

JAROSITA E PLUMBOJAROSITA NOS GOSSANS DO DISTRITO MINEIRO DE CANOAS (PR)

S.M.B. de Oliveira*, A. Blot**, R.A.L. Imbernon*, P. Magat*/**

*Instituto de Geociências/Nupegel USP São Paulo **ORSTOM, França

INTRODUÇÃO

A jarosita e a plumbojarosita pertencem à família da alunita-jarosita, de fórmula geral $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, onde A representa um cátion grande de coordenação dodecaédrica (H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+}) e B um cátion menor, de coordenação octaédrica (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). O ânion XO_4^y pode ser SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SbO_4^{3-} , CrO_4^{3-} ou SiO_4^{4-} . Baseando-se na natureza dos ânions, a família divide-se em três grandes grupos: grupo da alunita, grupo da woodhousseita e grupo da crandalita. No grupo da alunita, os dois ânions XO_4 são divalentes (sulfatos), e quando o sítio B é ocupado principalmente por Al, os minerais são alunitas. Se por Fe, são jarositas, que se subdividem numa variedade de espécies em função do cátion que predomina no sítio A. Quando é K^+ , a espécie é jarosita, de fórmula $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. Quando é Pb^{2+} , trata-se de plumbojarosita, de fórmula $Pb_{0,5} \square_{0,5} Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Em Canoas, as jarositas ocorrem em *gossans* derivados da oxidação de níveis sulfetados ricos em galena, esfalerita e pirita, encontrando-se sempre intimamente associadas à goethita. O objetivo deste trabalho é o de caracterizar esses materiais do ponto de vista mineralógico e geoquímico, estabelecer sua gênese e discutir os aspectos termodinâmicos e cinéticos de sua presença nos *gossans*.

MATERIAIS E MÉTODOS

As jarositas foram amostradas em um afloramento de minério oxidado situado sobre a galeria de entrada da mina abandonada de Canoas 1. Ocorrem como um material de coloração amarelada, disperso no seio de uma massa terrosa avermelhada de composição essencialmente goethítica.

Os fragmentos amostrados foram impregnados com resina epoxy para permitir a laminação. As seções delgadas foram polidas para exame ao microscópio óptico e ao MEV equipado com microanalisador EDS. Uma parte das amostras foi moída a -200 mesh para análise química de maiores e traços, difração de raios X, ATD e espectroscopia Mössbauer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

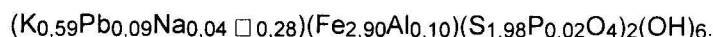
O estudo microscópico das lâminas delgadas mostrou que a jarosita ocorre sempre intimamente associada à goethita, muitas vezes em cristais de forma acicular bem desenvolvidos, medindo até 50m de comprimento. Ao microscópio eletrônico de varredura,

a jarosita aparece em cristais de alguns micrômetros de diâmetro, com forma pseudo-hexagonal bem característica, geralmente envolvidos por goethita microcristalina.

O padrão difratométrico é típico da jarosita. O cálculo dos parâmetros da cela unitária forneceu os valores de $a = 7,299 \text{ \AA}$ e $c = 17,172 \text{ \AA}$. Esses valores não diferem muito

daqueles fornecidos para a jarosita puramente potássica de Brophy & Sheridan (1964): $a = 7,288 \text{ \AA}$ e $c = 17,192 \text{ \AA}$.

A determinação da composição química global de uma amostra de jarosita contendo também alguma goethita e hematita (E 506), permitiu o cálculo da fórmula estrutural para a jarosita:



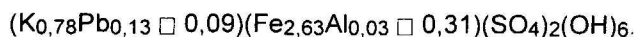
O procedimento adotado para o cálculo foi o proposto por Scott (1987), com base em dois moles de XO_4 . O sítio B foi calculado na base de três moles, excluindo-se o excedente de ferro, considerado como contaminação por goethita e hematita. O resultado indica uma jarosita quase que puramente potássica, com cerca de 30% de vacância no sítio A.

O espectro Mössbauer a 78 K para essa mesma amostra consiste de um dubleto acompanhado por dois sextetos. O primeiro sexteto pode ser atribuído à goethita e o segundo à hematita. O dubleto característico da jarosita de Canoas a essa temperatura apresenta um desdobramento quadripolar (Δ) de 1,28 mm/s e um deslocamento isomérico (δ) de 0,47 mm/s. Esses valores são da mesma ordem de grandeza dos apresentados por Leclerc (1980) a temperatura ambiente. A estimativa das áreas sob cada uma das curvas do espectro permite avaliar aproximadamente a distribuição do ferro nas diferentes fases. Segundo esses dados, apenas 60% do ferro total da amostra estaria na jarosita, estando o resto na goethita e na hematita. Usando-se essa informação adicional, é possível dar uma melhor aproximação do número de átomos de Fe na fórmula estrutural da jarosita:



A análise termo-diferencial de uma amostra de jarosita pura mostrou dois picos endotérmicos a 423°C e a 720°C, além de um pequeno pico exotérmico a aproximadamente 500°C. Esses dados são compatíveis com os apresentados por Kulp & Adler (1950).

Quatro seções foram examinadas ao MEV e analisadas pontualmente por EDS. As duas primeiras apresentam cristais nitidamente zonados. A micrografia de raios X de um desses cristais mostra um núcleo de jarosita e bordas de plumbojarosita. A fórmula estrutural média para a borda e para o núcleo é, respectivamente:



As duas outras seções apresentam cristais homogêneos, ricos ao mesmo tempo em Pb e K, ou essencialmente potássicos.

De modo geral, as plumbojarositas analisadas apresentam, em média, vacância de 33% dos sítios A e excesso de carga em A; nos sítios B a vacância é da ordem de 10% e há deficiência de carga. Nas jarositas potássicas, a vacância em A está em torno de 10% e há ligeiro excesso de carga; em B, tal como nas plumbojarositas, a vacância é da ordem de 10% e há deficiência de carga.

IMPLICAÇÕES GENÉTICAS

As jarositas encontradas nos *gossans* de Canoas são minerais secundários neoformados a partir da oxidação dos sulfetos primários que teriam fornecido Fe, S e Pb, e da hidrólise do ortoclásio da ganga que teria fornecido K. O freqüente zoneamento dos cristais poderia refletir uma disponibilidade mais tardia do chumbo no processo de alteração intempérica do minério e da ganga. De fato, a observação petrográfica do minério em vias de alteração indica que enquanto a pirita e a esfalerita já estão alteradas, a galena ainda permanece fresca. Assim, o chumbo só estaria disponível depois que os núcleos jarosífticos estivessem formados, e precipitaria como plumbojarosita em torno deles.

As jarositas de Canoas encontram-se sempre associadas à goethita, que é também derivada da oxidação da pirita. As relações de equilíbrio entre essas três espécies a 25°C e 1 atm foram calculadas por Brown (1971), e indicaram que a coexistência de jarosita e goethita é instável em ambiente superficial percolado por águas meteóricas. Essa associação só subsiste no minério oxidado devido à lentidão da reação de transformação jarosita goethita. Entretanto, em nas zonas mais lixiviadas do perfil de alteração, a jarosita desestabiliza-se, o chumbo é novamente posto em disponibilidade, e vai associar-se principalmente à goethita, que é o principal componente dos *gossans* mais evoluídos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BROPHY, G.P. & SHERIDAN - 1964 - Sulphate studies IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *Am. Mineral.*, 49:1596-1607.
- BROWN, J.B. - 1971 - Jarosite-goethite stabilities at 25°C, 1 atm. *Mineral. Dep.*, 6:245-252.
- KULP, J.L. & ADLER, H.H. - 1950 - Thermal study of jarosite. *Am. J. Science*, 248:475-487.
- LECLERC, A. - 1980 - Room temperature Mössbauer analysis of jarosite-type compounds. *Phys. Chem. Min.*, 6:327-334.
- SCOTT, K.M. - 1987 - Solid solution in, and classification of, -derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Mineral.*, 72:178-187.