



OS SULFOSSAIS DA MINA DE OURO DO SCHRAMM, GASPAR (SC)

F.F.N. da Rocha¹; A.C.B. Neto²; V.P. Pereira²

¹Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.501-970, Porto Alegre, RS

²Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq), Instituto de Geociências – UFRGS,
Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.501-970, Porto Alegre, RS

Recebido em 09/02, aprovado para publicação em 08/03

ABSTRACT

In the Schramm gold mine, sulfosalts occur in paragenesis with native gold that substitute chalcopyrite, pyrite and galena. These sulfosalts are located between the composition poles of the lillianite-galenobismutite, mainly belonging to the lillianite-gustavite series, and show radial and simplectict textures (exsolution lamellas). The main differences in the sulfosalts compositions are the changes in Bi and Pb contents. Those changes allowed the determination of the maximum temperature of sulfosalts stability as $425 \pm 25^\circ\text{C}$. The Bi+Ag+Cu galena contents are between 0.93 and 5.19 wt%, and are classified as solid solution of galena (PbS_{ss}). The immiscibility of sulfosalts in galena is due to the reduction of the solid solubility with the temperature reduction. This process happens because the metals with low ionic radii replace the lead in the structure of sulfosalts and confirm the existence of recurrent mineralization processes.

RESUMO

Na mina do Schramm, os sulfossais ocorrem em paragênese com o ouro nativo, substituindo a calcopirita, pirita e galena. Esses sulfossais situam-se entre os pólos da lillianita-galenobismutinita, pertencendo, principalmente, à série da lillianita-gustavita, e apresentam texturas radial e simplectítica (lamelas de exsolução). As principais diferenças na composição dos sulfossais são as variações nos conteúdos de Bi e Pb. Essas variações permitiram estabelecer as condições de temperatura máxima de estabilidade em $425 \pm 25^\circ\text{C}$. A galena apresenta teores de Bi+Ag+Cu entre 0,93 e 5,19 %, e foi classificada como sendo uma solução sólida de galena (PbS_{ss}). A imiscibilidade dos sulfossais na galena é devida à diminuição da solubilidade sólida com o abaixamento da temperatura. Este processo ocorre devido aos metais de raio iônico menor substituírem o Pb na estrutura dos sulfossais e comprova a existência de processos recorrentes de mineralização.

INTRODUÇÃO

Na paragénesese do minério da mina de ouro do Schramm, ocorrem sulfossais da série lillianita-gustavita (Pb-Bi-Ag-Cu), em estreita associação espacial com o ouro nativo. Os mineradores, mesmo não sabendo tratar-se de sulfossais, reconhecem as zonas mais ricas da mina por meio da localização destes minerais, utilizando-os como guia de prospecção.

A associação dos sulfossais em depósitos minerais tem sido amplamente estudada (Craig, 1967; Foord *et al.*, 1988; Foord & Shawe, 1989), porém não foi identificada sua relação paragenética com o ouro. A importância da investigação da associação entre estes minerais deve-se ainda à possibilidade dos sulfossais fornecerem informações relativas às condições físico-químicas de deposição do minério.

A mina do Schramm localiza-se na região centro-leste do estado de Santa Catarina, na área do Ribeirão do Arraial, cerca de 12 km a NNE da cidade de Gaspar. Nesta área, existem 44 veios de quartzo com ouro (Biondi *et al.*, 1992), entre os quais, além da mina do Schramm ocorrem os depósitos do Limão e do Ceval (Farina *et al.*, 1997).

O filão de quartzo-siderita-sulfetos-ouro formou-se através do preenchimento, em duas fases sucessivas, de uma fratura de distensão de direção WNW-ESSE. O filão corta gnaisses granulíticos quartzo-feldspáticos e máfico-ultramáficos, com intercalações de lentes de formação ferrífera bandada a magnetita, de idade arqueana (Hartmann *et al.*, 1979a). Tanto os sulfossais como o ouro nativo são minerais característicos da fase tardia de preenchimento, apresentando texturas indicativas de substituição dos sulfetos de metais básicos da fase inicial de preenchimento.

METODOLOGIA

Durante o mapeamento geológico da mina do Schramm (escala 1:100), foram coletadas amostras nos perfis, realizados de 5 em 5 metros, ao longo da galeria. As amostras analisadas neste estudo provêm da principal coluna de enriquecimento do minério, onde os teores de ouro são mais elevados.

Após a análise por microscopia ótica, foram selecionados os locais para análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda eletrônica (ME). As análises por MEV foram realizadas no equipamento CAME-

CA, modelo JSM-5800, com energia de radiação de 20 kV; as análises por ME foram realizadas no equipamento CAMECA, modelo SX-50. As condições analíticas utilizadas para a galena foram as seguintes: energia 20 keV, corrente 25 nA, largura do feixe 5 mm e intervalo de leitura de 20 s. Utilizaram-se os seguintes padrões: FeK α (CUSF), CoK α (COO), NiK α (NiO), AuL α (CALA), CuK α (CuSF), ZnK α (ZnS), MnK α (MnHO), PbL α (PbS), SK α (CuSF), AgL α (C499), SbL α (C318) e BiM α (C499). As análises dos sulfossais exigiram uma nova calibração em virtude da interferência entre os picos do Pb e do As. Inicialmente, foi realizada uma varredura (RT *Peak*) para verificar os elementos presentes nos sulfossais e seus respectivos *background*. Com base nos resultados desta etapa, foram adotados os seguintes padrões: PrMa (REF3), AgL α (C499), PbM α (PbS), CuK α (CuSF), SK α (CuSF) e BiM α (C499).

As análises por ME foram realizadas no laboratório do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) e as por MEV no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), ambos pertencentes à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

CONTEXTO GEOLÓGICO DA MINERALIZAÇÃO

A mina do Schramm está localizada no distrito do Ribeirão do Arraial, próximo ao contato entre o Complexo Granulítico de Santa Catarina (CGSC) (Hartmann *et al.*, 1979a) e o Grupo Itajaí (GI) (Silva & Dias, 1981), na porção centro-leste do Escudo Catarinense (EC) (Fig. 1).

Nesta área, afloram arenitos grosseiros lito-feldspáticos de coloração bordô, com lentes de conglomerado polimítico do GI, que se sobrepõem aos gnaisses noríticos e enderbíticos do CGSC. Os gnaisses do CGSC apresentam bandamento N26°W/SV e são afetados por uma zona de falha transcorrente de direção NNE. Esta zona de falha tem sua atividade relacionada às grandes zonas de cisalhamento de Ribeirão da Prata (ZCRP) e Major Gercino (ZCMG) de direção NE-SW e transformaram os gnaisses em milonitos, blastomilonitos e cataclastos (Biondi *et al.*, 1992). Nestas zonas, os gnaisses foram afetados por retrometamorfismo de fácies xisto-verde, ocorrendo a neoformação de clorita-epídoto-microclínio (Hartmann *et al.*, 1979b).

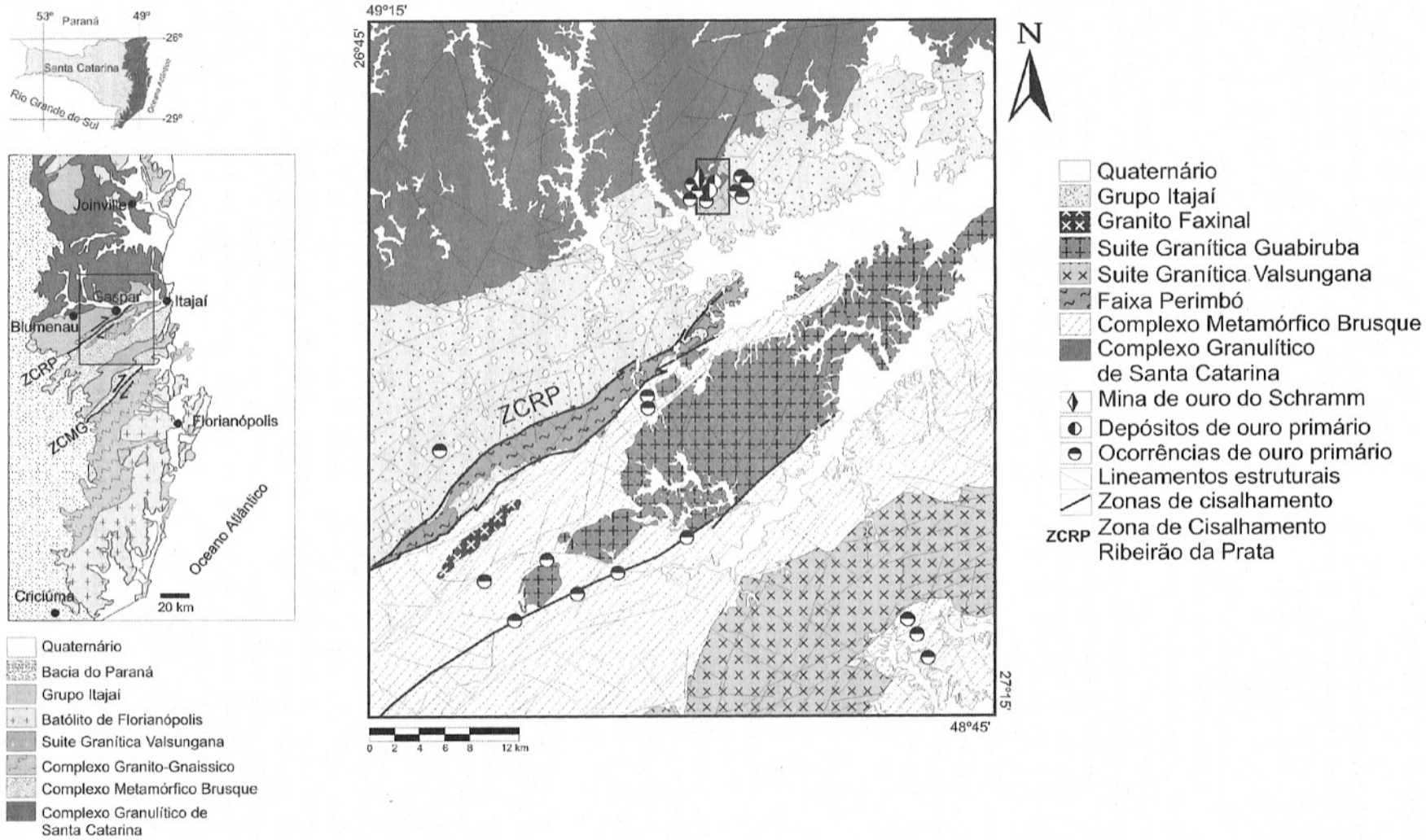


Figura 1 – Mapa Geológico Regional (modificado de Silva & Dias, 1981; Caldasso *et al.*, 1995; Farina *et al.*, 1997).

MINA DO SCHRAMM

O filão da mina do Schramm (Rocha *et al.*, 2003) é controlado por uma zona de fratura de distensão com direção N85°W/80°SW, que corta gnaisses granulíticos máfico-ultramáficos com uma intercalação de gnaiss quartzo-feldspático e diversas lentes de formação ferrífera bandada a magnetita (Fig. 2), pertencentes ao CGSC. Estas rochas apresentam bandamento decimétrico e textura equigranular granoblástica poligonal e inequigranular interlobada a poligonal, respectivamente. Subordinadamente, ocorre hornblenda-gnaiss com textura nematoblástica, cortado por veios pegmatóides de composição trondjemítica, e olivina-basalto com textura ofítica.

O contato com a encaixante é brusco, tanto na lapa como na capa do filão. A zona de alteração hidrotermal tem espessura máxima de 60 cm, sendo caracterizada por carbonatação, cloritização e sulfetação, que oblitera a matriz da rocha. A encaixante é, ainda, freqüentemente cortada por vênulas de siderita, siderita-clorita e quartzo-clorita. Na extremidade leste do filão, a encaixante é cortada por uma série de veios de quartzo leitoso, mais antigos que a mineralização.

As maiores concentrações de ouro ocorrem em três colunas, de 5 m de extensão por 20 m de altura, aproximadamente. Estas colunas coincidem com os segmentos da encaixante, onde ocorrem as lentes de formação ferrífera a magnetita.

A paragênese do filão é composta por siderita, quartzo e clorita, formando a ganga, pirita, calcopirita, esfalerita, galena, sulfossais da série gustavita-lillianita e ouro nativo, como minerais metálicos. Esta paragênese foi depositada em duas fases sucessivas (Rocha *et al.*, 2003), formando uma estrutura contínua de preenchimento simétrico, com minério da fase 1, na borda, e o da fase 2, no centro da caixa filoneana. A primeira fase de preenchimento é composta por siderita, que ocorre com textura maciça e coloração bege, apresentando crescimento sintaxial dos cristais romboédricos-escalenoédricos centimétricos. A clorita ocorre de forma subordinada, formando aglomerados centimétricos de cristais idiomórficos pseudo-hexagonais de coloração verde escura, que ocupam pequenos espaços entre os cristais de siderita.

A segunda fase de preenchimento do filão é caracterizada pela deposição de uma banda centimétrica contínua de siderita e clorita, seguida

pela deposição de quartzo maciço leitoso. O quartzo constitui 95% do preenchimento, apresentando variação textural e granulométrica, sendo microcristalino, na borda da fase 2, a grosso modo, no centro (cristais centimétricos com textura em pente). Em meio ao quartzo, ocorrem agregados centimétricos de cristais de clorita idiomórfica intercrescidos com o quartzo e intercalações de bandas milimétricas descontínuas de siderita no centro do filão. O ouro ocorre, predominantemente, como trilhas na interface entre os preenchimentos das fases 1 e 2 ou nas bandas mais precoces da fase 2.

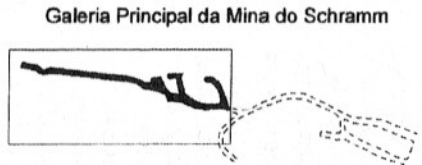
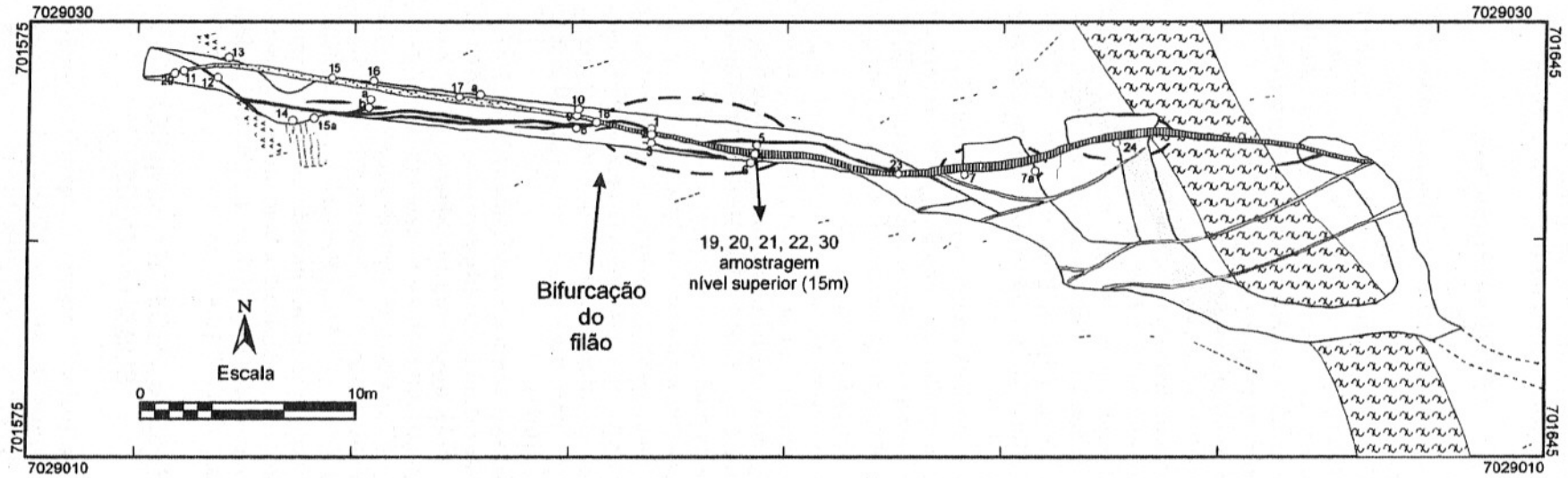
O filão bifurca-se no setor oeste da mina em dois ramos. O ramo sul é constituído pelo veio de siderita da fase 1 e o ramo norte por quartzo leitoso maciço com banda centimétrica de siderita-clorita da fase 2. É marcante a presença de cocardes no veio da fase 2, formados por fragmentos da rocha com auréolas de siderita-clorita desta fase.

No extremo oeste da galeria, o veio de siderita da fase 1 é cortado pelo veio de quartzo da fase 2, afinando, gradativamente, a partir do cruzamento, até os veios atingirem espessuras milimétricas no final da galeria. Entretanto, a continuidade do filão em superfície para oeste indica que, provavelmente, o avanço da galeria atingirá zonas mais espessas.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DO GRUPO DOS SULFOSSAIS

Existem cerca de 200 espécies de sulfossais (Mozgova, 2000), que geralmente ocorrem como acessórios nos depósitos minerais (Craig, 1967) e que apresentam fórmula geral $A_m B_n X_p$, onde o sítio A pode ser ocupado por um ou mais metais (Pb, Ag, Cu), o sítio B, por um semimetal (Bi, As, Sb) e o sítio X, por S ou Se (Berry, 1965, *apud* Craig, 1967). Desta maneira, são distinguidos, com base nos sulfoânions, três grupos: sulfobismutinetos, sulfoantimonietos e sulfoarsenietos, sendo que a mistura entre estes sulfoânions é rara (Mozgova, 2000).

Os sulfossais têm propriedades físicas muito similares, tais como brilho metálico, cor cinza chumbo, dureza baixa (2-4) e alta densidade (4-7), a qual aumenta, conforme a composição, na seguinte ordem Cu→Ag→Pb. Os hábitos cristalinos são bastante diversos, sendo mais comuns os cristais prismáticos e aciculares. Os padrões de difração de raios x são muito similares, o que dificulta a distinção por esta técnica.















- | | | | |
|---|--|---|--|
|  | Dique de olivina-diabásio |  | Filão de quartzo-siderita-clorita (fase 1+2) |
|  | Hornblenda gnaiss |  | Veio de quartzo maciço (fase 2) |
|  | Gnaiss granulítico quartzo-feldspático |  | Veio de siderita (fase 1) |
|  | Lente de formação ferrífera |  | Veio de siderita-pirita (fase 1) |
|  | Gnaiss granulítico máfico |  | Veio de quartzo leitoso |
|  | Ponto de amostragem |  | Coluna de enriquecimento do minério |

Figura 2 – Mapa geológico de detalhe da mina de ouro do Schramm.

Esses minerais apresentam algumas características, tais como fórmulas químicas não definidas, composições muito próximas e microintercrescimentos de fases minerais similares, que dificultam a definição exata das espécies (Craig, 1967).

A estrutura cristalina complexa mostra relação com as estruturas de sulfetos simples, dos quais derivam por substituições, omissões e adições de átomos ou distorções (estruturas derivadas). Um grande número de sulfossais tem estruturas compostas, formadas por maclas ou cisalhamento de estruturas simples com várias orientações (Mozgova, 2000). A ausência de estequiometria está relacionada à mudança na composição e à exsolução em fases minerais separadas. Desta maneira, são formadas fases homólogas, sob a influência nas variações das condições físico-químicas, normalmente por decréscimo da temperatura (Mozgova, 2000). Por essa razão, os sulfossais foram classificados em séries, que reúnem minerais quimicamente diferentes, com a mesma topologia estrutural (Makovicky, 1989, Mozgova, 2000).

OS SULFOSSAIS NOS DEPÓSITOS MINERAIS

Os sulfossais ocorrem em vários tipos de depósitos hidrotermais, onde os sulfobismutinetos, os sulfoantimonietos e os sulfoarsenietos cristalizam-se, respectivamente, em temperaturas alta, intermediária e baixa (Malakhov, 1968; Karup-Moller, 1977, *apud* Foord *et al.*, 1988). Cada depósito tem uma assembléia galena-sulfossal distintiva, como no depósito de ouro de *Mount Pleasant* (EUA), onde ocorre exclusivamente sulfossais de Bi (Foord & Shawe, 1989).

Foord e Shawe (1989) revisaram os estudos em galena, sulfossais e suas associações, sugerindo que a complexidade da paragénesis é resultado de múltiplos episódios de mineralização. Estes episódios são demonstrados pela coexistência de galena, solução sólida da galena (PbS_{ss}) e sulfossais de composição variada, com texturas indicativas de substituições sucessivas (Foord *et al.*, 1988). A solução sólida de galena (PbS_{ss}) é considerada, arbitrariamente, por apresentar conteúdo maior que 0,5% de metais diferentes do Pb na estrutura (Foord & Shawe, 1989).

A presença de outros metais na galena deve-se às inclusões microscópicas de minerais (Nesterova, 1958, *apud* Foord & Shawe, 1989), como, por exemplo, o conteúdo de Bi, verificando nos depósitos polimetálicos do tipo *skarn*,

devidos às inclusões de galenobismutinita (Khetchikov, 1958, Foord & Shawe, 1989).

O SISTEMA Ag-Bi-Pb-S

O sistema Ag-Bi-Pb-S envolve, além dos sulfossais, sulfetos simples e minerais nativos. A posição de cada uma das fases é mostrada na Figura 3, sendo que, do ponto de vista geológico, as espécies mais importantes são aquelas que se localizam entre os membros galena (PbS) e bismutinita (Bi_2S_3) (Craig, 1967).

A investigação das relações de fase do sistema Ag-Bi-Pb-S fornece informações aplicáveis ao conhecimento das condições de pressão e temperatura de formação de depósitos minerais. Os minerais deste sistema ocorrem em vários tipos de depósitos, incluindo fumarolas vulcânicas (Ilhas Lipari, Itália), corpos maciços (Leadville, EUA) e em veios (Cobalt, Canadá) (Craig, 1967).

Os sulfossais podem ter sua formação vinculada à quebra de calcopirita, decorrente de fatores geoquímicos que possibilitam a adição de Bi, Pb e/ou Ag em temperatura menor que 220°C (Foord & Shawe, 1989).

As temperaturas de estabilidade dos minerais formados no sistema Ag-Bi-Pb-S foram investigadas experimentalmente por Van Hook (1960) e Craig (1967). Van Hook (1960) apontou a existência de uma correlação definida entre altas temperaturas e o alto conteúdo de Bi, na galena. A solução sólida da galena com a bismutinita aumenta com a temperatura de formação, admitindo até um máximo de 10 mol% de Bi_2S_3 , para uma temperatura de $829 \pm 6^\circ C$ (Craig, 1967).

Os dados de equilíbrio de fases (Craig, 1967), inclusões fluidas e isótopos estáveis (Nedachi *et al.*, 1973, *apud* Foord & Shawe, 1989) indicam que os minerais formados a partir do sistema Ag-(Cu)-Pb-Bi-S cristalizam em temperaturas entre 200 e 400°C (Foord & Shawe, 1989). Foord *et al.* (1988) utilizaram a composição mineral dos sulfossais para determinar as temperaturas de precipitação, obtendo os seguintes resultados: $Sb/Bi < 0,06 \Rightarrow T 200-300^\circ C$; $Sb/Bi > 6,0-13 \Rightarrow T 100-160^\circ C$.

AS RELAÇÕES PARAGENÉTICAS E SUBSTITUIÇÕES

Os sulfossais tendem a se cristalizar depois dos sulfetos (Kostov & Minceva-Stefanova, 1982, *apud* Foord *et al.*, 1989). Em muitos de-

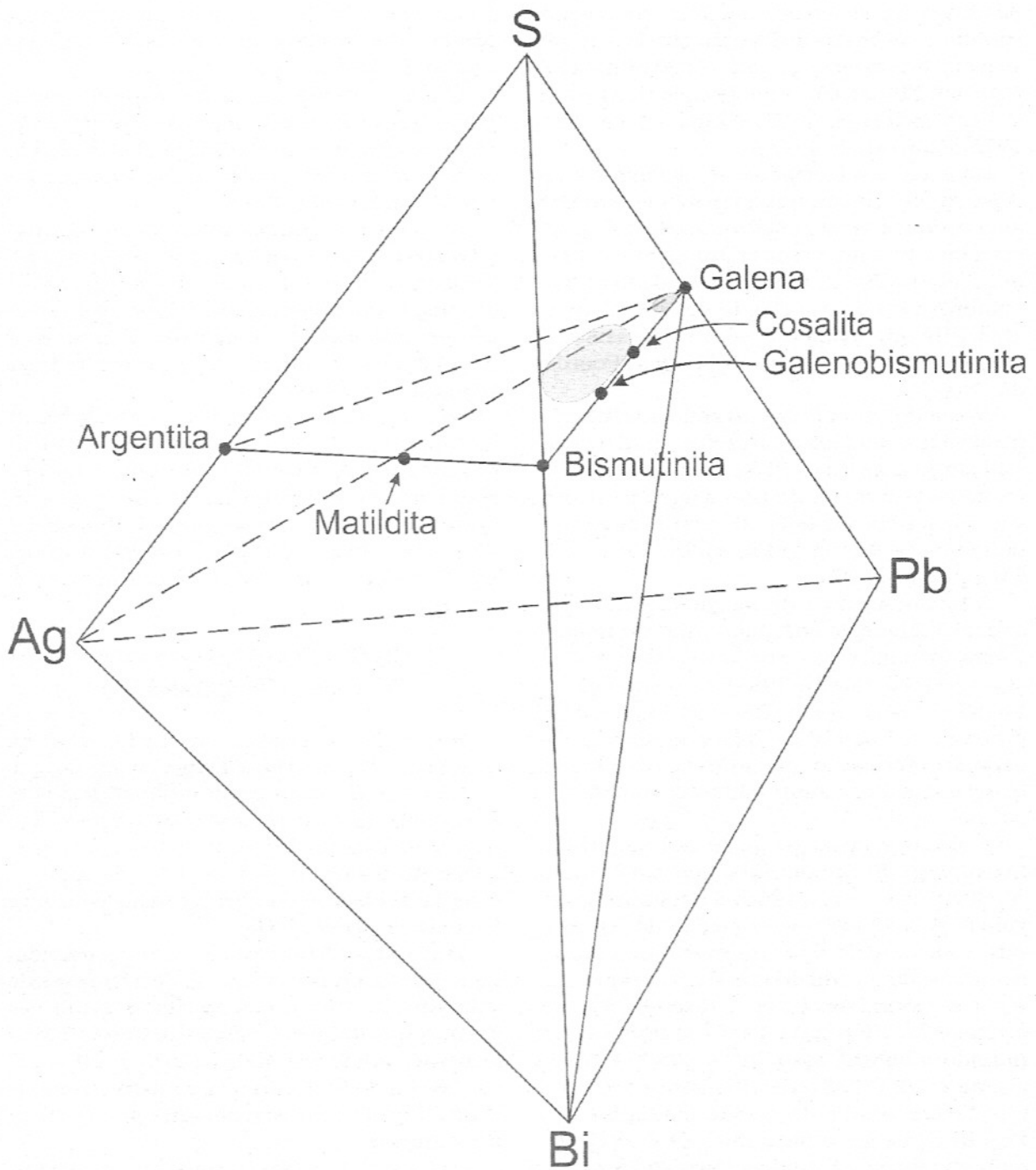


Figura 3 – Sulfossais e PbS_{ss} da mina do Schramm (áreas em destaque) plotados no diagrama de mineria e fases do sistema Ag-Bi-Pb-S, cuja porção de maior interesse do ponto de vista geológico é o plano que secciona o tetraedro (modificado de Craig, 1967).

pósitos e em sistemas sintéticos envolvendo sulfetos e sulfossais de Pb e Bi, observa-se uma seqüência paragenética geral, onde os minerais ricos em Pb formam-se antes dos ricos em Bi (Chang & Beven, 1973; Czamanske & Hall, 1975, Foord *et al.*, 1988).

Os minerais formados no sistema Pb-Bi-Ag-(Cu)-S exibem, freqüentemente, progressivo enriquecimento em Pb e/ou Ag, com o decréscimo de temperatura (Karup-Moller, 1977, *apud* Foord *et al.*, 1988). Estes dados foram comprovados com o estudo dos membros da série lillianita-gustavita e dos sulfossais relacionados (Ontoyev *et al.*, 1982 *apud* Foord *et al.*, 1988).

Nos sulfobismutinetos, os poliedros BiS_6 têm distâncias e ângulos de ligações similares aos poliedros octaédricos PbS_6 . Conseqüentemente, várias estruturas do tipo da galena podem ser formadas através da combinação de poliedros de Bi e Pb (Makovicky, 1981, *apud* Chang *et al.*, 1988).

A substituição de Bi, na galena, e a conseqüente diminuição do tamanho da cela unitária foram demonstradas por Wasserstein (1951, *apud* Foord & Shawe, 1989). A substituição do Pb (RI=1,19 Å) pelo Bi (RI= 1,03 Å), na galena, promove o reequilíbrio da estrutura mineral, gerando a formação dos sulfossais de Pb e Bi, que passam a constituir inclusões minerais na galena.

A galena pode conter quantidades significativas de Ag e Bi em solução sólida (até 25 mol% AgBiS_2). Van Hook (1960) demonstrou que a galena pode apresentar conteúdo de Ag levemente maior que o de Bi, mesmo em altas temperaturas, ou o conteúdo de Bi maior que o de Ag. Na maioria dos casos, a razão Bi/Ag é de cerca de 2:1 (% peso) ou 1:1 (% atômica), refletindo a substituição $\text{Bi}^{+3} + \text{Ag}^+ \rightarrow 2\text{Pb}^{+2}$. Chang *et al.* (1988) identificaram nove espécies de soluções sólidas no sistema $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_2\text{S-PbS-Bi}_2\text{S}_3$ para a temperatura de 500°C, que representam as substituições acopladas entre a $\text{Ag (Cu) + Bi} \rightarrow 2\text{Pb}$, as substituições simples de $\text{Ag} \rightarrow \text{Cu}$, e de $\text{Bi} \rightarrow \text{Pb (Cu)}$ e, ainda, a adição intersticial de Cu, na estrutura. Segundo estes autores, muitos sulfobismutinetos têm composições variáveis, devido a dois principais tipos de substituições, simples, entre Ag e Cu, e acoplada, entre Ag + Bi e 2Pb. Essas substituições são extensivas na série lillianita-gustavita ($\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{S}_6$ - $\text{PbAgBi}_{13}\text{S}_6$) e na série de solução sólida da heyrovskita ($\text{Pb}_{12}\text{Bi}_4\text{S}_{18}$ - $\text{Pb}_2\text{Ag}_5\text{Bi}_9\text{S}_{18}$) (Chang *et al.*, 1988). Craig &

Kullerud (1958) indicaram que a galena pode conter solução sólida limitada de Cu somente abaixo de 200°C.

Uma característica comum dos sulfossais de Pb e Bi são os intercrescimentos lamelares complexos, sugestivos de exsolução e/ou separação de fases intermediárias de alta temperatura (Van Hook, 1960; Craig, 1967).

As soluções sólidas intersticiais são freqüentemente observadas em minerais não estequiométricos. Dentre os critérios de exsolução em minerais metálicos, está a relação de raio atômico menor da fase mineral exsolvida em relação à fase hospedeira (Augustithis, 1984).

Nos sulfossais, é comum a ocorrência de inclusões lamelares, paralelas a certos planos cristalográficos. O intercrescimento lamelar é resultante do decréscimo da solubilidade sólida dos sulfossais, devido à imiscibilidade durante o resfriamento (Van Hook, 1960; Craig, 1967; Foord *et al.*, 1988; Foord & Shawe, 1989).

OS SULFOSSAIS DA MINA DE OURO DO SCHRAMM

Na paragênese metálica da mina do Schramm, ocorrem sulfossais (Pb-Bi-Ag-Cu) em estreita relação espacial com o ouro nativo (Fig. 4a). Estes minerais encontram-se intercrescidos com o ouro em arranjos bastante complexos ou preenchendo planos de fratura e de clivagem na siderita, evidenciando a cristalização concomitante (Rocha *et al.*, 2003).

Tanto os sulfossais como o ouro mantêm relações texturais indicativas de processos de substituição com a calcopirita, a pirita e a galena constituintes do minério. Certas características, como a cristalização dos sulfossais nas bordas dos sulfetos e os contatos arredondados (Fig. 4a), evidenciam estes processos de substituição.

Os cristais de sulfossais, aparentemente homogêneos ao microscópio petrográfico de luz refletida (Fig. 4b), mostram, nas imagens de elétrons retoespalhados, lamelas de exsolução, onde a fase mineral hospedeira é, em geral, a galena e as fases exsolvidas são sulfobismutinetos de composição variada. Estas exsoluções apresentam textura radial (Fig. 4c) ou simplectítica (Fig. 4d).

A galena e os sulfossais foram analisados utilizando microsonda eletrônica e os resultados são apresentados na Tabela 1. Observa-se que

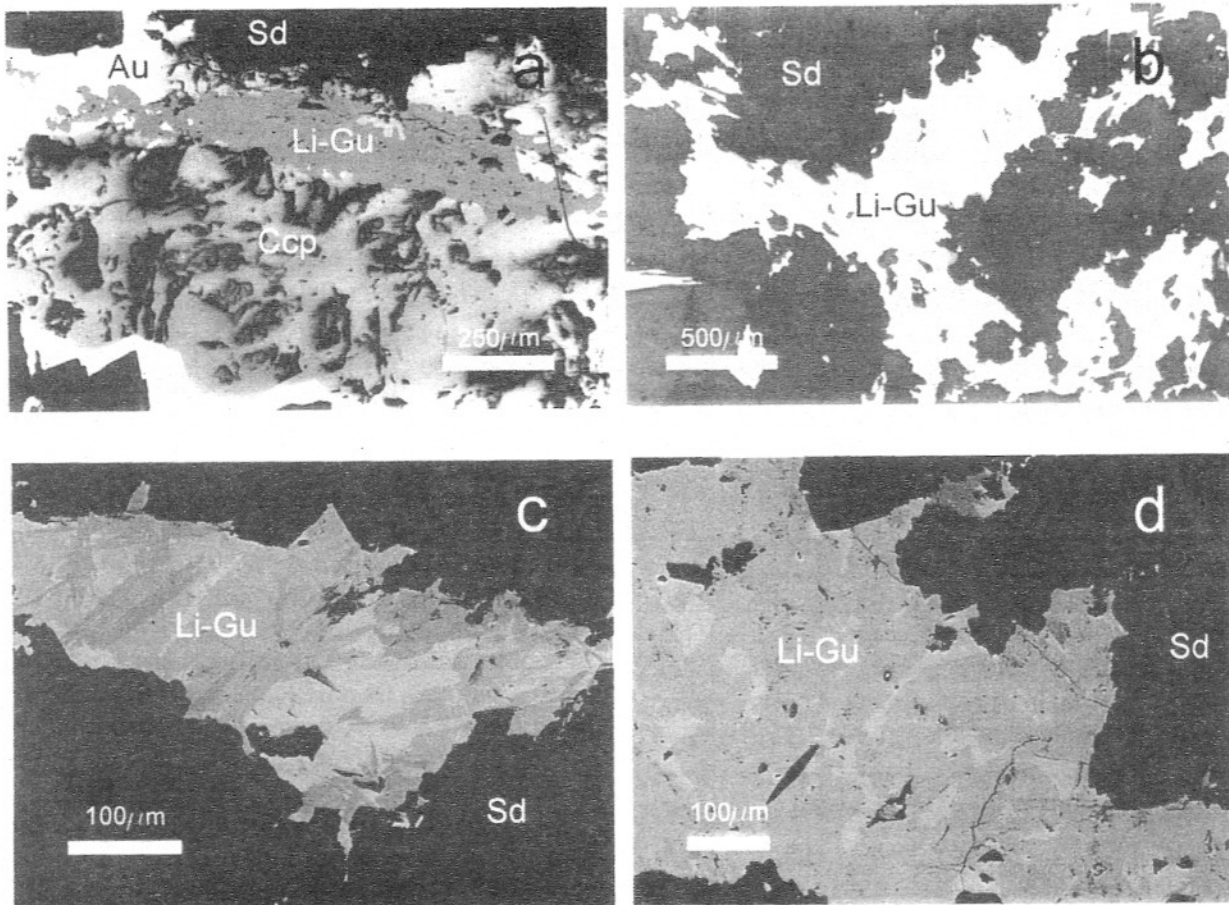


Figura 4 – Fotomicrografias (*) e imagens de elétrons retroespehados (**) do minério da mina do Schramm, [4a)* ouro (Au e sulfossais da série lillianita-gustavita (Li-Gu) substituindo a calcopirita (Ccp); [4b)* lillianita-gustavita (Li-Gu) ocupando planos de clivagem da siderita do início da fase 2; [4c]** exsolução na lillianita-gustavita (Li-Gu) com padrão radiado em matriz de siderita (Sd); [4d]** exsolução na lillianita-gustavita (Li-Gu) com padrão simplectítico em matriz de siderita (Sd).

as mudanças na composição dos sulfossais são representadas, principalmente, por variações nos conteúdos de Bi e Pb, acompanhadas, subordinadamente, por variações nos conteúdos de Ag e Cu.

Os resultados das análises foram convertidos em proporção molar (mol%) e lançados

no diagrama mol% versus temperatura para o sistema PbS - Bi₂S₃ de Craig (1967), constando-se que os sulfossais abordados neste estudo (Fig. 5) situam-se no campo correspondente ao da cosalita, com temperatura máxima de estabilidade de 425 ± 25°C (22 a 47 mol% de Bi₂S₃).

Tabela 1a – Resultados das análises por microsonda eletrônica da galena e PbS_{SS}.

Amostra	SR-30				SR-19	SR-22					
Ponto	A2	A13.1	A14	A15.2	B3.1	C5	C6.2	C7	C8.1	C9.1	C11.1
Pr	n.d.	0,26	0,06	0,08	0,06	0,13	0,15	0,33	0,16	0,28	0,13
Ag	0,25	0,05	0,03	1,55	0,33	1,51	1,6	1,73	1,16	1,27	1,17
Pb	85,34	84,03	85,16	80,01	83,99	81,08	80,61	80,05	82,65	81,2	81,7
Cu	0	0,03	0,07	0,02	0,03	0	0,04	n.d.	0,03	0,02	0,01
S	13,46	13,75	13,69	13,85	13,72	13,92	13,73	13,8	13,73	13,61	13,7
Bi	n.d.	0,85	0,97	3,54	1,36	3,67	3,55	3,39	2,97	2,71	2,61
Total	99,05	98,96	99,97	99,04	99,48	100,31	99,67	99,3	100,7	99,1	99,32

n.d.= não detectado.

Tabela 1b - Resultados das análises por microsonda eletrônica dos sulfossais I.

Amostra	SR-30	SR-19						SR-22					
Ponto	A13	B3	B4	B5	B6	C6.1	B7.1	C8	C9	C9.2	C10	C10.1	C10.2
Pr	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ag	0,21	4,83	0,56	0,63	4,79	7,98	0,35	5,11	2,77	2,88	2,81	2,81	2,89
Pb	38,07	32,01	36,96	37,38	31,85	32,98	35,65	40,56	34,83	35,62	35,36	34,71	34,44
Cu	1,9	0,21	2,04	2,02	0,18	0,04	0,47	4,32	1,6	1,64	1,54	1,54	1,5
S	16,49	16,45	16,54	16,61	16,65	15,32	16,42	16,26	16,74	16,38	16,52	16,55	16,72
Bi	43,03	45,2	42,61	42,92	46,09	40,41	46,78	33,2	43,71	42,89	42,91	43,46	43,02
Total	99,7	98,77	98,7	99,57	99,56	96,74	99,77	99,45	99,65	99,41	99,14	99,08	98,56

n.d.= não detectado.

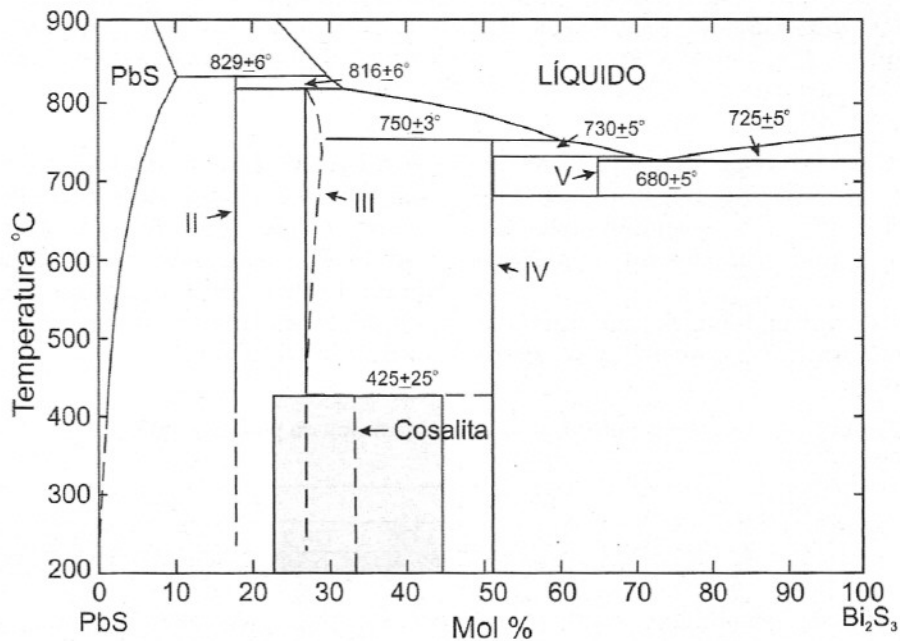
Tabela 1c - Resultados das análises por microsonda eletrônica dos sulfossais II

Amostra	SR-30		SR-19	SR-22	
Ponto	A15	A15.1	B7	C6	C11
Pr	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ag	7,16	8,93	n.d.	7,49	7,28
Pb	19,99	19,20	21,43	20,03	20,00
Cu	6,11	0,14	6,42	5,74	6,19
S	17,52	17,45	17,62	17,13	17,20
Bi	49,99	54,27	54,33	47,81	47,76
Total	100,77	99,98	99,80	98,20	98,45

n.d.= não detectado.

A galena com exsoluções de sulfossais e próxima ao ouro apresenta teores de outros metais (Bi+Ag+Cu), variando de 0,93 a 5,19%, com média aritmética de 3,32%, sendo, portanto, classificada como solução sólida de galena (PbS_{ss}) (Foord & Shawe, 1989). Entre os metais contidos nas soluções sólidas de galena, os mais importantes são o Bi, que varia de 0,85 a 3,67%, com média aritmética de 2,56%, e a Ag, que varia de 0,03 a 1,73%, com média de 0,97%.

Os intercrescimentos nos sulfossais, assim como os metais contidos nas soluções sólidas de galena, são decorrentes da imiscibilidade das

**Figura 5** - Diagrama de proporção molecular (mol%) dos componentes principais dos sulfobismutinetros ($PbS-Bi_2S_3$) versus temperatura de estabilidade (modificado de Craig, 1967), mostrando o campo de estabilidade dos sulfossais estudados.

fases minerais por diminuição da solubilidade sólida, com o abaixamento da temperatura (Van Hook, 1960; Craig, 1967; Chang *et al.*, 1988; Foord & Shawe, 1989). Desta forma, os metais de raio iônico menor (Tabela 2) substituem o Pb na estrutura da galena e são responsáveis pelas variações composicionais dos sulfossais e por possíveis defeitos estruturais.

Tabela 2 – Raios iônicos (Å) e diferenças de raio iônico (%) em relação ao Pb (entre colchetes) dos metais constituintes dos sulfobismutinetos (modificado de Klein & Hurlbut, 1999).

Valência	Pb	Bi	Ag	Cu
+1			^{vi} 1,15 [-3]	^{vi} 0,77 [-35]
			^{viii} 1,28 [-0,7]	
+2	^{vi} 1,19			^{vi} 0,73 [-38]
	^{viii} 1,29			
+3		^{vi} 1,03 [-13]		
		^{viii} 1,17 [-9]		

A substituição acoplada $2\text{Pb} \leftrightarrow \text{Bi} + \text{Ag}$, proposta por diversos autores, foi comprovada através da correlação negativa entre estes elementos, para a qual se obteve o valor de -0,99 (Fig. 6). Nesta correlação, não foi considerado o elemento Cu, uma vez que este ocupa a posição da Ag na estrutura dos sulfobismutinetos.

As diferenças do raio iônico do Pb em relação aos da Ag, Bi e Cu indicam que estes elementos ocupam a posição do Pb, nesta ordem de preferência, sendo que a substituição do Cu deve promover defeitos estruturais, devido à grande diferença de raio iônico. Observa-se que o ^{vi}Au⁺¹ (RI=1,37Å) apresenta diferença de +15% em relação ao Pb, sendo esta uma possível justificativa da ausência de ouro na estrutura dos sulfossais da série lillianita-gustavita.

As altas correlações negativas entre Ag+Bi com o Pb (-0,97) são consideradas normais, sendo indicativas do processo de substituição

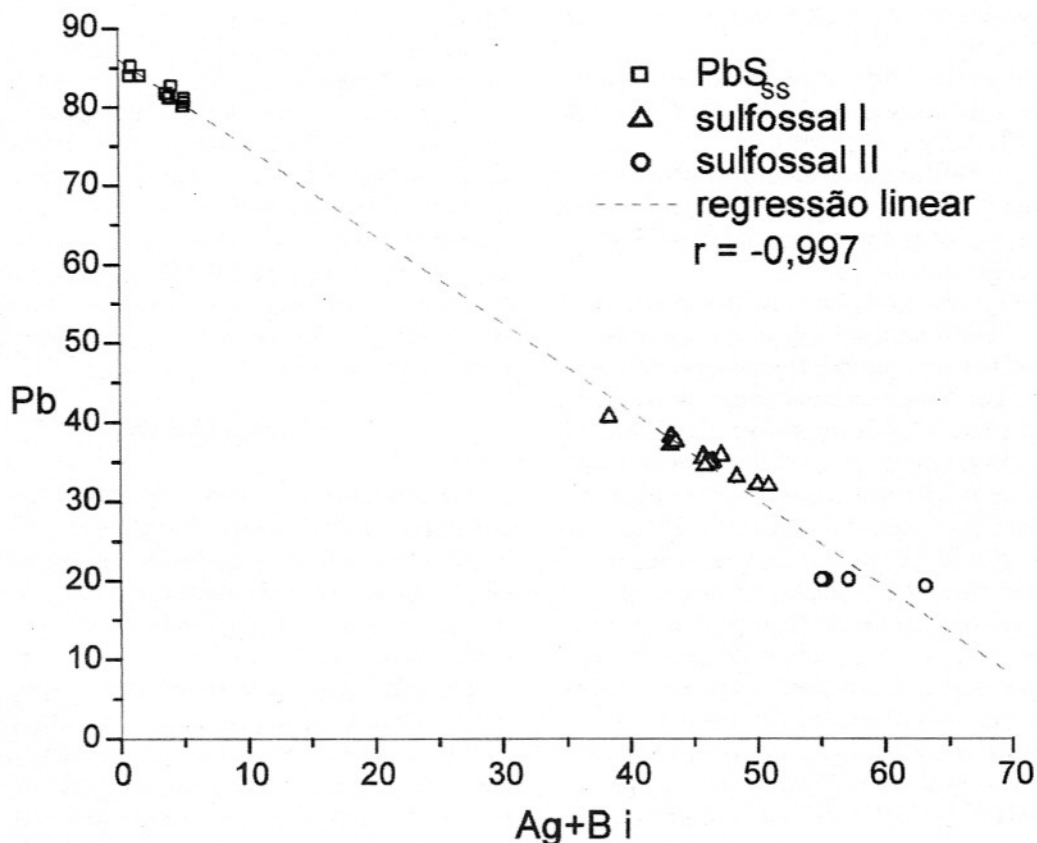


Figura 6 – Diagrama Pb versus Ag+Bi de soluções sólidas de galenas e sulfobismutinetos da mina do Schramm. A correlação negativa é demonstrativa do processo de substituição acoplada ($2\text{Pb} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Bi}$).

na estrutura dos sulfossais. A mesma observação pode ser feita a partir da correlação negativa da Ag+Bi com o Cu (-0,96), uma vez que este elemento ocupa preferencialmente o sítio da Ag. A correlação positiva do Bi com a Ag (0,88), também, confirma a existência da substituição $2\text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Bi}^{+3}$, estabelecida por diversos autores (Van Hook, 1960; Craig, 1967; Foord *et al.*, 1988, Chang *et al.*, 1988).

Altos índices de correlação, considerados anômalos, ocorrem entre o Cu e o Pb (0,90), entre o Bi+Cu e o Pb (0,85) e entre Ag+Cu e o Bi (-0,92). Observa-se que, nestes casos, o Cu está sempre presente, sendo atribuídas a este elemento as anomalias. Estas podem estar relacionadas à grande diferença de raio iônico do Cu (Tabela 2) ou aos processos de substituição da calcopirita que podem formar sulfossais (Foord & Shawe, 1989). Uma possível evidência da formação de sulfossais a partir da substituição da calcopirita é indicada pela correlação negativa da Ag com o Cu nos sulfossais do grupo II (-0,99), que pode ser herdada. Considerando a grande heterogeneidade nos teores de Cu, a herança e a remobilização deste elemento nos processos de substituição devem ser melhor estudadas.

Na galena, os índices de correlação não apresentam anomalias: entre a Ag e o Pb (-0,96), Bi e Pb (-0,93) e Ag e Bi (0,98).

Assim, o fluido pode ter remobilizado Au, Ag e Cu da calcopirita e pirita; Pb, Bi, Ag, Au e Cu da galena, para formar a paragênese sulfobismutinetos-ouro.

Tendo em vista o problema da classificação dos sulfossais, anteriormente discutida, os minerais abordados neste trabalho foram, inicialmente, agrupados em relação a seus conteúdos de Pb e Bi. Dessa maneira, distinguiu-se claramente as soluções sólidas de galena (PbS_{SS}) e dois grupos de sulfossais, informalmente denominados sulfossais I e II (Tabela 1). De uma forma geral, a composição média destes sulfossais é compatível com a série da lillianita-gustavita, segundo o esquema classificatório de Strunz (Mineralogy Database). Entretanto, alguns sulfossais apresentaram composições incompatíveis com esta série, verificada em suas fórmulas estruturais.

A classificação com base nas proporções moleculares (mol%) das fases minerais principais $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3$ (Craig, 1967) demonstrou, igualmente, uma grande dispersão dos resultados, sendo que a maior parte dos minerais analisados tem composições compatíveis com minerais da série da lillianita-gustavita.

A forma mais adequada de diferenciar as amostras dos sulfossais I e II foi através da utilização do diagrama triangular com as proporções atômicas dos constituintes principais (Fig. 7). Adicionalmente, foram determinadas as proporções moleculares (Fig. 8), que permitiram, também, diferenciar os dois grupos. Embora não tenham sido observadas diferenças significativas nas classificações dos sulfossais entre os diferentes diagramas. A distribuição dos sulfossais analisados em relação aos sulfobismutinetos com fórmulas minerais atualmente estabelecidas (Mineralogy Database) indica certa similaridade com os membros da série da lillianita-gustavita. Porém, alguns sulfossais apresentam composições próximas da série cosalita-galenobismutinita ou mesmo coincidentes com a composição da berryita e da lindstromita, que pertencem a séries distintas daquelas citadas anteriormente. Essa variabilidade pode ser devida a soluções sólidas formadas entre as diferentes séries, como demonstrado por Chang *et al.* (1988). De uma maneira genérica, pode-se estabelecer os limites composicionais destes sulfossais entre os pólos da lillianita-galenobismutinita.

Segundo Van Hook (1960), as soluções sólidas de galena (PbS_{SS}) apresentam variabilidades composicionais mais comuns, que ocorrem entre os pólos da galena e da matildita, admitindo um máximo de 2 mol% do componente AgBiS_2 . Na mina do Schramm, as soluções sólidas de galena (PbS_{SS}) ocorrem nas bordas de cristais euédricos de galena ou como inclusões intersticiais nos cristais de sulfossais, em ambos os casos, freqüentemente, em paragênese com o ouro nativo.

CONCLUSÕES

Na mina do Schramm, o ouro nativo ocorre em estreita associação paragenética com os sulfossais, ambos pertencentes à segunda fase de preenchimento. Portanto, sua caracterização permite extrapolar para as condições de deposição do ouro.

Os sulfossais identificados são espécies das séries lillianita-gustavita e cosalita-galenobismutinita e apresentam texturas de exsolução em padrões radial e simplectítico. As principais diferenças na composição desses sulfossais são as variações nos conteúdos de Bi e Pb e, de modo mais restrito, nos de Ag e Cu. Os sulfossais do grupo I são mais ricos em Pb, enquanto os do grupo II são mais ricos em Ag e Cu.

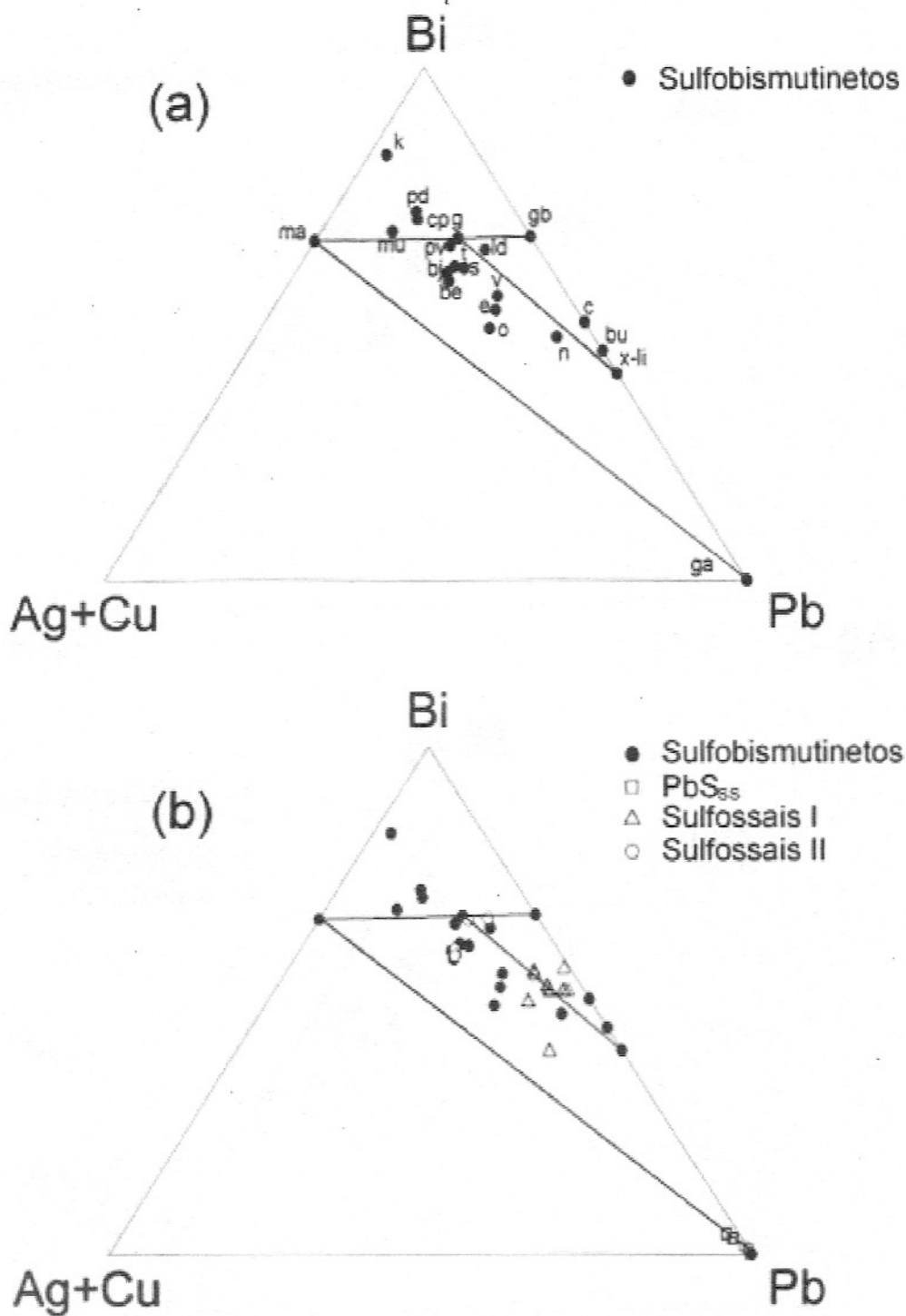


Figura 7 – Diagrama triangular das proporções atômicas de Bi Pb -Ag+Cu: (a) de sulfobismutinetos com composições ideais (Mineralogy Database) e (b) de soluções sólidas de galena e sulfosais da mina do Schramm. Legenda: k=kitaibelita; pd=paderaita; ma=matildita; mu=mummeita; cp=cupropavonita; pv=pavonita; id=lindstromita; t=treasurita; bj=benjaminita; be=berryita; s=schirmerita; v=vinkingita; e=eskimoita; o=ourayita; n=nuffieldita; g=gustavita; x=xilingolita; li=lillianita; bu=bursaíta; c=cosalita; gb=galenobismutinita; ga=galena.

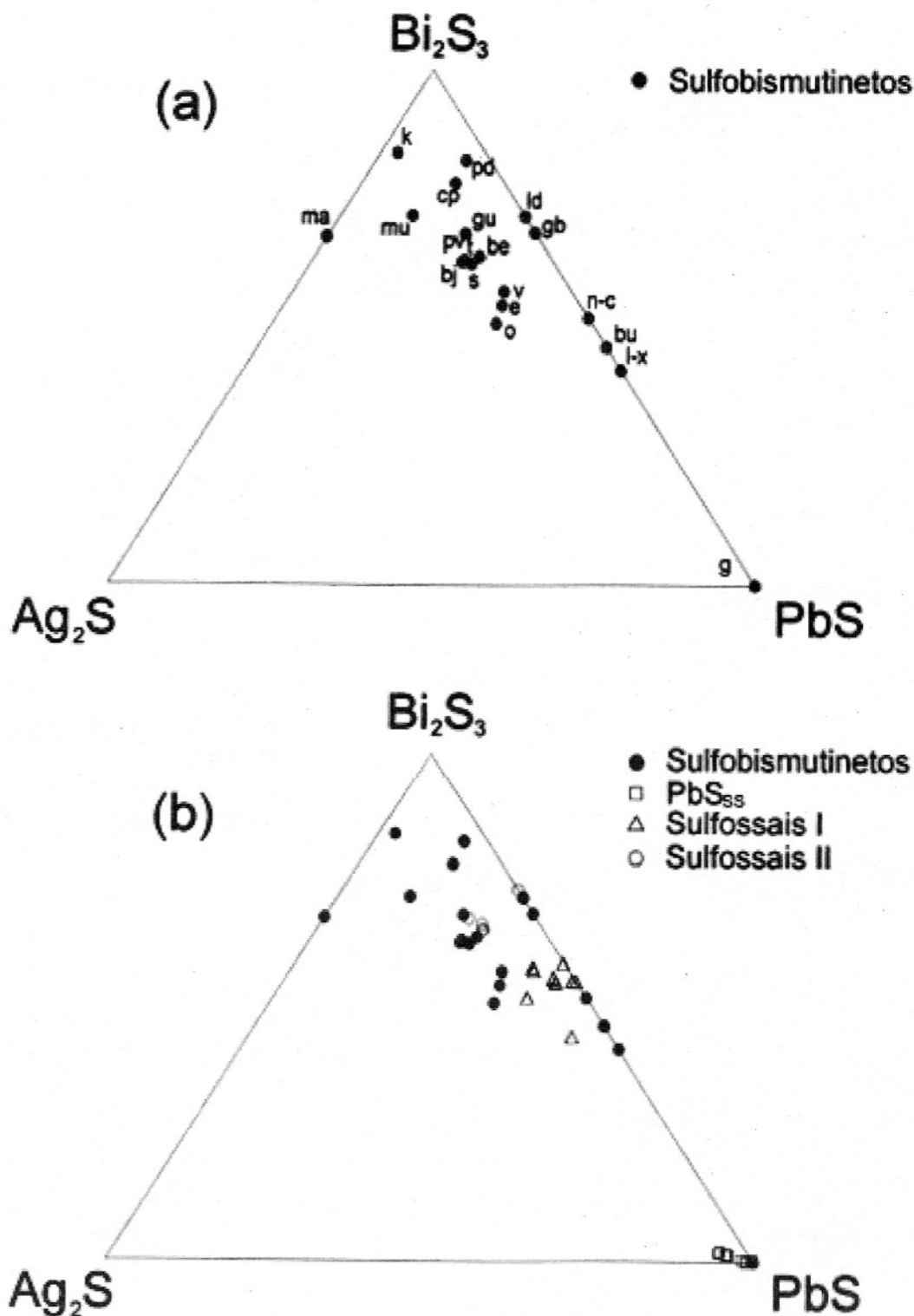


Figura 8 – Diagrama triangular das proporções moleculares (mol%) dos membros Bi_2S_3 PbS Ag_2S : (a) de sulfobismutinetos com composições ideais (Mineralogy Database) e (b) de soluções sólidas de galena e sulfossais da mina do Schramm. Legenda: k=kitaibelita; pd=paderaita; ma=matildita; mu=mummeita; cp=cupropavonita; pv=pavonita; ld=lindstromita; t=treasurita; bj=benjaminita; be=berryita; s=schirmerita; v=vinkingita; e=eskimoita; o=ourayita; n=nuffieldita; g=gustavita; x=xilingolita; li=lillianita; bu=bursafta; c=cosalita; gb=galenobismutinita.

Os diagramas de proporções atômicas (Bi-Ag+Cu-Pb) e de proporções moleculares (Bi_2S_3 - Ag_2S - PbS) permitiram classificá-los entre os pólos da lillianita-galenobismutinita. As variações das proporções moleculares dos membros PbS - Bi_2S_3 indicaram um intervalo de temperatura de cristalização destes sulfossais e, conseqüentemente do ouro, entre 200 e 425°C.

A galena, com exsoluções de sulfossais, apresenta teores de Bi+Ag+Cu entre 0,93 e 5,19%, sendo classificada como solução sólida de galena (PbS_{SS}). Entre os metais que substituem o chumbo da PbS_{SS} , os mais importantes são o Bi (0,85 a 3,67%) e a Ag (0,03 a 1,73%).

A imiscibilidade dos sulfossais na galena resultou da diminuição da solubilidade sólida com o abaixamento da temperatura. Este processo deve-se aos metais de raio iônico menor substituírem o Pb, sendo responsáveis pelas variações composicionais e pelos possíveis defeitos estruturais existentes nos sulfossais. A correlação entre os dois grupos de sulfossais e PbS_{SS} comprova a ocorrência desse processo de imiscibilidade e da substituição $2\text{Pb} \rightarrow \text{Bi} + \text{Ag}$. As correlações entre Ag+Bi com o Pb, Ag+Bi com o Cu e do Bi com a Ag também evidenciam o processo de substituição na estrutura dos sulfossais.

As correlações anômalas do Cu com o Pb, do Bi+Cu com o Pb e da Ag+Cu com o Bi de-

vem-se, provavelmente, à grande diferença de raio iônico do Cu. A correlação da Ag com o Cu nos sulfossais do grupo II (-0,99) é uma evidência da substituição da calcopirita na formação dos sulfossais. Na galena, as substituições $\text{Ag} \rightarrow \text{Pb}$, $\text{Bi} \rightarrow \text{Pb}$ e a correlação entre a Ag e o Bi são concordantes com as apresentadas na literatura.

As associações complexas entre a galena e os sulfossais confirmam a afirmação de Foord e Shawe (1989) da existência de processos recorrentes de mineralização. Estes são ainda verificados nas texturas de substituição dos sulfossais e do ouro nativo com a calcopirita e pirita e da exsolução de sulfossais da galena.

Com base nas texturas e correlações entre elementos, conclui-se que o fluido mineralizante remobilizou Au, Ag e Cu da calcopirita e pirita, e Pb, Bi, Ag, Au e Cu da galena, para formar a paragênese sulfobismutinetos-ouro.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (141640/1998-7) e ao PRONEX/IG/UFRGS (662179/1997-8) pelo suporte financeiro. Ao Sr. Dionísio pela autorização, colaboração e hospitalidade durante os levantamentos na mina do Schramm e aos revisores do artigo por suas valiosas contribuições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AUGUSTITHIS, S.S. (1984) Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes. Walter de Gruyter Publishers, 659p.
- BIONDI, J.C.; SCHICKET, G.; BUGALHO, A. (1992) Processos Mineralizadores em Bacias Tardi-Orogênicas: 1. Influência das Estruturas Rígidas na Geração dos Depósitos da Minepar e do Ribeirão da Prata, Grupo Itajaí. Revista Brasileira de Geociências, **22**(3): 275-288.
- CHANG, L.L.Y.; WU, D.; KNOWLES, C.R. (1988) Phase relations in the system Ag_2S - Cu_2S - PbS - Bi_2S_3 . Economic Geology, **83**:405-418.
- CRAIG, J.R. (1967) Phase Relations and Mineral Assemblages in the Ag-Bi-Pb-S System. Mineralium Deposita, **1**:278-306.
- FARINA, M.; MATOS, M.M.; MENEZES, R.G.; TONIOLO, J.A.; KIRCHNER, C.A. (1997) Programa Nacional de Prospecção de Ouro – PNPO, Mapa de Jazimentos Auríferos: Área SC-01 Botuverá/Brusque/Gaspar – Santa Catarina. CPRM/SUREG Porto Alegre. Escala 1:250.000
- FOORD, E.E. & SHAWE, D.R. (1989) The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: A review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. Canadian Mineralogist, **27**:362-382.
- FOORD, E.E.; SHAWE, D.R.; CONKLIN, N.M. (1988) Coexisting galena, PbS_{SS} and sulfosalts: evidence for multiple episodes of mineralization in the Round Mountain and Manhattan gold districts, Nevada. Canadian Mineralogist, **26**:355-376.
- HARTMANN, L.A.; SILVA, L.C.; ORLANDI FILHO, V. (1979a) Complexo Granulítico de Santa Catarina – Descrição e implicações genéticas. Acta Geológica Leopoldensia, **3**:93-112.

- HARTMANN, L.A.; NARDI, L.V.S.; CUPERTINO, J.A. (1979b) A cataclase nos granulitos de Luís Alves (SC). *Acta Geológica Leopoldensia*, **3**:29-44.
- KLEIN, C. & HURLBUT Jr., C.S. (1999) *Manual de Mineralogy* (after J. D. Dana), 21st Ed., New York, John Wiley Sons, 681p.
- MINERALOGY DATABASE. Disponível em: <<http://www.webmineral.com>>, acessado em junho/2001.
- MOZGOVA, N.N. (2000) Sulfosalt mineralogy today. Extended Abstract. *In: Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*. Espoo, Finland, jun. 11-17. Disponível em: <www.igem.ru/igem/mine/sulfosalts.html>, acessado em março/2001.
- ROCHA, F.F.N.; BASTOS NETO, A.C.; PEREIRA, V.P. (2003) Contribuição ao estudo do depósito de ouro orogênico da mina do Schramm, Gaspar (SC). Submetido à RBG.
- SILVA, L.C. & DIAS, A.A. (1981) Os segmentos mediano e setentrional do escudo catarinense: I – Geologia, *Acta Geológica Leopoldensia*, **5**:3-120.
- VAN HOOK, H.J. (1960) The ternary system Ag_2S - Bi_2S_3 - PbS . *Economic Geology*, **55**:759-788.