

**ESTUDO GEOQUÍMICO DO INTEMPERISMO DO ESCARNITO CUPRÍFERO DE  
SANTA BLANDINA (ITAPEVA, SP):  
ACUMULAÇÃO SUPÉRGENA DO COBRE EM MEIO LATERÍTICO**

M. Creach<sup>1</sup>, A. Decarreau<sup>1</sup>, A.J. Melfi<sup>2</sup>, D. Nahon<sup>3</sup>, J.C. Parisot<sup>4</sup>, J.J. Trescases<sup>1</sup>

1. Laboratoire de Pétrologie de la Surface, Université de Poitiers, França

2. Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera da Universidade de São Paulo/Departamento de Geofísica do Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo, São Paulo

3. Laboratoire des Géosciences de l'Environnement, URA CNRS 132, Faculté des Sciences et Techniques de St. Jérôme, Université d'Aix-Marseille III, França

4. Institut Français de Recherches Scientifiques pour le Développement en Coopération (ORSTOM), França

## ABSTRACT

The Santa Blandina (Itapeva, SP) cupriferous skarnite results from the intrusion of a granitic batholith in a limestone lens, and is constituted by a garnet (andradite-grossularite)/pyroxene (diopside)/quartz paragenesis with chalcopyrite and bornite pockets and veins.

The weathering promoted, over the mineralized skarnite, the formation of a thick alteration mantle (25 m thickness). Four weathered facies have been mineralogically and chemically identified:

*skarnite with incipient weathering* - In this facies, pyroxenes and sulphides are the first minerals to become instable, whereas secondary cupriferous compounds (chrysocolla and malachite) substitute, partially, the quartz;

*altered skarnite* - In this facies not only pyroxene, but also garnet is altered. There is an important increase of porosity and silico-cupriferous amorphous products fill the fissures and pores left by the parental phases weathering, although chrysocolla, formed before, remains associated to quartz veins;

*porous alterite* - This facies presents a poral system highly developed and covered or filled by silico-cupriferous products with argillomorphous aspects; such products are formed by a close association between an argillaceous phase (interstratified kaolinite/smectite and smectite) and a chrysocolla phase, which is the one that carries the copper;

*leached alterite* - This facies is characterized by an important macroporosity, fulfilled by argillomorphous accumulation, that evolve to chrysocolla "in situ".

The geochemical balance shows that mostly of the liberated elements from the primary minerals weathered are leached. Only a part of the silica, aluminum and iron, such as the copper, that comes from the sulphides evolution, are recombined forming argillaceous products and chrysocolla. This last outstands either as big crystals or as little crystals closely associated to clay-minerals. The chrysocolla appears as the main supergene phase carrying copper.

The Santa Blandina cupriferous mineralization weathering represents a privileged example of copper supergene concentration in lateritic conditions, which occurs by primary minerals epigeny of the skarnite, copper accumulation by sulphide oxidation and secondary silico-cupriferous products evolution to chrysocolla.

## RESUMO

O escarnito cuprífero de Santa Blandina (Itapeva, SP), resultado da intrusão de um batólito granítico em uma lente calcária, é constituído pela paragénesis granada (andradita-grossularita)/piroxênio (diopsídio)/quartzo, com bolsões e filões de calcopirita e bornita.

A ação do intemperismo provocou sobre o escarnito mineralizado a formação de um espesso manto de alteração (25 m de espessura). Quatro fácies de alteração foram mineralógica e quimicamente individualizadas:

*escarnito com alteração incipiente*, onde piroxênios e sulfetos são os primeiros minerais a se desestabilizarem, enquanto compostos cupríferos secundários (crisocola e malaquita) substituem parcialmente o quartzo;

*escarnito alterado*, onde não só os piroxênios, mas também as granadas são alteradas. Nesta fácies, ocorre importante aumento de porosidade e produtos amorfos sílico-cupríferos preenchem as fissuras e os poros deixados pela alteração das fases parentais, embora a crisocola, formada anteriormente, permaneça associada aos veios de quartzo;

*alterito poroso*, caracterizado pela existência de um sistema poral altamente desenvolvido e revestido ou colmatado por produtos sílico-cupríferos de aspecto argilomorfo; tais produtos são constituídos por íntima associação entre uma fase argilosa (interestratificado caolinita/esmectita e esmectita) e uma fase crisocola, que é a única portadora de cobre;

*alterito lixiviado*, onde uma importante macroporosidade encontra-se preenchida por acumulações botrioidais de argilomorfos que, "in situ", evoluem para crisocola.

O balanço geoquímico da alteração mostra que grande parte dos elementos liberados pelo intemperismo dos minerais primários são lixiviados. Somente parte da sílica, alumínio e ferro, bem como o cobre proveniente da evolução dos sulfetos recombinam-se, formando produtos argilosos e crisocola. Esta última individualiza-se, seja na forma de grandes cristais, ou então como pequenos cristais, intimamente associados aos argilo-minerais. A crisocola

cola aparece, portanto, como a principal fase supérgena portadora de cobre.

O intemperismo da mineralização cuprífera de Santa Blandina representa, desta forma, um exemplo privilegiado de concentração supérgena de cobre em meio laterítico, o qual se realiza por epigenia dos minerais primários do escarnito, acumulação de cobre fornecido pela oxidação dos sulfetos, e evolução para a crisocola dos produtos sílico-cupríferos secundários.

## INTRODUÇÃO

A mineralização cuprífera de Santa Blandina, situada a 250 km a sudoeste da cidade de São Paulo (Fig. 1) é constituída por um escarnito intemperizado. Representa um excelente modelo de concentração supérgena de cobre em meio laterítico e constitui um exemplo privilegiado para o estudo dos mecanismos de acumulação do cobre em meios superficiais.

Estudos anteriores realizados na área por Creach, 1988; Creach et al., 1991; Creach et al., no prelo, permitiram caracterizar a acumulação supérgena do cobre, tanto do ponto de vista mineralógico, como cristaloquímico. A partir desses estudos, ficou claro que, no decorrer do intemperismo, o cobre, liberado da estrutura dos sulfetos primários, é incorporado às soluções percolantes, que atuam na alteração dos escarnitos e do calcário encaixante, e na elaboração das fases secundárias (carbonatos, óxidos e silicatos). A fase silicatada, de longe a mais importante, ocorre preenchendo total ou parcialmente o sistema poral desenvolvido na alteração do escarnito e as cavidades cársticas, formadas por dissolução da lente de calcário. O cobre encontra-se, essencialmente, associado à fase silicatada, constituída por esmectita, interstratificado regular caolinita-esmectita e crisocola. A crisocola, que aparece individualizada, seja na forma de grandes cristais fibrosos, ou como pequenos cristais, em íntima associação com argilominerais, é a única fase silicatada supérgena portadora de cobre.

Com o objetivo de visualizar as mobilidades relativas e absolutas dos diferentes elementos, quantificar as transferências de materiais que ocorrem entre as fácies de alteração e interpretar os mecanismos de acumulação supérgena do cobre, um estudo geoquímico foi realizado em amostras representativas de todas as fácies de alteração do escarnito granatífero de Santa Blandina, utilizando-se técnicas químicas (análises globais por espectrometria de absorção atômica e pontuais por microsonda eletrônica) e cálculos isovolumétricos.

## CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA ESTUDADA

A jazida de cobre de Santa Blandina encontra-se encravada no Vale do Ribeira, região caracterizada por uma importante anomalia em metais de base. O cobre encontra-se, geralmente, associado às formações do Grupo Açungui, constituídas de corpos lenticulares de calcários, intercalados a formações xistosas. Estas rochas foram afetadas pela orogênese "Brasiliana", de idade proterozóica Superior, à qual se associam numerosos corpos graníticos sin e pós-tectônicos (Almeida & Hasui, 1984).

Na área mineralizada, a intrusão de um batólito granítico, provavelmente sintectônico e de idade pré-cambriana provocou, sobre uma lente de calcário, a formação de um escarnito (Fig. 1). Este evento metassomático permitiu a remobilização do cobre e sua concentração no escarnito, sob a forma de bolsões e filões sulfetados, com calcopirita e bornita (Arruda, 1971).

O escarnito forma um corpo alongado, com 400 m de comprimento por 150 m de

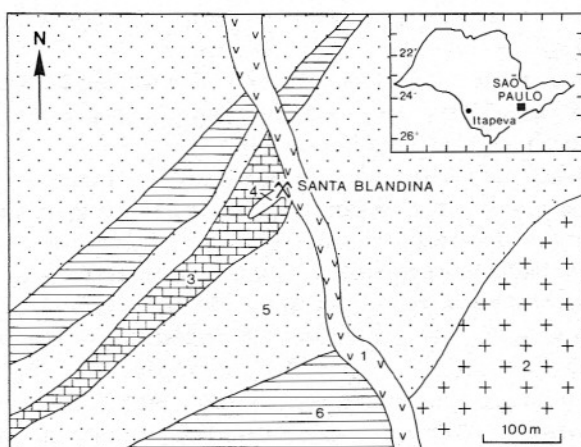


Figura 1 - Mapa de localização e geológico simplificado da jazida de cobre de Santa Blandina, Itapeva - SP. 1) Dique de diabásio; 2) granito; 3) escarnito; 4) calcário; 5) e 6) xistos anfíbolíticos (modificado de Arruda, 1971).



largura e aparece cercado por rochas metassedimentares anfíbolíticas. Na extremidade nordeste, este corpo é recortado por um espesso dique de diabásio (Cretáceo superior). Esta intrusão tem, provavelmente, um importante papel na alteração das rochas, atuando como dreno de circulação das águas meteóricas.

## **CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS, QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DAS FÁCIES DE ALTERAÇÃO**

A frente de lavra da Mina de Santa Blandina, aberta na encosta de uma pequena colina, permite a exposição de um manto de alteração de aproximadamente 25 m de espessura. A existência de cinco bancadas, cujas paredes medem em torno de 5 m de altura, possibilitou a observação e análise da organização estrutural geral dos materiais de alteração, neste manto de intemperismo. Nas duas bancadas inferiores (Fig. 2), foi possível identificar todas as fácies existentes na alteração das rochas mineralizadas de Santa Blandina e já estudadas pormenorizadamente por Creach, 1988 e Creach et al., 1991.

### **Rocha Fresca (RF)**

Duas diferentes litologias formam o conjunto das rochas primárias envolvidas no processo de intemperismo: escarnito mineralizado ou não e mármore. Somente o escarnito e seus produtos de alteração foram estudados, pois são eles que, na região, constituem os materiais portadores de cobre. O mármore se altera rapidamente, de maneira congruente, deixando em seu lugar cavidades cársticas, que se apresentam parcialmente preenchidas por brechas de afundamento, constituídas por materiais provenientes da alteração do escarnito. Estas cavidades são importantes na evolução intempérica do escarnito, pois favorecem a circulação de soluções em direção à base do perfil.

O escarnito, que só raramente se apresenta fresco, possui a seguinte composição mineralógica: 55% de granada (andradita-grossulária); 15% de piroxênio (diopsídio); 19% de quartzo; 0,5% de feldspato potássico (microclínio) e 0,5% de titanita.

Associados ao escarnito ocorrem bolsões ou, mais raramente, filões de sulfetos (minério sulfetado) constituídos, principalmente, por calcopirita, a qual, com fre-

quência, encontra-se substituída pseudomorficamente por bornita, no interior da qual, por vezes, subexistem ainda, pequenas ilhas relíquias de calcopirita.

Análises químicas pontuais dos minerais constituintes do escarnito, obtidas por microsonda eletrônica (Tabela 1), mostram que granada, quartzo, piroxênio, microclínio e titanita são desprovidos de cobre, o qual se encontra, na zona mineralizada, concentrado, unicamente, nos bolsões e filões sulfetados (Parisot, 1989 e Parisot et al., 1990).

### **Fácies escarnito granatífero com alteração incipiente (RI)**

Esta fácies representa, na maior parte das vezes, a rocha mais fresca encontrada na mina de Santa Blandina. Exibe cor cinza amarela, textura granular fina e mostra-se totalmente salpicada por pontos negros. Caracteriza-se pela riqueza em cristais automorfos de granada, interligados ou separados por cristais de quartzo. Numerosos pequenos cristais de piroxênio, globulares ou tabulares, ocorrem disseminados na rocha. Localmente, feldspato, ou mais raramente titanita, podem se associar às granadas.

Esta fácies, apesar de guardar ainda todas as características da rocha fresca, exhibe os primeiros indícios da evolução supérgena do escarnito: presença de compostos cupríferos secundários que recortam ou revestem os cristais de quartzo (crisocola e malaquita substituem pseudomorficamente o quartzo) e uma alteração incipiente, que se instala ao nível dos piroxênios, primeiro mineral a se desestabilizar. Esta desestabilização inicia-se pelas clivagens e periferia dos grãos, sob a forma de produtos vermelhos, de aspecto "goethítico", amorfos aos raios X.

Os bolsões de sulfetos, neste nível de alteração, são cercados por produtos verde-azulados ou avermelhados, que se desenvolvem às suas custas. Os filões são, em geral, totalmente alterados para produtos avermelhados ferruginosos, dando origem a "chapéus de ferro". A bornita, que se desenvolve a partir das fissuras e que, de maneira centrípeta, substitui pseudomorficamente a calcopirita, pode ser considerada como a primeira manifestação da alteração supérgena. A custa destes dois sulfetos, e sempre a partir do sistema fissural, desenvolve-se, posteriormente, a covelita e em



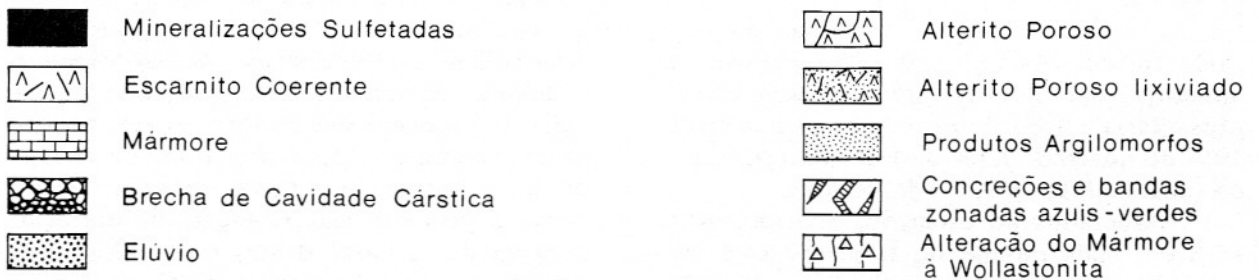
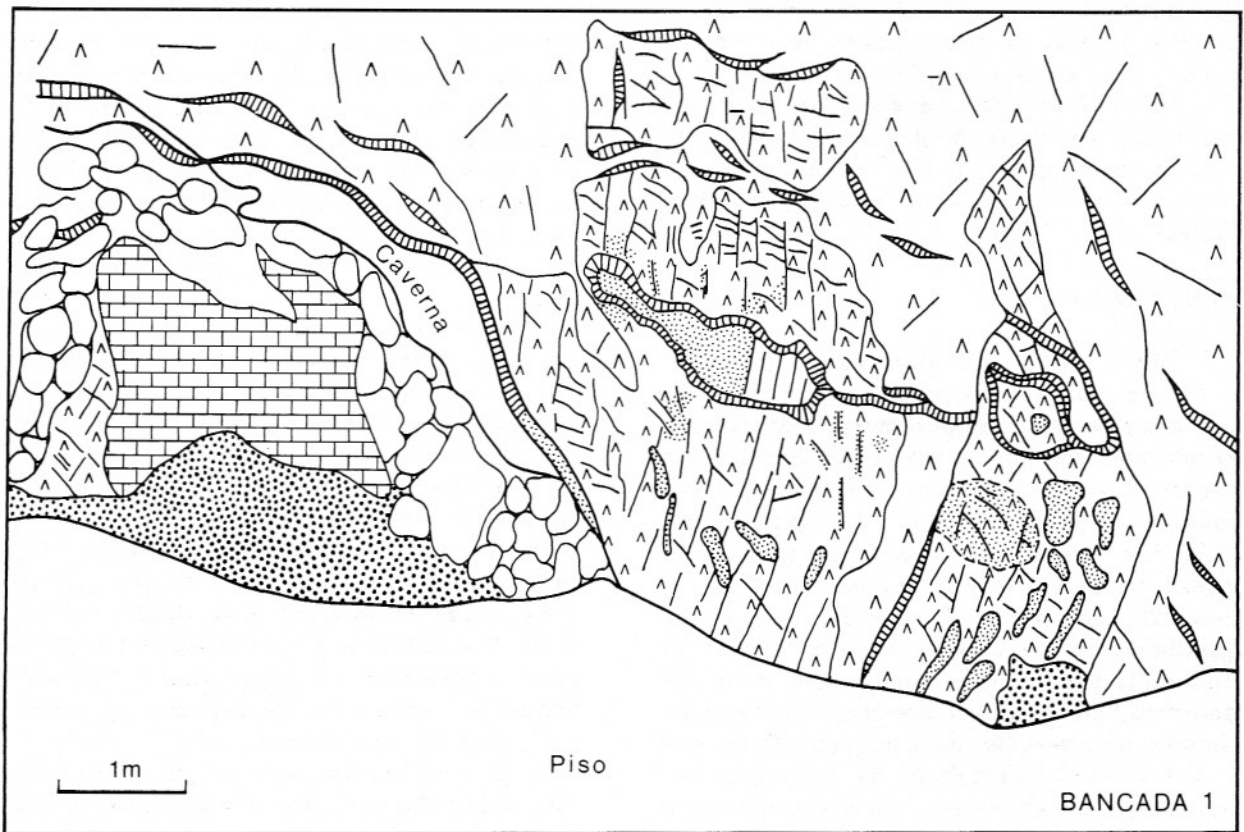
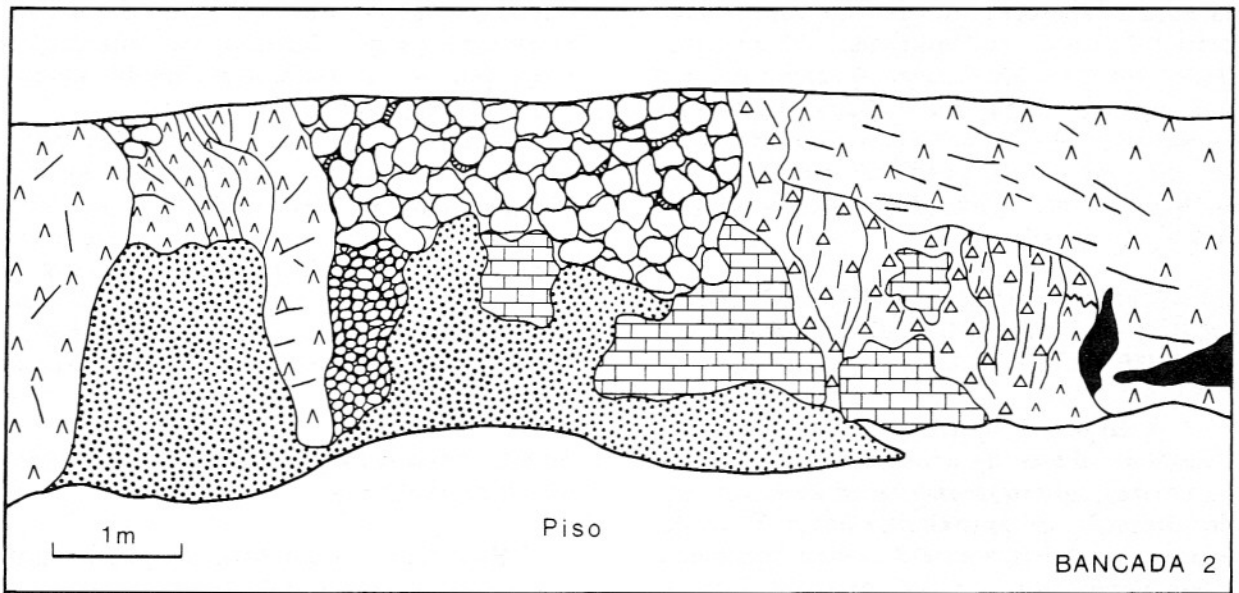


Figura 2 – Corte esquemático (bancadas 1 e 2) dos perfis estudados (Creach et al., 1991).

Tabela 1 – Composição química média (% peso) dos principais minerais do escarnito fresco (m = média; s = desvio padrão; n = número de amostras analisadas). Adaptada de Creach et al. (1991).

|           |            | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | MnO  | CaO   | CuO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P.F.  | Total |
|-----------|------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|-------|
| Granada   | m          | 36,58            | 0,23             | 9,37                           | 15,89                          | 0,04  | 0,25 | 33,98 | 0,10  | 0,03              | 0,01             |       | 96,48 |
|           | n = 6<br>s | 0,49             | 0,22             | 2,58                           | 2,87                           | 0,03  | 0,12 | 0,58  | 0,23  | 0,03              | 0,01             |       |       |
| Piroxênio | m          | 53,23            |                  | 0,33                           | 5,01                           | 14,69 | 0,78 | 24,53 | 0,45  | 0,12              |                  |       | 99,14 |
|           | n = 5<br>s | 1,87             |                  | 0,22                           | 0,42                           | 1,05  | 0,24 | 0,46  | 0,44  | 0,12              |                  |       |       |
| Feldspato | m          | 63,4             |                  | 18,0                           |                                |       |      |       |       | 0,4               | 14,9             |       | 96,7  |
|           | n = 2<br>s | 1,0              |                  | 0,3                            |                                |       |      |       |       | 0,1               | 0,3              |       |       |
| Titanita  | m          | 31,2             | 33,2             | 3,9                            | 1,7                            | 0,4   |      | 27,7  |       |                   |                  |       | 97,1  |
|           | n = 2<br>s | 1,2              | 3,9              | 0,9                            | 1,1                            | 0,7   |      | 0,3   |       |                   |                  |       |       |
| Sulfetos  | m          | 21,70            | 0,21             | 3,96                           | 14,33                          | 0,43  | 0,15 | 6,16  | 39,78 | 0,11              | 0,18             | 12,30 | 99,31 |
|           | n = 3<br>s | 8,35             | 0,06             | 2,07                           | 3,78                           | 0,66  | 0,16 | 4,47  | 10,48 | 0,03              | 0,10             | 3,41  |       |

alguns locais a calcosina.

O centro das fissuras, com calcosina e covelita, é, freqüentemente, ocupado por goethita e, localmente, por malaquita. Certos locais exibem pseudomorfoses de sulfetos por goethita e malaquita.

#### Fácies escarnito granatífero alterado (RA)

À medida que o intemperismo progride, o escarnito granatífero com alteração incipiente (RI) começa a perder sua coerência e adquire rapidamente uma cor dominante amarelo-avermelhada e um aspecto bem mais friável, devido ao aparecimento de uma porosidade muito fina. Este sistema poral encontra-se colmatado por produtos avermelhados, isotrópicos, que invadem progressivamente a rocha. Nesta fácies, a estrutura da rocha original é preservada. Em certos locais, manchas difusas azuis esverdeadas parecem impregnar a rocha.

Nesta fácies observa-se os primeiros estádios de alteração dos minerais primários do escarnito e as primeiras acumulações de produtos secundários.

Os cristais de granada perdem seus contornos automorfos e apresentam golfos de corrosão bem desenvolvidos. O piroxênio, que na rocha fresca já apresentava uma incipiente alteração, praticamente desaparece nesta fácies. Os produtos “goethíticos”, que aparecem discretamente na fácies

anterior, invadem pouco a pouco o mineral, até pseudomorfisá-lo totalmente. Análises químicas pontuais destes produtos “goethíticos” mostram um marcado enriquecimento em Fe e Cu, e lixiviação dos elementos característicos do mineral original, como Ca, Mg e Si (Creach et al., 1991).

A crisocola, cuja existência já tinha sido assinalada na fácies anterior, apresenta-se sob a forma de fibras ou de cristais mais ou menos desenvolvidos, de cores verde a azul pálido. Ela aparece sobretudo associada aos veios de quartzo, os quais ela corroi fortemente. A granada, bem menos afetada, pode também exibir pseudomorfoses com a crisocola. A composição química deste silicato de cobre é ligeiramente influenciada pela natureza dos minerais que ela pseudomorfisa (Tabela 2).

O quartzo sofre uma forte dissolução, quase desaparecendo da rocha. Em seu lugar desenvolve-se uma importante porosidade.

Produtos avermelhados, totalmente isotrópicos, preenchem as inúmeras fissuras deixadas pela alteração das vênulas de quartzo, que cortam o escarnito, e se instalam nos poros criados pela dissolução das fases parentais. Em seguida, desenvolve-se às custas das principais fases minerais parentais, formando pseudomorfoses sobre quartzo e granadas. Sob vários aspectos (microporosidade intensa, existência de fendas de contração, etc.), esses produtos

Tabela 2 – Composição química média (% peso) de crisocolas pseudomórficas sobre diferentes minerais primários. (A<sub>1</sub> sobre quartzo; A<sub>2</sub> sobre granada) n = número de amostras analisadas; m = média; s = desvio padrão.

|                |            | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | MnO  | CaO  | CuO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total |
|----------------|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------|
| A <sub>1</sub> | m          | 44,20            | 1,08                           | 0,28                           | 0,08 | 0,05 | 0,50 | 44,23 | 0,04              | 0,23             | 90,71 |
|                | n = 7<br>s | 2,0              | 0,6                            | 0,2                            | 0,1  |      | 0,2  | 3,6   | 0,1               | 0,1              |       |
| A <sub>2</sub> | m          | 43,66            | 0,62                           | 1,53                           | 0,71 | 0,14 | 1,03 | 41,38 | 0,12              | 0,37             | 89,56 |
|                | n = 6<br>s | 2,3              | 0,5                            | 0,6                            | 0,8  | 0,2  | 0,8  | 4,3   | 0,1               | 0,1              |       |

assemelham-se aos argilomorfos, os quais predominam nas fácies mais evoluídas (alteritos), o que leva à suposição que correspondem, muito provavelmente, aos primeiros estádios de formação desses produtos argilomorfos.

As análises químicas pontuais permitem observar importantes flutuações nos teores de Cu, Si, Fe e Al, as quais podem ser explicadas pela influência local do quimismo das fases parentais que esses produtos pseudomorfisaram progressivamente.

#### Fácies alterito poroso (AP)

A transição entre a rocha alterada e o alterito poroso pode ser abrupta, mas comumente é progressiva. A cor amarelo-avermelhada e o aspecto friável constituem a característica principal desta fácies, onde diferentes organizações se individualizam: alterito poroso propriamente dito, produtos argilomorfos e bandas ou concreções de produtos verde-azulados.

O alterito poroso propriamente dito constitui a organização de base desta fácies. Trata-se de uma rocha amarelo-avermelhada, de baixa densidade e alta porosidade. O volume da rocha original permanece preservado e bem marcado por diaclases subverticais, que se prolongam, sem descontinuidade, desde a fácies anterior.

O sistema poral do alterito aparece, geralmente, revestido ou inteiramente colmatado por produtos de aspecto argilomorfo, com fratura concoidal. Estes produtos apresentam cores variadas, que vão do “chocolate” ao verde, passando pelo marrom, bege e cáqui e possuem consistências variáveis, de acordo com suas cores; assim os produtos “chocolate” são plásticos e

moldáveis, tornando-se muito mais endurecidos, com uma melhor coerência, quando são beges ou verdes. A estrutura da rocha original não é jamais encontrada nestes argilomorfos.

Os produtos argilomorfos substituem, praticamente, toda a rocha. A estrutura original do escarnito é completamente apagada, apesar de seu volume ter sido conservado. A mineralogia primária encontra-se presente, unicamente, sob a forma de relíquias, as quais parecem flutuar no meio de um plasma argilomorfo laranja pálido vermelho. Os cristais de granada constituem ilhas porosas, de cores acinzentadas, exibindo contornos arredondados. Os cristais remanescentes de quartzo e feldspato apresentam contornos difusos, porém, suas partes mais centrais permanecem ainda pouco alteradas.

Dois tipos de argilomorfos são encontrados: os argilomorfos “chocolate”, depositados na base da fácies e os produtos marrom a bege. Os produtos “chocolate” recortam os argilomorfos marrom-beges sob a forma de vênulas.

Os produtos marrom a bege foram caracterizados mineralogicamente por difração de raios X (Creach et al., 1991), apresentando-se como uma íntima associação de interstratificado regular esmectita-caolinita (dominante), esmectita e crisocola. Por sua vez, os produtos “chocolate” (Creach et al., 1991) se apresentam como uma mistura de caolinita e esmectita bem individualizados, associadas a pequenas quantidades de goethita.

As concreções e as bandas zonadas azul e verde, observadas macroscopicamente, apresentam-se, ao microscópio óptico, como faixas alternadas incolores e esverdeadas, que, localizadamente, podem se



interpenetrar. As faixas verdes são constituídas de malaquita fibrosa e as incolores por silicatos de cobre, que correspondem macroscopicamente às bandas azuis do córtex (Creach et al., 1991). Ao microscópio óptico, seus cristais são cripto a microcristalinos e podem ocorrer como associações organizadas em mosaicos, ou como minerais fibrosos. Neste córtex, relíquias de granadas e quartzo podem ser encontradas.

Um ponto importante evidenciado no trabalho de Creach et al. (1991) diz respeito à relação existente entre os produtos argilomorfos e a crisocola. O estudo permitiu afirmar com segurança que a cristalização dos silicatos de cobre ocorre "in situ" e às custas dos produtos argilomorfos e que esta transformação aparece sempre nas bordas das cavidades ou nas zonas porosas.

Do ponto de vista químico, a Tabela 3 mostra que estes produtos de acumulação evoluem regular e progressivamente do argilomorfo "chocolate" à crisocola: diminuição do teor em  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , compensada por um ganho de cobre. Esta tendência se traduz por um notável antagonismo entre um polo alumino-ferrífero e um polo

cuprífero. Com base no trabalho cristaloquímico realizado por Creach (1988), sabe-se que todo o cobre associado aos produtos neoformados encontra-se localizado na crisocola.

### Fácies alterito lixiviado (AL)

Esta fácies predomina nos horizontes superiores dos perfis e é afetada por uma importante macroporosidade. Nos poros de tamanho centimétrico aparecem acumulações botrioidais azuis. À medida que nos aproximamos da cavidade cárstica, os fenômenos de lixiviação podem tornar-se importantes. Nas zonas onde o alterito predomina, a lixiviação pode provocar sua desagregação e completa eliminação. Neste caso, subexiste apenas um reticulado de diaclases, materializado por acumulações previamente endurecidas (sflica). A macroporosidade (1 a 10 cm), assim desenvolvida, pode ser parcialmente preenchida na sua base por produtos creme muito duros. Sobre as paredes destes alvéolos, não raramente, pode ser encontrada uma última geração de produtos "chocolate", em finas películas.

Tabela 3 – Composição química (% peso) dos diferentes produtos de acumulação. Produtos argilomorfos: (a) "chocolate"; (b) marrom; (c) bege; (d) verde; (e) crisocola. Adaptado de Creach et al., 1991.

|     | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | CuO  | TiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | Total |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-----|------|------------------|-------------------------------|-------|
| e   | 36,4             | 0,7                            | 1,3                            | 0,2 | 0,1 | -                 | 0,1              | 1,2 | 39,4 | 0,3              | 20,7                          | 100,4 |
| d 8 | 35,5             | 1,3                            | 3,8                            | 0,2 | 0,1 | 0,1               | 0,5              | 1,3 | 34   | -                | 23,7                          | 100,5 |
| d 7 | 38,1             | 1,5                            | 4,5                            | 0,5 | 0,2 | 0,2               | 0,9              | 2,6 | 31,3 | 0,4              | 19,1                          | 99,3  |
| d 6 | 37,2             | 1,9                            | 6,6                            | 0,3 | 0,1 | 0,3               | 0,4              | 1,8 | 30,4 | 0,4              | 20,5                          | 99,9  |
| d 5 | 36,1             | 1,9                            | 4,8                            | 0,3 | 0,3 | -                 | 0,3              | 1,4 | 30,2 | 0,1              | 22,7                          | 98,1  |
| d 4 | 37,1             | 2,8                            | 7,6                            | 0,5 | 0,1 | 0,1               | 0,2              | 0,9 | 25   | 0,4              | 25,1                          | 100,8 |
| d 3 | 34,8             | 2,4                            | 7,8                            | -   | -   | -                 | 0,1              | 1,9 | 25,5 | 0,3              | 25,1                          | 97,9  |
| d 2 | 36,2             | 2,9                            | 8,5                            | 0,4 | -   | -                 | 0,6              | 1,7 | 24,5 | 0,3              | 22,8                          | 97,9  |
| d 1 | 32,8             | 2                              | 6,4                            | 0,3 | 0,1 | 0,1               | 0,4              | 1,3 | 21,6 | 0,2              | 25,7                          | 97,9  |
| c 3 | 36,3             | 3,8                            | 9,4                            | 0,5 | -   | -                 | 0,3              | 1,7 | 20,8 | 0,6              | 27,1                          | 100,5 |
| c 2 | 37,3             | 3,9                            | 10,1                           | 0,5 | 0,1 | 0,1               | 0,6              | 1,4 | 22,8 | -                | 22,8                          | 99,9  |
| c 1 | 35,5             | 4,2                            | 10,2                           | 0,6 | 0,1 | 0,1               | 0,5              | 1,7 | 23,3 | 0,7              | 22,4                          | 99,3  |
| b 3 | 34,2             | 4,8                            | 11,1                           | 0,6 | -   | 0,1               | 0,6              | 1,3 | 22,6 | 0,5              | 21                            | 96,8  |
| b 2 | 37,5             | 5,9                            | 12,1                           | 0,8 | 0,3 | -                 | 0,4              | 1,2 | 17,9 | 0,5              | 22,8                          | 99,4  |
| b 1 | 34,8             | 4,9                            | 12,8                           | 0,7 | -   | -                 | 0,3              | 0,8 | 17,8 | 0,5              | 23,9                          | 96,5  |
| a 2 | 29,5             | 7,8                            | 14,9                           | 0,7 | -   | -                 | 0,4              | 1,9 | 9,2  | 0,6              | 30,1                          | 95,1  |
| a 1 | 36,8             | 8,9                            | 20,8                           | 0,7 | -   | 0,1               | 0,1              | 1,5 | 7,8  | 0,7              | 21,3                          | 98,7  |

Resumindo as observações petrográficas das fácies de alteração do escarnito de Santa Blandina, pode-se dizer que os minerais primários da rocha mãe são desprovidos de cobre e que, portanto, é, unicamente, a alteração dos sulfetos (calcopirita e bornita) que alimentam as soluções percolantes em fons de cobre.

O fenômeno mais importante que ocorre na concentração cuprífera de Santa Blandina consiste na colocação, no escarnito alterado, de grandes quantidades de produtos sílico-cupríferos, os quais podem constituir bolsões pluridimétricos. Três tipos de produtos se distinguem não só pelo seu quimismo e sua mineralogia, mas também pelo seu modo de colocação:

- produtos argilomorfos marrons a beges que, nos primeiros estádios de alteração, epigenizam progressivamente o escarnito. São constituídos de uma associação de interestratificados esmectita-caolinita e esmectita.
- após sua colocação epigenética, os produtos argilomorfos evoluem "in situ" para a crisocola; os produtos argilomorfos verdes constituiriam um estágio intermediário desta evolução, assinalando os horizontes mais lixiviados da mina.
- os produtos "chocolate" resultam de uma colocação tardia. Eles preenchem os vazios do alterito poroso na base do perfil e recortam, localizadamente, os outros produtos de acumulação sob a forma de veios. São constituídos por uma mistura de esmectita, caolinita e goethita, o que explica os importantes teores de ferro e alumínio. As percentagens de cobre são igualmente elevadas (cerca de 5%).

## ESTUDO GEOQUÍMICO DA ALTERAÇÃO

### Evoluções químicas do perfil de alteração

As análises químicas globais das diferentes fácies de alteração do escarnito granatífero de Santa Blandina são apresentadas na Tabela 4.

Os resultados obtidos mostram que a alteração nos primeiros estádios de evolução (RI e RA), traduz-se, essencialmente, por um marcado empobrecimento em magnésio, ligado à precoce alteração do piroxênio e aporte de cobre, proveniente da dissolução dos bolsões e filões de sulfetos.

Modificações químicas mais importantes se produzem, entretanto, na passa-

gem para as fácies mais alteradas (AP e AL), resultantes de evolução mineralógica mais acentuada associada à alteração intempérica. Cálcio e ferro, constituintes maiores dos minerais formadores do escarnito, apresentam teores sensivelmente mais baixos. Esta diminuição é compensada pelo aumento do teor em CuO e da perda ao fogo. O teor em sílica, durante toda a evolução, permanece aproximadamente constante.

Um traço característico destas fácies mais evoluídas de alteração é o importante aumento do teor em potássio. A percentagem de K<sub>2</sub>O atinge no AP um valor médio de 2,24, contra apenas 0,15% em média nas fácies rochas alteradas (RI e RA). A explicação para esse aumento pode ser encontrada na presença residual de feldspato potássico (reliquia da rocha fresca) e de esmectitas, associadas aos produtos argilomorfos, que contêm um teor médio de 0,5% de K<sub>2</sub>O em posição exclusivamente interfoliar (Creach et al., no prelo).

A alteração do escarnito para as fácies alterito é marcada principalmente por um intenso fenômeno de lixiviação. A manifestação física deste processo de subtração é o valor muito baixo da densidade aparente dos materiais que constituem estas fácies (0,67 em média para o AP e 0,60 para o AL).

As amostras da fácies alterito lixiviado representam um estágio mais evoluído da transformação mineralógica. A perda em ferro e em alumínio é compensada por um forte enriquecimento em cobre. A lixiviação se traduz pela diminuição de todos os elementos característicos do escarnito (Fe, Al, Ca) em relação às fácies anteriores.

As composições químicas dos produtos cupríferos de acumulação: argilomorfos "chocolate" a verde e crisocola (Tabela 3) foram projetadas nos mesmos sistemas geoquímicos triangulares que as amostras das diferentes fácies do escarnito (Fig. 3). A tendência evolutiva que marca a passagem da fácies AP para a AL é paralela e recobre a linha evolutiva que liga os produtos argilomorfos marrons à crisocola. Isto seria de se esperar, pois os produtos silicatados de acumulação são os principais constituintes do alterito poroso.

O produto argilomorfo "chocolate" se separa dos demais produtos de acumulação e dos materiais das diferentes fácies de alteração, pela sua riqueza em ferro e alumínio.

Tabela 4 – Composição química (% peso) das diferentes fácies de alteração: RF = rocha fresca; RI = rocha parcialmente alterada; RA = rocha alterada; AP = alterito poroso; AL = alterito lixiviado.

|    | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | CuO  | TiO <sub>2</sub> | P.F. | Total  | D    |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------|------|------------------|------|--------|------|
| AL | 49,4             | 2,5                            | 7,9                            | 0,4 | 0,4 | 0,1               | 2,1              | 3,9  | 20,4 | 0,4              | 13,7 | 101,2  | 0,63 |
|    | 49,5             | 2,2                            | 6,9                            | 0,8 | 0,3 | 0,1               | 1,3              | 6,0  | 20,5 | 0,3              | 11,7 | 99,6   | 0,60 |
|    | 44,3             | 2,0                            | 5,5                            | 0,7 | 0,3 | 0,1               | 1,0              | 3,1  | 28,3 | 0,2              | 15,0 | 100,5  | 0,83 |
| AP | 52,9             | 4,0                            | 7,6                            | 0,6 | 0,5 | 0,1               | 1,8              | 6,3  | 12,7 | 0,3              | 14,4 | 1001,2 | 0,75 |
|    | 47,0             | 5,9                            | 13,2                           | 1,1 | 0,4 | 0,1               | 2,7              | 7,1  | 9,0  | 0,5              | 13,6 | 100,6  | 0,74 |
|    | 43,8             | 4,4                            | 10,6                           | 0,3 | 0,5 | 0,1               | 2,7              | 10,6 | 12,8 | 0,5              | 12,1 | 98,4   | 0,64 |
|    | 46,2             | 4,4                            | 10,3                           | 0,7 | 0,7 | 0,1               | 2,1              | 6,8  | 14,5 | 0,4              | 12,5 | 98,7   | 0,57 |
|    | 44,7             | 5,4                            | 11,0                           | 0,5 | 0,8 | 0,2               | 2,5              | 8,0  | 10,9 | 0,4              | 15,3 | 99,7   | 0,46 |
|    | 47,5             | 5,0                            | 11,0                           | 0,7 | 0,9 |                   | 2,8              | 7,2  | 12,5 | 0,4              | 11,8 | 99,8   | 0,45 |
|    | 47,0             | 5,8                            | 7,3                            | 1,0 | 0,7 | 0,1               | 1,1              | 10,6 | 11,5 | 0,3              | 13,2 | 98,3   | 1,05 |
| RA | 40,0             | 20,0                           | 1,5                            | 0,9 | 0,2 | 0,1               | 0,1              | 25,8 | 8,1  | 0,2              | 3,3  | 100,2  | 3,02 |
|    | 45,0             | 14,8                           | 6,9                            | 0,1 | 0,4 |                   | 0,1              | 24,8 | 2,4  | 0,3              | 2,4  | 97,2   | 2,68 |
|    | 44,4             | 16,9                           | 7,9                            | 0,6 | 0,5 |                   |                  | 20,5 | 3,0  | 0,6              | 4,5  | 98,9   | 2,26 |
|    | 54,2             | 14,1                           | 2,8                            | 1,5 | 0,3 | 0,1               |                  | 19,8 | 4,1  | 0,1              | 2,5  | 99,5   | 1,60 |
|    | 41,6             | 15,8                           | 5,2                            | 0,8 | 0,2 | 0,1               | 0,1              | 19,3 | 7,4  | 0,2              | 7,3  | 98,0   | 1,12 |
| RI | 40,4             | 12,5                           | 8,5                            | 1,4 | 0,3 |                   | 0,1              | 27,2 | 3,9  | 0,4              | 3,4  | 98,1   | 2,62 |
|    | 37,3             | 13,8                           | 10,3                           | 0,4 | 0,5 |                   | 0,1              | 29,8 | 2,7  | 0,4              | 2,3  | 97,6   | 2,39 |
|    | 45,8             | 10,4                           | 9,3                            | 0,5 | 0,4 | 0,1               | 0,1              | 25,4 | 3,9  | 0,3              | 1,9  | 98,1   | 2,44 |
|    | 52,3             | 16,0                           | 1,8                            | 1,4 | 0,3 | 0,1               | 0,1              | 23,8 | 2,9  | 0,2              | 1,6  | 100,5  | 2,59 |
|    | 42,7             | 17,9                           | 3,0                            | 0,2 | 0,2 |                   | 0,1              | 23,5 | 6,4  | 0,2              | 3,9  | 98,1   | 2,58 |
| RF | 50,3             | 13,2                           | 6,4                            | 2,4 | 0,3 | 0,1               | 0,1              | 28,2 | -    | 0,6              | -    | 100,5  | 3,09 |

Um exame inicial do quimismo das diferentes fácies de alteração permite distinguir dois principais estádios evolutivos:

- i. Transformação das rochas coerentes (fácies RI e RA) → fácies AP

lixiviação de CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
acumulação de CuO e aumento da P.F.  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> constantes

- ii. Transformação da fácies AP → fácies AL

lixiviação de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
acumulação de CuO  
SiO<sub>2</sub> sensivelmente constante

A evolução dos produtos argilomorfos marrons → crisocola acompanha a passagem das fácies AP → AL. As quantidades de ferro e alumínio, liberadas nesta evolução, poderiam se recombinar na base do

perfil, no interior dos produtos “chocolate”.

#### Balço geoquímico isovolume

Pelo fato de existirem importantes variações de densidade entre as fácies estudadas, a comparação das análises globais é pouco significativa. Neste caso, os cálculos isovolumes são de grande utilidade para verificar as evoluções dos principais constituintes dos perfis. Tendo em vista que a alteração do escarnito de Santa Blandina se efetua com conservação da estrutura da rocha original, o cálculo isovolume definido por Millot & Bonifas (1955) pode ser aplicado.

Este cálculo, apresentado na Tabela 5, permite verificar que na passagem rocha fresca para a fácies RI ocorre uma exportação significativa de MgO (70%) e moderada da SiO<sub>2</sub> (28%) e do CaO (21%). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e



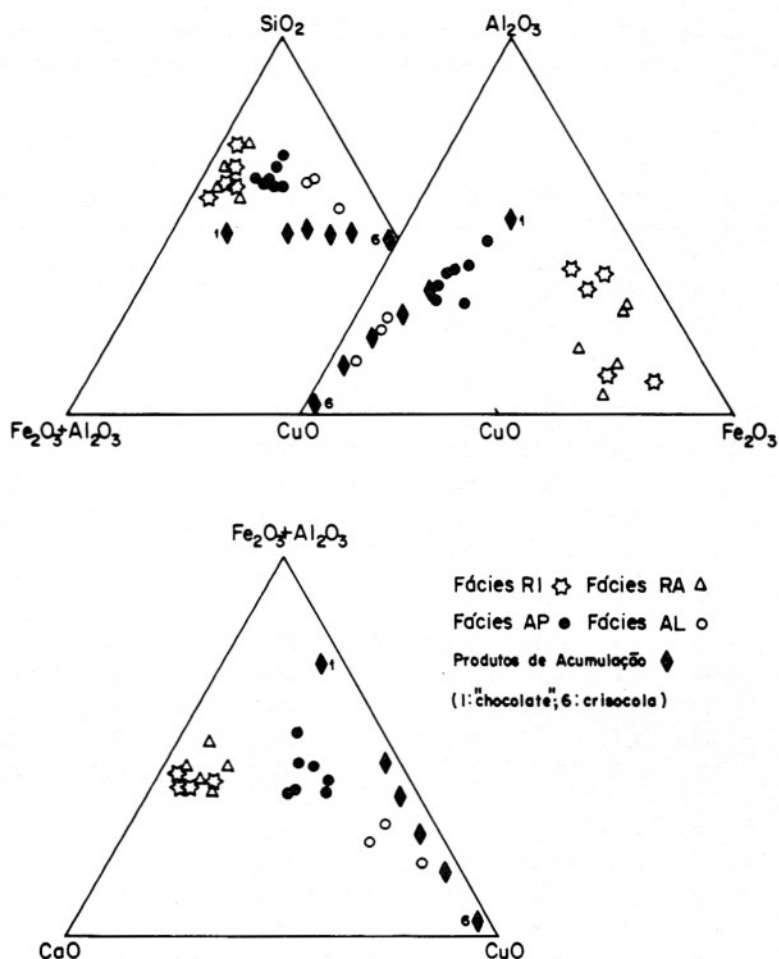


Figura 3 - Representação gráfica (triângulos SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-CuO) dos produtos de acumulação sílico-cupríferos da jazida de Santa Blandina, Itapeva - SP (adaptada de Creach et al., 1991).

Tabela 5 - Composição química (em peso de óxidos) de 100 cm<sup>3</sup> de cada fácies de alteração.

| g/100 cm <sup>3</sup>          | RF       | RI       | RA       | AP       | AL       |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                                | d = 3,09 | d = 2,54 | d = 2,25 | d = 0,73 | d = 0,60 |
| SiO <sub>2</sub>               | 155,0    | 111,7    | 97,4     | 31,6     | 28,6     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 40,6     | 40,2     | 35,3     | 5,7      | 1,5      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,8     | 17,4     | 17,4     | 8,8      | 2,2      |
| MgO                            | 7,4      | 2,1      | 2,0      | 0,3      | 0,1      |
| MnO                            | 0,9      | 0,6      | 0,5      | -        | -        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,2      | -        | 0,1      | 0,1      | -        |
| K <sub>2</sub> O               | 0,2      | 0,2      | 0,4      | 0,4      | 0,3      |
| CaO                            | 83,7     | 66,5     | 48,2     | 5,4      | 2,6      |
| CuO                            | -        | 10,1     | 10,8     | 8,0      | 13,8     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,6      | 0,6      | 0,5      | 0,2      | -        |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | -        | 4,2      | 12,3     | 12,6     | 5,5      |

o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variam pouco e muito pouco respectivamente. Uma importação de  $\text{CuO}$  se produz, materializada pela cristalização da crisocola.

Na passagem para a fácies RA, a composição química varia moderadamente. O  $\text{CaO}$  diminui de 27%,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diminuem de 13% e o  $\text{MgO}$  7%, enquanto o alumínio permanece constante. A quantidade de  $\text{CuO}$  é ligeiramente mais importante (7%) nesta fácies que na anterior.

Na fácies AP, o balanço isovolume coloca em evidência a lixiviação de todos os elementos em relação à fácies RA. A exportação de matéria entre RA e AP é considerável e da ordem de 69%. Ela é marcada pela lixiviação quase total do  $\text{CaO}$  (89%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (84%),  $\text{MgO}$  (82%). A sílica é lixiviada em 68%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 50% e  $\text{CuO}$  diminui de 26% em relação à rocha alterada (RA).

A fácies AL é caracterizada pela exportação de todos os elementos em relação ao alterito poroso. Somente o cobre se acumula de maneira absoluta. O ferro e o alumínio são lixiviados respectivamente em 73 e 74%. O magnésio diminui de 80% e o cálcio de 52%. A exportação de sílica é fraca, da ordem de 10%. Uma importação de 72% de cobre caracteriza a passagem AP → AL.

As composições químicas médias de cada uma das quatro fácies definidas (Tabela 4) e as observações petrográficas serviram de base para a determinação da composição mineralógica de 100  $\text{cm}^3$  de cada fácies de alteração intempélica e para a quantificação das transferências dos elementos de uma fácies para outra.

Os cálculos dos balanços mineralógicos foram estabelecidos em função de algumas considerações preliminares:

- a quantidade de feldspato potássico foi considerada invariável durante a alteração; isto coincide com as observações petrográficas, que mostraram que os cristais de microclínio reliquiais são abundantes e de aparência fresca nas fácies de alteração;
- todo o cobre associado aos produtos neoformados encontra-se localizado na crisocola;
- a fim de melhor visualizar a evolução mineralógica dos produtos argilomorfos, estes serão considerados como uma fase complexa e não como uma associação de duas fases distintas (crisocola e argila);
- ao contrário, no plasma "goethítico",

provavelmente constituído pela mistura de uma fase ferrífera e crisocola, somente a fase ferrífera foi considerada; a fração crisocola foi contabilizada ao mesmo tempo que a fase crisocola bem individualizada e de aspecto bem cristalizado, observada ao microscópio óptico.

#### a - Fácies escarnito granatífero com alteração incipiente (RI)

Nesta fácies, os principais produtos de alteração dos minerais que constituem a rocha original (piroxênio, quartzo e granada) são:

- plasma "goethítico" que afeta os cristais de piroxênio no nível das clivagens e das juntas interminerais, antes de invadir completamente o interior do mineral;
- a crisocola, que se forma, essencialmente, a partir dos cristais de quartzo, corroendo-os e substituindo-os; a crisocola é bem menos freqüente como produto de alteração da granada (bordas dos cristais e limites entre as auréolas de zonação); ela também aparece associada ao ferro no plasma "goethítico".

A Tabela 6 mostra a importância de cada mineral na composição química de 100  $\text{cm}^3$  da rocha da fácies RI. Conhecendo-se a massa de cada mineral e dividindo-a pela sua densidade, foi possível calcular-se o volume de cada fase mineral em 100  $\text{cm}^3$  (Tabela 7). Os dados da tabela permitem verificar que a porosidade atinge, nesta fácies, cerca de 25%.

Os elementos liberados pela alteração dos minerais primários vão ser lixiviados ou em parte recombinados "in situ" nas fases neoformadas.

A comparação das Tabelas 6 e 7 permite quantificar e explicitar as transferências elementares que caracterizam este primeiro estágio de alteração.

Os minerais primários do escarnito sofreram dissoluções, que se traduzem por perdas de peso de menos 36 g para o piroxênio, que corresponde à dissolução de cerca de 72% de diopsídio; de menos 25 g para o quartzo, que representa uma diminuição de 50% em relação à rocha mãe; e de menos 25 g para a granada, que é o mineral menos alterado e que corresponde a uma dissolução de apenas 12%.

A fase mineral neoformada é: plasma "goethítico" (10,2 g) que corroi essencialmente o piroxênio e a crisocola (23,7 g).

Tabela 6 – Composição mineralógica (em peso de óxidos) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies RI.

| g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | CuO  | TiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------------------|
| Piroxênio<br>13,6 g   | 7,3              | 0,8                            |                                | 2,0 | 0,1 |                   |                  | 3,4  |      |                  |                               |
| Granada<br>182,6 g    | 68,0             | 33,3                           | 17,1                           | 0,1 | 0,5 |                   |                  | 63,0 |      | 0,6              |                               |
| Quartzo<br>25,0 g     | 25,0             |                                |                                |     |     |                   |                  |      |      |                  |                               |
| Microclínio<br>1,2 g  | 0,8              | 0,2                            | 0,2                            |     |     |                   | 0,2              |      |      |                  |                               |
| Crisocola<br>23,7 g   | 10,6             | 0,1                            | 0,1                            |     |     |                   |                  | 0,1  | 10,1 |                  | 2,7                           |
| Goethita<br>7,5 g     |                  | 6,0                            |                                |     |     |                   |                  |      |      |                  | 1,5                           |
| Total                 | 111,7            | 40,2                           | 17,4                           | 2,1 | 0,6 |                   | 0,2              | 66,5 | 10,1 | 0,6              | 4,2                           |

Tabela 7 – Composição mineralógica (em peso (g) e em volume (cm<sup>3</sup>)) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies RI.

| Minerais    | Peso (g) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha | Densidade do<br>mineral | Volume (cm <sup>3</sup> ) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Piroxênio   | 13,6                                        | 3,30                    | 4,1                                                          |
| Granada     | 182,6                                       | 3,74                    | 48,8                                                         |
| Quartzo     | 25,0                                        | 2,65                    | 9,4                                                          |
| Microclínio | 1,2                                         | 2,56                    | 0,5                                                          |
| Crisocola   | 23,7                                        | 2,41                    | 9,8                                                          |
| “Goethita”  | 7,5                                         | 4,28                    | 1,8                                                          |
| Total       | 253,6                                       |                         | 74,4                                                         |

A perda total de matéria registrada durante a passagem RF → RI é cerca de 17%.

As quantidades de elementos liberados pela alteração dos minerais primários e reprecipitados nos minerais secundários são expressos ponderalmente na Tabela 8.

A quantidade de ferro liberado durante a alteração do piroxênio não é suficiente para a constituição do plasma “goethítico”. É claro, portanto, que a dissolução da granada também participa na sua formação. O ferro liberado por alteração dos minerais

primários encontra-se quase totalmente recombinação (94%) nos produtos neoformados. Ele reprecipita essencialmente no plasma “goethítico” que altera o piroxênio, e também nas zonas de fraturas ou nas bordas das fissuras que recortam os cristais de granada. Estas descontinuidades favorecem, provavelmente, a migração a curta distância do ferro liberado pela dissolução da granada.

O alumínio, liberado em pequena quantidade na dissolução da granada, é, ao

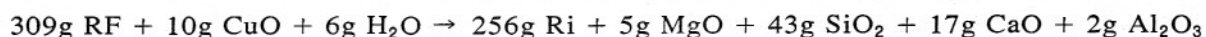


Tabela 8 – Elementos liberados (em peso) na alteração dos minerais primários na fácies RI e recombinaos “in situ” nos produtos secundários.

|                                       | g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO   |
|---------------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-------|
| Minerais Primários                    | Piroxênio             | 19,3             | 2,0                            | 0,2                            | 5,3 | 8,8   |
|                                       | Granada               | 9,3              | 4,5                            | 2,3                            |     | 8,5   |
|                                       | Quartzo               | 25,3             |                                |                                |     |       |
| Minerais Secundários                  | Crisocola             | 10,6             | 0,1                            | 0,1                            |     | 0,1   |
|                                       | “Goethita”            |                  | 6,0                            |                                |     |       |
| Porcentagem dos elementos recombinaos |                       | 20%              | 94%                            | 4%                             |     | 0,60% |

contrário, lixiviado (96%).

A cristalização da crisocola utiliza parte da sílica liberada (20%). O silicato de cobre corroi fortemente o quartzo que constitui, provavelmente, a principal fonte



#### *b - fácies escarnito granatífero alterado (RA)*

Esta fácies se diferencia da anterior essencialmente pelo aparecimento de produtos argilomorfos.

As composições química e mineralógica desta fácies expressas em 100 cm<sup>3</sup> de rocha foram reunidas na Tabela 9.

O volume correspondente de cada fase, calculado a partir destes resultados (Tabela 10), mostra que a porosidade é de 30% e que aumentou de 5% em relação à fácies RI. Este fato aparece claramente na observação macro e microscópica.

As variações químicas que marcam a transformação de RI → RA correspondem a uma maior dissolução dos minerais primários na fácies RA: menos 29% de granada, menos 17% de piroxênio e menos 7% de quartzo.

O peso da crisocola diminui de 50% nesta fácies; parte do cobre presente nesta fácies encontra-se associada a uma outra fase secundária: os produtos argilomorfos.

A diminuição total de peso da transformação fácies RI → RA é de 10%.

Como já foi assinalado, a principal diferença entre estas fácies concerne às assembléias mineralógicas secundárias. Nas

de sílica.

Desta forma, a passagem RF → RI pode ser representada sob a forma de uma equação que faz intervir os pesos importados e exportados de cada espécie:

rochas mais porosas da fácies RA, os produtos argilomorfos aparecem e dominam em relação à crisocola bem individualizada (15 cm<sup>3</sup> de argilomorfos contra somente 5 cm<sup>3</sup> de crisocola). Na fácies RI, entretanto, somente uma fase crisocola bem cristalizada encontra-se presente.

O aumento de dissolução da granada nas proximidades das fraturas maiores, que delimitam os poliedros de escarnito, enriquecem, nitidamente, o meio em ferro e alumínio. Isto parece favorecer a íntima associação crisocola e fase argilosa (esmectita e interestratificados caolinita-esmectita) no interior dos argilomorfos.

As liberações em peso de elementos ocasionadas pelas dissoluções minerais foram calculadas na Tabela 11. Os resultados obtidos permitem distinguir os elementos totalmente lixiviados e aqueles parcialmente recombinaos “in situ”.

O alumínio liberado pela alteração da granada se recombina totalmente nos produtos argilomorfos. Ao contrário, somente 50% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liberado participa da formação de produtos neoformados, sendo o restante lixiviado. Cerca de 50% da sílica se recombina nos produtos argilomorfos.

Desta forma, o cálculo normativo permite escrever a reação, a volume constante

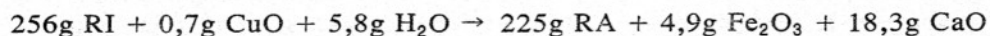
Tabela 9 – Composição mineralógica (em peso (g) de óxidos) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies RA.

| g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | CuO  | TiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------------------|
| Piroxênio<br>11,3 g   | 6,1              | 0,6                            |                                | 1,7 | 0,1 |                   |                  | 2,8  |      |                  |                               |
| Granada<br>130,1 g    | 48,5             | 23,7                           | 12,2                           | 0,1 | 0,3 |                   |                  | 44,9 |      | 0,4              |                               |
| Quartzo<br>23,2 g     | 23,2             |                                |                                |     |     |                   |                  |      |      |                  |                               |
| Microclínio<br>1,2 g  | 0,8              |                                | 0,2                            |     |     |                   | 0,2              |      |      |                  |                               |
| Crisocola<br>12,2 g   | 5,4              | 0,1                            | 0,1                            |     |     |                   |                  |      | 5,2  |                  | 1,4                           |
| “Goethita”<br>10,7 g  |                  | 8,6                            |                                |     |     |                   |                  |      |      |                  | 2,1                           |
| Argilomorfo<br>35,9 g | 13,4             | 2,3                            | 4,9                            | 0,2 |     |                   | 0,2              | 0,4  | 5,6  | 0,1              | 8,8                           |
| Total                 | 97,4             | 35,3                           | 17,4                           | 2,0 | 0,5 | 0,1               | 0,4              | 48,2 | 10,8 | 0,5              | 12,3                          |

Tabela 10 – Composição mineralógica (em peso e em volume) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies RA.

| Minerais    | Peso (g) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha | Densidade do<br>mineral | Volume (cm <sup>3</sup> ) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Piroxênio   | 11,3                                        | 3,30                    | 3,4                                                          |
| Granada     | 130,1                                       | 3,74                    | 34,8                                                         |
| Quartzo     | 23,2                                        | 2,65                    | 8,7                                                          |
| Microclínio | 1,2                                         | 2,56                    | 0,5                                                          |
| Crisocola   | 12,2                                        | 2,41                    | 5,1                                                          |
| “Goethita”  | 10,7                                        | 4,28                    | 2,5                                                          |
| Argilomorfo | 35,9                                        | 2,41                    | 14,9                                                         |
| Total       | 224,6                                       |                         | 69,9                                                         |

da transformação RI → RA.



*c - Fácies alterito poroso (AP)*

Nesta fácies, os minerais do escarnito praticamente não mais existem; eles subsistem sob a forma de relíquias dispersas

no seio dos produtos argilomorfos.

As proporções de cada fração mineral foram calculadas em peso e em volume e os resultados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 11 – Elementos liberados (em peso) na passagem da fácies RI para a fácies RA e re-combinados “in situ”.

|                                         | g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO  |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| Minerais Primários                      | Piroxênio             | 1,2              | 0,2                            |                                | 0,3 | 0,6  |
|                                         | Granada               | 19,5             | 9,6                            | 4,9                            |     | 18,1 |
|                                         | Quartzo               | 1,8              |                                |                                |     |      |
|                                         | Crisocola             | 5,2              |                                |                                |     |      |
| Minerais Secundários                    | “Goethita”            |                  | 2,6                            |                                |     |      |
|                                         | Suplementar           |                  |                                |                                |     |      |
|                                         | Argilomorfo           | 13,4             | 2,3                            | 4,9                            | 0,2 | 0,4  |
| Porcentagem dos elementos re-combinados |                       | 48%              | 50%                            | 100%                           | 67% | 2%   |

Tabela 12 – Composição mineralógica (em peso (g) de óxidos) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies AP.

| g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | CuO | TiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-------------------|------------------|-----|-----|------------------|-------------------------------|
| Granada<br>13,9 g     | 5,2              | 2,4                            | 1,5                            |     |                   |                  | 4,8 |     |                  |                               |
| Quartzo<br>6,4 g      | 6,4              |                                |                                |     |                   |                  |     |     |                  |                               |
| Microclínio<br>1,2 g  | 0,8              |                                | 0,2                            |     |                   | 0,2              |     |     |                  |                               |
| Argilomorfo<br>51,6 g | 19,2             | 3,3                            | 7,1                            | 0,3 | 0,1               | 0,2              | 0,6 | 8,0 | 0,2              | 12,6                          |
| Total                 | 31,6             | 5,7                            | 8,8                            | 0,3 | 0,1               | 0,4              | 5,4 | 8,0 | 0,2              | 12,6                          |

Tabela 13 – Composição mineralógica (em peso e em volume) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies AP.

| Minerais    | Peso (g) em 100 cm <sup>3</sup> de rocha | Densidade do mineral | Volume (cm <sup>3</sup> ) em 100 cm <sup>3</sup> de rocha |
|-------------|------------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------|
| Granada     | 13,9                                     | 3,74                 | 3,7                                                       |
| Quartzo     | 6,4                                      | 2,65                 | 2,4                                                       |
| Microclínio | 1,2                                      | 2,56                 | 0,5                                                       |
| Argilomorfo | 51,6                                     | 2,41                 | 21,4                                                      |
| Total       | 73,1                                     |                      | 28,0                                                      |



Em relação à rocha fresca, observa-se que o piroxênio foi totalmente dissolvido; sobra 13% do quartzo original e somente cerca de 7% das granadas subexistem.

A porcentagem de vazios é considerável, pois a porosidade atinge 72% e corresponde a uma exportação de matéria de 68% entre as fácies RA e AP. Esta última é representada, essencialmente, por produtos argilomorfos (21,4%).

O exame da Tabela 14 mostra que o estoque elementar, constituído pela dissolução dos minerais da fácies RA (primários e secundários), é suficiente para a elaboração dos produtos argilomorfos. A maior parte dos elementos é lixiviado e somente cobre e alumínio, liberados pela dissolução dos minerais, se recombina, respectivamente a 46 e 20%, nos produtos argilomorfos.

#### d - Fácies alterito lixiviado (AL)

Nesta fácies, os produtos argilomorfos evoluem, a partir dos vazios, para uma fase crisocola bem individualizada.

A proporção de relíquias dos minerais primários diminui de 30% em relação à fácies AP (Tabela 15). A quantidade de granada é duas vezes menor, porém o quartzo torna-se bem mais importante nesta fácies. É provável que este excesso de quartzo deva-se a uma fácies inicial do escarnito mais silicosa.

Os volumes minerais (Tabela 16) mostram a predominância dos produtos de acumulação cupríferos e também a importante porosidade, que atinge 78,5% em

volume.

A evolução que marca esta transição afeta essencialmente os produtos de acumulação cupríferos, sendo caracterizada pela transformação dos produtos argilomorfos para uma associação crisocola + produtos argilomorfos:

argilomorfos 1 → argilomorfos 2 + crisocola

A composição química dos argilomorfos é diferente nestas duas fácies AP e AL. As variações químicas existentes entre os produtos argilomorfos se traduzem por variações nas proporções fase argilosa/crisocola.

O estudo cristalográfico (Creach, 1988; Creach et al., no prelo) mostrou ainda que o cobre se encontra majoritariamente localizado na estrutura da crisocola. A fim de avaliar a porcentagem de crisocola associada ao interestratificado e à esmectita, o teor em cobre dos produtos argilomorfos foi totalmente atribuído à crisocola (Tabela 17).

A partir das proporções obtidas para cada fase, o cálculo isovolume no sentido estabelecido por Millot & Bonifas (1955) foi utilizado para melhor visualizar a evolução mineralógica e geoquímica que marca a transformação progressiva dos produtos argilomorfos em crisocola (Fig. 4). Esta evolução se traduz pelo desenvolvimento de uma porosidade de 23%. A fase argilosa dos produtos argilomorfos não representa mais que 15% na fácies AL, contra 64% na fácies AP. A desestabilização dos produtos argilomorfos corresponde à alteração so-

Tabela 14 – Elementos liberados (em peso) na passagem da fácies RA para a fácies AP e recombina nos produtos argilomorfos.

|                                           | g/100 cm <sup>3</sup>      | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaO  | CuO |
|-------------------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|-----|
| Fácies RA                                 | Piroxênio                  | 6,1              | 0,6                            |                                | 1,7 | 2,8  |     |
|                                           | Granada                    | 43,3             | 21,3                           | 10,7                           | 0,1 | 40,1 |     |
|                                           | Quartzo                    | 16,8             |                                |                                |     |      |     |
|                                           | Crisocola                  | 5,4              | 0,1                            | 0,1                            |     |      | 5,2 |
|                                           | “Goethita”                 |                  | 8,6                            |                                |     |      |     |
| Fácies AP                                 | Argilomorfo<br>Suplementar | 5,8              | 1,0                            | 2,2                            | 0,1 | 0,2  | 2,4 |
| Porcentagem dos elementos<br>recombinados |                            | 8%               | 3%                             | 20%                            | 5%  |      | 46% |

Tabela 15 – Composição mineralógica (em peso (g) de óxidos) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies AL.

| g/100 cm <sup>3</sup> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | MnO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | CuO  | TiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|-----|------|------------------|-------------------------------|
| Granada<br>6,5 g      | 2,4              | 1,1                            | 0,7                            |     |     |                   |                  | 2,3 |      |                  |                               |
| Quartzo<br>7,4 g      | 7,4              |                                |                                |     |     |                   |                  |     |      |                  |                               |
| Microclínio<br>1,2 g  | 0,8              |                                | 0,2                            |     |     |                   | 0,2              |     |      |                  |                               |
| Argilomorfo<br>24,0 g | 10,9             | 0,4                            | 1,1                            | 0,1 |     |                   | 0,1              | 0,2 | 7,0  |                  | 4,2                           |
| Crisocola<br>15,5 g   | 7,1              |                                | 0,2                            |     |     |                   |                  | 0,1 | 6,8  | 1,3              |                               |
| Total                 | 28,6             | 1,5                            | 2,2                            | 0,1 |     |                   | 0,3              | 2,6 | 13,8 |                  | 5,5                           |

Tabela 16 – Composição mineralógica (em peso e em volume) de 100 cm<sup>3</sup> da fácies AL.

| Minerais    | Peso (g) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha | Densidade do<br>mineral | Volume (cm <sup>3</sup> ) em<br>100 cm <sup>3</sup> de rocha |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Granada     | 6,5                                         | 3,74                    | 1,7                                                          |
| Quartzo     | 7,4                                         | 2,65                    | 2,8                                                          |
| Microclínio | 1,2                                         | 2,56                    | 0,5                                                          |
| Argilomorfo | 24,0                                        | 2,41                    | 10,0                                                         |
| Crisocola   | 15,5                                        | 2,41                    | 6,4                                                          |
| Total       | 54,6                                        |                         | 21,4                                                         |

Tabela 17 – Composição mineralógica dos produtos de acumulação calculados em função de seus respectivos teores de CuO.

| %         | Argilomorfo 1 | Argilomorfo 2 | Crisocola |
|-----------|---------------|---------------|-----------|
| CuO       | 15,56         | 29,13         | 43,64     |
| Crisocola | 36            | 67            | 100       |
| Argila    | 64            | 33            | -         |

mente da fase argilosa e à conservação da fase crisocola associada. Isto se traduz pela saída em solução do ferro e do alumínio,

aporte absoluto de cobre e a neoformação de crisocola, individualizada sob a forma de uma fase suplementar.

BALANÇO MINERALÓGICO

BALANÇO GEOQUÍMICO

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O estabelecimento de balanços mineralógicos e geoquímicos a partir das análises químicas e observações petrográficas permitiu visualizar as transferências de elementos que ocorrem entre as diferentes fácies de alteração do escarnito granatífero de Santa Blandina.

As evoluções mineralógicas e químicas foram esquematizadas na Figura 5. Esta representação permite observar as transformações que afetaram cada uma das fácies, como variação de porosidade, variações mineralógicas e perdas e ganhos de elementos.

A passagem da rocha fresca para as fácies rochas alteradas (RI e RA) se manifesta pela ação combinada da alteração de granada e piroxênio em plasma "goethítico" e pela corrosão de todos os minerais do escarnito e, em particular, o quartzo por

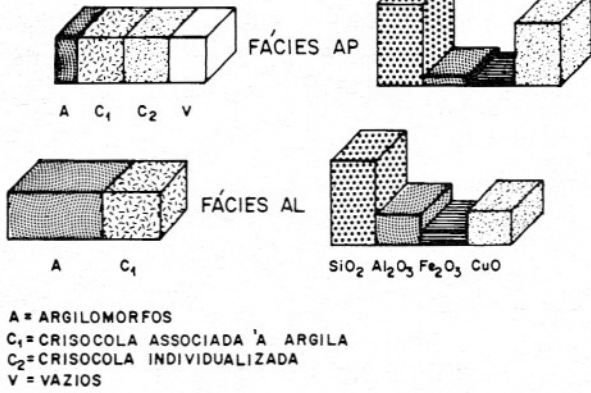


Figura 4 - Balanço mineralógico (em volume) e geoquímico (em peso) a volume constante da evolução dos produtos de acumulação na passagem da fácies AP (alterito poroso) para a fácies AL (alterito lixiviado).

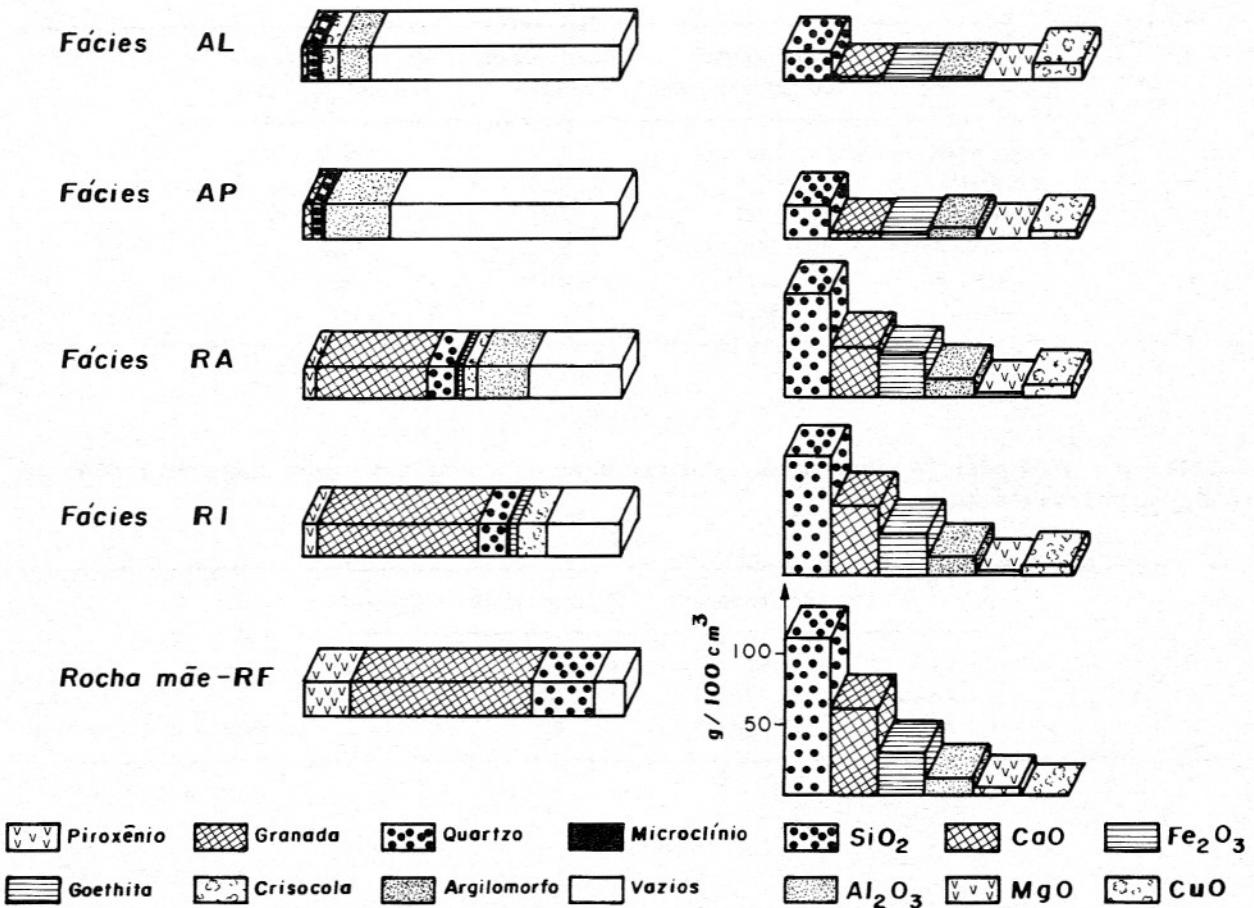


Figura 5 - Evolução mineralógica e geoquímica (g/100 cm<sup>3</sup>) do material das fácies de alteração.

produtos cupríferos silicatados. É a natureza destes produtos secundários que permite separar estas duas fácies:

- fácies RI, onde as dissoluções dos minerais são ainda pouco acentuadas e a crisocola é a fase silicatada secundária, cristalizada às custas do quartzo;
- fácies RA, onde a granada se apresenta muito mais alterada e os produtos argilomorfos dominam em relação à crisocola bem individualizada.

Nos dois casos, a porosidade é nitidamente mais elevada que na rocha fresca. As saídas de elementos são marcadas, essencialmente, pela lixiviação quase total do magnésio e nítida diminuição da taxa de cálcio. Estes dois elementos liberados pela alteração do piroxênio são rapidamente evacuados do meio, sem serem utilizados para a formação de qualquer mineral secundário. Uma parte da sílica, posta em solução pela dissolução do quartzo, é igualmente evacuada.

O comportamento do ferro e do alumínio, liberados da alteração da granada, é mais complexo e varia nestas duas fácies de rocha alterada:

- a passagem RF → RI se realiza a ferro constante. O ferro liberado reprecipita totalmente no plasma "goethítico" formado. O alumínio, liberado em pequena quantidade, é completamente lixiviado;
- a passagem RF → RA mostra aumento de dissolução da granada e quantidades bem mais importantes de ferro e de alumínio que passam para as soluções. Neste caso, cerca de 70% do ferro, assim como do alumínio, recombina-se nos produtos neoformados: plasma "goethítico" (ferro) e argilomorfos (ferro e alumínio).

A passagem das fácies rochas coerentes alteradas para a fácies AP corresponde a epigenia dos constituintes primários do escarnito pelos produtos argilomorfos, que, em seguida, vão evoluir "in situ".

Os produtos argilomorfos são constituídos pela associação de crisocola e interstratificado regular caolinita-esmectita e esmectita, com composição, essencialmente, aluminosa.

A associação destas duas fases resulta da combinação de dois fenômenos:

- aporte de cobre em solução, para a cristalização da crisocola;
- recombinação "in situ" do alumínio e de uma parte do ferro da granada para for-

mar a fase argilosa; isto explica os teores elevados em alumínio na AP, resultante de um fenômeno de acumulação relativa. A fonte de sílica, necessária à cristalização desta fase mineral, é fornecida pelo quartzo do escarnito. A constância do teor em sílica por unidade de volume na transformação das fácies rochas coerentes alteradas para AP subentende sua recombinação "in situ", sem eliminação importante em solução.

A passagem das fácies AP para a AL é assinalada por uma nítida diminuição dos teores em alumínio e, em grau menos importante, em ferro. A quantidade de cobre aumenta, testemunhando uma acumulação absoluta. Isto se traduz pelo desenvolvimento da fase crisocola dos argilomorfos, às custas da fase aluminosa (caolinita - esmectita). A fase argilosa passa de 64%, nos produtos argilomorfos da fácies AP, para 15% na fácies AL. Esta evolução se relaciona com o aporte de 70% de cobre.

Assim, a evolução das diferentes fácies de alteração resulta de dois fenômenos:

- epigenia dos minerais do escarnito;
- acumulação do cobre, fornecido pela oxidação dos sulfetos, e evolução dos produtos cupríferos silicatados secundários.

A fase portadora de cobre é, em todos os casos, a crisocola, a qual se apresenta sob duas formas distintas: crisocola bem individualizada (fácies RI) e crisocola intimamente associada a uma mistura de esmectita e de caolinita, no seio dos produtos argilomorfos (fácies AP).

Nas fácies RA e AL as duas formas de produtos secundários são associados. A fácies RA representa o desenvolvimento máximo dos produtos argilomorfos, enquanto a fácies AL traduz a evolução dos produtos argilomorfos verdes para uma crisocola pura.

## AGRADECIMENTOS

Os autores expressam os sinceros agradecimentos ao Dr. João Batista de Almeida Prado, não somente por ter permitido o acesso a todas as informações sobre a jazida, mas principalmente por sua amizade e cooperação, demonstradas durante a realização do trabalho.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. de & HASUI, Y. (1984) O Precambriano do Brasil. Editora Edgar Blücher Ltda, São Paulo, 378p.
- ARRUDA, M.R. (1971) Mineralogia da mina de cobre de Santa Blandina, Itapeva, Estado de São Paulo. Tese de doutoramento, IGA/USP, 180p.
- CREACH, M. (1988) Accumulation supèrgene de cuivre en milieu latéritique: étude pétrologique, cristalochimique et géochimique de l'altération du skarn de Santa Blandina (Itapeva, Brésil). Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 124p.
- CREACH, M.; DECARREAU, A.; NAHON, D.; MELFI, A.J. (1992) Copper distribution in silicated weathering products of Santa Blandina skarn (Itapeva, Brazil). Clay and Clay Minerals (no prelo).
- CREACH, M.; DECARREAU, A.; MELFI, A.J.; NAHON, D. (1991) Estudo mineralógico e cristalográfico dos produtos cupríferos silicatados da jazida de Santa Blandina, Itapeva, SP. An. Acad. brasil. Ci., **63**(3): 247-263.
- MILLOT, G. & BONIFAS, M. (1955) Transformations isovolumétriques dans le phénomène de latéritisation et bauxitisation. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., **10**(2): 17-21.
- PARISOT, J.C. (1989) L'altération latéritique de protores cuprifères au Brésil. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 183p.
- PARISOT, J.C.; CREACH, M.; MELFI, A.J.; NAHON, D.; TOLEDO-GROKE, M.C.; TRESCASES, J.J. (1990) Dispersão e acumulação de cobre nos produtos do intemperismo de depósitos cupríferos do Brasil. Rev. IG, **11**, 2, 21-33.