



OS CHAPÉUS DE FERRO ASSOCIADOS AO DEPÓSITO DE Pb-Zn-Ag NA REGIÃO DE CANOAS, ADRIANÓPOLIS (PR) – EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA E MINERALÓGICA

R.A.L. Imbernon¹; A. Blot³; S.M.B. de Oliveira²; P. Magat³

1. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UMC, Caixa Postal 1012, CEP 08741-970, Mogi das Cruzes, SP

2. Instituto de Geociências, Departamento de Geologia Geral – USP, Caixa Postal 11348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

3. Institut de Recherche pour le Développement – IRD, 32, Avenue Henri Varagnat, F 93143 – Bondy, Cedex, FRANÇA

Recebido em 08/99; aprovado para publicação em 11/2000

ABSTRACT

Gossans located at Canoas, with zinc-lead associated, in Adrianópolis (PR), contain anomalous concentrations of these base metals.

In Canoas, there are three gossan occurrences, Canoas 1, Salvador 1 and Salvador 2, which have differences in Zn-Pb accumulation that may be related to the ore type and gossan maturity.

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.

The jarosite occurrence in the Canoas gossans is the distinctive criterion of the ore type.

During the sulfide leaching process, Pb and Zn are dissolved and can either co-precipitate with Fe compounds or be adsorbed onto their surfaces. In the first case, they are incorporated into Fe-mineral structure by isomorphous substitution, causing distortions in the unit-cell dimensions, depending on the ionic radii differences.

RESUMO

Os chapéus de ferro da região de Canoas, com mineralizações de Zn-Pb-Ag, localizados no município de Adrianópolis (PR), apresentam concentrações anômalas nesses metais.

Na região de Canoas, existem três ocorrências de chapéus de ferro, Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2, as quais apresentam diferenças nos teores de Zn-Pb-Ag, que podem estar relacionadas ao tipo de minério subjacente e à maturidade do chapéu de ferro.

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

A ocorrência de jarosita nos chapéus de ferro de Canoas é critério distintivo da mineralização.

Durante os processos de lixiviação dos sulfetos, metais, tais como Pb e Zn, são solubilizados e podem ser co-precipitados com compostos de Fe ou 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.

INTRODUÇÃO

Chapéus de ferro são produto da alteração de rochas que contêm substanciais proporções de minerais sulfetados. Macroscopicamente, podem ser confundidos com outros materiais residuais como, por exemplo, as couraças ferruginosas.

Para rochas com mineralizações em sulfetos de metais base, uma assinatura geoquímica desses elementos é observada, distinguindo e diferenciando os chapéus de ferro de outras coberturas superficiais, geradas pelos processos de intemperismo químico.

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, através do 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 de transição em águas oxigenadas, o que é demonstrado pela 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 valores moderados, há a precipitação *in situ* dos óxi-hidróxidos de ferro e texturas reliquias com sulfetos primários (Blain & Andrew, 1977; Blanchard, 1968; Ryall & Taylor, 1981).

Diversos fatores podem promover a variação do pH das soluções formadas pela oxidação de sulfetos, no curso da alteração meteórica de um corpo sulfetado. Reações entre estas soluções e os minerais que compõem a ganga e/ou encaixante têm considerável significado na determinação da mineralogia e geoquímica dessas coberturas residuais (Taylor & Thornber, 1992). Em gangas ricas em carbonatos, pode ocorrer a dispersão mínima dos metais e, em gangas inertes, ricas em quartzo, por exemplo, o tamponamento ácido favorece a dispersão dos metais, através de soluções ricas em sulfatos (Andrew, 1984).

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 hospedeira, pelas condições climáticas, geomorfologia e variação do nível do lençol freático. Esses parâ-

metros são fatores importantes e condicionantes da mineralogia secundária das coberturas superficiais, geradas a partir do minério primário. 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; Blain & Andrew, 1977; Blanchard, 1968; Ryall & Taylor, 1981).

LOCALIZAÇÃO DA ÁREA ESTUDADA

A região do Vale do Ribeira é conhecida área produtora de Pb e Ag e, mais recentemente, de Zn. O minério ocorre como rocha sulfetada e foi explorado em diversas minas na região: Furnas e Lageado, no estado de São Paulo, Painel, Rocha, Paqueta, Perau e Canoas, no estado do Paraná.

A região de Canoas localiza-se próximo ao Rio Ribeira, a 23 km do município de Adrianópolis, Paraná, na divisa com o estado de São Paulo. Está situada a 380 km de distância da cidade de São Paulo e a 130 km de Curitiba. O acesso pode ser feito por São Paulo, via Apiaí, através da rodovia SP-250, até a cidade de Ribeira e, por Curitiba, através da rodovia BR 476 (Fig. 1).

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-

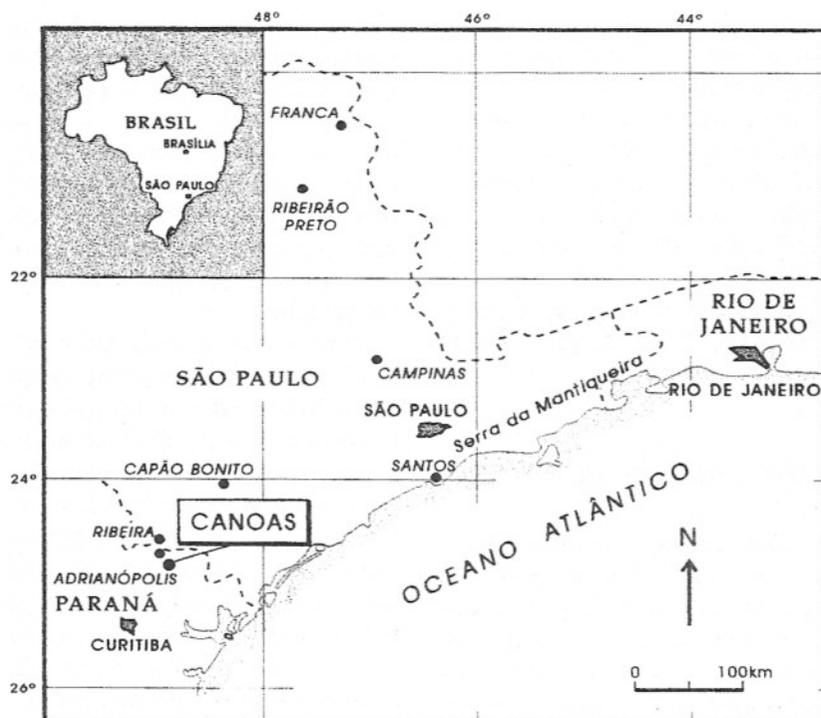


Figura 1 – Mapa de localização da área do depósito de Canoas, Adrianópolis, Paraná.

oeste; o córrego Salvador demarca a região de afloramento dos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2.

ASPECTOS GEOLÓGICOS E TIPOS DE MINERALIZAÇÕES

Fleischer (1976) classificou, em dois tipos principais, as mineralizações de chumbo na região: tipo Panelas e tipo Perau. Os depósitos tipo Panelas são constituídos por mineralizações epigenéticas, representadas por corpos mineralizados, em geral discordantes, 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 (Mesoproterozóico) (Bettencourt *et al.*, 1992). O corpo de minério de Canoas 1 classifica-se como tipo Perau (Daitx & Venuso, 1992).

Na área do depósito de Canoas, ocorrem três corpos mineralizados, Canoas 1, 2 e 3, sendo que Canoas 1 encontra-se esgotado, Canoas 2 esteve em exploração até o início de 1995 e Canoas 3 esteve em avaliação até ser interrompida as atividades em 1995 (Bettencourt *et al.*, 1992). Segundo Daitx (1996), os corpos mineralizados conhecidos atualmente estão posicionados na porção periclinal NE 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, dispendo-se, preferencialmente, em determinados leitos, ao longo da foliação ou em zonas *interboudin*; quando associadas a rochas carbonático-baritíferas, apresentam 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 às rochas metapelíticas, com sulfetos alojados ao longo dos planos de foliação, em sua maioria com feições de cisalhamento rúptil e cimentação pela massa sulfetada (Daitx, 1996).

Os principais minerais de minério são a pirita, a galena e a 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 frequente e a calcopirita é acessório comum. Nos minérios silicáticos, predominam a esfalerita e os sulfetos de ferro (pirita e pirrotita) sobre a galena, e a calcopirita é acessório frequente. Em alguns intervalos, a participação dos sulfetos de ferro é quase exclusiva, constituindo-

se níveis sulfetados semimaciços, sem interesse econômico.

As rochas presentes na área do depósito incluem-se nas 3 seqüências litológicas que compõem o Complexo Perau: quartzíticas, carbonática/pelítico-carbonática e pelítico-alumino-sa/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).

Segundo dados da Plumbum S/A (Daitx, 1996), entre 1918 até meados de 1995, foram extraídos, nos depósitos de Pb-Ag do Vale do Ribeira, cerca de 3 milhões de toneladas de minério, equivalentes a, aproximadamente, 210 mil toneladas de Pb e 240 toneladas de Ag.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dos três corpos mineralizados reconhecidos no depósito de Canoas, amostrou-se, na entrada da galeria da mina de Canoas 1, material aflorante, 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 (Fig. 2). Esses materiais, porém, não apresentam correspondência visível com uma mineralização sulfetada subjacente.

Foram amostrados, em detalhe, os materiais ferruginizados e o minério fresco da mina de Canoas 1 (Fig. 3). Em Salvador, foram amostrados os chapéus de ferro em superfície e abertos poços e trincheiras, próximos à localização destes blocos. Para a profundidade atingida pelos poços (aproximadamente 7 metros), não foi observada relação entre o material coletado e os chapéus de ferro. Embora bastante ferruginizado, os materiais amostrados apresentam feições típicas de rocha

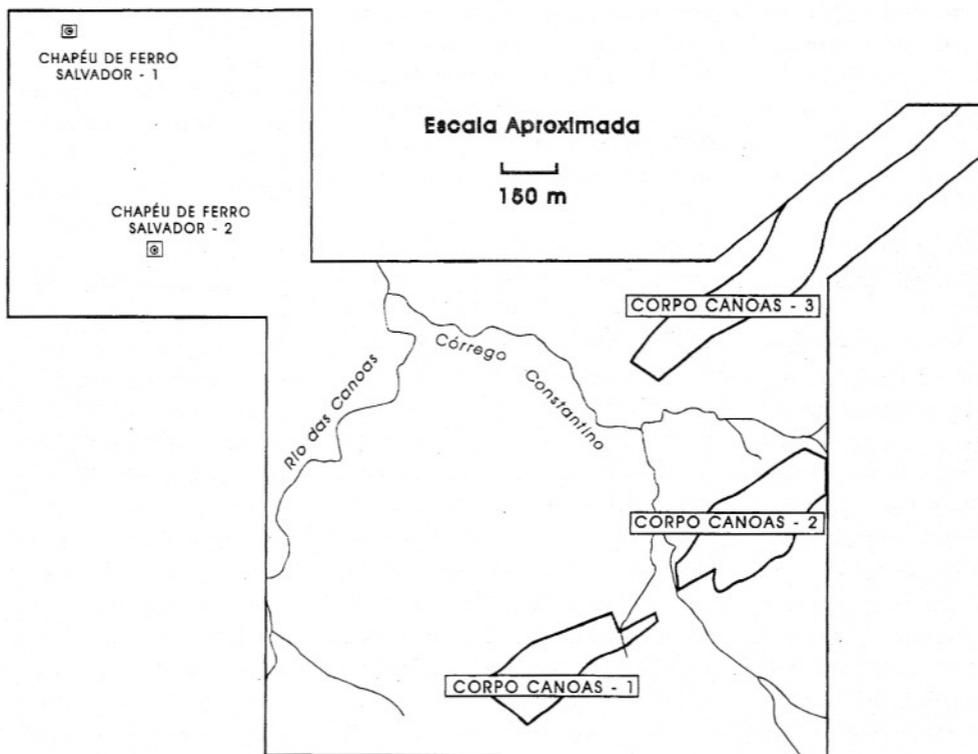


Figura 2 – Esquema de localização dos corpos de minério de Canoas 1, 2 e 3 e dos afloramentos de chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2.

Compilado a partir do mapa de Daitx (1996) e informações fornecidas pelo geólogo da Plumbum S/A, Normando Queiroga.

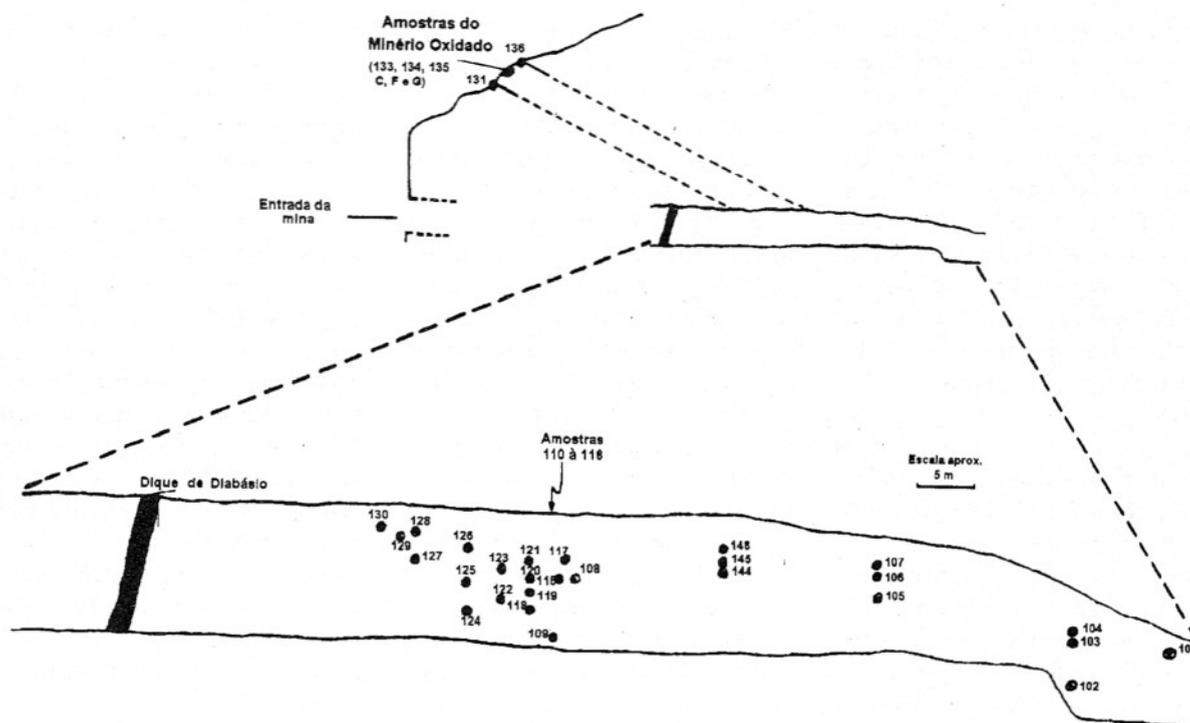


Figura 3 – Esquema do plano de amostragem na galeria principal da mina de Canoas 1.

xistosa e não foram objeto de estudo mais detalhado nesse trabalho.

As amostras de material friável e inconsolidado foram impregnadas com resina para confecção de sessões polidas e lâminas delgadas.

As amostras foram analisadas quimicamente 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 analisados por *fire assay*/ ICP; enxofre e carbono foram dosados por espectrometria de infravermelho; os demais elementos traço e elementos terras raras foram analisados por ativação de nêutrons (INAA).

As amostras em lâmina delgada e sessões polidas, bem como fragmentos de material *in natura*, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com analisador EDS, em equipamento Stereocan 200 com EDS AN 1000, marca

Cambridge, no Laboratório de Mineralogia do Centro de Bondy/ORSTOM, na França, e por microsonda eletrônica com sistema WDS, em equipamento JXA-8600, marca JEOL, no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

As amostras totais pulverizadas foram submetidas à difratometria de raios X em difratômetro Phillips PW1730, com anticátodo CuK α e monocromador, a uma velocidade de 0,24° – 2 θ /minuto, do NUPEGEL – Núcleo de Pesquisas de Geoquímica da Litosfera/USP, e difratômetro Siemens D501, com anticátodo CuK α 50° – 2 θ /200 segundos, do Laboratório do Centro de Bondy/ORSTOM, França.

As amostras de chapéu de ferro e as frações separadas de concentrados de jarositas e cloritas foram submetidas à espectroscopia Mössbauer em espectômetro

convencional, com aceleração constante e fonte Rh(⁵⁷Co), com temperaturas de 80 a 330 K, criostato com banho de nitrogênio líquido, analisador monocanal (HAMNER), com energia selecionada próxima a 14 Kev do Fe⁵⁷ e amostras prensadas, admitindo-se 10mg/cm² Fe, no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, do Instituto de Física/USP.

O volume de dados químicos obtidos, para todas as amostras, analisadas por EDS, receberam um tratamento estatístico, utilizando o programa EXCEL 5.0. Para apresentação dos dados, optou-se pelo cálculo das **médias** e **medianas** de cada conjunto (amostras do minério e chapéus de ferro).

MINERALOGIA DO MINÉRIO E DA GANGA DA MINA DE CANOAS 1

Dos sulfetos do minério, foram considerados para esse es-

tudo 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 traço, salientando-se a calcopirita e a marcassita, esta última como produto da alteração da 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.

Na amostra observada em lâmina delgada e sessão polida, ao microscópio óptico, a galena é isotrópica e ocorre, em geral, como agregados minerais em associação aos demais sulfetos e minerais da ganga, ou também, intercrescida com cristais de pirita. Daitx (1996) descreve a ocorrência de galena em massas irregulares poligranulares, devido à grande deformação sofrida pelo minério.

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

Os principais minerais observados na ganga no minério

de Canoas 1 são a barita, os feldspatos, os anfibólios e os minerais micáceos (biotitas, flogopitas e cloritas). A presença de quartzo e carbonatos foi apontada por Daitx (1996).

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. A ocorrência de gipsita, associada à barita, foi observada pontualmente em somente uma amostra no minério.

O feldspato presente no minério é o ortoclásio com bário, ocorrendo como cristais idiomórficos em associação aos sulfetos e aos demais minerais da ganga. Esse mineral não é tão abundante quanto a barita. O anfibólio, identificado, por difração de raios X, como do grupo da tremolita-actinolita, observado ao microscópio óptico, apresenta clivagem prismática, ao longo da qual pode-se verificar o início da alteração dos cristais, com depósito de óxidos e hidróxidos 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 que a das flogopitas. Algumas amostras de minério oxidado apresentam clorização das flogopitas.

As cloritas, observadas nesses materiais, ocorrem em níveis mais ou menos contínuos, de espessura máxima de cerca de 1 cm e encontram-se distri-

buídas entre os minerais residuais da ganga ou na forma de agregados minerais. Ao microscópio óptico, apresentam-se como palhetas de coloração verde, com forte anisotropia. Alternam-se, frequentemente, segundo os planos de clivagem, camadas incolores de flogopitas e camadas esverdeadas de cloritas. Os cristais são zonados e esse zonamento 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 são xenomórficos e completamente verdes e suas clivagens são, aí, menos discerníveis (Foto 1).

Blot *et al.* (1995) descreveram, pela primeira vez, as cloritas de Canoas 1, discutindo sua gênese e evolução e comparando-as às cloritas zincíferas, descritas por Rule & Radke (1988), na Austrália. A ocorrência de cloritas zincíferas em Canoas foi observada somente na mina de Canoas 1.

Em Canoas, minerais de talco ocorrem tanto na mineralização primária quanto no chapéu de ferro. Na mineralização primária, o talco tem origem hidrotermal e ocorre disperso entre os sulfetos e minerais da ganga. Nos chapéus de ferro, foi identificado em plasmas de coloração variável, entre o ocre amarelado e o marrom avermelhado, entre relictos de anfibólios, baritas e outros minerais da ganga.

As amostras submetidas à separação magnética, para a concentração de cloritas zincíferas, foram submetidas à difratometria de raios X. No concentrado, foram identificados minerais secundários portadores de Pb e Zn, especificamente, smithsonita e cerussita. A smithsonita foi também identi-

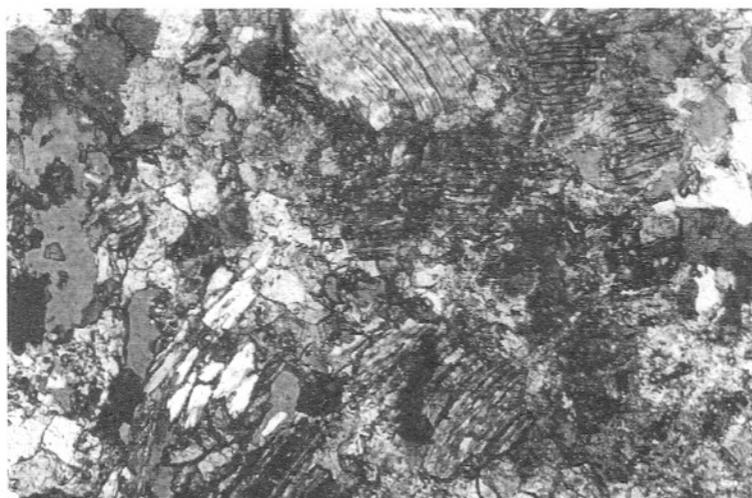


Foto 1 – Cloritas portadoras de Zn da mina de Canoas 1. Processo de cloritização da flogopita (fl), de coloração alaranjada, para a clorita com Zn (ch), de coloração esverdeada.

ficada em lâminas delgadas, em análise por microscopia óptica.

MINERALOGIA DOS CHAPÉUS DE FERRO

As observações macroscópicas das texturas evidenciam diferenças bastante características entre as três ocorrências de chapéus de ferro na região de Canoas.

Em Canoas 1, em contraste aos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2, os minerais residuais da ganga e da rocha encaixante são ainda observados, embora em estádios avançados de alteração. A presença de relictos de feldspatos e a abundante presença de barita residual são indícios marcantes nesta ocorrência.

As baritas, comumente consideradas como resistatos, são descritas em diversas ocorrências de chapéus de ferro como concentração mineral residual (Ryall & Taylor, 1981; Andrew, 1984). Em Canoas, no entanto, barita é encontrada somente no minério e chapéu de ferro da mina de Canoas 1. Nessa mesma ocorrência, níveis macros-

cópicos de jarositas, com espessuras variáveis entre 2-3 milímetros até 5-6 centímetros, formam agregados de coloração bege e crescimento radiado. Pequenas venulações de coloração avermelhada, cortando os agregados descritos, são identificados, ao microscópio óptico, como óxi-hidróxidos de ferro. Os cristais de jarosita apresentam morfologia acicular bem desenvolvida.

As jarositas observadas ao microscópio eletrônico de varredura apresentaram cristais na forma pseudo-hexagonal (Foto 2). Em Canoas 1, a ocorrência de jarositas foi observada em abundância somente no chapéu de ferro no exterior da mina; em amostras do minério no interior da mina, a jarosita foi identificada somente em lâmina delgada. Essa ocorrência é bastante diferente daquela observada no chapéu de ferro. No minério, a jarosita é microcristalina e ocorre em epitaxia, na forma de microvenulações e no interior de relictos de sulfetos, já quase que completamente substituídos pelos óxi-hidróxidos de ferro (Foto 3).

Com exceção da ocorrência do chapéu de ferro de Canoas 1, no qual uma mineralogia reliquiar foi evidenciada, nas duas demais ocorrências, os materiais analisados apresentaram mineralogia composta essencialmente por goethita e hematita e, em pequena proporção, talco.

Em Salvador 2, a ocorrência de jarosita foi também verifica-

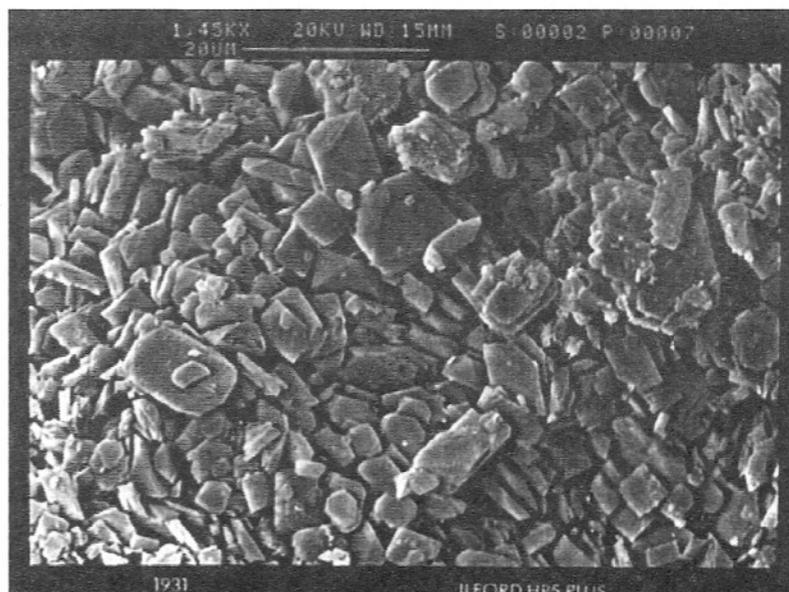


Foto 2 – Cristais pseudomorfizados de jarosita observadas por microscopia eletrônica de varredura. Jarosita do chapéu de ferro do exterior da mina de Canoas 1.



Foto 3 – Epitaxia de jarosita sobre relictos de sulfetos. Amostras de minério da mina de Canoas 1.

da, tanto pelas análises por difratometria de raios X quanto por microscopia óptica em lâminas delgadas. Essa ocorrência, entretanto, difere daquelas descritas em Canoas 1, não somente pela coloração, mas também pela morfologia dos cristais. A granulometria é inferior àquela dos cristais observados em Canoas 1. Neste caso, a jarosita apresenta-se pseudomorfosando a galena. Em Salvador 1, nenhuma indicação de jarosita foi observada.

GEOQUÍMICA DOS CHAPÉUS DE FERRO

Para os elementos maiores analisados no minério da mina de Canoas 1 (Tabela 1a), resalta-se que os teores de SiO_2 mais elevados correspondem a teores mais baixos de BaO. Quando associamos essa observação aos dados de perda ao fogo (PF), dois conjuntos de amostras podem ser distinguidos. O primeiro conjunto, formado pela amostras 103, 106, 108, 115, 117, 119, 124, 127 e 130, apresenta a PF associada ao BaO e de forma similar à apontada inicialmen-

te, os valores mais elevados desses correspondem aos teores mais baixos de SiO_2 . Para o segundo conjunto, formado pelas amostras 101, 102, 109, comportamento contrário é observado. Os teores de SiO_2 mais elevados, acima de 50%, apresentam os teores mais baixos em BaO e PF.

Quando incorporados os dados para elementos traço (Tabela 1b) às observações apontadas para os elementos maiores, verifica-se que, para o primeiro conjunto de elementos, BaO-PF elevados e SiO_2 baixo, os teores de Pb-Zn-Ag são também os mais altos.

O comportamento geoquímico, portanto, é compatível com a mineralogia e o primeiro conjunto de amostras é representativo de um minério do tipo baritífero. Nestas amostras, os teores de Zn são superiores aos teores de Pb e, segundo Daitx (1996), no minério do tipo baritífero bandado a galena é o principal sulfeto, enquanto para o minério brechado, a esfalerita é predominante. A associação entre os teores de BaO e PF corresponde aos minerais da ganga do minério, barita e carbonatos.

O comportamento do segundo conjunto de amostras representa os minerais silicáticos das rochas encaixantes.

Dentre as três amostras coletadas como representativas do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (Tabela 2a), apenas a amostra 134 apresenta teores de Fe_2O_3 acima de 45%.

As duas demais amostras, 133 e 135, embora apresentem teores de SiO_2 próximos, diferenciam-se quanto aos teores de BaO- SO_3 -Sr, ou seja, maior ou menor proporção de barita. Nestas amostras, os teores de Pb-Zn-Cu são mais elevados quanto menor a participação da barita (amostra 133), salientando-se, no entanto, que, para ambas, o teor de Zn é superior ao teor de Pb.

Na amostra 134, observou-se a PF mais elevada em relação às demais amostras, salientando-se, também, que os teores de Pb são mais elevados que os de Zn. Esse comportamento é compatível ao observado na mineralogia, na qual a presença de carbonato secundário de chumbo, a smithsonita, formado a partir da alteração da galena, foi identificado por difratometria de raios X.

Embora o reduzido número de amostras inviabilize traçar considerações sobre a evolução do chapéu de ferro no exterior da mina de Canoas 1, a partir do minério amostrado na galeria do interior da mina, o comportamento geoquímico indica que a esfalerita é o sulfeto predominante. Salienta-se uma relação inversa entre uma maior ou menor participação de calcopirita, indicada pelos teores de Cu nas amostras, e os teores de Ag.

Nos chapéus de ferro de Salvador 1, os teores de Ba foram agrupados juntamente aos elementos traço (Tabela 3b), por serem em muito inferiores aos

teores das demais amostras já descritas. Para os elementos maiores, observa-se que para teores de Fe_2O_3 mais elevados, o par SiO_2 - MgO tem teores mais baixos. Pode-se associar esse comportamento a menor ou maior participação de talco nas amostras.

Tabela 1a – Dados químicos obtidos para amostras do minério da mina de Canoas 1 (elementos maiores – %).

| Amostra | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | MnO | MgO | CaO | K_2O | 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 |

Tabela 1b – Dados químicos obtidos para amostras do minério da mina de Canoas 1 (elementos traços – ppm).

| Amostra | 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

Tabela 2a – Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (elementos maiores – %).

| Amostra | 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 |

Tabela 2b – Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro da mina de Canoas I (elementos traços – ppm).

| Amostra | 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.

Tabela 3a – Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro de Salvador I (elementos maiores – %).

| Amostra | 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 |

Tabela 3b - Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro de Salvador I (elementos traços – ppm).

| Amostra | 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

Tabela 4a – Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (elementos maiores – %).

| Amostra | 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 |

Tabela 4b – Dados químicos obtidos para amostras do chapéu de ferro de Salvador 2 (elementos traços – ppm).

| Amostra | 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 | 267 | 12 |
| SC09 | 170 | 1 | 1 | 3 | 305 | 106 | 2740 | 1 | 2 | 7 | 5 | 172 | 9 |

* dosado em ppb.

Os teores de Zn são, em média, de 10 a 30 vezes superiores aos teores de Pb; enquanto os teores de Cu são, em média, de 2 a 4 vezes superiores aos teores de Pb. Essa observação permite sugerir que o minério original, a partir do qual evoluíram os chapéus de ferro no setor Salvador 1 seja distinto do minério da mina de Canoas 1.

Em Salvador 2, um conjunto de 5 amostras, analisadas quimicamente, apresentam comportamento variável entre si (Tabelas 4a e 4b). Os teores de Ba-Sr, assim como em Salvador 1, foram agrupados juntamente aos elementos traço.

Considerando-se os teores de Fe_2O_3 nos chapéus de ferro, dois conjuntos podem ser distinguidos. O primeiro conjunto é formado pelas amostras 141, 142, 143, com teores de Fe_2O_3 entre 37-54%, as quais também apresentam os teores mais elevados em Ba-Sr, e teores de Zn e Pb próximos, salientando-se que o teor de Zn é levemente superior ao teor de Pb.

No segundo conjunto, formado pelas amostras SC08 e SC09, os teores de Fe_2O_3 são bastante elevados, acima de 62%, enquanto, para o SiO_2 , são mais baixos. O par Ba-Sr apresenta os teores mais baixos em relação ao primeiro conjunto, enquanto os elementos Pb-Zn-Cu são mais elevados. Para os Pb-Zn, no entanto, observa-se uma inversão, sendo que os te-

ores de Pb são bastante superiores aos teores de Zn na amostra SC08, enquanto o inverso se apresenta na amostra SC09.

O comportamento distinto entre os dois conjuntos de amostras em Salvador sugere dois tipos de minério, embora, sejam poucas as amostras utilizadas.

Salienta-se, na amostra 143, a presença de jarosita, indicada pelos mais elevados teores de K_2O e Al_2O_3 .

QUÍMICA MINERAL NOS CHAPÉUS DE FERRO

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

Os sulfetos do minério primário apresentaram composição média compatível com a composição estequiométrica do mineral e com aquela apresentada por Daitx (1996).

O estudo mineralógico das amostras sugeriu a seguinte ordem de alteração para os sulfetos do minério:

pirita – esfalerita – galena

A observação ao microscópio óptico da coexistência de produtos secundários da galena, como cerussita, associados à pirita, ainda em estádios iniciais do intemperismo, sugere que a ordem de alteração dos sulfetos

deve apresentar variações.

Ao MEV/EDS, essas observações justificam-se em face às características do minério (porcentagem volumétrica de esfalerita e/ou galena no minério, granulometria e porcentagem volumétrica dos cristais de pirita) e da composição mineralógica da ganga (baritífera-carbonática). Esse conjunto de fatores, associados ou não, poderia promover uma ordem de alteração inversa à proposta, como foi observado, possivelmente em função das condições físico-químicas dos microambientes.

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, como já observado anteriormente, assim como na morfologia, há diferenças entre a composição química das baritas no minério e do chapéu de ferro. Os teores de Ba e os teores de Fe e Pb são, respectivamente, menores e maiores nas baritas dos chapéus de ferro em relação às baritas do minério.

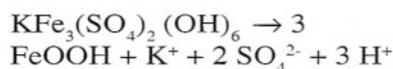
A ocorrência de gipsita no minério, em associação com a barita, sugere neoformação a partir da alteração da barita e carbonatos da ganga, provavelmente resultante de reações de tamponamento ácido, tal como sugerido por Andrew (1984) para a gipsita observada no cha-

péu de ferro associado às mineralizações em Zn-Pb-Ag de Dugald River, Austrália.

As flogopitas apresentaram teores nulos de Zn. Entretanto, em cristais pseudomorfizados por clorita, o Zn 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 complementar e resultante da alteração simultânea do sulfeto e silicato.

O talco apresenta pouca variação entre as análises efetuadas em Canoas 1 e Salvador 1.

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



Os cálculos das relações de equilíbrio entre jarosita-goethita-pirita, a 25°C e 1 atm., baseado em dados de energia livre, indicam que a estabilidade da jarosita se dá em pH baixo e Eh moderadamente oxidante (Brow, 1971). Nos ambientes em que ocorrem jarosita, Canoas 1 e Salvador 2, as atividades de H^+ e SO_4^{2-} são fatores críticos para a precipitação desses minerais. Os processos atuantes sobre as rochas carbonáticas encaixantes do minério elevam o pH do meio

a valores em torno de 7,0, 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 5,0 e 8,0, a jarosita se desestabilizaria formando goethita, demonstrado por Blanchard (1968), através de estudos petrográficos. No entanto, o que se observa, tanto para o chapéu de ferro de Canoas 1 quanto em Salvador 2, é a coexistência de jarosita com os óxidos e hidróxidos de ferro, goethita e hematita. Essa associação pode ser explicada em função da cinética das reações envolvidas. A formação da jarosita ocorreria em equilíbrio com soluções mais ácidas, inicialmente com a alteração da pirita, no minério fresco, gerando pseudomorfoses sobre os sulfetos. Em função da lenta cinética da reação de transformação jarosita-goethita, a estabilidade do mineral nos chapéus de ferro de Canoas 1 e Salvador 2 estaria explicada.

A gênese das jarositas em Canoas se dá, portanto, a partir da oxidação dos sulfetos primários do minério, os quais fornecem Fe, S e Pb ao meio, e da hidrólise dos minerais da ganga, os feldspatos alcalinos baritíferos e micas (flogopita, biotita), fornecedoras de K. O zonamento de alguns cristais, como observado por Blot *et al.* (1995), com bordas mais ricas em Pb e núcleo potássico, seria explicado pelo fato da galena alterar-se mais tardiamente, em relação à pirita. Dessa forma, o Pb estaria em disponibilidade somente após os núcleos de jarosita estarem formados, precipitando ao redor plumbojarosita.

OS ÓXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO EM CANOAS E A RETENÇÃO DOS METAIS ZN E PB

Os processos de alteração dos sulfetos primários do minério colocam em solução metais, como o Zn e Pb, os quais, em função das condições físico-químicas do meio, precipitam conjuntamente com os óxi-hidróxidos de ferro, incorporando-se na estrutura destes, seja por diadoquia, seja por adsorção superficial.

O estudo estatístico da distribuição dos metais base e Al, em intervalos determinados de teores de Fe_2O_3 , dosados por análises ao MEV/EDS, foi utilizado com o objetivo de verificar o comportamento desses elementos em relação aos óxi-hidróxidos de ferro. Esse estudo tem por base, em parte, os trabalhos apresentados por Besnus (1977) e Togbe (1990), nos quais os autores sistematizaram análises químicas totais e microssituadas de fácies ferruginosas na região do Golfo da Guiné e em chapéus de ferro no Togo, África, respectivamente.

Foram considerados, como populações, os óxi-hidróxidos de ferro analisados ao MEV/EDS em amostras do minério e chapéu de ferro, em Canoas 1, e nos chapéus de ferro de Salvador 1 e Salvador 2. Para o conjunto de dados obtidos para todas as populações, foram adotados alguns critérios de exclusão, utilizando-se, como parâmetros, os teores de Fe_2O_3 e SO_3 , sendo descartados os dados abaixo de 50% de Fe_2O_3 , indicando que não há ocorrência de goethita e hematita, e superiores a 2% de SO_3 , indicando a presença de relictos de sulfetos na amostra, respectivamente. Os teores de PbO, ZnO e

Al₂O₃ foram recalculados em porcentagem atômica para a composição estequiométrica da goethita.

Para cada população, definida em função de um intervalo de variação de Fe₂O₃, foram calculadas as estatísticas básicas para todos os elementos dosados. A mineralogia foi sugerida com base nos teores de SiO₂, indicando maior ou menor abundância de quartzo, ou outras fases silicatadas, e da perda ao fogo (100% - TOTAL), indicando maior ou menor predominância de goethita em relação à hematita. Os resultados podem ser assim resumidos:

- Intervalos com teores de Fe₂O₃ de 50-55% e de 55-60% - esses intervalos representari-

am amostras ricas em óxi-hidróxidos de ferro, principalmente goethita, misturados com o quartzo ou outras fases silicatadas;

- Intervalo com teores de Fe₂O₃ de 60-65% - nesse intervalo predominam os óxi-hidróxidos de ferro, sendo a principal fase mineral a goethita, com menor participação de quartzo ou outras fases silicatadas;

- Intervalo com teores de Fe₂O₃ 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 ou outras fases silicatadas;

- Intervalo com teores de Fe₂O₃ de 80-85% e acima de

85% - nesses intervalos, o óxi-hidróxido de ferro predominante seria a hematita e quartzo ou outras fases silicatadas.

As Figuras 4a, 4b, 4c e 4d sintetizam o volume de dados calculados e representados de forma gráfica.

No minério da mina de Canoas 1 (Fig. 4a), o Al, Pb e Zn apresentam padrões similares, decrescendo com o aumento nos teores de Fe₂O₃. Esse comportamento pode estar relacionado à retenção dos metais base pela jarosita e outras fases secundárias, como cerussita e smithsonita, as quais podem reter melhor esses elementos nas fases iniciais do intemperismo que os óxi-hidróxidos de

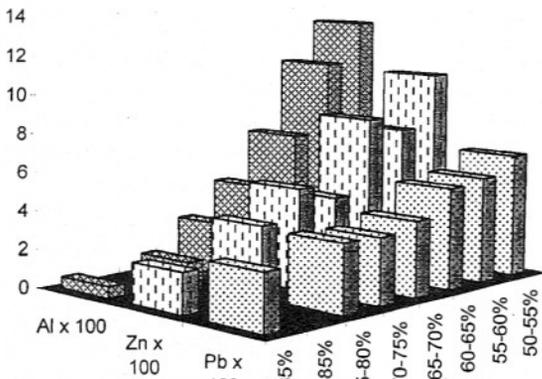


Figura 4a

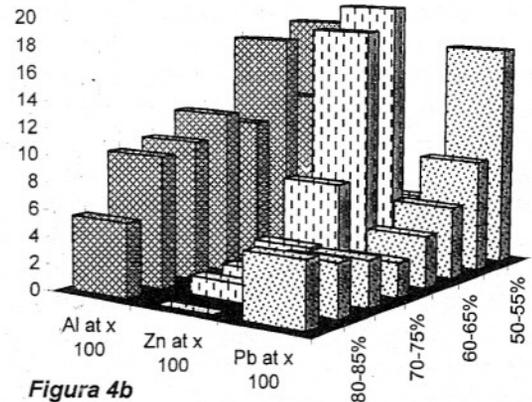


Figura 4b

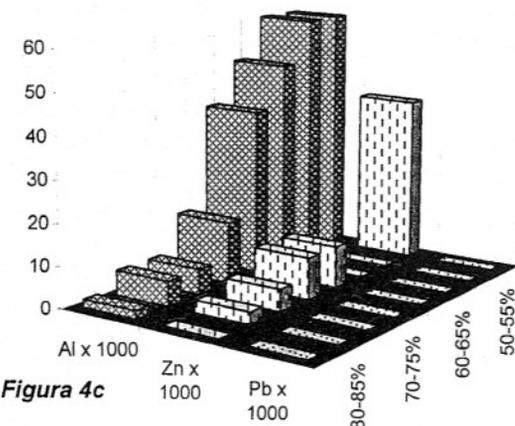


Figura 4c

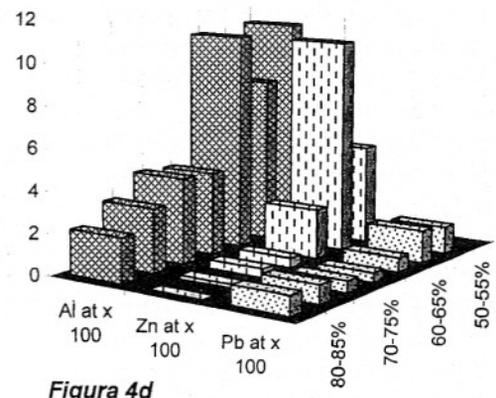


Figura 4d

Figura 4a, 4b, 4c, 4d - Gráficos obtidos a partir de dados de análises ao MEV/EDS, nos óxi-hidróxidos de ferro do minério da mina de Canoas 1 e chapéus de ferro da mina de Canoas 1, Salvador 1 e Salvador 2, respectivamente. (porcentagens atômicas recalculadas para a composição estequiométrica da goethita)

ferro.

No chapéu de ferro da mina de Canoas 1 (Fig. 4b), o mesmo comportamento não foi observado para Al, Pb e Zn. Para o Al, os teores são variáveis em função dos teores de Fe_2O_3 ; para o Zn, os teores, inicialmente baixos, elevam-se a partir do intervalo 55-60%, apresentando um decréscimo acentuado a partir do intervalo 65-70%, chegando a teores quase nulos próximo do intervalo acima de 85%; para o Pb, os teores elevados inicialmente decrescem gradativamente até o intervalo 70-75%, a partir do qual os teores se elevam. O comportamento apresentado pelo Zn e Pb pode ser creditado à abundância de minerais secundários neoformados a partir da alteração dos sulfetos metálicos, como cerussita, smithsonita, jarosita, os quais são capazes de reter tais metais com eficiência, como observado para o minério de Canoas 1. O comportamento do Al pode estar sendo influenciado pela presença de outra fase mineral, provavelmente fases silicáticas.

No chapéu de ferro de Salvador 1 (Fig. 4c), os teores de Pb são nulos. O Al apresenta teores elevados inicialmente, decrescendo a partir do intervalo 65-70%; para o Zn há um decréscimo acentuado até teores nulos para o intervalo acima de 85%. Tal comportamento pode estar associado ao tipo de mineralização primária, a partir da qual evoluíram os materiais em Salvador 1, um minério no qual galena está ausente ou em proporções muito pequenas em relação à esfalerita. Com a maior participação da hematita em relação à goethita nos intervalos, os teores de Al decaem significativamente, o que sugere que, em Salvador 1, a substituição do Fe^{3+} nas goethitas dá-se, prin-

cipalmente, pelo Al^{3+} .

Os padrões apresentados pelos elementos Al e Zn em relação ao Fe_2O_3 , no chapéu de ferro de Salvador 2 (Fig. 4d), são similares aos observados nos chapéus de ferro de Canoas 1; o mesmo se observa para o Pb. Esse comportamento pode estar relacionado à desestabilização da jarosita, formando goethita, que deve permitir que parte do Pb fique retido pelos óxi-hidróxidos de ferro neoformados.

É possível, portanto, que nos óxi-hidróxidos de ferro analisados nas fases iniciais da alteração do minério, os metais base, Zn e Pb, 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 cerussita, smithsonita etc. No chapéu de ferro de Canoas 1, embora com características de um chapéu de ferro imaturo, os metais estariam associados, também, às fases secundárias, neoformadas pela oxidação dos sulfetos primários, como a cerussita e a smithsonita. A jarosita e plumbojarositas, abundantes nesses materiais, em processo de desestabilização, formando goethita, proveriam ao meio Pb e Zn e parte desses metais base teriam sido retidos pelos óxi-hidróxidos de ferro.

CONSIDERAÇÕES SOBRE A 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 mi-

nerais primárias, do minério e da ganga, evoluem até os óxi-hidróxidos de ferro (Fig. 5).

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, 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 e óxi-hidróxidos de ferro.

Minerais secundários de Zn, como smithsonita, indicada pela difratometria de raios X, e correlações a partir de análises ao MEV/EDS não são também comumente observados em outras localidades similares. Ryall & Taylor (1981) descrevem como principais minerais secundários de 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, indica esse mineral como fase hospedeira intermediária do Zn (Oliveira *et al.*, 1993).

A barita não está presente

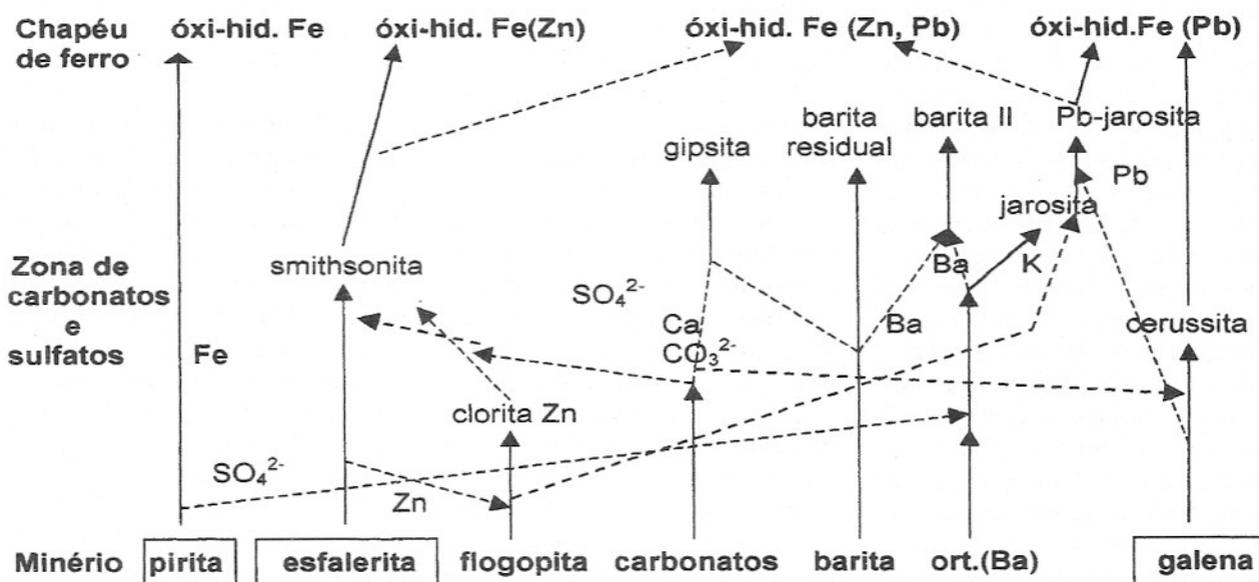


Figura 5 – Esquema genérico da evolução mineralógica do chapéu de ferro associado ao depósito de Canoas

nas associações mineralógicas dos chapéus de ferro de Salvador 1, nem 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, 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) descreveram para a mina de Dugald River, em Queensland, Austrália, uma zona de minério, ainda não intensamente lixiviada, na qual a gipsita é derivada da lixiviação ácida da ganga carbonática.

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, 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 as ocorrências de Salvador 2, 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 que retém Pb mais estável 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. Szymánsky (1985) descreveu dois cristais dessa mina, com núcleo de jarosita e borda de plumbojarosita. Jambor & Dutrizac (1983) mostraram outros cristais da mesma mina, com zonamento mais complexo; núcleo de jarosita, camada intermediária de plumbojarosita e borda de natrojarosita.

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 sugerem que os corpos mineralizados da área de Salvador sejam do tipo silicático ou cálcio-silicático, descritos por Daitx (1996), 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 a existência de um outro tipo de minério neste área, com Zn-(Cu). 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 total e microsituada, 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 bari-

tífero 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 Canoas 1, as correlações positivas entre Si-Al e os metais alcalinos e alcalino-terrosos, nas amostras do minério e chapéu de ferro, indicam encaixantes carbonáticas/cálcio-silicáticas. Nos chapéus de ferro 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, 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREW, R.L. (1980) Supergene alteration and gossan textures of base-metal ores in southern Africa. *Minerals Science Engineering*, **12**:193-215.
- ANDREW, R.L. (1984) The geochemistry of selected base-metal gossans, Southern Africa. *Journal of Geochemical Exploration*, **22**:161-192.
- BESNUS, Y. (1977) Étude géochimique comparative de quelques gisements supergènes de fer. *Sciences Géologique Memoires*, **47**:1-45.
- 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 Ribéria, 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*, **9**:119-150.
- BLANCHARD, R. (1944) Chemical and mineralogic composition of twenty typical limonites. *American Mineralogist*, **29**:111-114.
- BLANCHARD, R. (1968) Interpretation of leached outcrops. Part 1. Nevada Bureau of Mines and Geology, University of Nevada, Reno, Nevada. *Bulletin*, **66**:1-112.
- BLOT, A.; OLIVEIRA, S.M.B.; MAGAT, P. (1995) Gênese e evolução da clorita zincífera da mina de Canoas (PR). In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5/ Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 3., Niterói. SBGq, Boletim de Resumos, p.37.
- BROW, J.B. (1971) Jarosite-goethite stabilities at 25°C, 1 atm. *Mineralium Deposita*, **6**:245-252.
- 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). Tese de Doutorado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Estado de São Paulo, Rio Claro, 420p.
- 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. SBG, Boletim de Resumos Expandidos, p.253-255.
- FLEISCHER, R. (1976) A pesquisa de chumbo no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto. Anais, **1**:19-32.
- IBGE (1990) Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Geografia do Brasil: região centro oeste. **1**:268 p.
- JAMBOR, J.L. & DUTRIZAC, J.E. (1983) Beaverita-plumbojarosita solid solutions. *Canadian*

Mineralogist, **21**:101-113.

- 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*, **22**:239-264
- OLIVEIRA, S.M.B.; MAGAT, P.; BLOT, A. (1993) O gossan de Irecê-Lapão (BA). *Geochimica Brasiliensis*, **7**(2):131-149.
- RULE, A. & RADKE, F. (1988) Baileychlorite, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series. *American Mineralogist*, **73**:135-138.
- 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).
- SZYMÁŃSKI, J.T. (1985) The crystal structure of plumbojarosite $Pb[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]_2$. *Canadian Mineralogist*, **23**:659-668.
- 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*, **18**:87-110.
- TAYLOR, G.F. & THORNER, M.R. (1992) Gossan formation and gossan surveys. *In*: C.R.M. BUTT; H. ZEEGERS (Eds.). *Handbook of exploration geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, **4**:115-118.
- 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*, **18**:111-130.
- TOGBE, K.A. (1990) Contribution à l'étude des chapeaux de fer du Togo: pétrographie, minéralogie, géochimie. Strasbourg, 29 p. (DEA)