

## CLORITA NIQUELÍFERA DO DEPÓSITO LATERÍTICO DE Ni DO VERMELHO (SERRA DOS CARAJÁS - PA): ASPECTOS CRISTALOQUÍMICOS

SILVA, M.L.M.C.E.<sup>(1,2)</sup>; OLIVEIRA, S.M.B. DE<sup>(2,3)</sup>; PETT, S.<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Metalogênese e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6152, CEP 13083-970, Campinas - SP, E-mail: mluiza@ige.unicamp.br

<sup>(2)</sup> NUPEGEL - USP, Caixa Postal 9638, CEP 01065-970, São Paulo-SP

<sup>(3)</sup> Departamento de Geologia Geral, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 11348, CEP 05422-970, São Paulo - SP

<sup>(4)</sup> Laboratoire Argiles, Sols et Altérations, Université de Poitiers, 40, Av. du recteur Pineau, 86200 - Poitiers cédex - França

### RESUMO

Cloritas níquelíferas provenientes do depósito laterítico de níquel do Vermelho foram estudadas por microsonda eletrônica, difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, análise térmica e espectroscopia do infravermelho. Os resultados obtidos mostram que o processo de laterização promove a oxidação do Fe e o enriquecimento em Ni na clorita, o qual se dá às expensas do Mg, principalmente na camada brucítica.

Palavras chave: clorita, níquel, espectroscopia

### INTRODUÇÃO

Nos depósitos lateríticos de níquel, no nível silicatado, alguns filossilicatos são conhecidos como portadores do Ni: garnieritas, serpentinas, esmectitas, cloritas, vermiculitas e interestratificados (clorita-vermiculita e clorita-saponita), dos quais apenas serpentinas, mais comumente, e esmectitas, mais raramente, constituem a principal fase portadora desse elemento. Estudos cristaloquímicos de detalhe desses minerais são raros na literatura, assim, a posição do Ni na estrutura cristalina desses filossilicatos, bem como o processo de incorporação permanecem ainda mal definidos. Neste trabalho, apresentamos os resultados dos estudos cristaloquímicos efetuados em amostras de clorita provenientes do depósito de Ni do Vermelho, localizado na Serra dos Carajás (Pará). Esse depósito apresenta uma quantidade importante de clorita, ao longo de todo o perfil de alteração, tanto no minério silicatado quanto no oxidado.

Minerais do grupo da clorita são filossilicatos 2:1:1, de fórmula química geral  $(Si_{4-x}Al_x)(Mg,R^{2+},R^{3+})_5O_{10}(OH)_8$ , nos quais as camadas TOT (também chamadas 2:1 ou camadas tipo talco) são ligadas por uma camada de hidróxido (camada brucítica). Os principais constituintes das camadas octaédricas são Mg, Fe e Al, mas substituição por outros elementos como Cr, Ni, Zn, Mn, Cu são possíveis.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas amostras de clorita provenientes tanto do minério silicatado quanto do oxidado, de modo a cobrir todo o perfil de alteração. As análises químicas foram obtidas por microsonda eletrônica em seções delgadas e em pastilhas confeccionadas com a clorita pura. Difratometria de raios X foi efetuada com 40 kV e 40 mA, passo de  $0,02^\circ/2\theta$ , contagem de 2s, em amostras puras, não orientadas, com adição de padrão interno de LiF, e em amostras orientadas naturais, glicoladas e aquecidas a  $550^\circ\text{C}$  por duas horas. Também foram efetuados estudos por espectroscopia Mössbauer (temperatura ambiente, fonte  $^{57}\text{Co/Rh}$  - 25 mCi, velocidade de  $9,5\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e espectroscopia do infravermelho (Nicolet 510 FTIR) em pastilhas com matriz de KBr, além de análises térmicas (ATD-ATG Texas Instruments TA 2200) em cerca de 15 mg de amostra, com aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{m}$ .

## RESULTADOS

**Difração de raios X:** Nas amostras orientadas as reflexões mais intensas são 002 e 004, não há modificação após saturação com etileno glicol e, após aquecimento a 550 °C, uma intensificação e deslocamento da reflexão 001 em direção a ângulos maiores, acompanhada de diminuição das reflexões 002, 003 e 004. Essas características indicam que as amostras estudadas são constituídas por clorita pura, não havendo indícios de vermiculitização. O cálculo do MCD (*mean crystallite dimension*) mostra valores entre 290 e 380 Å ao longo de *c*. Embora não haja uma boa correlação entre as variações dos parâmetros *a*, *b*, *c* e *V* e os teores de níquel das cloritas, verificou-se uma tendência de aumento de *a*, *c* e *V* com o aumento do teor de Ni.

**Análises químicas:** Seções delgadas e pastilhas confeccionadas com as cloritas separadas foram analisadas por microsonda eletrônica. Com os dados médios obtidos, as fórmulas estruturais foram calculadas na base 14 O, utilizando a fórmula sugerida por Wiewióra & Weiss (1990):  $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x) (\text{R}_u^{2+}\text{R}_y^{3+} z)_6\text{O}_{10}(\text{OH})$ . O Fe presente nas cloritas do minério oxidado foi calculado como  $\text{Fe}^{3+}$  e nos níveis silicatados e na rocha fresca a parcialmente alterada, como  $\text{Fe}^{2+}$ .

De acordo com a classificação de Wiewióra & Weiss (1990) verifica-se que as cloritas níquelíferas durante a alteração intempérica desenvolvem um caráter parcialmente dioctaédrico. A maioria das amostras sendo trioctaédrica, possuindo Mg como cátion octaédrico predominante, poderia ser classificada como clinocloro. No caso das amostras enriquecidas em Ni, clinocloro níquelífero seria a nomenclatura apropriada conforme sugerido por Bailey (1988). Na classificação de Foster (1962) baseada na relação  $\text{Fe}^{2+}/\text{R}^{2+}$ , as amostras estudadas, para as quais esta relação é sempre muito baixa, caem no campo da peninita, nomenclatura descartada por Bailey (1988).

Os valores aproximadamente constantes do  $\text{Al}^{\text{IV}}$  indicam que as substituições tetraédricas não possuem papel importante na evolução da clorita. Diversos cátions podem ocupar as posições octaédricas numa clorita, sendo Mg, Ni, Al e Fe os mais relevantes. Os diagramas de correlação desses elementos mostram que as amostras do minério silicatado e do minério oxidado formam dois conjuntos distintos. Há, também, correlação negativa entre Mg/Ni e positiva Ni/Al, indicando que existem substituições nessas posições durante a evolução do processo de alteração intempérica. O estudo de diagramas triangulares mostra que, da rocha fresca ao minério oxidado, as substituições se dão entre Mg, Ni e Al, não envolvendo o Fe, sendo a mais importante a do Mg pelo Ni, nas duas possíveis posições octaédricas.

**Espectroscopia Mössbauer:** Os espectros Mössbauer de três amostras de clorita com teores variáveis de níquel e provenientes de diferentes profundidades foram nesse trabalho decompostos em três dubletos, sendo um correspondendo a  $\text{Fe}^{2+}$  e dois correspondentes a  $\text{Fe}^{3+}$  hexacordenados. Os parâmetros obtidos mostram que o Fe está principalmente na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  e que há variação da relação na relação  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  o que justifica a suposição de que o processo de alteração intempérica promove a oxidação do ferro presente na clorita da rocha fresca.

**Análise térmica:** As curvas termodiferenciais são típicas de cloritas magnesianas ((Mackenzie, 1957) com dois picos endotérmicos e um exotérmico, porém mais largos do que os mostrados por Villiéras et al. (1993, 1994). O primeiro pico endotérmico, ao redor de 580 °C, é produzido pela liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  da camada brucítica e o segundo, a 800°C, pela desidroxilação da camada 2:1. De modo geral, as temperaturas dos picos endotérmicos das



amostras mais niquelíferas são mais altas do que das amostras mais pobres em Ni, o que concorda com a tendência de aumento da estabilidade térmica de outros filossilicatos como serpentina e talco, em decorrência da substituição de Mg por Ni (Lemaître & Gerard 1981).

**Análises por espectroscopia do infravermelho:** Estudos por infravermelho de cloritas niquelíferas não são conhecidos na literatura. No presente estudo, 6 amostras de clorita com diferentes conteúdos de Ni foram examinadas para determinar a distribuição dos cátions entre as possíveis posições octaédricas. A banda que corresponde ao Si - OH interfoliar ( $3560 \text{ cm}^{-1}$ ) apresenta variação que pode ser devida a diferentes distribuições dos cátions na camada brucítica, principalmente, mas também na 2:1. Os valores dessas frequências são mais altos do que os encontrados por Shirozu (1980) para Al, Fe e Mg-clorita como seria de se esperar, devido à maior estabilidade conferida pela presença do Ni. Entre as cloritas niquelíferas, a frequência v Si-OH decresce com o aumento do conteúdo em Ni. Há uma pequena banda no lado esquerdo dessa banda, a  $3680 \text{ cm}^{-1}$ , mais nítida nas amostras com os mais altos teores em Ni.

Pastilhas confeccionadas com KBr foram aquecidas e analisadas a 200, 300, 400, 500, 600, 700 e/ou 800 °C, até fusão. A banda a  $3680 \text{ cm}^{-1}$ , desaparece a 600 °C e uma outra a  $3710 \text{ cm}^{-1}$  aparece a 400/500 °C e se torna mais intensa com o aquecimento. Esta banda é usualmente atribuída a v Mg3OH na camada 2:1. Então a banda a  $3680 \text{ cm}^{-1}$  que se intensifica com teor de Ni crescente, deve ser atribuída a uma outra vibração, que poderia ser, no caso, v Ni<sub>3</sub>OH. Não há bandas que indiquem a presença de clusters de Ni na camada 2:1.

Na região das baixas frequências é conhecida a existência de variações na forma e intensidade das bandas de absorção, em função da composição química. Hayashi & Oinuma (1965, 1967), estudando cloritas com teores variáveis de Mg, Fe e Al também encontraram variações semelhantes. Nas cloritas estudadas nesse trabalho, nessa região do espectro, há dois picos ( $1004$  e  $964 \text{ cm}^{-1}$ ) cuja intensidade relativa varia de modo que a banda a  $964 \text{ cm}^{-1}$  vai diminuindo com o aumento do teor de Ni até se tornar apenas uma inflexão do lado direito da outra banda. A banda de vibração de estiramento de Si-O ao redor de  $660 \text{ cm}^{-1}$  se torna menos intensa com aumento do conteúdo de Ni, ao passo que suas frequências aumentam.

No caso em questão, a camada brucítica, além de concentrar Al como já é conhecido na literatura, parece também concentrar Ni.

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A clorita estudada é um clinocloro niquelífero que se enriquece em Ni com a intensificação do processo de laterização, o qual também acarreta uma oxidação do Fe que vai se acentuando no seu decorrer. O enriquecimento em Ni se dá às expensas do Mg, principalmente na camada brucítica, e é acompanhado menos intensamente por um enriquecimento em Al.

**AGRADECIMENTOS:** As autoras agradecem o apoio financeiro da FAPESP, processo 95/0296-7.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BAILEY, S.W. (1988) Chlorites: structure and crystal chemistry. In: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas) (S.W. Bailey, Ed.). Rev. Mineral., 19: 347-403.
- FOSTER, M.D. (1962) Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U. S. Geol. Sur. Prof. Paper, 414-A: 1 - 33.
- HAYASHI, H. & OINUMA, K. (1967) Si-O absorption band near  $1000 \text{ cm}^{-1}$  and OH absorption bands of chlorite. Am. Min., 52: 1206-1210.

- HAYASHI, H. & OINUMA, K. (1965) Relationship between infrared absorption spectra in the region of 450-900 cm<sup>-1</sup> and chemical composition of chlorite. *Am. Min.*, **50**: 476-483.
- LEMAÎTRE, J. & GÉRARD, P. (1981) Characterization of hydrous nickel containing silicates by temperature programmed reduction. *Bull. Minéral.*, **104**:655-660.
- MACKENZIE, R.C. (1957) *The Differential Thermal Investigation of Clays*. Mineralogical Society, London, 456p.
- SHIROZU, H. (1980) Cation distribution, sheet thickness, and O-OH space in trioctahedral chlorites - an X-ray infrared study. *Min. Journ.(Japan)*, **10**(1):14-34.
- VILLIÉRAS, F.; YVON, J.; FRANÇOIS, M.; CASES, J. M.; LHOTE, F.; URRLOT, J-P. (1993) Micropore formation due to thermal decomposition of hydroxide layer of Mg-chlorites: interactions with water. *Applied Clay Sci.*, **8**: 147-168
- VILLIÉRAS, F.; YVON, J.; FRANÇOIS, M.; CASES, DONATO, P.J.M.; LHOTE, F.; BAEZA, R. (1994) Development of microporosity in clinocllore upon heating. *Clays and Clay Min.*, **42** (6): 679-688
- WIEWIORA, A. & WEISS, Z. (1990) Crystallochemical classification of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Min.*, **25**: 83-92.