



QUÍMICA MINERAL E RELAÇÕES TEXTURAIS ENTRE AS FASES SULFETADAS DO MINÉRIO DE COBRE DE SALOBO, CARAJÁS (PA): IMPLICAÇÕES NO BENEFICIAMENTO

Choque Fernandez, O.J.⁽¹⁾; Costa, M.L. da⁽²⁾; Pollmann, H.⁽³⁾; Brandão, P.R.G.⁽⁴⁾

¹Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada, CG/UFPA

Rua Augusto Correa 1, 66075-110, ochof@ufpa.br,

²Pesquisador CNPq, CG/UFPA, mlc@ufpa.br

³Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Fachgruppe Mineralogie/ Geochemie, Universidade de Halle-Wittenberg, Alemanha, herbert.poellmann@geo.uni-halle.de

⁴Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais,

pbrandao@demin.ufmg.br

Recebido em 12/03 ; aprovado para publicação em 06/05

ABSTRACT

New studies were carried out on the mineralogy and mineral chemistry of the copper sulfides of the Salobo deposit, Carajás. Bornite, chalcocite and chalcopyrite are the most abundant copper mineral phases. They occur as simple phases, as bornite-chalcocite and bornite-chalcopyrite substitution, and as bornite/chalcocite and bornite/chalcopyrite mirmekitic intergrowth. These phases resulted from complex processes and show compositional variations, mainly of Fe contents in different sulfide phases. Although these phases occur associated with several minerals in different parageneses, all the sulfides have been drastically affected by the metamorphism, making the reconstruction of the mineral metamorphic evolution difficult. The disseminations, chemical variations, grain size of the copper sulfides besides the hardness of magnetite and garnet, make the mineral processing difficult.

RESUMO

Foram realizados novos estudos sobre a mineralogia e química mineral dos sulfetos de cobre da jazida de Salobo em Carajás. Os sulfetos de cobre, por ordem decrescente de abundância, são bornita, calcocita e calcopirita e ocorrem como fases simples, substituições bornita-calcocita e calcopirita-bornita e intercrescimentos mirmequíticos bornita/calcocita e bornita/calcopirita. A formação dessas fases é resultado de processos complexos e caracterizados por controles composicionais, principalmente pelo acréscimo de Fe nessas fases. Embora as fases sulfetadas ocorram associadas com diversos minerais em diferentes paragêneses, as feições do minério foram drasticamente afetadas pelo metamorfismo, o que dificulta a reconstrução da sua evolução mineral metamórfica. As disseminações e a variação química, além do tamanho de grão dos sulfetos de cobre e a dureza da magnetita e granada, são fatores que dificultam o processamento mineral do minério de cobre.

INTRODUÇÃO

A jazida de cobre do Salobo, localizada na região de Carajás, sudeste do Pará (Figura 1), é reconhecidamente uma das maiores reservas

de cobre do país. Apesar de já terem sido desenvolvidos vários estudos geológicos sobre este minério, ele ainda desperta muitas controvérsias quanto à origem e o processamento. Salobo constitui-se em uma

jazida de cobre incomum, com mineralização de ferro do tipo vulcanogênico (Amaral *et al.* 1988; Vieira *et al.* 1988) ou sulfeto maciço vulcanogênico (Davidson 1992) ou de óxidos de ferro (Cu-U-Au-ETR) (Huhn & Nascimento 1997; Réquia & Fontbote 2000), e que se distingue pela abundância de magnetita com elevados teores de cobre, ouro, prata, ETR, molibdênio e urânio. Quando comparado com outros exemplos conhecidos mundialmente, Salobo se apresenta como um exemplo raro de mineralização cupro-aurífera.

A extração do minério de cobre é dificultada por um amplo espectro de problemas, relacionados principalmente com a dureza da rocha hospedeira; tamanho de grão fino a muito fino, complexidade mineral e textural dos minerais de cobre; ocorrência de fluorita, e leves modificações químicas na composição mineral dos sulfetos de cobre (Andrade *et al.* 1982; CVRD 1997; Choque Fernandez 2002). Esses problemas afetam em menor ou maior grau a recuperação dos minerais de cobre. Para elevar a recuperação, é necessário conhecer as

características mineralógicas do minério, dos produtos do processamento mineral e identificar as implicações nos processos metalúrgicos.

Trabalhos detalhados sobre a mineralogia e relações entre as fases sulfetadas de cobre inexistem ou são mantidos em sigilo pela empresa CVRD. Diante disto, foram realizadas novas investigações sobre mineralogia e a química mineral do minério deste depósito e estudou-se a influência das relações texturais entre as fases sulfetadas e sua composição no beneficiamento.

CONTEXTO GEOLÓGICO DA MINERALIZAÇÃO

A jazida de cobre de Salobo está situada na Província Mineral de Carajás e nela e no seu entorno distinguem-se as seguintes unidades geológicas: gnaisses do Complexo Xingu (2,86 Ga, Machado *et al.* 1991), rochas supracrustais do Grupo Igarapé Salobo (1,9–2,8 Ga, Cordani *et al.* 1984) e rochas intrusivas (corpos graníticos

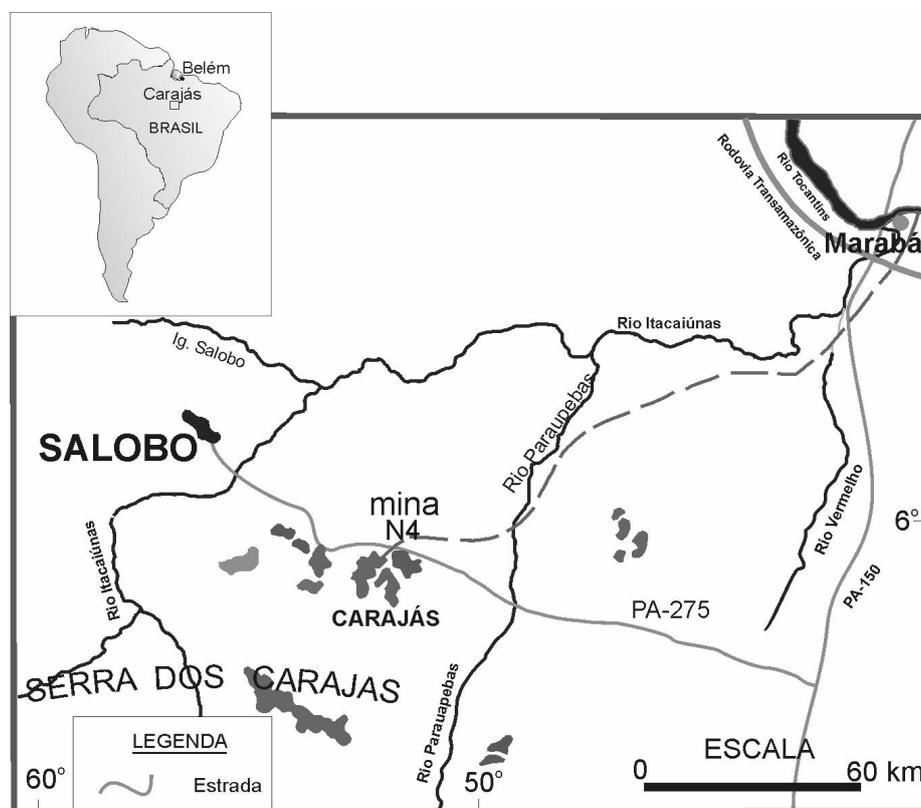


Figura 1 - Localização do depósito de Salobo na região de Carajás

de 1,8 Ga e rochas básicas de 560 Ma, Cordani 1980).

Complexo Xingu

Ocorre como faixas irregulares, subverticais e alongadas na direção N70°W, compreendendo gnaisses bandados trondhjemiticos a quartzo monzoníticos. O contato com o Grupo Igarapé Salobo a sul dá-se por zonas de cisalhamento (Siqueira 1996).

Grupo Igarapé Salobo

Constitui-se de rochas vulcanossedimentares com formações ferríferas associadas, encaixadas em gnaisses do Complexo Xingu. O conjunto tem direção N70°W com mergulhos subverticais, apresentando espessura entre 300 a 600 metros e extensão de mais de 10 km, embora descontínuo. É cortado por corpos graníticos e rochas básicas (Docegeo 1988 e Siqueira 1990).

Constitui-se por corpos lenticulares com expressiva variedade de tipos petrográficos, compreendendo rochas químicas e membros francamente detríticos, além de vulcânicas básico-intermediárias subordinadas. Neste conjunto, ocorrem magnetita-faialita xistos, denominados por Lindenmayer (1990) de formações ferríferas 1, que se interdigitam por meio de falhas com biotita-almandina-magnetita-faialita xistos, denominados de formação ferrífera 2, que apresentam contribuições detríticas. Os metassedimentos detríticos são representados por xistos com biotita e granada, correlacionados a metagrauvacas. A seqüência supracrustal é complementada por quartzitos, clorita xistos e rochas quartzo-feldspáticas (Lindenmayer 1990).

As formações ferríferas 1 e 2, foram classificadas também como X1 (> 50 % de magnetita) e X3 (10-50 % de magnetita) respectivamente, por Souza & Vieira (1998). As rochas da formação ferrífera tipo 1 são de textura maciça a levemente foliada e constituídas por magnetita, faialita e grunerita, com quantidades subordinadas de biotita, hastingsita, almandina e greenalita, além de fluorita, apatita, allanita,

turmalina, titanita, ilmenita e grafita. As rochas da formação ferrífera tipo 2 exibem uma foliação acentuada e são compostas de magnetita, biotita, grunerita e almandina e por quantidades subordinadas de quartzo, clorita e turmalina, mais restritamente faialita, hastingsita, greenalita, fluorita, plagioclásio, apatita, allanita, zircão e grafita.

Rochas Intrusivas

Compreendem granitóides e diques de diabásio. Os primeiros constituem dois corpos principais: o Granito Salobo Antigo composto por feldspato potássico, oligoclásio, quartzo, augita, hornblenda, clorita e magnetita, e o Granito Salobo Jovem composto por albita, ortoclásio e magnetita. Os diabásios não são deformados e compõem-se de plagioclásio, augita, magnetita, ilmenita e quartzo.

A mineralização cuprífera da jazida de Salobo é constituída de bornita, calcocita e calcopirita, associadas com quantidades menores de molibdenita, cobaltita, saflorita, niquelina, siegenita, ouro, prata, grafita, ilmenita, hematita, telureto de Ag, uraninita e monazita. Esses minerais estão hospedados nas formações ferríferas 1 e 2, descritas anteriormente, sendo magnetita e silicatos os principais minerais, constituindo assim os minerais de ganga.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho consistiu de amostras provenientes de testemunhos de furos de sondagem, de amostras de pilhas de minério da galeria G3 e de amostras de minério britado (grão médio de 5 a 7 cm) que alimentava a planta piloto de beneficiamento do minério entre 1986 e 1993. A identificação dos minerais foi feita inicialmente por difração de raios-X e em seguida por microscopia óptica de luz refletida em seções polidas. Para isto foram empregados os microscópios de polarização Axiolab-Carl Zeiss e Zeiss Axiophot. As análises por difração de raios-X (DRX) permitiram o refinamento de parâmetros de cela unitária, empregando difratômetros Philips (do Centro de Geociências da UFPA) e Siemens (Universidade de Halle-Wittenberg, Alemanha), ambos com

tubos de raios-X com ânodo de cobre ($Cu_{K\alpha 1} = 0,154056$ nm), operando a 40 kV e 30 mA e passos de 0,01 2 θ /seg. Para a medição de parâmetros da cela unitária dos sulfetos de cobre, foram separados grãos monominerálicos com auxílio de lupa microscópica binocular, e depois pulverizados em gral de ágata. Cada exemplar foi montado sobre porta amostras de vidro com auxílio de silicone. Os dados obtidos foram indexados com as fichas PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) usando o programa de refinamento CELREF (Laugier & Bochu 2000). Os resultados foram comparados com as análises químicas e as imagens dos minerais obtidas com microscópios eletrônicos de varredura (MEV) acoplados com sistemas de energia dispersivas (SED) em seções polidas, previamente metalizadas com carbono. Essas análises foram realizadas no MEV/SED JEOL JSM 6300 da Universidade de Halle-Wittenberg, Alemanha e no MEV/SED JEOL JSM-5410 do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

As análises microquímicas pontuais nos sulfetos de cobre foram realizadas com microsonda eletrônica (MSE) Cameca SX-50 da Universidade de Munique, Alemanha. A corrente do feixe e a voltagem de aceleração foram 40 nA e 15 kV, respectivamente. Os padrões utilizados foram esfalerita (S), hematita (Fe), by21 (Mn), Cu (Cu), Co (Co), buns_Ni (Ni), gaAs (As), Se (Se), Ag (Ag), Sb₂S₃ (Sb), Te (Te), Au (Au), vana_Pb (Pb), periclásio (Mg), corindon (Al), woll_Si (Si), woll_Ca (Ca), by_21Ti (Ti) e by_21Mn (Mn). Foram feitas 10 análises em cada padrão para comprovar sua homogeneidade composicional e portanto ter a segurança de que a técnica seria satisfatória para os fins deste estudo. As amostras a serem analisadas foram previamente repolidas e imediatamente metalizadas com carbono para inibir a formação de superfícies embaçadas.

RESULTADOS OBTIDOS

Bornita

É o sulfeto de cobre mais importante em Salobo. Apresenta as seguintes formas:

a) grãos finos irregulares e disseminados. São encontrados nos interstícios da magnetita maciça e por vezes junto à biotita, grunerita, almandina, faialita e greenalita. Eles não são uniformes e têm tamanhos máximos de 3,0 mm. Em alguns casos, agregados de grãos de bornita assumem contatos lineares com os agregados idiomórficos a hipidiomórficos da magnetita (Figura 2a). Às vezes as disseminações, que inicialmente são de cor laranja, aparecem embaçadas com cores semelhantes ao do cobre nativo, bem como em tom violeta a azul (*peacock-ore*).

b) finas bandas alternadas. Lâminas micrométricas de bornita ocorrem alternadas e em grupos paralelos, orientados ao longo da clivagem da biotita e/ou grunerita (Figura 2b) ou em bandas compactas da faialita. Essas lâminas não apresentam contatos de reação e não substituem os silicatos.

c) vênulas em fraturas e stringers compridos/curtos. Numerosas vênulas de bornita formam, por vezes, malhas irregulares e sem orientação, preenchendo fraturas da granada, anfibólio e olivina. Nessas vênulas a bornita associa-se com magnetita, formando o primeiro texturas de substituição com a calcopirita (Figura 2c). A largura dessas vênulas varia desde frações de micrômetros até 3 mm.

d) inclusões na calcocita e calcopirita. Inúmeras e pequenas inclusões de bornita na forma de lentes ou gotículas foram observadas na calcocita (Figura 2d) e calcopirita. Elas estão distribuídas irregularmente, o que indica que não foram controladas pelas direções cristalográficas da calcopirita ou calcocita. As gotículas podem ter sido formadas a altas temperaturas como produtos de exsolução.

e) intercrescimentos mirmequíticos e substituições. Os intercrescimentos mirmequíticos são bastante comuns e de tamanho irregular, compreendendo sempre um intercrescimento de duas fases: bornita/calcocita e bornita/calcopirita. Assumem formas variadas, desde o intercrescimento de grãos grossos com texturas irregulares denominado de “intercrescimento grosso” (Figura 2e), ao

intercrescimento lamelar ou “intercrescimento fino”. Devido à ausência de forma geométrica definida e ao tamanho dos intercrescimentos, é difícil explicar a razão dessa textura mirmequítica, embora Kostov & Minceva-Stefanova (1982) tenham sugerido que esse tipo

de intercrescimento seja produto de exsolução ou de cristalização simultânea.

Os intercrescimentos mirmequíticos sugerem que houve uma desintegração de grãos grandes de bornita, primeiro para

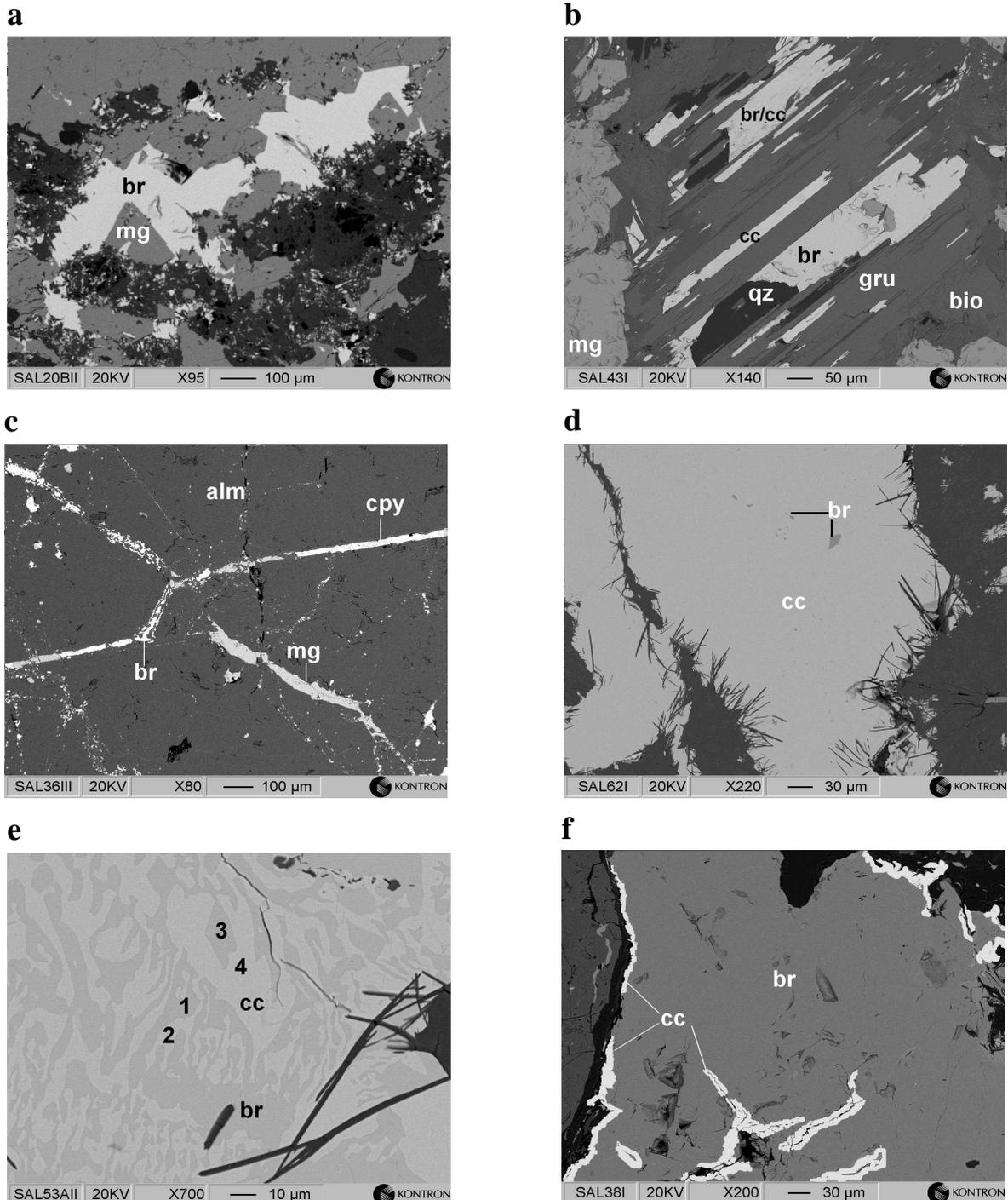


Figura 2 - a) Bornita (br) seguindo os cristais hipidiomórficos da magnetita (mg); b) lâminas micrométricas de bornita (br) e bornita/calcocita (br/cc) intercaladas e orientadas ao longo das direções de clivagem da biotita (bio) e grunerita, associadas com blastos de magnetita (mg) e quartzo (qz); c) *stringers* de bornita (br)-calcopirita (cpy) e magnetita (mg) preenchendo as fraturas da almandina (alm); d) *blebs* microscópicos de bornita (br) inclusos na calcocita (cc); e) intercrescimentos complexos (gráficos e mirmequíticos) de bornita/calcocita (br/cc), 1 e 3 br e, 2 e 4 cc (maiores quantidades de Fe); f) texturas de substituição bornita-calcocita (br-cc) numa matriz de magnetita (mg). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 1 - Composição química (% peso) da bornita do Salobo obtida por MSE.

Amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal15b1	26,32	0,00	12,77	0,00	0,02	61,93	0,07	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	101,22
sal15b2	25,12	0,07	12,75	0,00	0,00	63,36	0,00	0,00	0,08	0,00	0,01	0,00	0,00	101,39
sal15b3	25,77	0,02	12,83	0,02	0,00	62,21	0,02	0,02	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	100,97
sal15b4	25,67	0,00	12,64	0,00	0,00	62,11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	100,44
sal15b5	25,80	0,03	12,75	0,02	0,00	62,25	0,07	0,00	0,00	0,01	0,06	0,01	0,00	101,00
sal15b6	25,95	0,00	12,73	0,00	0,00	61,69	0,04	0,01	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	100,56
sal15b7	25,21	0,00	12,83	0,00	0,05	62,70	0,01	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	100,85
sal20b1	25,51	0,02	11,74	0,00	0,00	63,52	0,02	0,03	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	100,93
sal20b2	25,52	0,00	11,30	0,00	0,00	62,93	0,03	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	99,83
sal20b3	25,03	0,01	11,49	0,00	0,00	63,30	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	99,89
sal20b4	25,60	0,01	11,59	0,03	0,01	64,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	101,32
sal20b5	25,16	0,00	11,28	0,00	0,00	63,40	0,04	0,01	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	100,00
sal20b8	25,25	0,01	11,67	0,00	0,00	63,30	0,03	0,03	0,08	0,01	0,00	0,03	0,00	100,40
sal382	25,89	0,01	12,31	0,00	0,02	63,28	0,06	0,00	0,10	0,00	0,01	0,01	0,00	101,69
sal383	25,83	0,03	12,00	0,00	0,06	63,10	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	0,08	0,00	101,16
sal385	25,60	0,00	11,81	0,00	0,00	63,90	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	101,35
sal53a2	25,05	0,00	11,12	0,01	0,05	61,96	0,03	0,00	0,18	0,00	0,13	0,01	0,00	98,54
sal53a3	25,31	0,00	11,33	0,00	0,01	61,69	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00	0,00	98,42
sal53a7	25,87	0,00	11,14	0,00	0,00	62,38	0,04	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	99,46
Média	25,55	0,01	12,00	0,00	0,01	62,79	0,03	0,01	0,05	0,01	0,02	0,01	0,00	
média % atômica	39,85		10,74			49,41								100,00
Fórmula química calculada $Cu_{4,94}Fe_{1,07}S_{3,98}$ Razão Me/S (proporção atômica) = 1,51														

intercrescimentos mirmequíticos “grossos” passando depois para intercrescimentos mirmequíticos “finos”, isto em função do resfriamento ainda em temperaturas elevadas.

São típicas as substituições de bornita por calcocita (br-cc) (Figura 2f) e de bornita por calcopirita (br-cpy). Observam-se também finas películas envolvendo bornita e ao longo de fraturas.

A composição química da bornita obtida por microsonda eletrônica (tabela 1) mostra pequenas variações nos teores em peso de S (25,03-26,32%), Fe (11,12-12,83%) e Cu (61,69-64,03%) em relação aos teores em peso da bornita Cu_5FeS_4 estequiométrica ou seja 25,56 % de S, 11,13% de Fe e 63,31% de Cu. Os teores de Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb totalizam no máximo, 0,4% em peso, indicando o predomínio de S, Fe e Cu na bornita. É relevante a presença de Ag (< 0,18%). A média

dos conteúdos em Cu (62,79%) deste trabalho confirmam os resultados da Salobo Metais S.A., em média 63,3% de Cu, ambos menores que 63,55%, equivalente em peso ao teor de Cu na bornita estequiométrica. Essas análises indicam que a bornita do Salobo tem composição $Cu_{4,94}Fe_{1,07}S_{3,98}$.

Calcocita

É o segundo sulfeto em importância no minério do Salobo. Da mesma forma que a bornita, os grãos finos de calcocita ocorrem disseminados na magnetita (Figura 3a) e em lâminas alternadas com a biotita, grunerita (Figura 2b) e faialita. Às vezes esses grãos preenchem os espaços intersticiais da magnetita hipidiomórfica e por vezes associam-se com grunerita e greenalita (Figura 3b). Este sulfeto forma, também, intercrescimentos mirmequíticos e substituições complexas com bornita (Figuras 2e, 3c e 3d), ou inclusões de bornita (Figura 2f).

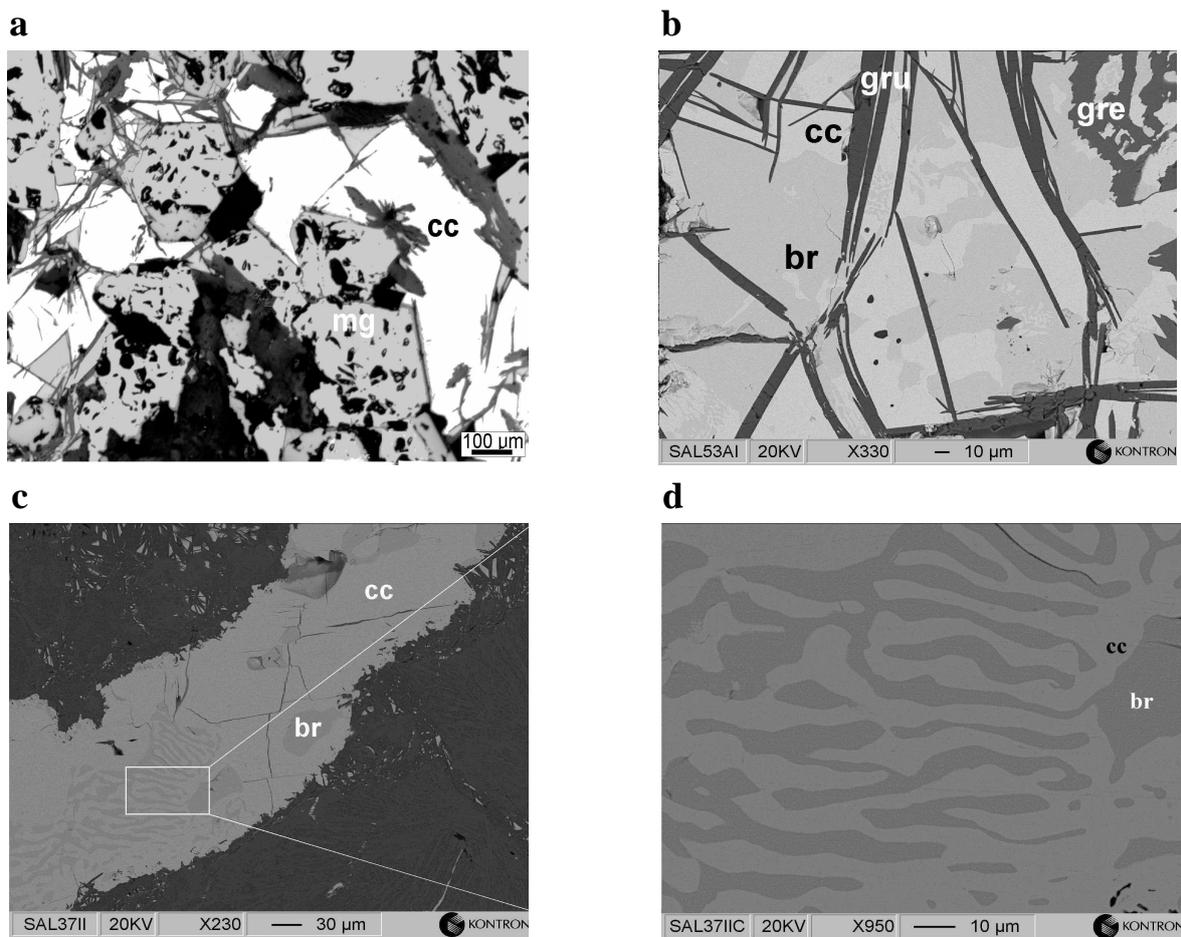


Figura 3 - a) Calcocita (cc) disseminada e preenchendo microfraturas da magnetita (mg). Imagem obtida por microscópio de luz refletida, nicóis //, 20 X; b) intercrescimentos de calcocita (cc) e bornita (br) associados com penetrações de grunerita (gru) e greenalita (gre); c) calcocita (cc) formando intercrescimentos complexos com bornita (br) numa matriz de ganga; d) ampliação da imagem anterior mostrando a distribuição dos finos intercrescimentos de br/cc. Imagens (b, c, d) de elétrons retroespalhados no MEV.

As concentrações de S (19,50-21,11%) na calcocita do Salobo (Tabela 2) desviam-se 1% do equivalente em peso ao S do Cu_2S (20,15%), enquanto as de Cu (77,75-79,48%) encontram-

se 2% abaixo do equivalente em peso ao Cu estequiométrico (79,85%). Os resultados analíticos do cobre confirmam também os obtidos pela Salobo Metais S.A. (Souza & Vieira

Tabela 2 - Composição química (% peso) da calcocita do Salobo obtidas por MSE.

Amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal384	21,11	0,00	0,96	0,00	0,00	78,84	0,06	0,00	0,06	0,00	0,07	0,01	0,00	101,12
sal53a1	20,17	0,00	0,18	0,02	0,00	78,42	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	98,82
sal53a5	19,96	0,01	0,26	0,00	0,00	78,02	0,00	0,00	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	98,35
sal53a9	20,20	0,00	0,26	0,00	0,02	77,75	0,02	0,00	0,04	0,00	0,06	0,06	0,00	98,41
sal621	19,77	0,00	0,03	0,02	0,00	79,48	0,05	0,00	0,06	0,02	0,05	0,01	0,00	99,49
sal622	19,51	0,00	0,00	0,00	0,00	79,29	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,02	0,00	98,94
sal623	19,54	0,00	0,06	0,04	0,01	79,43	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,00	99,21
sal624	19,50	0,00	0,05	0,00	0,01	78,73	0,00	0,01	0,10	0,00	0,01	0,07	0,00	98,48
sal625	19,59	0,02	0,03	0,00	0,00	79,43	0,00	0,05	0,09	0,01	0,00	0,02	0,00	99,25
sal627	19,56	0,00	0,17	0,00	0,00	79,16	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	98,98
Média	19,89	0,00	0,20	0,01	0,00	78,86	0,01	0,01	0,07	0,01	0,03	0,02	0,00	

Fórmula química calculada $Cu_{1,97-2,02}S$ (excetuando a amostra sal38a4 com Cu=1,94)

1998), que indicam uma média de 79,8% de Cu. Essa calcocita apresenta Fe < 0,96%, na maioria dos pontos analisados. Dentre os elementos analisados por microsonda eletrônica (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Ag, Sb, Te, Au e Pb) somente a Ag (0,01-0,11% em peso) apresenta relevância na composição de calcocita e possivelmente pode estar substituindo Cu (Roseboom 1966). A soma total desses elementos é de 0,3 % peso. A proporção atômica de cobre na calcocita de Salobo estabelece uma fórmula de Cu_xS com x variando de 1,97-2,02, o seja $Cu_{1,97}S$ a $Cu_{2,02}S$.

Calcopirita

No minério do Salobo este mineral perde em importância apenas para bornita e calcocita. Ocorre como grãos irregulares disseminados, com até 3 mm de diâmetro, preenchendo espaços

intersticiais da magnetita (Figura 4a), biotita, quartzo, faialita e granada. Em algumas amostras (furo F247), a calcopirita foi observada em faixas milimétricas a micrométricas alternadas com magnetita e/ou com grunerita, Fe-actinolita (Figura 4b) e outros silicatos. Também ocorre como pequenos cristais xenomórficos formando agregados e/ou vênulas preenchendo fraturas nos silicatos, ao lado da bornita e magnetita (Figura 2c). Usualmente ocorre como lamelas alongadas seguindo a orientação {111} da bornita (Figura 4c). Essas texturas sugerem que as lamelas são produtos de exsolução da bornita a altas temperaturas (Craig & Scott 1982; Grguric & Putnis 1998). Os tamanhos dessas lamelas variam de algumas unidades de micrômetros até 200 μm . É comum ainda a ocorrência de intercrescimentos mirmequíticos com a bornita (Figura 4d).

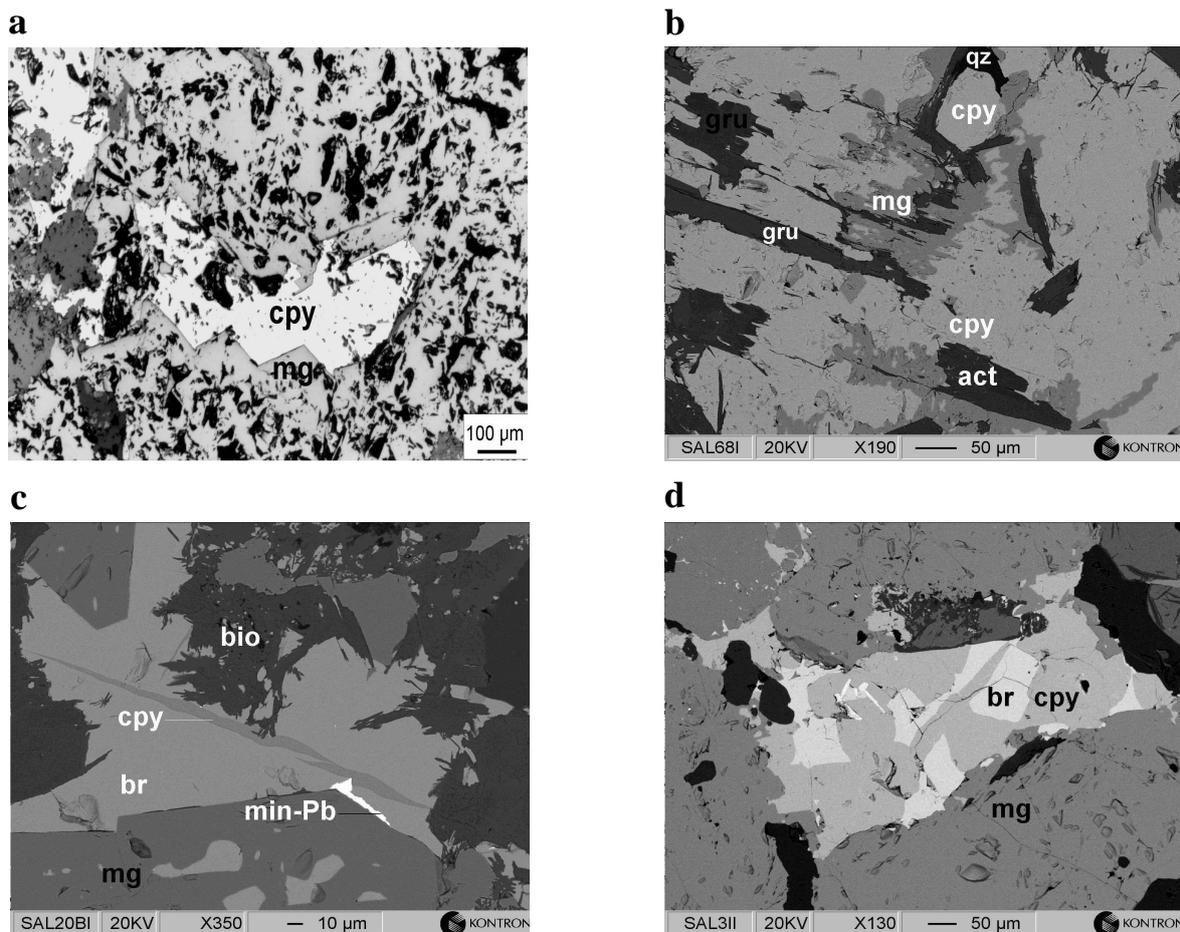


Figura 4 - a) Calcopirita (cpy) xenomórfica preenchendo fraturas da magnetita (mg). Imagem obtida por microscópio de luz refletida, nicóis //, 20X; b) alternância micrométrica de calcopirita (cpy) com magnetita (mg), grunerita (gru) e Fe-actinolita (act). Nota-se a inclusão de calcopirita (cpy) em quartzo (qz); c) lamelas exsolvidas de calcopirita (cpy) inclusas na bornita (br) seguindo as direções cristalográficas numa matriz de magnetita e biotita (bio). Nota-se uma rara inclusão de um mineral de Pb (min-Pb) bordejando a bornita (br); d) intercrescimentos gráficos complexos de bornita (br) e calcopirita (cpy) preenchendo espaços da magnetita (mg). Imagens de elétrons retroespalhados no MEV.

Tabela 3 - Composição química (% peso) da calcopirita do Salobo obtidas por MSE

Amostra	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Au	Pb	Total
sal15b1	35,19	0,05	30,16	0,00	0,00	33,96	0,05	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	99,45
sal15b2	34,94	0,00	30,04	0,00	0,00	34,52	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	99,57
sal15b3	34,66	0,00	30,15	0,00	0,01	34,68	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	99,56
sal15b4	35,06	0,00	30,52	0,00	0,00	34,11	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	99,79
sal15b5	34,86	0,00	30,32	0,00	0,00	34,54	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	99,73
sal15b6	34,70	0,00	29,93	0,01	0,00	33,89	0,01	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,21	98,87
sal15b7	34,67	0,00	29,78	0,00	0,02	34,13	0,07	0,00	0,04	0,05	0,00	0,01	0,00	98,77
sal672	34,92	0,00	31,08	0,00	0,00	34,73	0,00	0,01	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	100,87
sal673	34,51	0,00	30,84	0,00	0,03	34,14	0,08	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,00	99,68
sal674	35,08	0,02	31,51	0,00	0,00	34,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,65
sal675	34,83	0,00	31,16	0,00	0,00	34,56	0,06	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	100,64
sal676	34,41	0,00	30,68	0,01	0,02	34,68	0,02	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	99,93
sal677	34,84	0,00	31,73	0,00	0,00	34,09	0,05	0,00	0,05	0,07	0,01	0,00	0,00	100,84
sal6713	34,83	0,04	30,37	0,02	0,04	34,78	0,07	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	100,28
média	34,82	0,01	30,59	0,00	0,01	34,34	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	
média % atômica	48,95		26,70			24,35								100,00

Fórmula química calculada $Cu_{0,99}Fe_{1,01}S_{2,00}$
 Razão (proporção atômica) Cu/Fe:0,89-0,94 (média 0,91 e Me/S:1,04)

As análises químicas por microsonda eletrônica (Tabela 3) mostram teores em peso de S (34,49-35,19%), Cu (33,89-34,78%) e Fe (29,78-31,73%) equivalentes aos valores para $CuFeS_2$ estequiométrico S=34,94%, Cu=34,63% e Fe=30,43%. Os teores dos outros elementos (Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, e Pb) somam um máximo de 0,2%. A média dos teores em Cu (34,34%) é comparável aos teores de Cu (34,5%) obtidos pela Salobo Metais S.A. (Souza & Vieira 1998), ambos abaixo do equivalente em peso ao Cu da calcopirita estequiométrica (34,63%). A fórmula química calculada da calcopirita de Salobo é $Cu_{0,99}Fe_{1,01}S_{2,00}$.

Parâmetros de cela unitária dos sulfetos de cobre

Os diferentes parâmetros de cela unitária dos sulfetos de cobre de Salobo, refinados pelo programa CELREF, são mostrados na tabela 4 e comparados com as fichas PDF do ICDD. Os parâmetros de cela unitária da bornita tetragonal **a** $10,937 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e **c** $21,883 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e da calcopirita tetragonal **a** $5,287 \pm 0,004 \text{ \AA}$ e **c** $10,420 \pm 0,004 \text{ \AA}$ do Salobo são semelhantes a aqueles da bornita da ficha PDF:14-323) **a** $10,94 \text{ \AA}$ e **c** $21,88 \text{ \AA}$ e da calcopirita da ficha PDF:37-471 **a** $5,289 \text{ \AA}$ e **c** $10,423 \text{ \AA}$, respectivamente, já os parâmetros de cela unitária da calcocita monoclinica **a** $15,214 \pm 0,028 \text{ \AA}$, **b** $11,862 \pm 0,016 \text{ \AA}$ e **c** $13,424 \pm 0,027 \text{ \AA}$ do Salobo são ligeiramente menores que os parâmetros **a** $15,235 \text{ \AA}$, **b** $11,885 \text{ \AA}$ e **c** $13,496 \text{ \AA}$ ($\beta = 116,26$) da calcocita da ficha PDF:33-490. Os parâmetros

Tabela 4 - Parâmetros de cela unitária dos sulfetos de cobre de Salobo e das fichas PDF (Powder Diffraction File).

parâmetros	bornita		calcocita		calcopirita	
	Salobo	PDF: 14-232	Salobo	PDF: 33-490	Salobo	PDF: 37-471
a (Å)	10,937±0,001	10,94	15,214±0,028	15,235	5,287±0,004	5,289
b (Å)			11,862±0,016	11,885		
c (Å)	21,883±0,001	21,88	13,424±0,027	13,496	10,420±0,004	10,423
β			116,26	116,26		
sistemacristalino	Tetragonal		Monoclínico		Tetragonal	

de cela unitária da bornita e calcopirita têm desvios de milésimos e da calcocita em centésimos.

DISCUSSÃO

Segundo Craig & Scott (1982), as relações de equilíbrio entre os sulfetos de cobre continuam enigmáticas e obscuras pela presença de soluções sólidas, fases inextinguíveis e metaestáveis. A calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_3FeS_4) são fases importantes e de ampla ocorrência em diversas situações geológicas e comumente estão associadas com outras fases no sistema Cu-Fe-S. A calcopirita é formada a partir de uma solução sólida a 500°C (Missack *et al.* 1989) e tem um campo estreito de solução sólida a 350°C , entre CuFeS_2 estequiométrico e $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$. A bornita forma solução sólida completa com digenita e solução sólida limitada com calcopirita a elevadas temperaturas (Grguric & Putnis 1998). Digenita (Cu_9S_5), djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) e calcocita (Cu_2S) são os membros ricos em cobre de uma série de minerais com composições variando desde CuS a Cu_2S (Pósfal & Buseck 1994). Pequenas variações químicas na estrutura dessas fases induzem a pequenas variações de sua estequiometria.

As análises químicas da bornita plotadas no diagrama Cu-Fe-S (Figura 5) mostram que sua composição está situada próxima da bornita estequiométrica, porém com clara tendência a um leve enriquecimento em Fe e empobrecimento em Cu, podendo-se observar uma variação de até 2 %. Essa variação composicional na bornita de Salobo é mais bem estabelecida através da relação Me:S (média 1,51), que é maior que a ideal Me:S (1,50) e menor que a relação Me:S (1,523) de amostras do depósito de Olympic Dam (Grguric *et al.* 1998), variação que pode significar a existência de vacâncias para metais com raio atômico maior. O ligeiro desvio é devido às soluções sólidas Fe_{1-x}S , Cu_{2-x}S e CuFeS_{2-x} que têm relações Me:S não estequiométricas (Robie *et al.* 1994).

As variações composicionais de bornita em equilíbrio com calcopirita são amplas e a 350°C as razões atômicas Cu/Fe variam de 3,5 a 7,2 (Bret & Yund 1964; Sugaki *et al.* 1975; Craig & Scott 1982). No Salobo, as razões Cu/Fe da

bornita (4,3 a 4,9) estão dentro dessa faixa de equilíbrio, sugerindo que as texturas mirmequíticas de bornita/calcopirita originaram-se a temperaturas elevadas.

A calcopirita ocorre na bornita na forma de pequenas gotículas ou microvênulas, que podem estar “contaminando” essa fase, ou seja, modificando a sua composição. Esses “contaminantes” microscopicamente visíveis podem influenciar as análises microquímicas por microsonda eletrônica. Não somente essas texturas modificam a composição química da bornita como também podem estar influenciadas pela matriz de magnetita e silicatos de ferro, em que se hospedam os grãos finos de bornita. Essa pequena modificação composicional pode ser devida também às reações no estado sólido (oxidação); no entanto, isto não é análogo aos processos de deposição de minérios, que envolvem precipitação a partir de soluções aquosas.

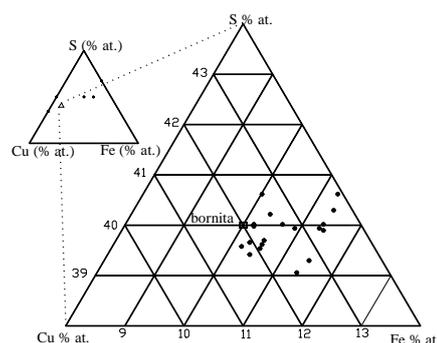


Figura 5 - Variação composicional (% atômica) da bornita de Salobo no diagrama Cu-Fe-S. Diagrama adaptado de Grguric & Putnis (1998).

Portanto, as variações composicionais não afetam os parâmetros de cela unitária da bornita tetragonal de Salobo, idênticos aos parâmetros de cela unitária da bornita considerada estequiométrica (PDF:14-323) (Tabela 4) e sua composição $\text{Cu}_{4,94}\text{Fe}_{1,07}\text{S}_{3,98}$ esta dentro do campo da bornita estequiométrica de acordo com outros estudos de Brett & Yund (1964).

No diagrama enxofre-cobre (Figura 6), a calcocita mostra um limitado campo de estabilidade. Ela é estável desde a temperatura ambiente até $103,5^\circ\text{C}$, quando se reordena para a forma hexagonal. Estudos do sistema enxofre-

cobre indicam que se produz ampla gama de fases, com certas ambigüidades devido à forte tendência desse sistema de exibir metaestabilidade e à semelhança dos padrões de difração de raios-X e propriedades óticas (Roseboom 1966; Craig & Scott 1982). No intervalo de 20 a 22,2% em peso de S teórico, além de calcocita, podem formar-se digenita, djurleíta e outras duas a três fases cristalinas de alta temperatura (calcocita hexagonal e digenita de alta temperatura). Não é surpresa, portanto, que as concentrações de S (19,5 a 21,11%) e Cu da calcocita do Salobo sejam diferentes daquelas da calcocita teórica, formando misturas de fases ou alguma fase metaestável.

Há duas explicações sobre essas diferenças composicionais. Segundo Putnis (1977), são possíveis a partir de estruturas ordenadas e quando existe uma ligeira deficiência em cobre, como é o caso da calcocita do Salobo. Mas deve-se considerar ainda a presença de ferro modificando a composição da calcocita. Segundo Evans (1981), o ferro na calcocita ocorre quando a estrutura é altamente desordenada, devendo alterar as relações do sistema Cu-S.

No diagrama Cu-S (Figura 6), acima de 435°C existe uma solução sólida de calcocita hexagonal (Cu_2S) com digenita. Nesta temperatura esta fase se inverte para digenita (Cu_9S_3). Segundo Roseboom (1966), a 300 °C a digenita em equilíbrio com calcocita pode incorporar grandes quantidades de ferro na sua estrutura até atingir a composição ideal de bornita. Mas a calcocita hexagonal é instável e somente durante o esfriamento para a calcocita monoclinica, que é estável, incorpora o ferro na sua estrutura. Portanto os conteúdos de ferro da calcocita do Salobo podem ter sido incorporados nestas condições. A digenita não foi identificada neste estudo; no entanto, segundo Barton (1973) e Pósfal & Buscek (1994) ela é estável em temperatura ambiente, se contiver pequenas quantidades de ferro.

A variação da proporção atômica $x=1,97-2,02$ de cobre na fórmula de calcocita Cu_xS com fórmula de $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ é semelhante a $\text{Cu}_{1,969}\text{S}$ da fase djurleíta determinada por Roseboom (1966) e Putnis (1977). A

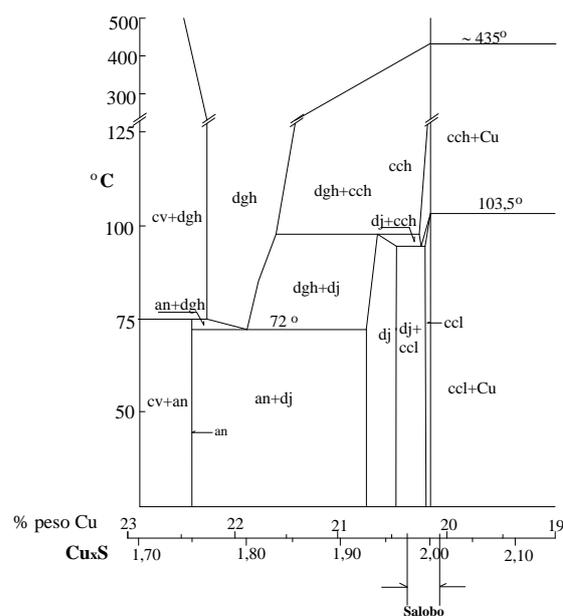


Figura 6 - Diagrama de fases do sistema enxofre-cobre na região de baixa (103,5°C) e alta temperatura (435°C) para Cu_2S adaptado de Roseboom (1966) e Potter (1977). an=anilita (Cu_7S_4 ortorrômbico), cv=covelita (CuS hexagonal), dgh=digenita de alta temperatura (Cu_9S_3 cúbica), dj=djurleíta ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ monoclinica), ccl=calcocita de baixa temperatura ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ monoclinica), cch=calcocita de alta temperatura (Cu_2S hexagonal), Cu=cobre. X de Cu_xS representa a proporção atômica do cobre.

transformação de calcocita para djurleíta ocorre a 93°C (Figura 6) devido à oxidação superficial (Richardson 1995). Em outro extremo, quando $x=2,02$, a calcocita é praticamente estequiométrica ($\text{Cu}_{2,02}\text{S}$).

A exposição das superfícies esbranquiçadas da calcocita do Salobo às condições ambientais transforma-as, em poucos segundos, em superfícies amarronzadas, indicando mudanças de estado de oxidação e portanto de composição correspondendo à djurleíta. Essa variação da cor é mais intensa quanto maior for o tempo de exposição dos grãos de calcocita, chegando a atingir cores amarronzadas escuras.

As variações de S e Cu na calcocita monoclinica modificaram os parâmetros da cela unitária do Salobo (Tabela 4), assim como evidencia que o ferro pode estar afetando a estrutura da calcocita ou existe uma elevada mobilidade dos átomos de cobre, pois segundo Evans (1981), este fato permite uma rápida e fácil transformação de uma fase em outra, como por exemplo djurleíta.

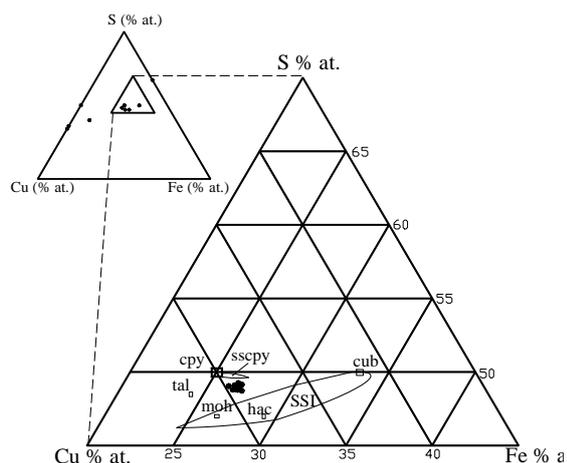


Figura 7 - Variação química composicional (em % atômica) da fase calcopirita de Salobo (pontos negros) no diagrama Cu-Fe-S (cpy=calcopirita; tal=talnakhita; moh=mooihoeikita; hac=haycockita; cub=cubanita, SSI=solução sólida intermediária; sscpy=solução sólida calcopirita) (adaptado de Sugaki *et al.* 1975).

A calcocita de Salobo pode ter-se modificado pelo calor gerado durante o processamento das amostras ou devido à presença de alguma impureza como oxigênio (Potter 1977) (explicado pelos baixos totais ~ 98 %, tabela 2). É comum observar no minério do Salobo intercrescimentos de calcocita e bornita e inclusões de bornita que podem ser responsáveis pelos teores de Fe encontrados na calcocita.

Algumas análises por microsonda eletrônica da calcocita de Salobo podem ter sido afetadas pelo ferro da hematita usada como padrão ou pela presença desse elemento nas minúsculas inclusões de magnetita.

Da mesma forma que bornita, os resultados microanalíticos da calcopirita de Salobo mostram variações nas concentrações de Cu, Fe e S. Quando plotadas no diagrama Cu-Fe-S (Figura 7), localizam-se no campo entre a solução sólida intermediária e calcopirita solução sólida bem mais próximo da calcopirita ideal.

Sugaki *et al.* (1975) ressaltam que calcopirita tem um campo estreito de solução sólida a 350 °C, entre CuFeS_2 estequiométrico e $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{S}_2$ com razões atômicas Cu/Fe de 1 a 0,87, respectivamente. A solução sólida intermediária envolve a cubanita CuFe_2S_3 e uma fase rica em cobre $\text{Cu}_{1,20}\text{Fe}_{1,11}\text{S}_{2,00}$, tendo razões

Cu/Fe de 0,50 e 1,08, respectivamente (Yund & Kullerud 1966; Sugaki *et al.* 1975). Calcopirita solução sólida e solução sólida intermediária são completamente miscíveis acima de 450 °C (Cabri 1973). Assim, pela variação em ferro dois aspectos são observados na calcopirita do Salobo: I) tendência para o campo de calcopirita solução sólida, devido à composição ser mais rica em Fe com razão Cu/Fe=0,91, e II) a razão Cu/Fe=0,91, compatível com as razões da solução sólida intermediária, não apresentando concentrações enriquecidas em cobre. Sendo assim, a calcopirita se correlaciona melhor com o primeiro caso, com o excesso de ferro incorporando-se à alta temperatura.

As lamelas orientadas de calcopirita na bornita sugerem duas interpretações:

- por um lado, Oudin (*apud* Misack *et al.* 1989) as interpreta como um produto de substituição epitaxial de uma solução sólida intermediária, porém na calcopirita do Salobo (Figura 6c) não foram observadas texturas de substituição envolvendo essas lamelas ou,

- o mais provável é que elas sejam originadas por um mecanismo de exsolução a alta temperatura a partir da associação de calcopirita solução sólida, bornita solução sólida, pirita e pirrotita (Brett & Yund 1964; Craig & Scott 1982; Sugaki *et al.* 1975). Esse mecanismo é resultado de uma combinação da aparente estabilidade termodinâmica da bornita do Salobo e a rápida cinética de exsolução ao longo de articulações bornita-calcopirita. Essa cinética é facilitada pela elevada população de vacâncias nos sítios catiônicos em composições próximas da bornita do Salobo, o que permitiu uma rápida difusão de cátions.

O excesso de Fe observado nas análises químicas não modifica os parâmetros de cela unitária da calcopirita (Tabela 4). A fórmula química calculada de $\text{Cu}_{0,99}\text{Fe}_{1,01}\text{S}_{2,00}$ é praticamente semelhante com à da calcopirita teórica, porém a razão atômica de Cu/Fe varia de 0,89 a 0,94 como influência direta da maior presença de ferro. Isso sugere que houve pouca ou nenhuma substituição por Mn, Co, Ni, As, Se, Ag, Sb, Te, Au, Pb. É provável que Ag e As na calcopirita sejam provenientes das inclusões

de teluretos de Ag e sulfoarsenetos.

Discussão sobre a metalogênese do cobre

A ocorrência de sulfetos de cobre, predominantemente como disseminações finas e exibindo notáveis intercrescimentos complexos na magnetita das formações ferríferas, sugere que eles são sin ou pós-sedimentares, mas anteriores ao metamorfismo. As fases como grunerita (às vezes biotita) com texturas fibroclásticas envolvendo inclusões de sulfetos, sugerem também que estes sejam anteriores ao metamorfismo.

Duas principais associações de sulfetos de cobre foram reconhecidas. A primeira constituída de bornita-calcocita e/ou bornita/calcocita e bornita-calcopirita e/ou bornita/calcopirita, que foram formadas a alta temperatura, relacionadas com a atividade de fluidos termais ascendentes; a segunda, calcocita-djurleíta de baixa temperatura foi resultante das transformações dos sulfetos disseminados devido às reações de oxidação no estado sólido.

As soluções sólidas em bornita e calcopirita foram formadas a altas temperaturas com excesso de ferro. As razões atômicas de Cu/Fe na bornita (4,3-4,9) e calcopirita (média de 0,9) permitiram a co-existência de equilíbrio de bornita-calcopirita e, portanto de bornita/calcopirita. A calcocita provavelmente tem uma margem de solução sólida desde Cu_2S ao mínimo $Cu_{1,97}S$; esta última provavelmente é metaestável.

A bornita, calcocita e calcopirita, apesar dos leves excessos em ferro, não se desviam significativamente dos correspondentes Cu_5FeS_4 , Cu_2S e $CuFeS_2$ estequiométricos. Isto é uma consequência das estabilidades termodinâmicas dessas fases e as velocidades de exsolução a temperaturas geologicamente baixas (acima de 350 °C, Souza & Vieira 1998). A caracterização química desses sulfetos sugere que o campo de estabilidade de fases simples pode incluir composições levemente mais ricas em ferro, pobres em Cu e com pouca ou nenhuma modificação em S, estendendo-se para $Cu_{4,94}Fe_{1,07}S_{3,98}$ (bornita), Cu_xS $x = 1,97-2,02$

(calcocita) e $Cu_{0,99}Fe_{1,01}S_{2,00}$ (calcopirita). As variações químicas de Cu, Fe e S estão na faixa de 1-3% em peso.

A deficiência em cobre na calcocita foi o que deu origem a djurleíta ($Cu_{1,97}S$). Esse mineral ocorre intrinsecamente com a calcocita com transformações químicas a baixa temperatura (ambiente ou preparação de amostras). O decréscimo da razão Cu/S na calcocita foi seguido por um acréscimo na quantidade de cátions oxidados (cobre ou ferro) nas suas estruturas cristalinas.

As variações composicionais nos sulfetos de cobre requereram rápidas temperaturas de resfriamento. Isto pode ter ocorrido apenas localmente permitindo assim o resfriamento desses sulfetos. A estabilidade desses sulfetos está limitada a temperaturas entre 470 e 500 °C, e por isso a presença de calcopirita exsolvida em uma solução sólida implica temperaturas da ordem de 450°C (Cabri 1973). Isto sugere também que as transformações com enriquecimento em ferro tomaram lugar a essa temperatura.

IMPLICAÇÕES NO BENEFICIAMENTO MINERAL

Grandes foram os esforços para desenvolver métodos adequados, ao nível de testes de bancada e planta piloto, para recuperar os sulfetos de cobre do Salobo (CVRD 1997). Circuitos convencionais envolvendo moagem e flotação mostram baixas recuperações dos sulfetos de cobre, devido às partículas pequenas e moles dos sulfetos disseminados em uma rocha dura. Soma-se a esse problema, a significativa variação dos teores de Fe nos sulfetos de cobre. A importância mineralógica nos processos metalúrgicos é resumida no fluxograma da figura 8:

- A importância da moagem em Salobo reside no fato da mesma gastar a maior energia consumida no processamento mineral, já que para uma liberação em tamanhos < 37mm exige moagens extremamente finas e, mesmo assim, não melhora a separação ideal dos sulfetos de cobre.

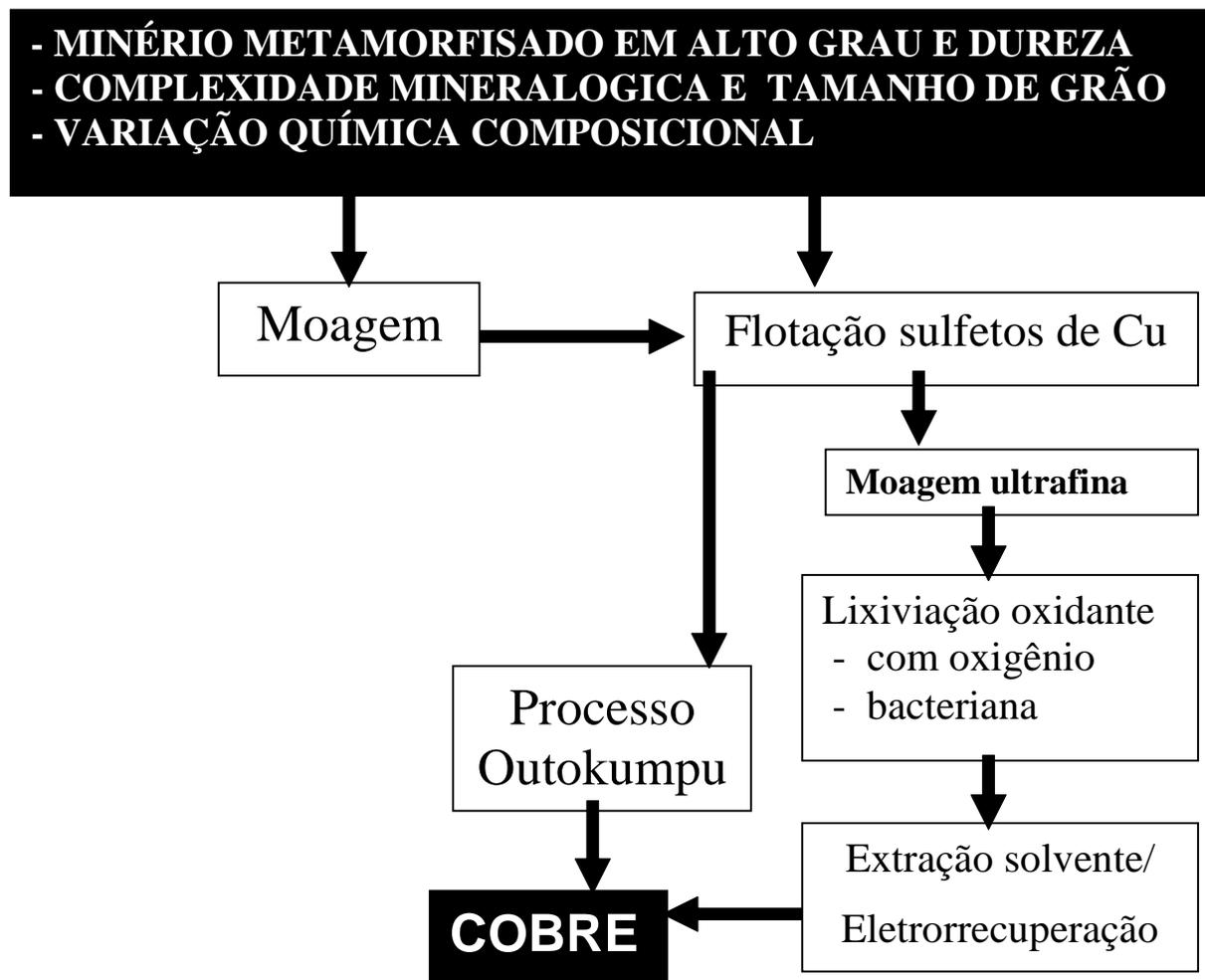


Figura 8 - Fluxograma mostrando a influência dos fatores mineralógicos no beneficiamento do minério e alternativa metalúrgica.

- A separação dos sulfetos de cobre foi testada por flotação em diversos estágios e flotação em colunas, ambos produzindo concentrados com separações deficientes (CVRD/Supes/Gicor 1989). Isto pode ser devido à complexidade mineral, tamanho de grão e variação química dos sulfetos.

- A obtenção do metal cobre, a partir dos seus sulfetos, pode ser obtida usando-se dois tipos de processos: pirometalúrgico e hidrometalúrgico. No Salobo deverá ser empregado o processo pirometalúrgico Outokumpu para tratar os concentrados de cobre. Há, no entanto, certas restrições metalúrgicas (excesso de fluorita), econômicas (processo caro) e ambientais (produção de ácido fluorídrico). Recentemente está sendo proposto o método CESL como alternativa hidrometalúrgica (Nardi et al. 2000), porém não há muita informação sobre sua operação no Salobo. É bastante

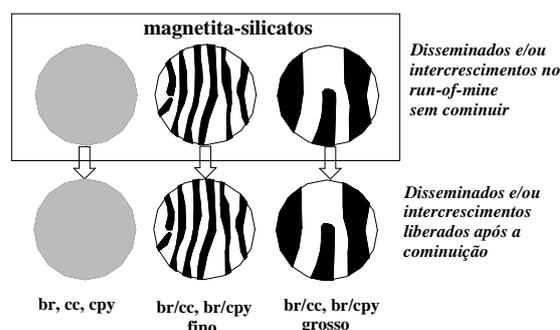


Figura 9 - Modelo de intercrescimento (*interlocking*) das disseminações de sulfetos de cobre incluindo intercrescimentos mirmequíticos bornita/calcocita (br/cc) e bornita/calcopirita (br/cpy) numa matriz de magnetita, silicatos e fluorita. Baseados nos modelos propostos por Amstutz (1961) e Gasparini (1993).

conhecido que os sulfetos de cobre são dificilmente lixiviados devido a suas baixas cinéticas de lixiviação (especialmente calcopirita) (Lázaro et al. 1995), sendo por isso a preferência pelo *smelting*.

Influencia mineralógica no beneficiamento mineral

Disseminações de sulfetos de cobre são dominantes no minério, ora ocorrendo como monominerais (bornita, calcocita e calcopirita) ora formando intercrescimentos mirmequíticos de duas espécies minerais: bornita/calcocita e bornita/calcopirita. Essas texturas mirmequíticas, grossas e finas, ocorrem em maior proporção do *run-of-mine* até a liberação nos grãos > 53 mm e em menor proporção nos grãos < 53mm, confundido-se com inclusões minerais. Após a liberação dos sulfetos de cobre, os mesmos mantêm as texturas observadas no *run-of-mine*, como pode ser modelado na figura 9.

A formação de grãos com tais texturas pode ser prejudicial quando se projetam circuitos de recuperação dos sulfetos de cobre, porque:

- essas texturas nos disseminados, quando sobremoidos, produzem finos a ultrafinos, formando lamas com relativas perdas de sulfetos de cobre;

- a liberação desses sulfetos como finos a ultrafinos aumenta a susceptibilidade dos sulfetos de cobre à oxidação superficial (embaçamento), já que partículas pequenas têm maior área específica. Já é bem conhecido o efeito do tamanho da partícula na flotação, porém o efeito líquido de muitos fatores físico-químicos relacionados ao tamanho de partícula é muito difícil de prever (Feng & Aldrich 1999). As partículas finas do Salobo mostram baixas porcentagens de recuperação, pois as mesmas com maior área específica adsorvem reagentes em excesso, além de possuírem comportamento quimicamente ativo;

- a liberação dos disseminados finos como partículas finas é dispendiosa e prejudicial à flotação, pois partículas menores que 400 malhas (37mm) frequentemente não são presas pelas bolhas de ar. As texturas mirmequíticas de bornita/calcocita e bornita/calcopirita podem promover um aumento da superfície de oxidação da calcocita, prejudicando a flotabilidade desse intercrescimento.

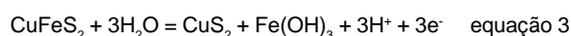
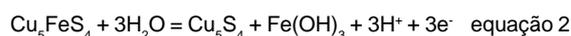
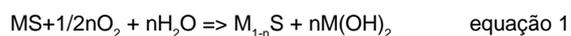
As associações mineralógicas,

disseminações, o imbricamento mútuo entre as fases bornita-calcocita, bornita-calcopirita, bornita/calcocita e bornita/calcopirita, e os tamanhos de grão extremamente variáveis (de 5 a 300mm) dificultam a liberação dos sulfetos.

A variação química dos sulfetos de cobre pode influir nos diferentes estágios do processamento. Os sulfetos de cobre são instáveis na presença de oxigênio e água e quando expostos às intempéries por ocasião da lavra e processamento, tendem a se oxidar via complexas reações eletroquímicas. Os grãos finos e ultrafinos apresentam superfícies facilmente expostas ao ataque dos componentes do ar atmosférico ou das soluções, estando os sulfetos de cobre sujeitos às mudanças químicas devidas à oxidação superficial.

A flotação experimental dos sulfetos de cobre do minério do Salobo foi sempre conduzida usando exclusivamente coletores tipo tiol (xantatos) (CVRD 1997), que são os que melhor interagem com os sulfetos. Os coletores deste tipo têm uma elevada reatividade química com os íons pesados em solução ou com as superfícies minerais (os xantatos podem ser empregados também na flotação de alguns minerais oxidados após a sulfetação da superfície do mineral). No Salobo, no entanto, algumas implicações são notórias:

- a variação do conteúdo de ferro nos sulfetos de cobre pode induzir à dissolução de íons ferro, afetando o processo da flotação ao formar íons Fe^{+2} e Fe^{+3} dos minerais mais ativos (por ordem de oxidação: calcocita, bornita e calcopirita) precipitando-os como hidróxidos nas superfícies dos minerais (equações 1, 2 e 3) (Richardson 1995):



Isto interfere na adsorção do coletor pelo caráter hidrofílico desses hidróxidos, de modo que são necessárias grandes concentrações de coletores para removê-los e promover superfícies limpas hidrofóbicas nos sulfetos de cobre;

- o cobre e ferro presentes no retículo

dos sulfetos de cobre influem na recuperação e têm efeitos pronunciados na resposta por flotação e nos mecanismos de reação associados, na qual elevadas recuperações de calcocita ocorrem com potenciais negativos e de bornita e calcopirita com potenciais positivos.

- a flotação de calcocita em presença de djurleíta não estequiométrica é prejudicada porque esta produz camadas oxidadas adsorvidas que passivam em certa extensão as superfícies da calcocita inibindo a presença do xantato. Esse fato, ainda controverso, pode também prejudicar a flotação dos sulfetos mistos no Salobo.

- outro aspecto na flotação de calcocita reside no maior tempo de permanência desta na cela de flotação, pois poucos minutos são suficientes para a formação de superfícies oxidadas e inibir totalmente a flotação por qualquer coletor;

- por vezes a flotabilidade dos sulfetos (sem incluir aqueles naturalmente hidrofóbicos) depende de uma ligeira oxidação da superfície mineral, melhorada ainda com a adição de um mínimo de xantatos. Isto decorre da elevada atividade eletroquímica da superfície mineral ao estar completamente coberta por uma camada de enxofre elementar. Este, no entanto, não foi observado nas superfícies dos sulfetos de cobre.

CONCLUSÕES

O sucesso no beneficiamento do minério de cobre de Salobo depende dos estudos mineralógicos e texturais do minério. É essencial o conhecimento da textura dos sulfetos de cobre e minerais de ganga, suas mutuas associações, a presença de minerais nocivos e a extensão da alteração mineralógica. As propriedades físicas e superficiais, teor e tamanho de grão dos minerais de minério afetam a moabilidade e flotabilidade do minério.

As diversas características mineralógicas da jazida têm como conseqüência sua interferência nos diferentes processos no beneficiamento mineral. Assim, os cristaloblastos grandes, abundantes e de alta dureza de magnetita e granada são os que consomem muita energia durante a cominuição do minério, pois exigem tempo maior para a liberação dos minerais de cobre, de dureza baixa a média. Esse fato produz também a liberação dos silicatos greenalita, minnesotaíta e stilpnomelana de dureza baixa, produzindo grãos muito finos; os sulfetos de cobre disseminados são dominantes no minério e são difíceis de liberar; além disso, as texturas mirmequíticas de bornita/calcocita e bornita/calcopirita nos disseminados podem produzir finos a ultrafinos formando lamas com relativas perdas de sulfetos de cobre. A variação química dos sulfetos de cobre nos tamanhos de grão fino origina superfícies oxidadas provocando mudanças químicas, o que prejudica a flotação.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq e Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico-DAAD pela bolsa de estudos, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior-CAPES e *Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt* e.V. (DLR) pelo apoio financeiro. O segundo autor agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa. Os autores agradecem à CVRD, por permitirem o acesso às áreas investigadas, à Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG e *Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg* da Alemanha por permitirem o uso de Microscópios Eletrônicos de Varredura (MEV) e, finalmente à Universidade de Munique da Alemanha, na pessoa do Prof. Dr. Thomas Fehr por permitir o uso do laboratório de Microsonda Eletrônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, E.V.; FARIAS N.F.; SAUERESSIG, R.; JÚNIOR, A.V.; ANDRADE V.L. (1988) Jazida de Cobre Salobo 3A e 4A, Serra dos Carajás, Pará. *In: DNPM (ed.) Principais depósitos minerais do Brasil*, 3: 43-53.
- AMSTUTZ, G.C. (1961) Microscopy applied to mineral dressing. *Quarterly Journal of the Colorado School of Mines. Fiftieth Anniversary of Froth Flotation in the U.S.A.* 56(3): 443-482.

- ANDRADE, V.L.; FREITAS, U.R.; VIANA, A. Jr. (1982) Beneficiamento do minério sulfetado de cobre do Salobo 3A da região do Carajás. *CVRD rev.*, **3** (7):43-47.
- BARTON, P.B. JR. (1973) Solid Solutions in the System Cu-Fe-S, Part I: The Cu-S and Cu-Fe-S Joins. *Econ. Geol.*, **68**: 455-465.
- BRETT, R & YUND, R.A. (1964) Sulfur-rich bornites. *Amer. Mineral.* **49**:1084-1098.
- CABRI, L.J. (1973) New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.*, **68**: 443-454.
- CORDANI, U.G. (1980) Fundamentos de interpretação geocronológica. *In: Congr. Bras. Geol.*, 31., Camboriú, SBG, Boletim n.6, 1-22.
- CORDANI, U.G.; TASSINARI, C.G.C.; KAWASHITA, K. (1984) A Serra dos Carajás como região limítrofe entre províncias tectônicas. *Ciências da Terra* **9**: 6-11.
- CRAIG, J.R. & SCOTT, S.D. (1982) Sulfide phase equilibria. *In: P.H. Ribbe (Ed.). Sulfide Mineralogy. Mineralogical Society of America*, p.1-109.
- CVRD (1997) Jazida de Cu, Au e Ag. Pará-Brasil. Estudo complementar de viabilidade. Projeto Salobo. CVRD e BECHTEL-PMOMON-MINEROCONSULT. v.1, trabalho No. 22654. (Relatório técnico).
- CVRD/Supes/Gicor (1989) Projeto cobre Salobo, minério sulfetado. CVRD, Supes/Gicor. v.1. 44 p. (Relatório técnico).
- CHOQUE FERNANDEZ, O.J. (2002) Microquímica e mineralogia de processos do minério de cobre de Salobo, Carajás. Tese de Doutorado. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 155p.
- DAVIDSON, G.J. (1992) Hydrothermal geochemistry and ore genesis of sea-floor volcanogenic copper-bearing oxide ores. *Econ. Geol.*, **87**: 889-912.
- DOCEGEO (1988) Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. *In: Cong. Bras. Geol.*, 35, Belém, SBG., Anexo dos Anais. p. 11-54.
- EVANS, H.T. (1981) Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides. *Amer. Mineral.*, **66**: 807-818.
- FENG, D. & ALDRICH, C. (1999) Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores. *Min. Eng.* **12**(7):721-731.
- GASPARINI, C. (1993) Gold and other Precious Metals, from Ore to Market. Berlin, Springer Verlag. 336p.
- GRGURIC, B. & PUTNIS, A. (1998) Compositional controls on phase-transition temperatures in bornite: A differential scanning calorimetry story. *Can. Mineral.*, **36**: 215-227.
- GRGURIC, B.A.; PUTNIS, A.; HARRISON, R.J. (1998) An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry. *Amer. Mineral.*, **83**: 1231-1239.
- HUHN, S.R.B. & NASCIMENTO, J.A.S. (1997) São os depósitos cupríferos de Carajás do tipo Cu-Au-U-ETR?. *In: M.L.Costa & R. Angélica (eds). Contribuições à Geologia da Amazônia. FINEP/SBG.* p. 143-161.
- KOSTOV, I. & MINCEVA-STEFANOVA, J. (1982) Sulphide Minerals. Crystal Chemistry, Parageneses and Systematics. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller). 213p.
- LAUGIER, J. & BOCHU, B. (2000) **CELREF** Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu>>. acessado em: janeiro/2000.
- LÁZARO, I.; MARTINEZ-MEDINA, N.; RODRIGUEZ, I.; ARCE, E.; GONZALEZ, I. (1995) The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, **38**: 277-287.
- LINDENMAYER, Z.G. (1990). Salobo sequence, Carajás, Brazil. Geology, Geochemistry and Metamorphism. Tese de Doutorado. Department of Geology. University of Western Ontario. 406p.
- MACHADO W.; LINDENMAYER, Z.; KROGH, T. E.; LINDENMAYER, D. (1991) U-Pb geochronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás área, Amazon shield, Brazil. *Prec. Research*, **49**: 329-354.

- MISSACK, E.; STOFFERS, P.; EL GORESY, A. (1989) Mineralogy, parageneses, and phase relations of copper-iron sulfides in the Atlantis II deep, Red Sea. *Min. Deposita*, **24**: 82-91.
- NARDI, R.; COSTA, R.S.; GONÇALVES, L.R.; TORO, C. (2000) Tecnologias para a produção de cobre e suas aplicações aos minérios da região de Carajás. *In: Seminário de tecnologia mineral*, 1, Carajás. CVRD, 25-27 de Abril de 2000. 12p.
- PÓSFAL, M. & BUSECK, P.R. (1994) Djurleite, digenite, and chalcocite: Intergrowths and transformations. *Amer. Mineral.*, **79**: 308-315.
- POTTER, R.W. (1977) An electrochemical investigation of the System Copper-Sulfur. *Econ. Geol.*, **72**: 1524-1542.
- PUTNIS, A. (1977). Electron diffraction study of phase transformations in copper sulfides. *Amer. Mineral.*, **62**: 107-114.
- RÉQUIA, K. & FONTBOTE, L. (2000) The Salobo iron oxide Cu (-Au) deposit, Carajás, Brazil: evidences of hydrothermal alkali metasomatism in the host amphibolites. *In: Geol. Cong.*, 31. Rio de Janeiro, *Abstracts*. CD-ROM.
- RICHARDSON, P.E. (1995) Surface chemistry of sulfide flotation. *In: Vaughan, D.J. & Pattrick, R.A.D. (eds.) Mineral Surfaces*. Cambridge, Chapman & Hall. p.261-302.
- ROBIE, R.A.; SEAL, R.R. II; HEMINGWAY, B.S. (1994) Heat capacity and entropy of bornite (Cu_5FeS_4) between 6 and 760 K and the thermodynamic properties of phases in the system Cu-Fe-S. *Can. Mineral.*, **32**: 945-956.
- ROSEBOOM, E. H. JR. (1966) An investigation of the System Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700° C. *Econ. Geol.*, **61**(4): 641-672.
- SIQUEIRA, J.B. (1996) Aspectos litoestruturais e mineralizações do depósito Salobo 3A. Tese de Doutorado. Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 157 p.
- SIQUEIRA J.B. (1990) Organização Lito-estrutural do duplex Salo-Mirim-Serra dos Carajás. Dissertação de Mestrado. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará. 125p.
- SOUZA, L.H. & VIEIRA, E.A.P. (1998) Jazida de cobre Salobo/ouro/prata. Relatório final de geologia, fase Salobo Metais S.A. (1997-1998). Salobo Metais S.A., Projeto Salobo. 81p.
- SUGAKI, A., SHIMA, H., KITAKAZE, A.; HARADA, H. (1975) Isothermal phase relations in the System Cu-Fe-S under Hydrothermal Conditions at 350° C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**: 806-823.
- VIEIRA, E.A.P.; SAUERESSIG, R.; SIQUEIRA, J.B.; SILVA E.R.P.; REGÔ, J.L.E. CASTRO, F.D.C. (1988). Caracterização geológica da jazida polimetálica do Salobo 3A. Reavaliação. *In: Congr. Bra. Geol.*, 35., Belém. SBG., *Anexo dos Anais*. 97-111.
- YUND, R.A. & KULLERUD, G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S. *J. Petrol.*, **7**: 454-488.