0	1,64	82,05
PM134	3,00	2,55	70,85	0	0	0,13	0	1,59	1,52	0	0,81	81,51
F83	4,07	1,34	70,89	0	0	0	0	1,41	1,43	0	0,92	80,05
F97	2,91	1,17	71,07	0	0	0	0	0	1,01	0	1,12	77,28
F119	3,29	1,57	71,28	0	0	0	0	0	1,46	0	1,07	78,68
F134	3,19	1,97	71,32	0	0	0	0	1,03	1,32	0	1,09	79,92
C40	4,61	1,52	71,37	0	0	0	0	0	5,66	0	0,71	83,87
PM134	4,04	3,29	71,56	0	0,19	0	0,27	1,63	1,10	0	1,13	84,47
F109	3,63	1,69	71,73	0	0	0	0	1,02	1,54	0	1,18	81,24
F102	3,72	1,46	71,76	0	0	0	0	1,05	1,33	0	0,98	81,75
PM134	3,21	1,06	71,78	0	0,17	0	0	1,08	1,31	0	1,19	81,36
C21	6,12	1,59	71,86	0	0	0	0	0,98	7,03	0	0,62	88,18
F111	3,42	1,62	72,02	0	0	0	0	0,85	1,05	0	1,14	80,09
F132	2,96	1,90	72,08	0	0	0	0	0	1,22	0	1,16	79,32
F90	3,10	1,91	72,19	0	0	0	0	0	0,84	0	1,02	79,35
F141	2,35	2,07	72,20	0	0	0	0	0,78	0,91	0	1,02	80,12
F98	2,95	1,39	72,59	0	0	0	0	0	1,28	0	1,05	79,65
F80	2,95	1,60	72,59	0	0	0	0	0	1,20	0	1,22	79,57
F18	3,50	2,24	72,63	0	0	0	0	1,24	1,33	0	0,66	83,09
F103	3,17	1,58	72,67	0	0	0	0	0,98	1,36	0	0,98	80,73
F133	2,42	2,35	72,69	0	0	0	0	0	0,81	0	1,28	79,54
F17	3,33	2,06	72,94	0	0	0	0	0,90	0,94	0	0,90	81,06
F101	2,72	1,57	73,07	0	0	0	0	0	1,29	0	1,05	79,69
F113	3,28	1,59	73,16	0	0	0	0	0	1,43	0	1,05	80,86
F131	3,87	1,43	73,21	0	0	0	0	0	2,06	0	1,04	81,62
F106	3,26	1,38	73,22	0	0	0	0	0	1,31	0,51	0,95	80,63
C41	3,88	1,63	73,47	0	0	0	0	0	7,66	0	0,78	87,42
G25	3,33	1,53	73,48	0	0	0	0	0	2,11	0	0,98	81,97
F85	2,80	2,49	73,52	0	0	0,18	0	0	1,13	0	1,81	82,30
C75	7,16	5,41	73,53	0,55	0	0	0	1,52	5,74	0	0,53	94,43
F19	3,15	1,97	73,63	0	0	0	0	1,55	1,43	0	0,80	82,53
F108	3,48	1,40	73,72	0	0	0	0	0,83	1,24	0	1,06	81,73
F140	2,43	1,86	73,99	0	0	0	0	0	0,59	0	1,34	80,20
F74	2,63	1,99	74,01	0	0	0	0	0	0,86	0	0,98	80,47
F120	3,35	1,70	74,06	0	0	0	0	1,28	1,54	0	0,98	83,70
F138	2,71	2,64	74,06	0	0	0	0	0	0,83	0	1,11	81,34
F110	4,21	1,44	74,08	0	0	0	0	1,45	1,46	0	1,06	83,71
F21	3,05	1,46	74,13	0	0	0	0	2,24	1,37	0	0,88	83,13
F139	2,42	2,77	74,19	0	0	0	0	0,81	0,94	0	1,20	82,92
C19	4,55	2,03	74,35	0	0	0	0	0	5,78	0	0,86	88,32
G11	2,53	1,99	74,48	0	0	0	0	0	1,90	0	1,05	82,84
F107	3,30	1,26	74,67	0	0	0	0	1,04	1,75	0	0,73	82,74
G24	3,41	1,24	74,76	0	0	0	0	0,95	1,90	0	0,84	83,40

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	SO3	TOTAL
G15	2,87	1,86	74,80	0	0	0	0	1,35	1,70	0	1,32	84,53
F121	3,08	1,43	74,81	0	0	0	0	0	1,05	0	1,08	81,44
PM134	4,33	2,49	74,82	0	0	0	0	1,70	1,38	0	1,07	87,03
G16	3,25	2,33	75,02	0	0	0	0	1,09	1,77	0	1,09	84,54
F22	3,40	2,30	75,19	0	0	0	0	0	1,47	0	1,02	83,69
C8	4,33	0,65	75,46	0	0	0	0	0	5,75	0	0,51	86,69
G18	2,46	1,59	75,63	0	0	0	0,46	0,79	2,04	0	1,09	84,07
G10	3,08	1,64	75,94	0	0	0	0	0	1,53	0	0,89	83,48
F122	3,16	1,43	75,94	0	0	0	0	0	1,54	0	0,90	82,98
PM134	1,55	0,33	75,99	0	0	0,14	0,26	0	1,68	0	0,78	82,37
G21	2,22	2,38	76,01	0	0	0	0	0,88	1,38	0	1,05	84,39
PM132	8,67	2,74	76,39	0	0,22	0,22	0	2,79	4,25	0	0	76,39
F71	3,33	1,83	76,48	0	0	0	0	0	1,96	0	1,29	84,88
C18	4,66	0,91	76,57	0	0	0	0	0	7,07	0	0,94	90,14
C20	4,69	1,48	76,58	0	0	0	0	0	6,33	0	0,55	89,63
G23	2,65	1,72	76,60	0	0	0	0	0,98	1,94	0	0,84	85,17
F15	3,09	0,80	76,63	0	0	0,13	0	0,69	2,70	0	1,20	85,24
F25	3,92	2,20	76,69	0	0	0	0	0,92	1,34	0	0,97	86,03
F136	3,23	1,12	76,76	0	0	0	0	0	2,02	0	1,26	84,40
PM134	3,05	2,52	76,81	0	0	0	0	0,86	0,70	0	1,00	85,39
F24	3,88	2,34	77,12	0	0	0	0	1,04	1,50	0	0,68	86,56
F20	3,14	1,44	77,13	0	0	0	0	0	1,19	0	0,84	83,73
F34	3,55	2,11	77,29	0	0	0	0	0	1,26	0	1,05	85,58
G22	3,01	1,83	77,88	0	0	0	0	0	1,87	0	1,01	86,13
F142	3,28	1,28	78,00	0	0	0	0	0	1,37	0	1,45	85,38
PM136	3,74	0,54	78,05	0	0,18	0	0	1,18	6,41	0	0,68	91,46
F37	3,36	2,68	78,22	0	0	0	0	0,92	1,08	0	1,11	87,37
F143	3,16	0,72	78,26	0	0	0	0	0	2,62	0	1,35	86,10
F35	3,40	2,04	78,48	0	0	0	0	1,62	1,57	0	1,04	89,46
F68	3,72	2,23	78,54	0	0	0	0	1,44	1,30	0	1,00	89,84
F144	3,57	1,01	78,60	0	0	0	0	0	2,53	0	1,16	86,86
F33	3,80	2,62	78,68	0	0	0	0	1,55	0,82	0	0,86	88,33
F13	3,04	0,42	78,68	0	0	0	0	0	3,15	0	0,97	86,26
C36	3,80	0,74	78,83	0	0	0	0	0	8,21	0	1,16	92,74
F72	3,18	1,38	78,91	0	0	0	0	0	1,68	0	1,08	86,23
F39	3,02	2,80	79,09	0	0	0	0	0	0,60	0	1,47	86,97
F30	3,22	2,79	79,12	0	0	0	0	0	1,30	0	1,00	87,42
F38	3,60	2,25	79,20	0	0	0	0	0	1,15	0	0,84	87,05
F36	2,79	1,55	79,22	0	0	0	0	0	1,32	0	0,98	86,45
F23	3,50	2,33	79,37	0	0	0	0	0	0,88	0	0,93	87,01
F26	3,25	2,52	79,39	0	0	0	0	0	1,51	0	0,72	87,39
F32	3,43	2,54	79,43	0	0	0	0	1,23	1,02	0	1,10	88,74
C53	6,01	1,55	79,45	0	0	0	0	0	5,47	0	0,78	93,28
C38	3,36	0	79,48	0	0	0	0	0	8,83	0	1,28	92,95
F12	3,03	0,68	79,51	0	0	0	0	0	3,29	0	0,83	87,34
F27	3,11	2,84	79,62	0	0	0	0	0	1,30	0	0,98	87,84
F29	3,27	2,59	79,68	0	0	0	0	0	0,75	0	1,18	87,89
F69	3,42	1,95	79,88	0	0	0	0	0,87	1,25	0	0,88	88,63
F31	3,40	2,55	79,98	0	0	0	0	0	0,93	0	1,00	87,85
C52	6,50	0,93	79,99	0	0	0	0	0	5,98	0	0,82	94,98
F67	4,09	2,55	80,20	0	0	0	0	0,89	1,65	0	0,94	90,31
F28	3,42	2,79	80,22	0	0	0	0,42	0	0,85	0	1,10	89,12
F73	3,86	1,01	80,22	0	0	0	0	0	2,11	0	1,23	88,41
F66	3,67	2,16	80,27	0	0	0	0	1,20	1,67	0	1,08	90,45
F62	3,30	2,53	80,38	0	0	0	0	1,07	1,40	0	0,97	89,66

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	K2O	TiO2	ZnO	PbO	BaO	SO3	TOTAL
PM134	4,62	1,48	80,43	0	0,16	0,19	0	0	0,79	0	1,15	90,24
G20	2,98	1,24	81,14	0	0	0	0	0	2,81	0	1,20	89,84
F40	3,14	2,70	81,22	0	0	0	0	0	1,26	0	1,14	89,45
F64	3,54	2,74	81,41	0	0	0	0	1,03	1,28	0	0,94	90,95
C78	4,45	0,72	81,50	0	0	0	0	0	8,59	0	1,07	96,32
PM134	4,33	0,93	81,97	0	0	0,15	0,39	0	2,01	0	0,64	91,26
F65	3,14	1,88	82,12	0	0	0	0	1,45	1,25	0	0,74	91,01
C54	3,96	1,05	82,33	0	0	0	0	0	8,99	0	1,36	97,69
C79	4,48	0,77	83,53	0	0,17	0	0	0	7,24	0	1,36	97,55
G19	2,68	0,78	83,58	0	0	0	0	0	3,51	0	1,03	92,06
F61	3,74	0,92	85,95	0	0	0	0	0	2,06	0	1,01	93,67
C80	3,72	0,40	86,07	0	0	0	0	0	9,97	0	1,52	101,67
F63	4,26	1,02	88,32	0	0	0	0	0	2,48	0	0,62	96,70
F130	3,50	1,82	91,33	0	0	0	0	0	1,21	0	1,25	99,10
n	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	176	
Mínimo	1,55	0	50,173	0	0	0	0	0	0	0	0	
Máximo	14,05	12,06	91,327	2,164	0,456	0,513	0,72	7,077	23,034	0,51	1,812	

TABELA 7 - Dados obtidos por análises microscituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 1 (% peso)

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	K2O	Fe2O3	ZnO	PbO	SO3	TOTAL
PM138	38,62	0,95	0	0	0	53,69	1,10	0	0,59	95,76
PM138	33,69	1,16	0	0,26	0	54,63	1,25	0	0,73	91,86
SC02I	22,20	0,96	0	0,24	0,13	57,73	0	0	0,53	82,37
SC02I	36,93	1,16	0	0	0	59,45	0	0	0,31	99,33
PM138	21,04	0,96	0	0	0	63,05	0	0	0,61	87,03
SC04II	17,33	0,30	0,82	1,68	0,29	65,97	0	0	0,44	91,04
PM138	17,77	0,80	0	0,16	0	66,18	0	0	0,74	86,50
SC06I	5,76	0,58	0,36	0	0,13	66,34	0	0	0,53	74,02
SC04II	5,86	0,60	0	0,34	0,25	66,63	1,05	0	0,65	76,46
PM138	4,19	0,47	0	0	0	67,12	0	0	1,17	74,38
SC06II	4,01	0,50	0	0,16	0	67,25	0	0	0,59	73,42
SC02I	3,27	1,53	0	0,16	0,15	67,99	0	0	0,52	74,17
SC04II	4,86	1,36	0,39	0	0,17	68,50	0,83	0	0,59	77,44
SC04II	6,79	0,52	0	0	0,18	68,63	0,93	0	0,91	79,03
SC06I	4,10	0	0	0,18	0,18	68,94	0,78	0	0,71	75,44
SC04II	5,98	1,843	0	0	0,22	69,13	0,84	0	0,62	79,77
SC04II	6,39	0,798	0	0,18	0,24	69,18	1,63	0	0,34	79,07
PM138	4,15	0,809	0	0,17	0	69,50	0	0	0,99	76,45
PM138	4,28	1,186	0	0,20	0	69,55	1,43	0	0,78	77,95
SC02I	4,11	1,65	0	0,18	0,15	70,00	0	0	0,65	77,42
PM138	4,56	1,619	0	0,17	0	70,19	0	0	0,83	78,56
PM138	4,08	1,74	0	0,23	0	70,54	1,82	0	1,14	80,15
PM138	3,88	1,597	0	0,18	0	70,59	0	0	0,75	78,30
PM138	4,39	1,632	0	0	0	70,71	1,60	0	0,75	79,60
SC02I	4,28	0,332	0	0	0	71,14	0	0	0,46	76,94
SC04II	5,73	1,81	0	0,24	0	71,15	0	0	0,60	80,66
PM138	4,45	1,56	0	0	0	71,20	2,07	0	0,93	80,72
SC04II	5,77	1,11	0	0	0,22	71,29	0,92	0	0,62	80,66
SC06I	5,22	0	0,37	0,19	0	71,85	0	0	0,31	78,65
SC04II	5,84	1,67	0	0	0	72,27	0	0	0,71	83,14
SC04II	4,73	0,79	0	0,21	0,19	72,39	0	0	0,55	79,98
SC06I	3,91	0,45	0	0,16	0	72,40	0	0	0,78	78,69
SC06I	2,44	0,21	0,33	0,22	0,22	72,46	0	0	0	75,98
SC04II	4,35	1,41	0	0	0	72,66	0	0	0,60	79,86
PM138	8,21	0	0	0	0	73,19	1,95	0	0,73	84,49
PM138	4,15	0,63	0	0	0	73,19	1,38	0	0,62	80,15
SC04II	4,12	0,71	0	0,21	0,20	73,23	0	0	0,84	80,21

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	K2O	Fe2O3	ZnO	PbO	SO3	TOTAL
PM138	3,00	0	0	0	0	73,23	0	0	0,75	77,68
SC06I	3,62	0,28	0	0	0	73,28	0	0	0,42	78,54
SC02I	3,47	1,52	0	0,24	0	73,53	0	0	0,37	79,89
SC06II	5,46	1,22	0	0,18	0	73,83	0	0	0,40	81,97
SC06II	2,72	0,46	0	0,22	0	74,17	0	0	1,13	79,58
SC06II	5,42	0,62	0	0,21	0	74,30	0	0	0,31	81,81
SC06II	4,02	0,60	0	0,19	0	74,31	0	0	0,65	80,26
SC02I	8,27	0,47	0,69	0,48	0	74,74	0	0	0,52	85,44
SC06II	6,23	0,79	0,38	0,25	0	74,85	0	0	0,40	83,97
SC06I	6,06	1,08	0,46	0	0,14	75,23	0	0	0,61	84,47
PM138	4,14	0,50	0,55	0,23	0	75,24	0	0	0,75	82,47
PM138	5,55	0	0	0	0	75,29	0	0	0,84	82,90
PM138	3,48	2,01	0	0,19	0	75,59	1,553	0	0,86	84,24
PM138	4,01	0	0	0,18	0	75,75	0	0	0,79	81,73
SC06II	3,36	0	0	0,15	0,14	76,07	0	0	0,72	80,84
PM138	5,62	0,36	0	0,24	0	76,07	1,65	0	1,11	85,54
PM138	3,41	0	0	0,16	0	76,29	0	0	1,07	82,05
PM138	2,64	0	0	0	0	76,32	0	0	0,81	81,23
PM138	4,41	0,53	0	0,2	0,24	76,55	0	0	0,88	83,32
SC06II	4,22	1,02	0	0,28	0	76,62	0,87	0	0,78	84,29
SC06II	6,31	0,93	0,52	0	0	76,78	0	0	0,58	85,21
PM138	4,02	0,58	0	0,36	0	76,93	0	0	0,87	83,90
SC06I	15,94	0,43	0	0,17	0,15	77,01	0	0	0,34	94,82
SC06I	5,16	0	0	0,20	0	77,24	0	0	0	83,70
PM138	5,36	0	0	0,19	0	77,25	0	0	0,76	84,61
SC06II	7,49	0,70	0	0,21	0	77,32	0	0	0,38	87,19
PM138	2,90	0,32	0	0,17	0	77,45	0	0	0,87	82,78
PM138	3,38	0	0	0,20	0	77,49	1,48	0	0,97	84,23
SC06I	5,07	0	0	0,31	0	77,63	0	0,41	0	83,75
PM138	2,98	0,36	0	0	0	77,66	0	0	0,69	82,66
SC06II	4,65	0,82	0	0,24	0,17	77,80	0	0	0,42	84,96
PM138	3,14	0,45	0	0	0	77,82	0	0	1,04	83,44
SC06II	6,03	0,90	0,35	0	0	77,86	0	0	0,40	86,63
SC06I	8,24	0	0	0,24	0,19	77,95	0	0	0	87,57
PM138	2,93	0,44	0	0	0	78,16	0	0	0,93	83,57
SC06I	6,64	0	0,51	0,17	0,32	78,22	0	0	0,30	86,64
PM138	2,90	0,35	0	0,19	0	78,22	0	0	1,13	83,60
SC06I	6,34	0	0,55	0,30	0	78,28	0	0	0,39	86,16
SC02I	2,63	0	0,58	0	0	78,94	1,80	0	0,47	84,91
SC06I	5,15	0	0,36	0,32	0	79,16	0	0	0	85,72
PM138	2,62	0	0	0	0	79,35	0	0	0,57	83,80
PM138	3,70	0	0	0	0	79,42	0	0	0,78	84,77
SC06I	3,90	0,35	0,43	0,35	0	79,51	0	0	0,45	85,59
SC06I	5,86	0,56	0	0	0	79,89	0	0	0,39	87,84
PM138	4,36	0,48	0	0	0	80,19	0	0	0,84	87,58
SC02I	3,62	0	0	0,15	0	80,87	1,21	0	0,37	86,87
SC02I	5,38	0,40	0	0,30	0	81,03	0	0	0,52	88,22
PM138	4,09	0	0	0,19	0	81,38	0	0	0,65	87,42
PM138	4,48	0,29	0	0	0	81,57	0	0	0,50	86,56
SC06I	4,12	0	0,45	0,36	0	82,42	0	0	0,44	88,08
SC02I	2,94	0	0	0	0,18	82,68	0	0	0	87,64
SC06II	3,99	0	0	0,30	0	82,77	0	0	0,35	88,48
SC06II	3,68	0	0,42	0,27	0	83,76	0	0	0,46	89,03
SC02I	3,59	0,38	0	0,19	0	83,90	0	0	0,71	89,70
SC06II	4,01	0	0,357	0,36	0	85,31	0	0	0,43	91,19
SC06II	4,33	0	0	0,41	0	85,38	0	0	0,34	90,79
SC06II	4,79	0,30	0	0	0	85,54	0	0	0,46	91,89
SC06II	3,98	0	0,38	0,23	0	85,97	0	0	0,65	91,63
SC06II	3,92	0	0,39	0,32	0	86,27	0	0	0,43	91,87
SC06I	5,09	0	0	0,41	0	93,26	0	0	0	100,00
Mínimo	2,439	0	0	0	0	53,694	0	0	0	
Máximo	38,622	2,014	0,818	1,682	0,315	93,256	2,074	0,412	1,166	
n	97	97	97	97	97	97	97	97	97	

TABELA 8 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para jarosita de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso)

	Fe2O3	K2O	SO3	PbO	Al2O3	ZnO	P2O5	TOTAL
SC 09 II	41,61	6,805	32,55	9,931	0,444	0	0,43	92,43
SC 09 II	41,88	7,56	33,23	6,46	0,45	0	0	89,85
SC 09 II	42,03	6,72	30,24	7,61	0,59	0	0,32	88,17
PM141	42,06	6,58	31,22	9,75	0,55	0	0,55	91,11
PM141	42,23	5,88	24,29	5,00	0,48	0	0	79,06
PM141	42,25	5,54	28,41	11,05	0,35	0	0	88,60
PM141	42,50	7,03	33,28	9,51	0,59	0	0	93,31
PM141	42,82	7,33	32,17	7,71	0,38	0	0,32	91,11
PM141	42,90	6,94	31,11	6,94	0,42	0	0	89,72
PM141	42,95	6,41	29,85	5,96	0	0	0	86,91
PM141	43,35	6,94	32,94	8,90	0	0	0	92,41
PM141	43,67	8,21	33,53	2,96	0	0	0	88,37
PM141	45,36	8,37	34,30	3,36	0,34	0	0	92,12
PM141	45,79	6,00	21,42	0,72	2,55	0	0,34	80,42
PM141	45,79	6,00	21,42	0,72	2,55	0	0,34	80,42
Mínimo	41,61	5,54	21,42	0,72	0	0	0	
Máximo	45,79	8,37	34,30	11,05	2,55	0	0,55	
n	15	15	15	15	15	15	15	

TABELA 9 - Dados obtidos por análises microssituadas ao MEV/EDS para óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (% peso)

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	K2O	Fe2O3	ZnO	PbO	SO3	As2O3	TOTAL
PM141	6,3	2,01	0	0	0	57,95	0	0,80	0,53	0	71,30
PM141	7,4	2,05	0,51	0	0	58,99	2,90	1,37	0,47	0	74,49
PM141	8,3	2,98	0	0,44	0,16	60,51	2,20	0,46	0,65	0	76,34
PM141	5,4	2,07	0,67	0,20	0,15	62,71	4,48	1,77	0,00	0	78,01
PM141	4,7	0,76	0,47	0	0	63,42	3,11	1,73	0,36	0	74,62
PM141	9,3	0,59	0,4	0	0,17	63,52	3,53	1,52	0,64	0	79,83
SC08II	4,2	0,49	0	0	0,17	67,66	1,35	0,92	0,40	0	76,30
PM141	11,5	5,16	0	0,41	0,33	68,39	2,00	1,05	0,89	1,98	91,85
SC08II	3,8	1,53	0	0,21	0	69,79	0	0,74	1,00	0	78,43
SC09II	3,8	2,18	0	0	0,18	69,90	0	0	0,47	1,76	80,62
SC08II	4,0	0	0	0	0	70,07	0	0,77	0,81	0	76,60
PM141	0,7	0	0	0	0	70,51	1,20	0	0,94	0	73,99
SC08II	2,1	0	0	0	0	70,78	0	0,55	0,52	0	74,81
SC08II	2,7	0,50	0	0	0	71,35	0	0,56	0,88	0	77,08
SC09II	3,27	2,29	0	0,26	0	72,02	0	0	0,43	0	81,45
PM141	5,34	0	0	0,20	0	72,08	0	1,17	0,97	0	80,41
PM141	5,50	0	0	0,15	0	72,98	0	0	0,43	0	80,56
SC08I	2,21	3,84	0	0	0	73,04	1	0	0,84	0	81,54
SC08II	5,77	0,97	0	0,33	0	73,18	0	0,84	1,12	0	83,31
PM141	3,86	0,40	0	0,21	0	73,33	0	0,58	0,65	0	79,64
SC09II	2,82	1,33	0	0,25	0	73,57	0	0,39	0	0	80,25
PM141	5,00	0,37	0	0,30	0	73,57	0	0,89	0,80	0	82,17
PM141	4,32	0,49	0	0,23	0	74,07	0	1,36	0,96	0	82,07
SC09II	2,46	1,42	0	0,30	0	74,26	0,88	0	0	1,41	81,94
SC08I	2,40	0,63	0	0,15	0	74,48	0	0,61	0,62	0	80,05
SC09II	3,24	1,98	0	0,24	0	74,50	0	0	0	1,50	83,64
SC08I	2,25	1,87	0	0	0	74,58	0	0	1,02	0	81,50
SC08I	2,54	1,87	0	0,24	0	75,01	0	0	0,81	0	82,05
PM141	5,34	0	0	0,25	0	75,24	0	1,18	0,58	0	84,04
SC08I	1,65	0,55	0	0	0	75,33	0	0	0,59	0	79,22

	SiO2	Al2O3	MgO	CaO	K2O	Fe2O3	ZnO	PbO	SO3	As2O3	TOTAL
PM141	5,34	0	0	0,18	0	75,50	0	0,76	0,82	0	83,94
PM141	5,06	0,36	0	0	0	75,66	1,38	0,98	0,45	0	84,18
SC09II	3,02	1,63	0	0,31	0	75,85	0,91	0	0	1,24	84,57
SC08I	2,48	0,54	0	0	0,123	76,18	0	0	0,48	0	80,93
SC08II	3,06	0	0	0	0	76,32	1,22	1,31	1,24	0	84,47
SC08I	4,74	3,06	0	0,41	0	76,58	0	0	1,01	0	87,44
SC09II	3,06	1,29	0	0,31	0	76,73	0	0	0,35	1,56	84,17
PM141	2,10	0	0	0	0	76,96	0	0,91	1,02	0	81,66
SC08II	4,12	1,10	0	0,37	0	77,22	0	1,46	1,02	0	86,45
SC09II	3,66	2,09	0	0,35	0	77,29	0,98	0	0,32	0,62	88,48
SC08II	4,18	0,52	0	0,31	0	77,30	0	1,12	0,79	0	84,71
SC09II	3,83	1,32	0	0,41	0,25	77,32	0	0	0,42	1,43	86,68
SC09II	5,07	0,73	0	0,24	0,12	77,60	0	0	0,35	0	86,77
PM141	1,65	0,35	0	0	0	77,86	0	1,29	1,06	0	83,70
PM141	3,70	0,37	0	0	0	77,86	0	0,71	0,77	0	84,15
SC08I	5,39	0,72	0	0,18	0	77,96	0	0,57	0,71	0	86,31
SC08II	3,19	0	0	0	0	78,21	0	1,20	0,87	0	84,61
SC08I	9,08	0,57	0	0,31	0	79,05	0	0,88	0,65	0	91,53
PM141	1,29	0	0	0	0	79,08	0	1,20	1,04	0	83,69
SC08I	1,84	1,98	0	0,16	0	79,09	0	0,49	0,63	0	85,44
SC08II	2,72	0,62	0	0	0	79,50	0	1,00	1,19	0	86,39
SC08I	2,65	3,71	0	0	0	79,81	0	0,69	0,51	0	87,96
SC08I	2,90	3,45	0	0	0	79,81	0	0,50	1,11	0	88,51
SC09II	5,24	0,87	0	0,28	0,15	80,12	0	0	0	0	89,09
SC08II	2,75	0,45	0	0	0	80,67	0	1,70	0,94	0	87,46
PM141	1,52	0,52	0	0,15	0	81,05	0	0,51	0,71	0	85,43
SC08I	2,50	1,36	0	0,16	0	81,18	0	1,47	0,52	0	88,29
SC08II	2,79	0,55	0	0,20	0	81,46	0	1,75	1,04	0	89,49
SC08I	3,25	0,44	0	0	0	81,76	0	0,67	0,47	0	87,62
PM141	1,12	0,58	0	0,21	0	81,81	0,84	0,48	0,71	0	86,02
SC08II	2,65	0,46	0	0	0	82,00	0	1,76	0,98	0	88,91
PM141	1,12	0,48	0	0	0	82,10	0	0	0,96	0	85,80
PM141	6,51	1,35	0	0,24	0	82,20	0	1,69	0,62	0	93,60
SC08I	3,14	1,96	0	0	0	84,83	0	1,25	0,58	0	92,77
PM141	2,95	0,30	0	0,39	0,15	85,27	0	0,70	0,62	0	90,80
SC08II	2,21	0,39	0	0,17	0	85,42	0	1,79	0,93	0	91,34
SC08I	3,90	1,17	0	0,19	0	85,59	0	0,98	0,61	0	93,52
PM141	2,26	0,39	0	0,21	0	85,75	0	0,72	0,65	0	90,51
SC08I	2,31	0,79	0	0	0,16	86,16	0	1,30	0,78	0	91,84
PM141	2,34	0,39	0	0,17	0	86,17	0	0,63	0,51	0	90,48
SC08I	3,27	0,84	0	0,19	0	86,39	0	1,07	0,71	0	92,86
PM141	3,77	0,50	0	0,36	0,13	86,95	0	0,69	0,67	0	93,77
SC08I	2,68	0,60	0	0	0	87,10	0	1,18	0,87	0	92,82
SC08I	2,77	0,71	0,44	0	0	87,12	0	1,98	0,86	0	94,71
PM141	6,63	0,55	0	0,40	0,16	88,69	0	1,34	0,92	0	100,02
Mínimo	0,74	0	0	0	0	57,95	0	0	0	0	
Máximo	11,51	5,16	0,67	0,44	0,33	88,69	4,48	1,98	1,24	1,98	
n	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	

Anexo 2

TABELA 2 - Dados obtidos por análises microsituadas ao MEV/EDS para os óxi-hidróxidos de ferro de amostras do chapéu de ferro da trincheira T/00 do depósito de O'Toole (%peso)

	SiO2	Al2O3	CaO	K2O	Fe2O3	Cr2O3	NiO	CuO	SO3	MnO	TOTAL
PM 52	3,73	0,43	0,23	0,11	56,10	0	0,62	0,70	0	6,47	68,90
PM 55	4,00	0,75	0,29	0	57,09	0	0,59	0	0,89	0	64,08
PM 52	5,42	0,39	0,29	0	59,37	0	0	0,73	0	0,68	67,53
PM 55	5,89	1,02	0	0	59,57	0,5	0,75	0,52	0,63	0	69,60
PM 52	8,36	0,55	0,42	0,12	59,69	0	0	0,58	0,63	3,76	74,46
PM 52	5,45	0,50	0,41	0,12	60,54	0	0	0	0,83	1,20	70,40
PM 52	3,93	0,64	0,20	0	61,26	0	0	0,62	0	5,48	72,73
PM 52	4,86	0,48	0,34	0,19	63,51	0	0,57	1,02	0,51	8,76	80,57
PM 52	6,91	0,74	0,40	0	63,64	0	0	0	0,58	2,14	75,41
PM 52	3,82	0,50	0,36	0	64,62	0	0,54	0	0,65	3,50	74,56
PM 55	8,73	1,85	0,17	0	65,52	0	1,55	0	0,77	0	79,26
PM 52	3,50	0,67	0,36	0	66,70	0	0	0	0,65	1,91	74,24
PM 55	3,22	0,78	0,21	0	66,98	0	0	0	0,90	0	73,50
PM 52	3,37	0,55	0,25	0	67,25	0	0	0	0,47	1,19	74,47
PM 55	3,28	1,31	0,34	0	67,28	0	1,05	0	0,91	0	74,73
PM 55	5,92	1,67	0	0	67,42	0	2,05	0,50	0,87	0	78,83
PM 52	3,62	0,58	0,22	0	67,48	0	0	0	0,66	1,15	74,82
PM 52	2,75	0,46	0,42	0	68,07	0	0,46	0	0,68	1,19	74,76
PM 68	5,58	0	0	0	68,25	0	0,52	0	0	0	75,36
PM 52	3,57	0,47	0,22	0	68,39	0	0	0	0,42	1,82	75,89
PM 52	3,42	0,46	0	0	68,51	0	0	0,65	0	2,09	75,89
PM 55	3,44	1,23	0,33	0,18	68,64	0	1,24	0	0,96	0	76,69
PM 55	3,49	1,30	0,16	0	69,18	0	1,57	0	0,76	0	77,27
PM 55	3,91	0,66	0,31	0,20	69,19	0	0	0	0,78	0	75,96
PM 55	2,71	0,49	0	0	69,71	0	0	0	0,70	0	74,70
PM 52	4,17	1,11	0,27	0	70,09	0	0	0	0,67	0,68	77,77
PM 73R	9,76	0	0	0	70,23	0	0,47	0	0,60	0	82,35
PM 68	1,86	0	0,41	0	70,47	0	0	0	0,26	0	74,07
PM 55	5,83	0,36	0	0	71,08	0	2,68	0	1,10	0	81,86
PM 55	5,76	0,87	0,18	0	71,16	0	1,22	0,61	0,91	0	80,96
PM 55	3,43	0,81	0,20	0	71,16	0	0,88	0,54	0,72	0	79,96
PM 73R	3,86	0	0	0	71,19	0	0	0	0,48	0	76,96
PM 55	2,93	1,10	0,22	0	71,35	0	0	0,54	0,91	0	77,96
PM 52	2,96	0,53	0,21	0	71,37	0	0,49	0	0,48	1,44	78,01
PM 55	3,35	0,39	0	0	71,48	0	0,96	0	0,64	0	77,15
PM 73R	5,47	0,76	0	0,19	71,71	0	0	0,51	1,00	0	82,43
PM 73R	3,85	0,33	0,18	0	71,78	0	0	0	0,75	0	77,82
PM 73R	5,48	0	0,15	0	72,41	0	1,00	0	0,43	0	81,66
PM 73R	5,48	0	0,15	0	72,51	0	1,00	0	0,43	0	81,30
PM 52	4,10	0,54	0,18	0	72,72	0	0	0	0,47	2,11	80,71
PM 52	2,82	0,44	0	0	72,98	0	0,66	0	0,50	0,34	78,41
PM 73R	3,22	0,63	0	0,19	73,04	0	0	0,77	0,80	0	80,49
PM 73R	2,10	0	0	0	73,14	0	0	0	0,93	0	79,11
PM 73R	5,11	0	0	0	73,15	0	0	0	0,58	0	79,97
PM 73R	1,33	0	0	0	73,14	0	0	0	0,72	0	75,75
PM 73R	3,91	0	0,14	0	73,30	0	0	0	0,60	0	79,26
PM 52	1,83	0,32	0,19	0	73,34	0	0,47	0	0,44	0	77,29

[illegible]