



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE
BARITA-FLUORITA-PRATA DA MINA DE CLARA,
OBERWOLFACH, BADEN-WURTTENBERG, ALEMANHA –
I - SULFETOS**

Yuri Gandhi Arruda Oliveira da Costa Ferreira

Ouro Preto, dezembro de 2020

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE
BARITA-FLUORITA-PRATA DA MINA DE CLARA,
OBERWOLFACH, BADEN-WURTTENBERG, ALEMANHA –
I - SULFETOS**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitor

Prof. Dr. ^a Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitora de Graduação

Prof. Dr. ^a Tânia Rossi Garbin

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. Issamu Endo

Vice-Diretor

Prof. Dr. Hernani Mota, de Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Professor Orientador

Prof. Dr. Ricardo Scholz

Chefe

Prof. M Sc. Edison Tazava

MONOGRAFIA

Nº 381

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE BARITA-FLUORITA-PRATA
DA MINA DE CLARA, OBERWOLFACH, BADEN-WURTTENBERG, ALEMANHA – I
- SULFETOS

Yuri Gandhi Arruda Oliveira da Costa Ferreira

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Scholz

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2020/1.

OURO PRETO

2020

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

Direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

F383c Ferreira, Yuri Gandhi Arruda Oliveira da Costa.
Caracterização mineralógica do minério de barita-fluorita-prata da
Mina de Clara, Oberwolfach, Baden-Wurttemberg, Alemanha - I -
Sulfetos. [manuscrito] / Yuri Gandhi Arruda Oliveira da Costa Ferreira. -
2020.
105 f.: il.: color., gráf., tab., mapa.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola
de Minas. Graduação em Engenharia Geológica .

1. Mineralogia. 2. Sulfetos. 3. Barita. 4. Fluoreto de cálcio. 5. Prata. I.
Cipriano, Ricardo Augusto Scholz. II. Universidade Federal de Ouro Preto.
III. Título.

CDU 549.3

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526

Ficha de Aprovação

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE BARITA-FLUORITA-PRATA DA MINA DE CLARA, OBERWOLFACH, BADEN-WURTTEMBERG, ALEMANHA – I - SULFETOS

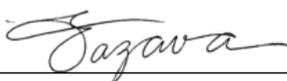
AUTOR: Yuri Gandhi Arruda Oliveira da Costa Ferreira

ORIENTADOR: Ricardo Scholz

Aprovado em: 11/12/21

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano  _____ DEGEO/UFOP

Prof. MSc. Edison Tazava  _____ DEGEO/UFOP

Geol. Leonardo Pena Testasicca  _____ UFOP

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Norma e Vasco, pela paciência e apoio incondicional. Aos meus avós e todos familiares pelo amor. Ao Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto e Fundação Gorceix, pelo ensino excepcional. Ao professor Ricardo Scholz, pela orientação e disponibilidade. Todas as entidades que tive o prazer de participar: SICEG, REFOP e CAEM, obrigado pelas experiências incríveis.

Aos meus amigos da minha terra natal: Ceará. A Minas Gerais e Ouro Preto, por ser meu lar durante tantos anos. Por fim, agradeço à República Tabu pelo acolhimento e irmandade.

À FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pelo apoio financeiro concedido através do Projeto de Pesquisa PPM00588-18. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq 303218/2018-5. Ao laboratório integrante da RMic, Rede de Microscopia e Microanálises de Minas Gerais – FAPEMIG, ao Laboratório de Geoquímica Isotópica (LOPAG)/UFOP, pelos dados químicos gerados. À PROPP edital 13/2020 – Processo Nº: 23109.000928/2020-33 – Projeto: Desenvolvimento de materiais de referência para geocronologia U/Pb e estudo dos pegmatitos de MG, PB e RN.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 LOCALIZAÇÃO E ACESSOS	2
1.3 NATUREZA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	3
1.3.1 Objetivo Geral	4
1.3.2 Objetivos Específicos	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 HIDROTERMALISMO	7
2.1.1 Alteração hidrotermal	7
2.1.2 Sistemas Hidrotermais	9
2.1.3 Depósitos epitermais	11
2.2 GEOLOGIA REGIONAL	14
2.3 SULFETOS	16
2.4 A MINA DE CLARA	17
2.4.1 Histórico da mineração	17
2.4.2 Extração, processamento e transporte	19
2.4.3 Geologia local	21
2.4.4 Mineralogia	25
METODOLOGIA	29
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	29
3.2 CAMPO	29
3.3 REVISÃO DA LITERATURA E CONFECÇÃO DOS EMBUTIMENTOS	30
3.4 MICROSCÓPIO ÓPTICO DE LUZ REFLETIDA	31
3.5 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV	34
RESULTADOS	37
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	37
4.2 AMOSTRA SAH – 154	37
4.2.1 MEV / Amostra SAH – 154	40
4.3 AMOSTRA SAH – 155	50
4.3.1 MEV/ Amostra SAH - 155	51
4.4 AMOSTRA SAH – 156	60
4.4.1 MEV / Amostra SAH – 156	61
4.5 AMOSTRA SAH – 157	69

4.5.1	MEV/ Amostra SAH – 157	70
4.6	AMOSTRA SAH – 158	79
4.6.1	MEV/ Amostra SAH – 158	80
4.7	AMOSTRA SAH – 159	88
4.7.1	MEV/ Amostra SAH - 159	89
CONCLUSÃO		99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		101

Lista de Figuras

Figura 2.1: Mapa de localização e acesso da Mina de Clara, na Alemanha.....	3
Figura 2.1: Esquema evolutivo da sequência da alteração.	9
Figura 2.2: Foto de dentro da Mina de Clara, onde é possível observar o concreto projetado e os parafusos de suspensão no teto.	20
Figura 2.3: Etapas do processamento do minério coletado na Mina de Clara.....	21
Figura 2.4: Mapa geológico do sistema do veio da mina de Clara.....	22
Figura 3.1: Amostras selecionadas para estudos na monografia. Da esquerda para a direita: SAH – 154, SAH – 155, SAH – 156, SAH – 157, SAH – 158 E SAH – 159. ...	30
Figura 3.2: Embutimentos com as amostras durante a secagem da resina no Laboratório de Laminação (LAMIN).	31
Figura 3.3: Foto microscópio óptico Olympus modelo BX 51.	32
Figura 3.4: Seção transversal esquemática de um microscópio de luz refletida, mostrando a trajetória da luz e alguns dos principais componentes do microscópio.	32
Figura 3.5: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.	36
Figura 3.6: Microscópio de varredura eletrônica modelo JSM – 6510.	36
Figura 4.1: Fotomicrografias da amostra SAH - 154.	38
Figura 4.2: Fotomicrografias da amostra SAH - 154.	39
Figura 4.3: Imagem por MEV da amostra SAH-154 no campo 1.....	40
Figura 4.4: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 1.....	41
Figura 4.5: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 2, 3 e 5.....	42
Figura 4.6: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 4.....	43
Figura 4.7: Imagem por MEV da amostra SAH-154 no campo 2.....	44
Figura 4.8: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 6, 7 e 10 respectivamente.....	45
Figura 4.9: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 8, 9 e 12.....	46
Figura 4.10: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 11.....	47
Figura 4.11: Imagem por MEV da amostra SAH-154 no campo 3.....	48
Figura 4.12: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 13.....	49
Figura 4.13: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 14.....	49
Figura 4.14: Fotomicrografias da amostra SAH - 155.	50
Figura 4.15: Fotomicrografias da amostra SAH - 155.	51
Figura 4.16: Imagem por MEV da amostra SAH-155 no campo 1.....	52
Figura 4.17: Espectro da amostra SAH-155 nos pontos 1 e 4.....	53
Figura 4.18: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 2.....	54
Figura 4.19: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 3.....	54

Figura 4.20: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 5.	55
Figura 4.21: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 6.	55
Figura 4.22: Imagem por MEV da amostra SAH-155 no campo 2.	57
Figura 4.23: Espectro da amostra SAH-155 nos pontos 8, 9 e 11.	58
Figura 4.24: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 7.	59
Figura 4.25: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 10.	59
Figura 4.26: Fotomicrografias da amostra SAH - 156.	60
Figura 4.27: Fotomicrografias da amostra SAH – 156.	61
Figura 4.28: Imagem por MEV da amostra SAH-156 no campo 1.	62
Figura 4.29: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 1.	62
Figura 4.30: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 2.	63
Figura 4.31: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 3.	63
Figura 4.32: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 4.	64
Figura 4.33: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 5.	64
Figura 4.34: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 6.	65
Figura 4.35: Imagem por MEV da amostraSAH-156 no campo 2.	66
Figura 4.36: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 7.	66
Figura 4.37: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 8.	67
Figura 4.38: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 9.	67
Figura 4.39: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 10.	68
Figura 4.40: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 11.	68
Figura 4.41: Fotomicrografias da amostra SAH - 157.	69
Figura 4.42: Fotomicrografias da amostra SAH – 157.	70
Figura 4.43: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 1.	70
Figura 4.44: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 1 e 4.	71
Figura 4.45: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 2 e 5.	72
Figura 4.46: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 2.	72
Figura 4.47: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 2.	73
Figura 4.48: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 6.	74
Figura 4.49: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 7.	74
Figura 4.50: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 8.	75
Figura 4.51: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 3.	76
Figura 4.52: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 9 e 12.	77
Figura 4.53: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 10.	78
Figura 4.54: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 11.	78

Figura 4.55: Fotomicrografias da amostra SAH - 158.	79
Figura 4.56: Fotomicrografias da amostra SAH – 158.....	80
Figura 4.57: Imagem por MEV da amostra SAH-158 no campo 1.....	81
Figura 4.58: Espectro da amostra SAH-158 nos pontos 6 e 8.....	82
Figura 4.59: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 7.....	83
Figura 4.60: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 9.....	83
Figura 4.61: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 10.....	84
Figura 4.62: Imagem por MEV da amostra SAH-158 no campo 2.....	85
Figura 4.63: Espectro da amostra SAH-158 nos pontos 11 e 13.....	86
Figura 4.64: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 12.....	87
Figura 4.65: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 14.....	87
Figura 4.66: Fotomicrografias da amostra SAH - 159 com aumento de 2x.....	88
Figura 4.67: Fotomicrografias do amostra SAH – 159.	89
Figura 4.68: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 1.....	89
Figura 4.69: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 1 e 5.....	90
Figura 4.70: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 2.....	91
Figura 4.71: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 3.....	91
Figura 4.72: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 4.....	92
Figura 4.73: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 6.....	92
Figura 4.74: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 2.....	94
Figura 4.75: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 7 e 9.....	94
Figura 4.76: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 10 e 11.....	95
Figura 4.77: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 8.....	96
Figura 4.78: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 12.....	96
Figura 4.79: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 3.....	97
Figura 4.80: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 13 e 14.....	98

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Características da alteração hidrotermal.....	11
Tabela 2.2: Histórico da mina de Clara	19
Tabela 2.3: Compilação dos estágios de mineralização dos veios da mina de Clara, na Alemanha.	25
Tabela 4.1: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 1.....	43
Tabela 4.2: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 2.....	47
Tabela 4.3: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 3.....	49
Tabela 4.4: Distribuição de teores da amostra SAH-155 no campo 1.....	56
Tabela 4.5: Distribuição de teores da amostra SAH-155 no campo 2.....	60
Tabela 4.6: Distribuição de teores da amostra SAH-156 no campo 1.....	65
Tabela 4.7: Distribuição de teores da amostra SAH-156 no campo 2.....	69
Tabela 4.8: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 1.....	73
Tabela 4.9: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 2.....	75
Tabela 4.10: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 3.....	79
Tabela 4.11: Distribuição de teores da amostra SAH-158 no campo 1.....	84
Tabela 4.12: Distribuição de teores da amostra SAH-158 no campo 2.....	88
Tabela 4.13: Distribuição de teores da amostra SAH-159 no campo 1.....	93
Tabela 4.14: Distribuição de teores da amostra SAH-159 no campo 2.....	97
Tabela 4.15: Distribuição de teores da amostra SAH-159 nos campos 13 e 14.....	98
Tabela 5.1: Minerais identificados no trabalho e artigos como referência.....	100

RESUMO

A mina de Clara, localizada no sudoeste da Alemanha, local chamado também de Floresta Negra Central, na cidade de Oberwolfach, é uma antiga mina alemã que está em atividade desde o século XVII e atualmente extrai minério de barita, fluorita e prata. Porém, a mina também é economicamente importante devido a fonte de renda que gera através do turismo. Turistas e colecionadores vêm de todo o mundo, atraídos pela vasta variedade mineral da mina. Esta variedade se dá pela intensa atividade hidrotermal existente no local. As soluções hidrotermais reagem quimicamente com os minerais das rochas, resultando em uma troca de componentes químicos que formam novos minerais. Existem diversos estágios de formação desse sistema de veios, gerando sete tipos de associações de minério e ganga, que introduziram uma grande variedade de elementos no sistema. As principais associações da mina de Clara, para caracterização, condizem com minerais opacos, compostos essencialmente por sulfetos e minerais secundários associados. A oxidação das associações de sulfetos gera uma enorme gama de minerais secundários. Realizou-se a caracterização mineralógica de amostras do minério da mina de Clara, afim de determinar a associação de sulfetos e minerais secundários associados. Para isso, embutimentos de resina foram confeccionados e descritos com o auxílio do microscópio de luz refletida. Também foi realizado a análise pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV). Os resultados são apresentados em tabelas, gráficos e imagens e comparados a base de dados do site *mindat.org*. Esta comparação química possibilita a identificação do mineral em questão.

Palavras-chave: Mina de Clara, Mineralogia, Sulfetos.

ABSTRACT

The Clara mine, located in south-west Germany, also called the Central Black Forest, in the city of Oberwolfach, is an old German mine that has been in operation since the 17th century and currently extracts barite, fluorite and silver ore. However, the mine is also economically important due to the source of income it generates through tourism. Tourists and collectors come from all over the world, attracted by the mine's vast mineral variety. This variety is due to the intense hydrothermal activity existing in the place. Hydrothermal solutions react chemically with minerals in rocks, resulting in an exchange of chemical components that form new minerals. There are several stages of formation of this vein system, generating seven types of ore and gangue associations, which introduced a wide variety of elements in the system. The main associations of the Clara mine, for characterization, are consistent with opaque minerals, composed essentially of sulfides and associated secondary minerals. The oxidation of the sulphide combinations generates a huge range of secondary minerals. It is intended, through the present work, to carry out the mineralogical characterization of ore samples from the Clara mine, in order to determine the association of sulfides and associated secondary minerals. For that, resin inlays were made and described with the aid of the reflected light microscope. Analysis by scanning electron microscope (SEM) was also performed. The results are presented in tables, graphs and images and compared to the mindat.org database. This chemical comparison makes it possible to identify the mineral in question.

Keywords: Clara mine, mineralogy, sulfides.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A mina de Clara, em Oberwolfach, na Alemanha, é conhecida mundialmente pela extração do minério de barita e fluorita do complexo de Gnaisse da Floresta Negra Central, em grande escala, e também de alta qualidade. O minério de prata também é extraído como subproduto. Por ter uma variedade mineral tão extensa, sendo o corpo de minério no mundo que tem a maior variedade de minerais, torna-se importante no estudo de relações paragenéticas, além de fazer com que a localidade atraia a atenção de pesquisadores e colecionadores de minerais. Também possui uma extensa variação mineralógica, mais precisamente 416 diferentes minerais e é o local de descoberta de vários novos minerais e possui potencial para ainda mais (Wendel 2015).

Os primeiros metais a serem manipulados e utilizados pelo homem foram aqueles que podiam ser encontrados na natureza como elemento puro, a prata foi um deles. A prata localiza-se no bloco d da Tabela Periódica (metal de transição), grupo 11, período 5. Possui cor prateada, é brilhante, maleável, dúctil e apresenta ótima condutividade elétrica. É pouco reativa e bastante resistente à corrosão. Embora não seja muito abundante, pode ser encontrada no estado nativo e na forma combinada, como no mineral argentita (Ag_2S). A maior parte é obtida como subproduto do refino eletrolítico de metais comuns (Cu, Pb e Zn). Recentemente, uma quantidade considerável do metal tem sido obtida através da reciclagem, principalmente pela indústria fotográfica. Por ser o melhor condutor de corrente elétrica, a prata é uma escolha natural para diversos componentes eletrônicos, desde telefones, computadores, placas de circuito impresso para interruptores e telas de TV. Atualmente os sete maiores produtores são o México, Peru, China, Austrália, Chile, Bolívia e Estados Unidos (Souza *et al.* 2013).

Com fórmula química BaSO_4 e alta insolubilidade, a barita é um sulfato de bário. Mundialmente, cerca de 90% da barita produzida é destinada ao uso de perfuração de poços de petróleo, pois sua alta densidade de média de $4,5 \text{ g/cm}^3$ aumenta a densidade da lama de

perfuração e parte significativa dos 10% restantes destina-se à manufatura de carbonato de bário para a fabricação de vidros de TV (Griffiths 1995; Harben 2002).

A fluorita é um mineral composto essencialmente de fluoreto de cálcio (CaF_2), e conhecido por ser o quarto na escala de dureza de Mohs. É a maior fonte comercial do elemento flúor, sendo utilizada de insumo para obtenção de diversos produtos nas áreas da química, metalurgia e cerâmica, como fundente, promovendo fluidez e removendo impurezas. na obtenção do ácido fluorídrico (Sampaio *et al.* 2008; DNPM 2006).

As principais associações da mina de Clara, para caracterização, condizem com minerais opacos, compostos essencialmente por sulfetos e minerais secundários associados. A oxidação das associações de sulfetos gera uma enorme gama de minerais secundários, com destaque para minerais do grupo da mixita (Frost *et al.* 2005; Wendel 2015)

1.2 LOCALIZAÇÃO E ACESSOS

A mina Clara está localizada no sudoeste da Alemanha, local chamado também de Floresta Negra Central, na latitude $48^\circ 22' 59''$ norte e longitude $8^\circ 14' 47''$ leste. O estado a que pertence é o Baden-Württemberg, cidade de Oberwolfach, mais precisamente no vale superior de Rankach (Hudson Institute of Mineralogy 2007).

O acesso, como pode ser visto na Figura 2.1 , se dá pela estrada Schwarzwaldstrasse, tanto pelo Nordeste quanto pelo Sudoeste do mapa do Sul da Alemanha.

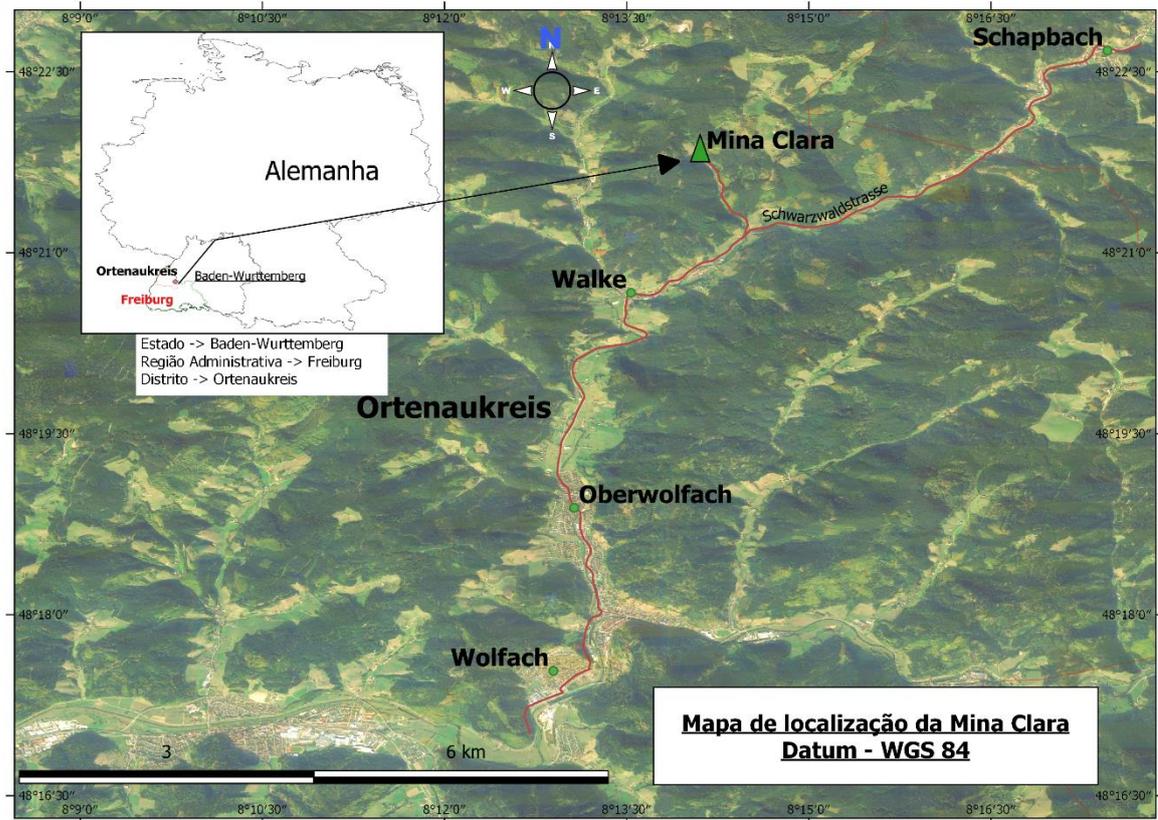


Figura 2.1: Mapa de localização e acesso da Mina de Clara, na Alemanha.

Modificada de Google Earth.

1.3 NATUREZA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Garimpeiros, durante um trabalho exploratório, descobriram antigos documentos em veios parcialmente em ruínas. Estes documentos provaram que a atividade de mineração da mina de Clara, Oberwolfach, na Alemanha, é realizada desde a Idade Média, remontante a 1652 (Bliedtner & Martin 1986).

A mineração de cobre e prata passou por altos e baixos até a demanda por barita aumentar, em meados do século XIX, quando a mina reabriu e começou, assim, a exploração dos veios de barita (Wendel 2015).

A mina de Clara é uma das localidades do mundo com maior variedade de minerais, principalmente de origem secundária, a partir da alteração dos sulfetos. Isso faz com que a importância dessa região não seja apenas de extração para fins comerciais, mas também como

importante área de pesquisa. Atualmente, 13 minerais tem a mina de Clara como local tipo, sendo os mais conhecidos: claraita, benauita, rankachita (Markl *et al.* 2019).

Os sulfetos formam uma classe mineral de extrema importância econômica, por possuírem muitos minerais-minério, como esfarelita (ZnS), Galena (PbS) e Cinábrio (HgS). A maioria dos sulfetos é opaca, com cores específicas e sua fórmula geral é definida como X_mZ_n , onde X corresponde aos elementos metálicos e Z aos não-metálicos. É um composto inorgânico que ostenta o arranjo do enxofre com um elemento químico ou radical. Devido à complexidade de sua estrutura, é difícil dividir os sulfetos em grupos menores. As substâncias que mais se destacam nas reações com sulfetos são os ácidos, as bases e o gás oxigênio (Klein & Dutrow 2009).

A atípica diversidade mineral da mina de Clara está ligada, principalmente, ao grande número de fases hidrotermais secundárias, supergênicas e de baixas temperaturas formadas a partir de nove diferentes associações primárias de minério e ganga. As oito primeiras associações pertencem ao Jurássico-Cretáceo e estão relacionadas a no mínimo, oito pulsos diferentes de fluidos hidrotermais. A nona e última associação é do período Neogeno, da era Cenozoica (Markl *et al.* 2019).

A justaposição espacial das várias associações primárias produz sobreposições das associações secundárias. Além dos processos de oxidação natural, duas ações do homem levaram a associações minerais específicas. A primeira foi revestimento das paredes com concreto, que resultou no aumento do pH das fases principalmente ricas em Ca, incluindo arsenatos e sulfatos. A segunda foi a adição de ácido fluorídrico para contrabalançar os fluidos com alto pH produzidos pelas cinzas das usinas introduzidas nas partes exploradas da mina, que resultou em assembleias de fluoreto de metais alcalinos e alcalino-terrosos (Markl *et al.* 2019).

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral é realizar estudos mineralógicos e químicos de amostras do minério de barita-fluorita-prata da mina de Clara, Oberwolfach, Alemanha, para determinar a associação de sulfetos e minerais secundários associados. Estas amostras foram obtidas em campo pelo professor orientador do trabalho, Ricardo Scholz.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Realizar um estudo de revisão bibliográfica sobre a região da mina de Clara, Oberwolfach, Alemanha, assim como analisar seu histórico.
- Analisar microscópica e macroscopicamente as amostras coletadas. Através do microscópio de luz refletida e microscópio eletrônico de varredura.
- Reconhecer as associações de minerais opacos com sulfetos e minerais secundários associados.
- Fazer as análises de laboratório para posteriormente comparar com banco de dados já existente do *mindat.org*.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROTERMALISMO

Os sistemas hidrotermais desempenham um papel fundamental na interação entre a geosfera e a hidrosfera. Eles facilitam o fluxo de fluidos e a interação fluido-rocha a temperaturas elevadas na crosta superior, e dão origem a uma variedade de efeitos petrológica e economicamente importantes como a formação de depósitos hidrotermais de minério (Pirajno 2008).

2.1.1 Alteração hidrotermal

A alteração hidrotermal é um processo que provoca mudanças mineralógicas, químicas e texturais nas rochas, causado pela circulação e interação de fluidos aquosos quentes (entre 50 e 500 °C). Esses fluidos, também chamados soluções hidrotermais, têm como componentes principais Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Cloro (Cl) e como componentes secundários, podem estar presentes: Mg, Mn, B, S, Cr, Fe, CO₂, SO₂, H₂O, NH₃, NH₄, Cu, Pb, Zn, Sn, Mo, Ag e Au. As soluções hidrotermais reagem quimicamente com os minerais das rochas, resultando em uma troca de componentes químicos que formam novos minerais em equilíbrio com as novas condições físico-químicas (Pirajno 2008).

Segundo Pirajno (2008) os principais fatores que controlam estes processos de alteração são:

- **A natureza das encaixantes:** mais importante para graus menos intensos de alteração, pois quando a alteração é intensa, a mineralogia resultante é essencialmente independentemente do tipo de rocha afetada.
- **A concentração, atividade e potencial químico** dos componentes presentes no fluido.
- **A temperatura e a diferença da temperatura** entre a rocha e o fluido que a invade. Quanto mais quente é o fluido maior é o efeito sobre a mineralogia original da rocha.

- **A pressão:** tem um efeito indireto, pois controla os processos secundários, como a profundidade da ebulição dos fluidos.

Os mecanismos químicos mais importantes que provocam as alterações hidrotermais são o metassomatismo do íon de H^+ , o intercâmbio de bases e a hidratação, já que são as reações que controlam a estabilidade dos minerais silicáticos, o pH e a transferência de cátions na solução (Pirajono, 1992).

Metassomatismo do íon hidrogênio ou hidrólise inclui a dissociação das moléculas de H_2O em íons de H^+ e OH^- , consumindo H^+ e incrementando cátions metálicos na solução. Isto também afeta o pH da solução e a sua capacidade de dissolver e reter cátions. A hidratação é a transferência de moléculas de H_2O da solução ao mineral. No intercâmbio de bases, os cátions são substituídos por outros (Pirajno 2008).

As diferentes variações nos tipos de alteração hidrotermal são funções de processos metassomáticos e reações de troca de base, dependentes da atividade de álcalis e hidrogênio no sistema. As variações desta atividade podem ser expressas pela razão a_{K^+} / a_{H^+} , onde a_{K^+} representa a atividade de álcalis e a_{H^+} representa a atividade de hidrogênio no fluido. Estas variações produziram os seguintes tipos de alteração: metassomatismo alcalino, propilítica, sericítica, argilítica intermediária e argilítica avançada. Observa-se na Figura 2.1 um esquema teórico de evolução dos tipos de alteração hidrotermal à medida que a razão a_{K^+} / a_{H^+} diminui (Pirajno 2008).

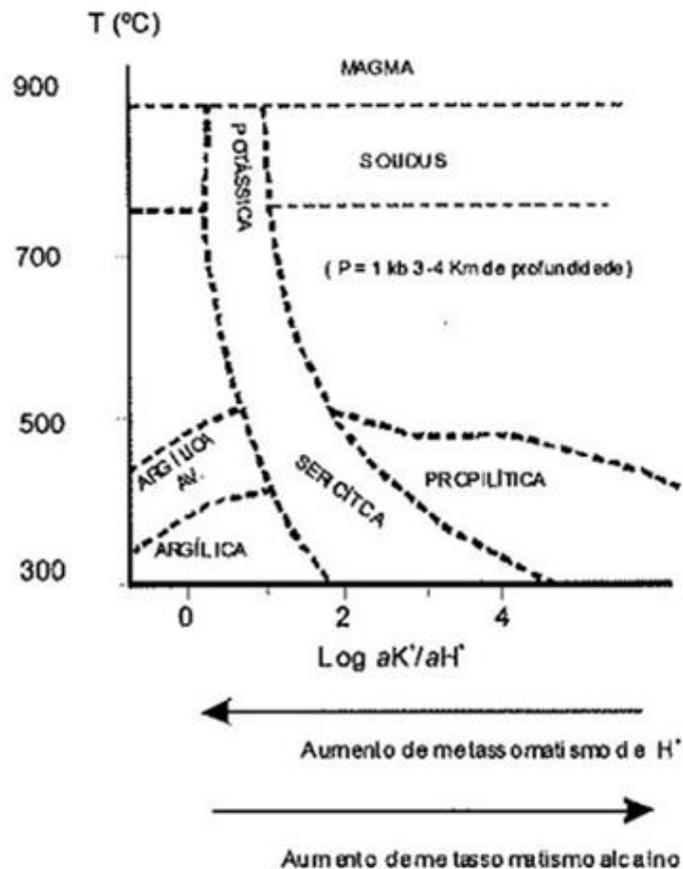


Figura 2.1: Esquema evolutivo da sequência da alteração.

(Pirajno 2008).

Alguns tipos de depósitos minerais relacionados à alteração hidrotermal são: Pórfiros, Epitermais, Skarn, IOCG (*Iron Oxide Copper Gold*), Ouro orogênico, MVT (*Mississippi Valley Type*), SEDEX (*Sedimentary Hosted*), VMS (*Volvanic Massive Sulfide*), Carlin, Campos geotermiais e muitos outros.

2.1.2 Sistemas Hidrotermais

Um sistema hidrotermal pode ser definido como a distribuição de fluidos quentes que circulam lateral e horizontalmente em várias condições de temperatura e pressão sob a superfície terrestre. Através de uma série de reações com a encaixante, estes fluidos quentes, cujas temperaturas podem variar entre 50° e mais de 500° C, lixiviam, transportam e, posteriormente, precipitam diversos componentes em resposta a mudanças nas condições físico-químicas, provocando alterações nos minerais originais das rochas onde circulam (Pirajno & Smithies 1992).

Segundo (Pirajno 2008), existem seis tipos de sistemas hidrotermais:

- Sistemas hidrotermais magmáticos relacionados à atividade plutônica rasa ou profunda que geram depósitos greisens de estanho (Sn) e tungstênio (W).
- Sistemas hidrotermais magmáticos-meteoricos: presentes em ambientes vulcano-plutônicos a subvulcânicos, relacionados à atividade vulcânica. São responsáveis por mineralizações de Cu-pórfiro, *skarns*, depósitos epitermais de metais preciosos e de base, assim como diversos tipos de depósitos na forma de veio.
- Sistemas hidrotermais atuantes sob o assoalho oceânico. São responsáveis pela formação de uma vasta gama de depósitos vulcanogênicos de sulfetos maciços.
- Sistemas hidrotermais associados a *rifts* presentes em bacias sedimentares, podendo ou não estarem associados a atividade ígnea.
- Depósitos *stratabound* de sulfetos encaixados em rochas carbonáticas, que podem ser considerados como membros finais dos sistemas associados a bacias sedimentares.
- Sistemas hidrotermais relacionados a metamorfismo.

Hibbard (1995) classifica os sistemas em sete tipos, todos contidos nos descritos por Pirajno (2008): plutônico intramagmático, vulcânico intramagmático, *skarn*, pórfiro, não plutônico, epitermal e geotermal exalativo. A Tabela 2.1 resume as principais características e relações dos tipos de alteração hidrotermal.

Tabela 2.1: Características da alteração hidrotermal (Pirajno 2008).

	Minerais Típicos	Minerais Associados	Tipos de Sistemas onde ocorre a alteração
Potássica	Feldspato potássico e biotita	Feldspato potássico + biotita + quartzo +- magnetita +- sericita +- albita +- clorita +- anidrita +- apatita +- rutilo +- epídoto +- calcopirita +- bornita +- pirita	Pórfiros de cobre
Propilítica	Epídoto, clorita, carbonatos, albita	Epídoto + clorita +- albita +- carbonatos +- sericita +- montmorillonita +- apatita +- anidrita +- ankerita +- hematita +- pirita +- calcopirita	Pórfiros de cobre, sistemas epitermais <i>high-sulfidation</i> , sistemas epitermais <i>low-sulfidation</i> e campos geotermiais
Sericítica	Quartzo, sericita e sulfetos	Sericita + quartzo + pirita +- feldspato potássico +- biotita +- calcita +- dolomita +- clorita +- andalusita +- albita +- pirrotita	Pórfiros de cobre, sistemas epitermais <i>low-sulfidation</i> e VHMS
Argilítica	Caulinita e montmorillonita	Caulinita + montmorillonita +- sericita +- clorita	Pórfiros de cobre, sistemas epitermais <i>high-sulfidation</i> , sistemas epitermais <i>low-sulfidation</i> e campos geotermiais
Argilítica intermediária	Clorita e sericita	Clorita + sericita +- caulinita +- montmorillonita +- illitaesmectita +- calcita +- epídoto +- biotita +- pirita	Pórfiros de cobre, sistemas epitermais <i>high-sulfidation</i>
Argilítica avançada	Pirofilita, caulinita, alunita, quartzo, <i>vuggy</i>	Pirofilita + caulinita +- dickita +- quartzo +- sericita +- andalusita +- diásporo +- alunita +- topázio +- enargita +- turmalina +- pirita +- zunyita +- calcopirita +- hematita	Pórfiros de cobre, sistemas <i>high-sulfidation</i> e campos geotermiais

2.1.3 Depósitos epitermais

O termo epitermal, definido por Lindgren (1928), baseia-se em características mineralógicas e texturais de ocorrências minerais formadas em temperaturas e pressões baixas, próximas à superfície. À medida que as necessidades exploratórias crescem, os estudos destes sistemas também evoluíram.

Os sistemas epitermais podem ser definidos como sistemas hidrotermais formados em temperaturas e profundidades relativamente baixas (~300 °C e 500 bar), com contribuição de fluidos magmáticos e meteóricos. Ocorrem principalmente em ambiente vulcânico relacionados a arcos vulcânicos em zonas de subducção, em margens de placa em zonas de colisão, e em

menor escala, associados a *rifts* de retroarco. A atividade vulcânica é fundamental na geração de sistemas epitermais, principalmente por promover a formação de células convectivas hidrotermais, que funcionam como uma fonte de calor para o sistema (Hedenquist & Lowenstern 1994).

Os sistemas epitermais se encontram associados a vulcanismo subaéreo e intrusões de magmas cálcio-alcalinos ou alcalinos, com variações composicionais entre andesito basáltico e a andesito e, de dacito a riolito, presentes principalmente em ambientes tectônicos convergentes de arcos de ilhas e continentais. O menor número desses sistemas em ambiente de *rift* continental ou *hot spot* sugere uma forte associação do magmatismo de subducção com a formação de mineralização neste tipo de depósito mineral (Sillitoe 1997).

Depósitos epitermais são encontrados em vários ambientes geológicos, de acordo com alguns condicionamentos:

- **Condicionamentos ígneos:** a maioria dos depósitos epitermais são espaciais e temporalmente associados com rochas vulcânicas subaéreas relacionadas a intrusões subvulcânicas. A atividade ígnea fornece calor necessário para a formação de células de convecção de fluidos hidrotermais, além de contribuir com fluidos magmáticos. As rochas que geralmente hospedam depósitos epitermais são efusivas ou piroclásticas de composição intermediária à ácida (Hedenquist & Lowenstern 1994).
- **Condicionamentos tectônicos:** vulcanismo subaéreo pode ocorrer em vários contextos tectônicos, sendo o principal deles em arcos vulcânicos associados a zonas de subducção oceânica-continental ou oceânica-oceânica. Depósitos epitermais não ocorrem associados a cadeias oceânicas. Podem ocorrer em ambientes distensivos associados a *rifts* de retro arco (Hedenquist & Lowenstern 1994).
- **Condicionamentos estruturais:** alguns depósitos epitermais estão regionalmente associados com estruturas vulcânicas. Falhamentos regionais exercem importantes controles em depósitos epitermais por condicionarem a colocação de massas magmáticas (Hedenquist *et al.* 2000).

As observações mineralógicas e as composições isotópicas permitem distinguir duas principais classes de sistemas epitermais: *low-sulfidation* e *high-sulfidation*. Nos anos seguintes foi acrescentado o *intermediate-sulfidation* (Hedenquist *et al.* 2000).

Os sistemas *low-sulfidation* (ou adularia-sericita) associam-se a sistemas geotermiais onde a água subterrânea superficial entra em contato com águas hipógenas aquecidas, com pH próximo do neutro e ricas em cloretos salinos, geralmente em um regime de fluxo lateral. O minério é usualmente rico em pirita, pirrotita, calcita, rodocrosita, quartzo, adularia, micas potássicas (illita e/ou sericita), fluorita, indicando deposição por um fluido mineralizante reduzido de pH neutro e de baixa salinidade. Os depósitos podem constituir veios e zonas de *stockworks* ou de minério disseminado. As texturas crustiformes e estruturas bandadas são características que indicam que os veios foram formados em zonas rasas (Sillitoe 1997).

O controle estrutural regional mais comum ao depósito *low-sulfidation* é ao longo de margens de caldeiras vulcânicas, que propiciam um excelente sistema de condutos para os fluidos hidrotermais. A formação desses sistemas normalmente ocorre em *rifts*, em arcos de ilhas e continentais, sempre associados a vulcanismo bimodal. Os *rifts* podem ser formados no intra-arco ou no retroarco durante a subducção da litosfera oceânica seguida de um retrocesso de subducção e um evento pós-colisional. Os depósitos *low-sulfidation* não estão necessariamente diretamente relacionados temporal e espacialmente ao vulcanismo intrusivo, que funciona como motor térmico dos sistemas, podendo ocorrer até 1 milhão de anos após a intrusão (Sillitoe 1997).

Os sistemas *high-sulfidation* ocorrem tipicamente em rochas vulcânicas de composição andesítica e dacítica, mas também se associam a riodacito e quartzo latito. O corpo mineralizado se caracteriza por apresentar ouro, *electrum* (liga de ouro e prata), enargita, luzonita, covellita, calcosina, bornita, teluretos e pirita com quartzo, alunita, pirofilita, dickita, caulinita, diásporo, barita, zunyita, enxofre nativo, sulfatos alumino-fosfáticos (APS) e rutilo/anatásio como ganga. A maioria dos depósitos *high-sulfidation* mostra uma porção central de sílica e uma capa de sílica residual porosa, que é interpretada como sendo a área de maior alteração e lixiviação das rochas pelos fluidos ácidos. Essas zonas silicosas podem hospedar grande parte da mineralização, que também ocorre em zonas de quartzo maciço, veios de argilominerais, alunita e quartzo, *stockworks* e *brechas* (Sillitoe 1997).

O tipo de alteração predominante nos sistemas *high-sulfidation* é a alteração argílica avançada, que passa lentamente a propilítica, com zonas intermediárias de alteração argílica e sericítica. Esses são frequentemente mineralizados em Au, Cu, Ag, Mo e Hg. As idades destes sistemas hidrotermais são usualmente cenozoicas a mesozoicas e a sua preservação em terrenos

mais antigos é geralmente difícil, devido ao intemperismo e erosão ou ao metamorfismo (Arribas Jr 1995).

As mineralizações *high-sulfidation* ocorrem em contextos geológicos de arcos de ilhas e limites continentais, sob influência de tensões neutras e leve extensão, sendo localizados acima ou no limite de um corpo intrusivo, geralmente pórfiros de Cu-Au. O tempo de geração dos *high-sulfidation* é menor que 500 mil anos após a formação das rochas encaixantes, o que também aponta uma relação genética com o magmatismo. (White & Hedenquist 1990; Hedenquist *et al.* 2000).

2.2 GEOLOGIA REGIONAL

A região de Floresta Negra, onde fica localizada a mina de Clara, é uma região montanhosa, de origem no evento orogênico conhecido como orogenia variscana, que por sua vez é definido como uma colisão continental tardia paleozoica na Europa, que teve início no período Devoniano, ápice no final do período Carbonífero e acabou no início do Permiano. A colisão ocorreu entre o sul do continente de Gondwana e o norte da Laurásia, formando assim o supercontinente Pangeia (Warr 2009).

Grande parte dos gnaisses, como também parte do embasamento cristalino, estão cobertos por sedimentos avermelhados de arenito, de espessura média de 35 metros, do período triássico a jurássico. Veios finos de granito ocorrem no gnaisse. Já os veios de barita e fluorita são alojados nos chamados Gnaisses do Complexo da Floresta Negra Central (Geyer *et al.*, 2011) (Bucher *et al.* 2009).

A unidade gnaisse é composta predominantemente por bandas de granulação grossa de biotita-plagioclásio-gnaisse, granadas locais, anfibolitos e granada-biotita-gnaisse. O gnaisse predominante constitui-se principalmente de plagioclásio (An₂₀-An₄₀), K-feldspato, biotita, quartzo, anfibólio e minerais acessórios. As fraturas são parcialmente preenchidas com depósitos minerais secundários, incluindo pirita, arsenopirita e pirrotita (Bucher *et al.* 2009).

As rochas do embasamento e os arenitos avermelhados abrigam mais de mil veios hidrotermais, compostas principalmente por barita, fluorita e quartzo, e contendo Pb, Zn, Cu, Ag, minérios de Co, Ni, U, Fe, Mn e Sb (Blüedner & Martin 1986).

Nesta região do sudoeste da Alemanha, veios hidrotermais vêm sendo formados desde 300 Ma até os dias de hoje. Novos estudos indicaram que, após a orogenia variscana, ocorreram cinco diferentes eventos de mineralização na região, cada um com diferentes características de incorporação de fluidos. A maioria dos veios, inclusive o veio da Mina de Clara, foi formado devido à mistura de fluidos quentes derivados de maior profundidade com fluidos mais rasos, frios e derivados de sedimentos. As assembleias, tanto de um único sistema de veios, como é o caso da mina de Clara, como em veios diferentes, estão relacionados a diferentes aquíferos sedimentares que participam desse processo de mistura, com frações diferentes e com, ou não, a ação de um agente redutor, como metano ou grafite (Pfaff *et al.* 2009)(Staude *et al.* 2009).

A mineralização de barita e fluorita ocorre em 3 principais sistemas de veios, os veios de barita Clara, os veios *Stollen* de barita e os veios de quartzo. Os principais minerais do minério de barita e fluorita estão associados a sellaita (MgF_2), quartzo, carbonato, vários sulfetos e mais de 250 espécies de minerais secundários derivados de sulfeto (Walenta 1992).

A maior parte da atividade hidrotérmica ocorreu em torno de 200 – 100 Ma durante as tectônicas tardias relacionadas à ruptura do Atlântico Norte e durante a abertura do sistema de *rift Rhine Graben* entre 40 e 20 Ma. Com base em estudos estruturais, mineralógicos e micro termométricos os veios hidrotermais foram subdivididas em cinco estágios de formação, compreendendo (i) veios de quartzo-turmalina carboníferos com minérios W-Sb, (ii) veios de quartzo permiano com minérios de Sb -Au - Ag, (iii) veios triássico-jurássicos com minérios de Fe, (iv) veios jurássico-cretáceos de fluorita-barita-quartzo-carbonato com minérios de Pb-ZnCu, Fe-Mn ou Ag-Bi-Co-Ni-U e (v) veios pós-cretáceo de quartzo-barita-fluorita ou carbonato com Pb-Zn-Cu-Ag e minérios de Cu-Ni-Bi-Ag (Walter *et al.* 2016).

Dados de inclusão de fluidos fornecem fortes evidências da mistura de fluidos binários como mecanismo dominante de formação de minerais hidrotermais. Com base na química dos fluidos e na sistemática de isótopos, ocorreu a mistura entre uma salmoura basal rica em metais e altamente salina e uma salmoura pobre em metais quase salina, provavelmente resultante do calcário do período Triássico Médio. Essa mistura de fluido binário levou à precipitação de grandes quantidades de fluorita, barita e quartzo durante o Jurássico-Cretáceo. Existe a teoria que o quartzo do estágio final tenha se formado por mistura ou resfriamento de fluidos (Fusswinkel *et al.* 2013; Walter *et al.* 2016; Burisch *et al.* 2018)

As assembleias minerais consecutivas são resultantes de processos hidrotermais em profundidade, durante a erosão e em subsuperfície. A idade dos estágios das mineralizações foi determinada através de estudos sedimentológicos, datações rubídio-estrôncio e urânio-chumbo de carbonatos sucessivos. No sistema de veios da mina Clara, foram identificados cinco diferentes estágios hidrotermais, com vários subestágios causadores do minério de barita, fluorita-sellaíta. Esses estudos possibilitaram mostrar que o sistema de veios pode ser aberto e mineralizado várias vezes ao longo do tempo. Embora a maioria das mineralizações sejam da idade jurássico-cretáceo, as estruturas do sistema de veios da mina Clara mineralizaram várias vezes, em diferentes períodos de tempo, pelo menos do Jurássico ao Neogeno (Pfaff *et al.* 2009; Burisch *et al.* 2018; Walter *et al.* 2018).

2.3 SULFETOS

Os sulfetos formam uma importante classe de minerais que incluem a maioria dos minerais-minérios. Estão classificados com eles, sulfoarsenetos, arsenetos, selenetos e teluretos, minerais similares, porém mais raros. A maioria dos sulfetos é opaco e com cores distintivas e traços distintivamente coloridos. Aqueles que não são opacos, como cinábrio, realgar e ouro-pigmento, têm cores distintivas, índices de refração extremamente altos e só transmitem luz nas extremidades finas. A fórmula geral dos sulfetos é X_mZ_n , na qual X representa os elementos metálicos e Z o elemento não metálico. Geralmente os minerais são listados em uma ordem decrescente de X:Z (Klein & Dutrow 2009).

Este grupo de minerais é formado pelos elementos químicos enxofre (S), selênio (Se), arsênio (As), antimônio (Sb) e bismuto (Bi) combinados com outros elementos. S, Se, As, Sb e Bi são pouco abundantes na natureza, portanto seus minerais (sulfetos e sulfossais) são pouco abundantes e correspondem a cerca de 0,2 % do volume da crosta terrestre (Navarro *et al.* 2017).

O As e Sb ocorrem, principalmente, na estrutura de sulfetos e sulfossais ou formando minerais próprios denominados respectivamente de arsenetos e antimonetos. Podem constituir minerais do grupo dos óxidos e estarem presente na estrutura de outros minerais, como boratos, fluoretos, hidróxidos, silicatos e sulfatos, porém é mais raro (Navarro *et al.* 2017).

O Bi ocorre na estrutura dos sulfetos e sulfossais ou formando minerais próprios nesta classe (bismutetos que são muito raros). Também ocorre na estrutura de alguns carbonatos, fosfatos e óxidos. O S, além de ocorrer no estado nativo, ocorre principalmente combinado com

outros elementos químicos formando minerais dos grupos dos sulfetos, sulfossais, sulfatos, além de poder estar na estrutura de outros minerais (silicatos, fosfatos, halogenetos, etc.) O enxofre também é constituinte da matéria orgânica animal e vegetal, além da atmosfera (Navarro *et al.* 2017).

O termo sulfossal é usado para indicar certo tipo de mineral de enxofre não oxidado, que é estruturalmente distinto de um sulfeto. Os sulfossais compreendem um grupo diversificado e relativamente grande de minerais, com cerca de 100 espécies. Eles diferem dos sulfetos, sulfoarsenetos e arsenetos, nos quais As, Sb e raramente Bi, têm um papel mais ou menos como o dos metais na estrutura. Os compostos em que os semimetais As, Sb, Bi, Te e/ou Se estão presentes juntamente com o S e metais, porém desempenhando o papel de elemento positivo, ou seja, papel semelhante ao do metal na estrutura, gerando compostos que podem ser considerados como sal duplo (Exemplo: enargita Cu_3AsS_4) (Klein & Dutrow 2009; Navarro *et al.* 2017).

2.4 A MINA DE CLARA

A mina de Clara é a localidade-tipo de dezessete minerais e atualmente mais de quatrocentos minerais foram descritos a partir da mina. Pagando-se uma pequena taxa, é possível realizar a coleta de minerais. Ocorre na instalação de flotação, mais conveniente para o coletor, pois a rocha já foi quebrada em pedaços de fácil manuseio. A maioria dos minerais pode ser facilmente identificado devido ao contraste de cor com a barita (Wendel 2015).

2.4.1 Histórico da mineração

Existem duas minas de Clara, uma mais antiga, com registros de 1652 e uma mais nova, que começou entre 1769 e 1781. Hoje, a velha mina de Clara é abandonada, restando apenas um sistema de poços abertos e túneis fechados. A última exploração malsucedida foi suspensa em 1826, quando a empresa de ações *Kinzigthaler Bergwerksverein*, fundada por uma empresa britânica, que abandonou o projeto devido à baixa perspectiva de sucesso (Segeler & Molon 1981).

O minério de barita foi extraído até a década de 1950 nos cinco níveis superiores. Ocasionalmente, segundo relatos de mineiros, o veio da barita formava grandes câmaras ou

cavidades, revestidas com cristais de barita e fluorita. Além disso, grandes quantidades de argila deixavam essas enormes câmaras instáveis e inseguras. Os perigos da mineração e a falta de apreciação dos belos espécimes minerais são as razões pelas quais poucos espécimes realmente bons e sem danos sobreviveram aos anos do pós-guerra até os anos 1960 (Wendel 2015).

O progresso da tecnologia moderna sem esteira, com cargas a diesel e brocas eletro-hidráulicas, tornou ultrapassada a tecnologia de mineração antiga. Em 1973, a rampa do poço foi construída, atingindo uma profundidade de 150 metros, com uma inclinação de 12%. Desde então, o número de rampas aumentou e as rampas helicoidais, suficientemente largas para os caminhões, chegam quase ao 12º nível. Os túneis estão separados por 10 metros, com uma altura de 3 metros. Para melhor sustentação, pilares de até 7 metros são escavados. Desde a década de 1970, as cavidades extraídas foram preenchidas com concreto magro e, desde 1984, cinzas volantes antracíticas de usinas a carvão foram adicionadas ao concreto magro. A mineração está ativa no 19º nível, a uma profundidade de cerca de 700 metros (Wendel 2015).

A mina ficou famosa em duas diferentes épocas, quando foram encontrados excelentes espécimes de várias espécies diferentes: nas décadas de 1960 e 1970, foram encontrados grandes cristais de barita e fluorita; Nos anos 80, excelentes espécimes de minerais secundários, como escorodita, olivenita, clinoclase e muitos outros (Wendel 2015).

Observa-se na Tabela 2.2 um resumo cronológico dos principais acontecimentos da extensa trajetória da mina de Clara até os dias atuais.

Tabela 2.2: Histórico da mina de Clara (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).

ANO	Histórico da mina de Clara em Oberwolfach
1898	Início da produção de barita na mina de Clara em Oberwolfach / Floresta Negra.
1926	Fundação da <i>Sachtleben AG für Bergbau und chemische industrie</i>
1957	Início da produção de barita em <i>Dreislar / Sauerland</i>
1970	A integração da <i>Sachtleben AG</i> no grupo <i>Metallgesellschaft AG</i> , Frankfurt, mais tarde renomeou <i>mg technologies</i> , hoje <i>GEA Group</i>
1978	Início da produção de fluorita em <i>Wolfach</i>
1990	Aquisição de 25% da participação na <i>Deutsche Baryt-Industrie</i>
2002	Independência legal da <i>Sachtleben Bergbau GmbH</i> através da aquisição administrativa
2004	Aquisição de 50% de participação adicional na <i>Deutsche Baryt-Industrie</i>
2009	Alteração do status legal da empresa para <i>Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG</i>
2010	Mudança da sede corporativa de <i>Lennestadt</i> para <i>Hausach</i>
2015/16	<i>Sachtleben Minerals</i>

2.4.2 Extração, processamento e transporte

Minério de barita está sendo minerado continuamente há mais de 110 anos da mina de Clara no vale Rankach em Oberwolfach. O minério de fluorita está sendo extraído há mais de 30 anos. Por ano, 160.000 toneladas de minério bruto são extraídas, com elevados padrões técnicos. A mina subterrânea altamente mecanizada, opera em veios conhecidos desde a Idade Média por meio de perfuração e detonação, recentemente também por corte mecanizado. O transporte do minério é tratado por carregadeiras *LHD* controladas por rádio. Os túneis são suportados principalmente por concreto projetado e parafusos de suspensão no teto, como observado na Figura 2.2. O minério extraído é transportado por caminhões diretamente do subsolo para a planta de processamento em Wolfach, a cerca de 13 quilômetros de distância (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).

Na planta de processamento em Wolfach, o minério bruto é triturado, classificado e lavado, como observado na Figura 2.3. A fração mais grossa passa por um separador médio-pesado de dois estágios. Já a fração fina é dividida de acordo com a densidade por separadores em espiral para posteriormente ser destratada. Uma parte do concentrado mais áspero, resultante da separação pela densidade, é alimentada na moagem úmida na planta de flotação. Os concentrados de fluoreto e barita, com grau de concentrado 97%, são produzidos por flotação em vários estágios. Os concentrados de fluorita, para a produção de ácido fluorídrico (*acidspar*)

estão prontos para o transporte após a desidratação mecânica por filtro de tambor a vácuo (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).

Os concentrados de fluorita secos são enviados a granel, por caminhões silo, ensacados em sacos de papel ou grandes bolsas após secagem térmica e triagem de proteção. Da mesma forma, os concentrados de barita são secos mecanicamente, seguidos de secagem térmica. Outra porção de pré-concentrados, obtida com a separação pela densidade, sofre secagem térmica sem adicionar nenhuma outra substância. Assim como os concentrados de barita na flotação, esses produtos são finalmente moídos por várias instalações de moagem e classificados para uma finura específica. As baritas moídas são transportadas a granel, por caminhões silo, ensacados em sacos de papel ou grandes bolsas. Uma terceira parte dos produtos da separação pela densidade é carregada por caminhões basculantes e ensacada em sacos de papel após a classificação em um agregado para concreto que exige características especiais, em conformidade com os padrões das normas. Afim de garantir o nível de qualidade do produto, todos os processos de produção são monitorados 24 horas por dia, além de um grande número de testes e análises modernos que são realizados regularmente (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).

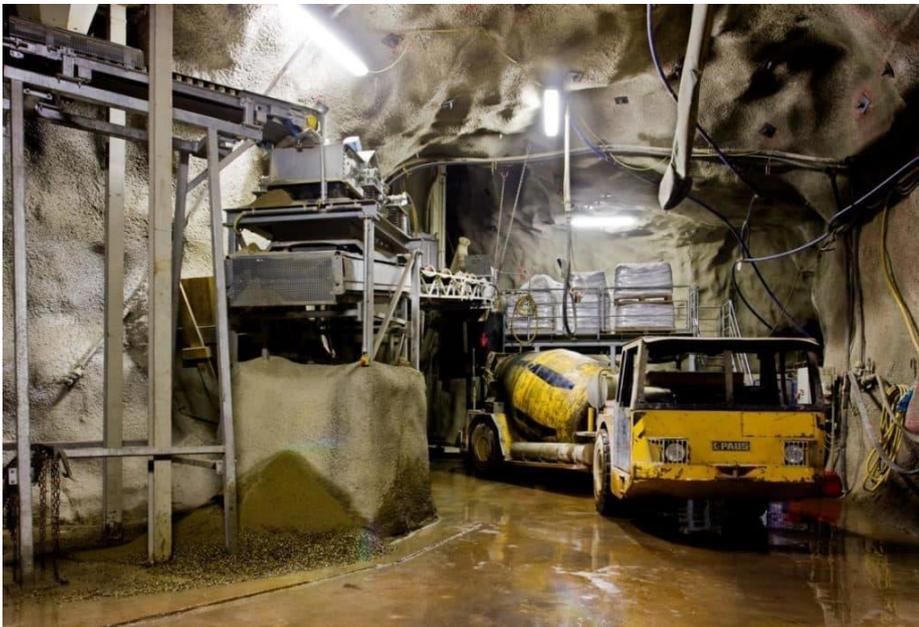


Figura 2.2: Foto de dentro da Mina de Clara, onde é possível observar o concreto projetado e os parafusos de suspensão no teto.

Fonte: (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).



Figura 2.3: Etapas do processamento do minério coletado na Mina de Clara.

Fonte: (Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG 2015).

2.4.3 Geologia local

Os veios são hospedados por unidades de paragnaisse e metatexito, compostos predominantemente de quartzo, plagioclásio, biotita, ortoclásio e menor hornblenda (idade de metamorfismo em torno de 330 Ma). Os minerais dos gnaisses das rochas hospedeiras mostram forte sericitização e / ou cloritização acompanhados por uma forte silicificação (alteração hidrotermal na qual o percentual de quartzo, opala, calcedônia, jaspe ou outra forma de sílica amorfa aumenta nas rochas) e precipitação de hematita. O sistema de veios de Clara foi subdividido em cinco estágios de mineralização, incluindo vários subestágios (Huck 1984).

Observa-se na Figura 2.4, mapa geológico do sistema do veio da mina de Clara, mostrando os principais estágios hidrotermais, principais estruturas tectônicas e seção transversal da mina de Clara com o desenvolvimento da mina projetada.

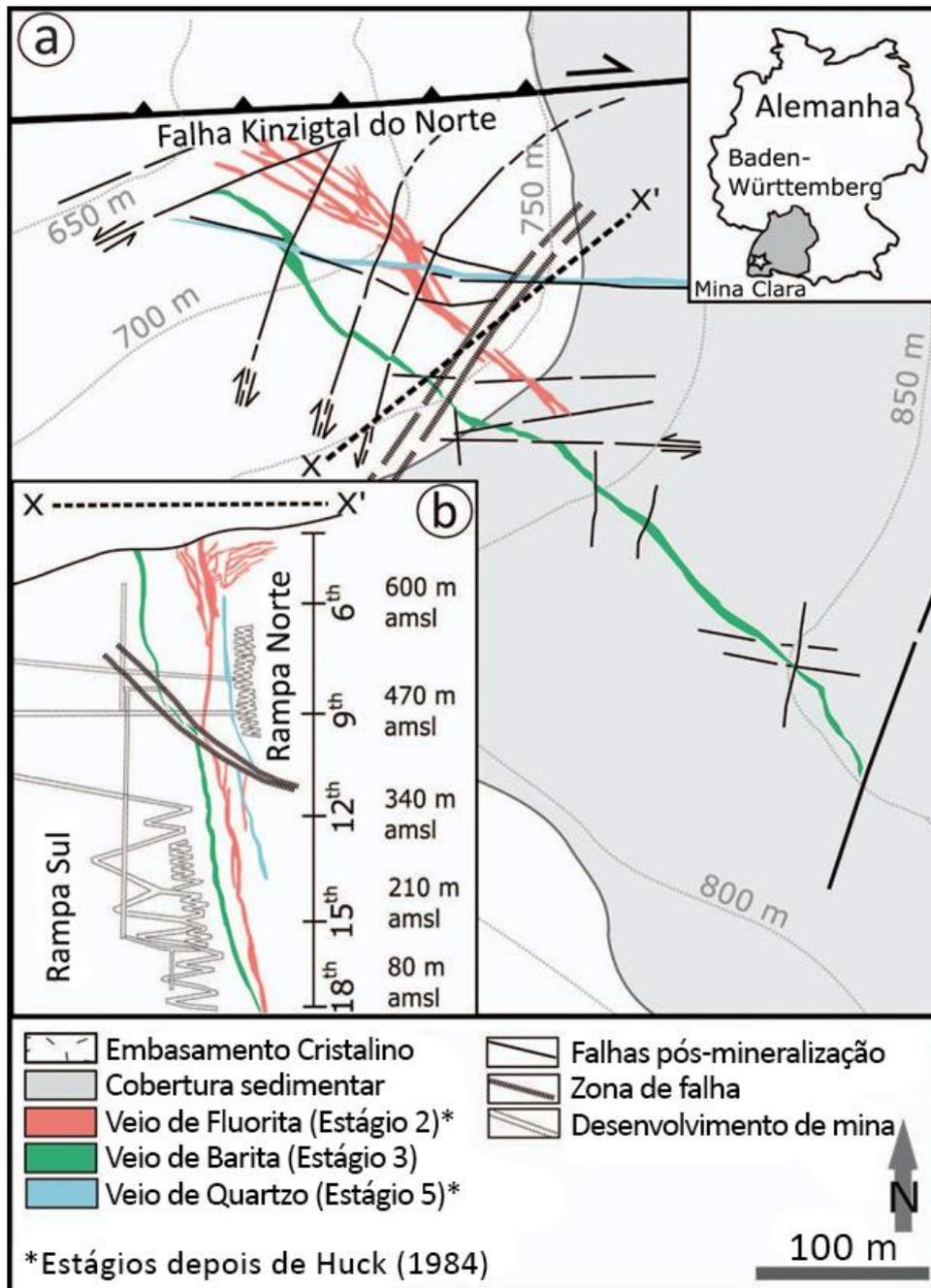


Figura 2.4: Mapa geológico do sistema do veio da mina de Clara.

Adaptada de (Huck 1984).

O primeiro estágio (1) é representado pela silicificação intensa do gnaiss hospedeiro e é seguido pelo segundo estágio (2) (estágio principal de fluorita) que consiste em fluorita-quartzo-sellaíta de até 12 metros de espessura, simultaneamente com pirita, calcopirita, ferberita e minerais da série de soluções sólidas tennantita-tetraedrita, conhecidos também como “fahlore”. O terceiro estágio (3) (estágio principal de barita) atravessa e segue o veio de fluorita mais antigo, particularmente no sentido sudeste (SE), mas principalmente paralelo a ele

e discordante a cobertura sedimentar. O estágio principal da barita é subdividido em 4 subestágios diferentes (Huck 1984; Keim *et al.* 2019).

O primeiro e o segundo subestágio consistem em barita e fluorita, juntamente com pequenas quantidades de agregados de pirita-marcassita e calcopirita. O terceiro subestágio é caracterizado por camadas alternadas de barita branca de granulação média, fluorita cinza e quartzo, juntamente com sulfetos intercalados. A espessura das camadas de sulfeto varia de alguns milímetros a alguns decímetros. Para uma maior profundidade, a proporção de sulfetos aumenta. Os minerais de sulfeto ocorrem predominantemente na parte sul do veio e consistem principalmente em calcopirita e fahlore cultivados com fluorita. Este subestágio é conhecido como “*silverspar*” (barita rica em minérios de prata), processado na mina de Clara para produzir concentrados de prata e cobre (Keim *et al.* 2019).

O *silverspar* pode ser subdividido em dois grupos mineralogicamente diferentes: o grupo de nível superior é caracterizado por uma mineralogia relativamente simples (fahlore, calcopirita e enargita) e está presente entre o 4º e o 10º nível (690-450 m acima da média nível do mar). O grupo de nível mais baixo foi encontrado apenas abaixo do 10º nível até o atual nível de mineração, e mostra uma mineralogia mais complexa (Ag – sulfossais, fahlore e calcopirita) (Walenta 1992; Keim *et al.* 2019).

Além da mineralização normal com sulfeto de Ag-Cu, o *silverspar* mostra variações mineralógicas espacialmente confinadas pela ocorrência adicional de grandes quantidades de arsenopirita e / ou galena. Embora seja provável que o *silverspar* também tenha ocorrido acima do 4º nível, ele não é preservado devido ao clima intenso. No quarto subestágio, os cristais de barita de grão grosso cresceram junto com fluorita, fahlore e calcopirita. Não se sabe ao certo se esses grãos de sulfeto representam produtos de remobilização do terceiro subestágio ou podem ser atribuídos a um estágio distinto de mineralização (Huck 1984).

O quarto estágio é caracterizado por diferentes gerações de barita, fluorita, siderita e calcopirita mais marcassita e é chamado de “interestágio de barita”. O quinto estágio é dominado pelo quartzo e é chamado de estágio principal de quartzo; corta os veios mais antigos de fluorita e barita. Este estágio se desenvolveu em estreita relação com a grande zona de cisalhamento regional ENE-WSW, a falha Kinzigtal do Norte. A formação do estágio cinco é subdividido em quatro subestágios diferentes, porém o mais importante é o quarto subestágio, que contém galena e calcopirita, geralmente cortando os veios de fluorita e barita, levando a

uma silicificação dos minerais da ganga, especialmente da barita. Este subestágio atinge até 5 m de espessura na parte norte, formando um veio separado, chamado “*Diagonaltrum*” (Huck 1984; Keim *et al.* 2019).

Dois estágios não foram mencionados por Huck (1984). O primeiro um quartzito avermelhado e de granulação fina, contendo plaquetas de hematita minúsculas e roscoelite, ferberita e scheelita, possui veios de quartzo-fluorita-barita, chamado de “material de scheelita”, ou seja, material rico em scheelita. O segundo, estudado por Burisch (2018), um tipo de mineração de vários carbonatos de Ca-Mg-Fe (calcita, siderita, anquerita, dolomita) em rochas hospedeiras revestidas de quartzo com pequenas quantidades de calcopirita, esfalerita e um gesso (presente em pequenas fraturas que cortam todos os outros veios) (Markl *et al.* 2019).

A datação por idade do estágio principal da fluorita revela idades de 130 ± 20 milhões de anos (Ma) (fluorita, barita; método Rb-Sr), 143 ± 2 Ma (sericita da rocha hospedeira; método Rb-Sr) e 173 ± 2 Ma (ferberita; método U-Pb). Já o estágio principal de barita tem idade 144 ± 5 Ma (rocha hospedeira ilita; método Rb-Sr). Isso mostra que a principal mineralização do sistema de veios de Clara pertence ao grupo do veio Jurássico-Cretáceo, formado por uma mistura de fluidos (Staude *et al.* 2009; Pfaff *et al.* 2012).

Observa-se na Tabela 2.3 uma compilação dos estágios de mineralização dos veios da mina de Clara, depois de Huck (1984), incluindo os estágios principais, subestágios, sulfetos importantes e restrições de idade.

Tabela 2.3: Compilação dos estágios de mineralização dos veios da mina de Clara, na Alemanha.

Estágios principais acordo com Hulk (1984) e Markl (2019)	Minerais principais	Restrições de idade (Ma)
(P1) Silicificação	Hematita, pirita, marcassita	
(P2) "Material de scheelita"	Bismuto nativo, níquel skutterudita, rammelsbergita, uraninita, pirita, naumannita	173+-2 (ferberita)
(P3) Estágio principal de fluorita	pirita, calcopirita, "fahlore", hematita	130 + - 20 (fluorita/barita) 143 + - 2 (sericita de rocha hospedeira)
(P4) Estágio principal de barita	pirita, marcassita, calcopirita (subestágio 1) pirita, marcassita (subestágio 2) fahlore, calcopirita (subestágio 3) calcopirita (subestágio 4)	144 + - 5 (Rocha hospedeira ilita)
(P5) "Interestágio de barita"	calcopirita, marcassita	
(P6) Estágio principal de quartzo ("Diagonaltrum")	galena, calcopirita	
(P7) Carbonatos	pirita, calcopirita, esfalerita, galena	18.6 + - 0.5, 13.7 + - 2.7, 8.0 + - 0.2, 4.0 + - 2, 0.6 + - 0.2 (Ub-Pb-S-SI em carbonatos) ³

Adaptada de (Markl 2019).

2.4.4 Mineralogia

Associações minerais primárias são aquelas cristalizadas diretamente em um espaço aberto a partir de fluidos hidrotérmicos a temperaturas entre 50 e 250°C e que não substituem nenhuma mineralogia hidrotermal mais antiga. Reações com rochas hospedeiras podem ter ocorrido durante sua formação. Estes sete diferentes tipos de associações de minério e ganga introduziram uma grande variedade de elementos no sistema de veios, sendo os mais importantes Ag, Cu, Co, Ni, Fe, Sb, As, Se, U, Bi, Pb, W, V, Cr, S, Mn, Ca, F, Ba e Mg. Essas associações primárias foram parcialmente modificadas durante vários eventos hidrotermais e supergênicos posteriores (Markl *et al.* 2019).

Os pulsos de fluidos hidrotermais posteriores não precipitaram apenas novas fases nas fraturas recém-abertas, mas também modificaram as mineralizações formadas anteriormente. Este é um processo totalmente hidrotermal e as assembléias modificadas resultantes ainda são dominadas por sulfetos. Portanto, foi denominado de "conjuntos hidrotermais secundários". Os exemplos mais variáveis destes conjuntos são os sulfossais contendo prata e bismuto resultantes da interação de fluidos hidrotermais posteriores com os conjuntos primários "interestágio de barita" e o estágio principal de quartzo (Markl *et al.* 2019).

No “*silverspar*”, o fahlore primário contendo prata reagiu com os fluidos posteriores e uma rica diversidade de novos sulfossais formados, dos quais os mais proeminentes são membros da série polibasita–perceita, que hoje constituem os mais importantes minérios de prata. Membros nomeados por pirargirita da série pirargirita-proustita, benjaminita, billingsleyita, acantita, xantoconita, pirostilpnita, stephanita e freieslebenita pertencem a esta assembleia hidrotermal secundária (Keim *et al.* 2019).

Esses minerais são interpretados como hidrotermais secundários, porque são particularmente entendidos como hidrotermais em muitos depósitos ricos em prata em todo o mundo. Geralmente ocorrem bem cristalizados, com cristais e agregados de até alguns milímetros de tamanho, nenhuma fase oxidada e claramente supergênica, como arsenatos ou carbonatos, os acompanha. 'Fahlore' pobre em prata, arsenopirita, pirita e marcassita também são membros comuns dessas associações hidrotermais secundárias (Keim *et al.* 2019).

Fluidos portadores de Pb interagiram com a assembleia de “*silverspar*” formando galena e Pb-sulfossais como jordanita, geocronita, heyrovskyita, diaforita e berryita. Normalmente, a calcopirita, a perceita e o 'fahlore' são substituídos por famatinita-luzonita hidrotermal de fase posterior. As galenas portadoras de Bi- e Ag da associação primária principal de quartzo reagem com fluidos hidrotermais posteriores para formar sulfossais de Ag-Bi-Pb-Cu, incluindo gustavita, matildita, berryita, pavonita, wittchenita, emplectita e heyrovskyita. Além disso, cobaltita e stibinita ocorrem em pequenas quantidades. A calcopirita é típica dessa associação, assim como a segunda geração de galenas. O mineral de sulfeto bismutinita não faz parte dessa associação, mas ocorre como uma fase supergene posterior junto com minerais típicos do supergene, como cerussita e anglesita (Markl *et al.* 2019).

Desde o Neogeno, após a elevação e erosão praticamente contínuas, fluidos meteóricos entraram no sistema de veios de Clara. No primeiro contato com o veio, estes fluidos meteóricos foram oxidados devido ao seu equilíbrio com o oxigênio atmosférico e insaturados em relação a todos os minerais de ganga e minério presentes no veio de Clara. A combinação dessas condições levou à dissolução de grandes partes dos minerais da ganga e à reprecipitação de pelo menos duas gerações cada uma de barita e fluorita secundárias com assinaturas de elementos traço claramente. Enquanto a primeira geração (branca) de barita hidrotermal contém cerca de 20.000 partes por milhão (ppm) de estrôncio (Sr), a segunda geração (amarela) de barita contém cerca de 5000 ppm de Sr e a mais recente (marrom ou preta, raramente azulada) contém cerca de 1000 ppm de Sr (Staude *et al.* 2011).

A dissolução ou substituição oxidativa de sulfetos hidrotermais resultou na formação de minerais de óxido de supergene, carbonato, arseniato, fosfato e minerais de sulfato contendo muitos metais diferentes, dos quais os mais importantes são Cu, Pb, U, Bi, Sb, Ba, Sr, mineral de terras raras, e Fe. No que diz respeito às sete associações primárias já citadas, as associações secundárias típicas (hidrotermal ou supergênica) incluem, segundo Markl (2019):

- O material de scheelita ganhou considerável interesse nas décadas de 1980 e 1990, devido à ocorrência de associação rica e rara de tungstatos secundários e minerais de vanádio (cuprotungstita, hidrotungstita, filotungstita, hidrokenoelsmoreita, rankachita e lenoblita).
- Magnesita e celestita rara no veio fluorita-sellaita e fases de urânio supergênico singularmente diversa, incluindo torbernita, autunita, uranofana. Fases portadoras de bismuto, como walpurgita, dreyerita, pucherita, schumacherita ou atelestita, também foram descritas nesta fluorita roxa escura, mas são bastante raras, semelhantes às fases portadoras de Ni, como a takovita. A ocorrência de selenetos secundários como umangita e bohdanowiczita e de selênio nativo também pode estar relacionada a esse estágio do supergene. A presença invariável de grandes quantidades de pirita nas proximidades cria um ambiente local reduzido.
- A pirita-marcassita-calcopirita maciça se agrega em algumas partes do veio barita oxidada a uma ampla variedade de sulfatos de Fe e Cu, incluindo jarosita, melanterita, calcantita e espécies mais raras, como römerita e romboclásio. Sulfatos contendo cobre, como brochantita, langita e antlerita são localmente comuns.
- Minerais supergênicos da associação no fahlore dos veios de barita são os mais famosos pela mina de Clara. Isso inclui minerais coloridos de Cu, como olivenita, cornwallita, clinoclasio, agardita, malaquita e azurita, bem como arsenatos bem cristalizados, como escorodita, bariofarmacosiderita e dussertita. Mais assembléias dominadas por Zn com adamita ou adamita rica em Cu só são encontradas nos níveis mais altos. Sulfatos ou sulfatos-arsenatos, como langita, brochantita, parnauite e tirolita, ocorrem apenas localmente, mas em todas as profundidades. Nas porções ricas em Ag do veio, a prata nativa e a acantita são minerais típicos do supergene, às vezes juntamente com clorargirita, bromargirita e iodargirita.
- Frações pobres de 'Fahlore' do veio de barita ocorrem principalmente na parte norte do depósito. A decomposição da calcopirita levou a agregados parcialmente maciços de azurita e malaquita com covelita e ao desenvolvimento de uma interessante

associação de fosfatos de Fe e Cu, que inclui rockbridgeita, beraunita, dufrenita, kidwellita, strengita, fosfoserita, calcossiderita e pseudomalaquita, bem como fosfatos de estrôncio mais raros, como benaunita.

- A galena no “*Diagonaltrum*” foi alterada, produzindo uma grande variedade de minerais de chumbo (Pb) típicos de supergene, como cerussita, anglesita, piromorfita, mimetita, wulfenita, estolizita, caledonita, linarita, bayldonita, duftita e carminita. Malaquita e barita rica em Pb são fases comuns nessas assembléias. Essa associação foi enriquecida com minerais secundários de bismuto (Bi), como bismutita, beyerita, kettnerita, e soluções sólidas de annabergita–eritrita que resultaram das reações de supergene das galenas com gersdorffita. As fases hidrotermais secundárias incluem sulfossais de Ag-Bi, como matildita e berryita.

Três tipos de materiais antropogênicos influenciam a formação de minerais secundários de supergene na mina de Clara desde as décadas de 1970 e 1980. Primeiro, as paredes da mina foram sistematicamente estabilizadas com concreto na década de 1970. Isso introduziu material rico em cálcio (Ca) que, após reação com as águas da mina, resultou na formação de fases como a etringita de sulfato de Ca, que normalmente ocorre com agregados de malaquita pseudoformando tenorita, e com calcita ou monohidrocalcita (Markl *et al.* 2019).

O segundo material são as cinzas das usinas de energia que a mineradora começou a usar para preencher vazios da mina, nos anos 80. Este material também é altamente reativo com os minerais e as águas meteóricas, liberando vários cátions para essas águas e aumentando significativamente o pH. No entanto, não se sabe quais concentrações elementares nas águas das minas analisadas são devidas à interação fluido-cinza. Para tentar neutralizar esse pH, foi adicionado ácido fluorídrico às águas da mina. Esta foi a terceira influência humana na mina de Clara (Markl *et al.* 2019).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Ao longo deste capítulo serão apresentados os materiais estudados, uma resumida apresentação das principais características dos equipamentos mais relevantes usados no desenvolvimento do trabalho, as normas seguidas na execução das diferentes tarefas e por último será feita uma descrição em relação à metodologia utilizada nos diferentes ensaios.

A metodologia adotada se dividiu em quatro diferentes etapas consecutivas, sendo *i*) campo, onde foram coletadas amostras pelo professor orientador Ricardo Scholz, *ii*) revisão bibliográfica e confecção dos embutimentos em resina, *iii*) descrição através do microscópio óptico de luz refletida marca *olympus* modelo *bx51* e do microscópio eletrônico de varrimento (MEV) marca *Jeol* e modelo *JSM – 6510* e *iv*) análise dos dados obtidos e confecção da monografia.

3.2 CAMPO

O campo foi realizado em duas ocasiões: durante um período de junho de 2013 e de outubro de 2018, pelos professores Ricardo Scholz (orientador) e Leonardo Graça, na mina de Clara, Oberwolfach, na Alemanha. Foram coletadas várias amostras do minério de barita-fluorita-prata. Na Figura 3.1 estão listadas seis amostras representativas que foram selecionadas para confecção dos embutimentos, sendo definido os seguintes códigos para as mesmas: SAH – 154, SAH – 155, SAH – 156, SAH – 157, SAH – 158 E SAH – 159.



Figura 3.1: Amostras selecionadas para estudos na monografia. Da esquerda para a direita: SAH – 154, SAH – 155, SAH – 156, SAH – 157, SAH – 158 E SAH – 159.

3.3 REVISÃO DA LITERATURA E CONFECÇÃO DOS EMBUTIMENTOS

Esta etapa se iniciou com uma revisão bibliográfica, afim de levantar informações sobre estudos geológicos anteriores, contexto regional e local, com ênfase aos aspectos mineralógicos com o intuito de obter informações importantes para o estudo. Também foi manuseado a ferramenta *Google Earth*, para analisar imagens da região chamada Floresta Negra Central, com a finalidade observar suas principais feições geomorfológicas, vias de acesso e drenagens.

A confecção dos embutimentos foi realizada pelo técnico do Laboratório de Laminação (LAMIN) do Departamento de Geologia da Escola de Minas (DEGEO). Observa-se Figura 3.2 que as amostras foram serradas em pequenos pedaços com 0,5 mm de espessura e imersas em resina. Após o período de secagem, a amostra foi polida para melhor desempenho nos métodos analíticos.

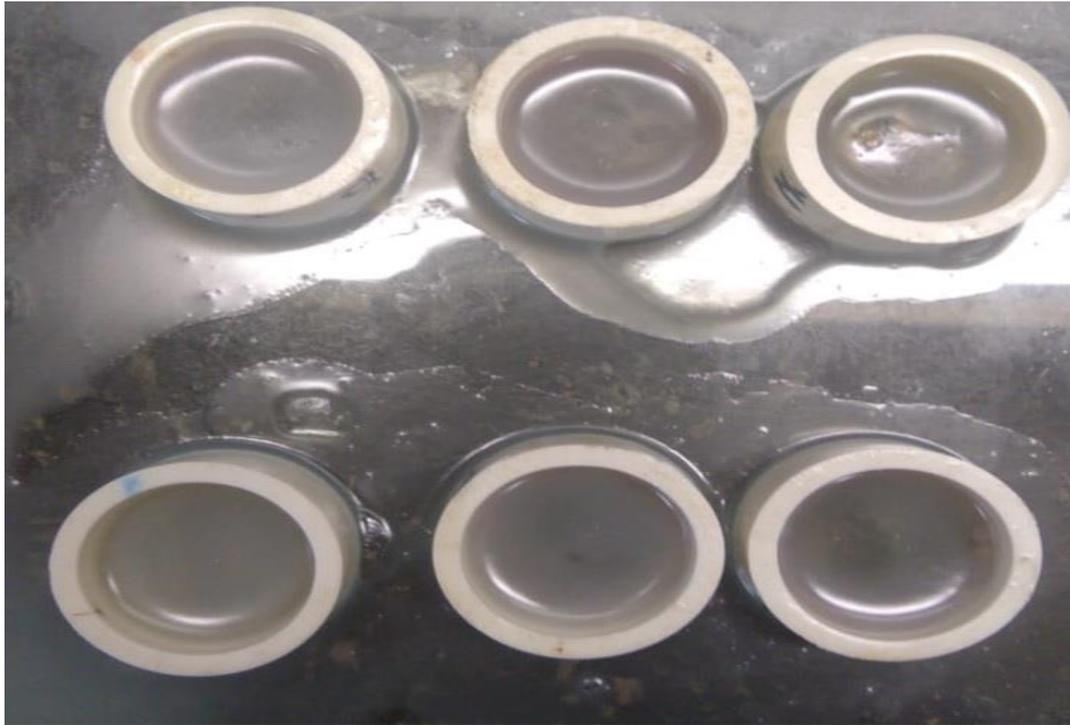


Figura 3.2: Embutimentos com as amostras durante a secagem da resina no Laboratório de Laminação (LAMIN).

3.4 MICROSCÓPIO ÓPTICO DE LUZ REFLETIDA

Para descrição das amostras, primeiramente, foi utilizado no laboratório de Microscopia do DEGEO, o microscópio óptico de luz refletida *Olympus BX51E*, Figura 3.3. Nos microscópios de luz refletida, utilizados para análise de minerais opacos, a fonte de luz encontra-se sobre a amostra e o que é observado na ocular é o resultado da luz refletida sobre a amostra, que retorna pela a objetiva, Figura 3.4.



Figura 3.3: Foto microscópio óptico Olympus modelo BX 51.

(Olympus Corporation 2020).

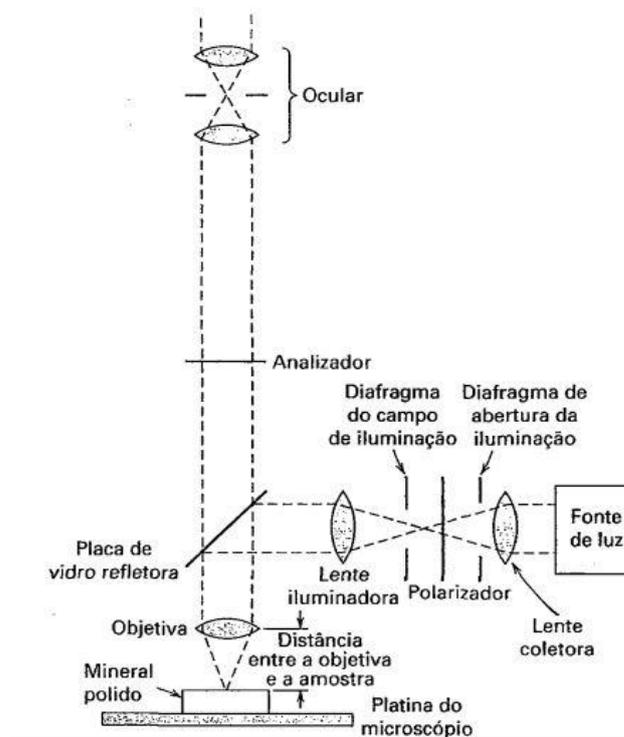


Figura 3.4: Seção transversal esquemática de um microscópio de luz refletida, mostrando a trajetória da luz e alguns dos principais componentes do microscópio.

(Klein & Dutrow 2009).

A luz da fonte passa pela lente coletora, polarizador e lente iluminadora antes de ser refletida no mineral polido e retornar à ocular. Como a maioria dos minerais-minério são opacos, as técnicas de estudo em seções polidas são essenciais para o desenvolvimento do estudo de depósitos de minerais metálicos.

Em luz refletida, as cores, a refletividade e a birreflectância são propriedades diagnósticas. Todas analisadas usando luz polarizada linearmente. A cor é a primeira propriedade a ser observada e geralmente a mais importante, pois é possível filtrar bastante as opções que podem ser esse mineral. A refletividade é a razão entre o fluxo de luz incidente sobre um sistema que é refletida. Esta é uma propriedade que pode ser medida com precisão, em laboratório, através de equipamentos e os métodos específicos e é dada em porcentagem. Porém neste estudo a refletividade será classificada em: muito alta, alta, média e baixa (Klein & Dutrow 2009).

A maioria dos minerais apresentam mudança de reflexão e na cor ao girar a platina do microscópio. A mudança de reflexão é uma propriedade denominada birreflexão, e a mudança de cor é uma propriedade chamada pleocroísmo de reflexão. Contudo, seções (basais) isométricas de cristais hexagonais e tetragonais não exibem quaisquer destas propriedades, assim como os minerais cúbicos. A birreflectância é classificada de acordo com sua intensidade: muito fraca, fraca, moderada, forte e muito forte. Já no pleocroísmo de reflexão, é importante observar quais cores em diferentes orientações da platina (Craig *et al.* 1981).

Através da luz polarizada cruzada, é possível analisar as propriedades chamadas anisotropia e reflexão interna. A primeira é observada quando se gira a platina e ocorre alteração na extinção do mineral. Em seções basais, assim como em minerais cúbicos, o mineral permanece extinto, sendo denominado isótropo. Fases na categoria intermediária de transparência podem ser suficientemente transparentes para permitir que luz penetre profundamente abaixo da superfície e seja refletida de volta ao observador através das fraturas ou falhas dentro do cristal. Esta luz aparecerá como áreas difusas ou pequenas áreas conhecidas como reflexões internas (Craig *et al.* 1981).

A dureza é uma propriedade muito importante do mineral, sendo três tipos mais amplamente usados. A primeira é a dureza ao polimento, que foi empregada neste trabalho para descrição das amostras. É definida como a resistência de um material à abrasão no polimento. Os minerais mais duros são consumidos mais lentamente que os macios, ou seja, eles se

posicionam acima das superfícies de grãos macios. Este efeito é chamado de *relevo de polimento*. Para se estimar a dureza relativa, utiliza-se um teste usando a *linha de luz de Kalb*, onde se foca sobre uma linha limite entre dois grãos e aumenta a distância entre a objetiva e o mineral, abaixando a platina até a imagem começar a sair de foco. A chamada *linha de luz de Kalb* se moverá em direção ao mineral mais macio, ou seja, com menor relevo. No presente estudo, o relevo foi classificado em: muito alto, alto, médio e baixo. A dureza ao risco, o segundo tipo de dureza, é notada quando um risco se estende através do limite de dois ou mais grãos de minerais, ao ser gravado mais a fundo no mineral mais macio, indicando a dureza relativa. O terceiro tipo de dureza é um tipo quantitativo de determinação e é chamado de dureza de micro reentrância (Craig *et al.* 1981).

Propriedades estruturais e morfológicas são de um aspecto essencial das texturas de minerais de minérios e assembleias minerais. Na análise microscópica, o hábito é classificado da mesma forma que amostras de mão, porém uma superfície polida dá visão de apenas duas dimensões de um objeto tridimensional. A clivagem é uma propriedade que não é bem observada em seções polidas, mas pode ser vista como um conjunto de fraturas. A geminação pode ocorrer em minerais durante o crescimento inicial, durante a inversão estrutural no resfriamento ou como resultado de deformação. Nos minerais opacos, três tipos de geminação podem ser constatados: crescimento, inversão e deformação. A primeira ocorre como gêmeos lamelares de largura irregular presentes em apenas alguns grãos. Inversão acontece geralmente como redes, não paralelas ao longo dos grãos. Já a deformação aparece como lamelas uniformemente espessas, passando frequentemente por grãos adjacentes (Ramdohr 1969).

3.5 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA - MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), é um dos aparelhos mais utilizados para investigar a microestrutura de materiais metálicos. Pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. A principal razão da sua utilização é a alta resolução que pode ser obtida. Quanto ao seu princípio de funcionamento trata-se, basicamente, de um canhão de elétrons que produz um feixe de elétrons numa coluna sob vácuo, que é, em seguida, focado e dirigido de modo a incidir numa pequena área da amostra (Dedavid *et al.* 2007).

Antes de serem analisadas pelo MEV, as amostras passam por um processo de metalização, no qual camadas de metal ou de não-metal são depositadas em alto vácuo sobre superfícies preparadas de plástico, metais, vidros, ou outros materiais. As partes a serem metalizadas são limpas por um processo chamado de descarga iônica e em seguida metalizadas em um único ciclo de trabalho. A metalização deve ser feita afim de evitar a fusão da amostra, em aparelhos como os da Figura 6, que pode ocorrer no momento em que há a desaceleração do feixe de elétrons que incide, e para atuar como condutor, para “escoar” os elétrons que incidem do feixe na amostra evitando que a carga elétrica gerada se acumule sobre a feição e atrapalhe a análise. A escolha do condutor deve ser feita de modo que este não coincida com o elemento de interesse da amostra, para não superestimar resultados. O Au e o C são alguns exemplos de condutores usados na metalização dos embutimentos (Luz *et al.* 2010).

As bobinas de varrimento permitem que o feixe varra uma pequena região da superfície da amostra. Os elétrons retro difundidos de pequeno ângulo interatuam com as saliências da superfície e dão origem a elétrons secundários, os quais provocam um sinal eletrônico, o qual origina, por sua vez uma imagem com uma profundidade de campo até cerca de 300 vezes a de um microscópio óptico. A resolução dos MEV é de cerca de 5 nanômetros, com uma larga gama de ampliações variando de 15 a 100 000 vezes (Nagatani 1987).

Observa-se na Figura 3.5 o desenho esquemático dos componentes básicos do MEV, com uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

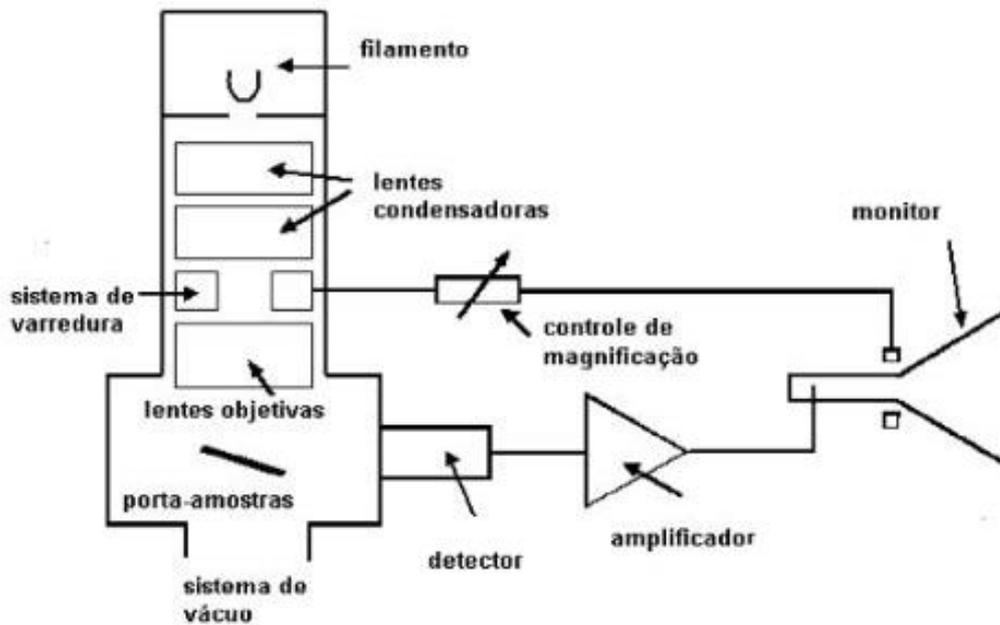


Figura 3.5: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.

(Dedavid *et al.* 2007).

A Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é um método que foi usado no MEV para medir a energia dos elétrons, que torna a identificação pontual algo rápido e preciso. O equipamento de MEV, marca *Jeol*, modelo JSM – 6510, pertence ao Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) do Departamento de Geologia da Escola de Minas (DEGEO), Figura 3.6.

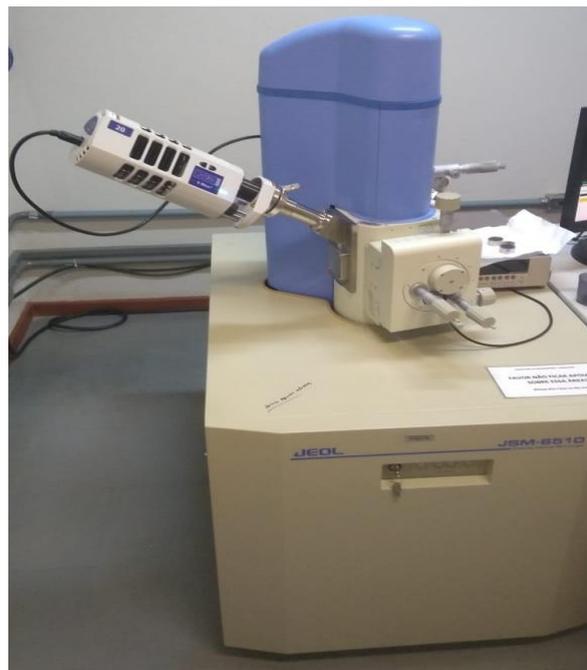


Figura 3.6: Microscópio de varredura eletrônico modelo JSM – 6510.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental, e em seguida sua interpretação. Os resultados são apresentados em tabelas, gráficos e imagens, de modo a proporcionar uma maior facilidade de leitura e análise. Ao comparar os resultados das análises com a base de dados do site *mindat.org*, é possível chegar ao nome do mineral. No caso deste estudo em específico, houve uma contaminação de oxigênio na atmosfera do equipamento (MEV). Isso fez com que o O aparecesse em todas as análises, mesmo em amostras que ele não seria possivelmente presente. Por isso, para melhor interpretação das análises, o O não foi considerado para sulfetos e arsenietos, bem como minerais com S, Sb, Pb, Ag, Bi, As. O oxigênio foi deixado nos gráficos e nas tabelas de espectros para elucidar a contaminação. Já para os demais minerais como quartzo, barita e fluorita, o oxigênio foi considerado nas análises.

4.2 AMOSTRA SAH – 154

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.1 e a Figura 4.2. Podem-se observar grandes cristais subédricos tabulares de cor cinza esbranquiçado, com alta refletividade e alto relevo, sem birrefletância e com fraca anisotropia da cor preta para marrom escuro. Também é possível observar inclusões do que parece ser quartzo, sendo necessária a utilização de MEV para confirmação. Além desses minerais, é possível identificar cristais anédricos de cor cinza claro, refletividade e relevo médios, com ausência de anisotropia e birrefletância. Também há zoneamentos nas bordas desses cristais. Foram definidos três campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

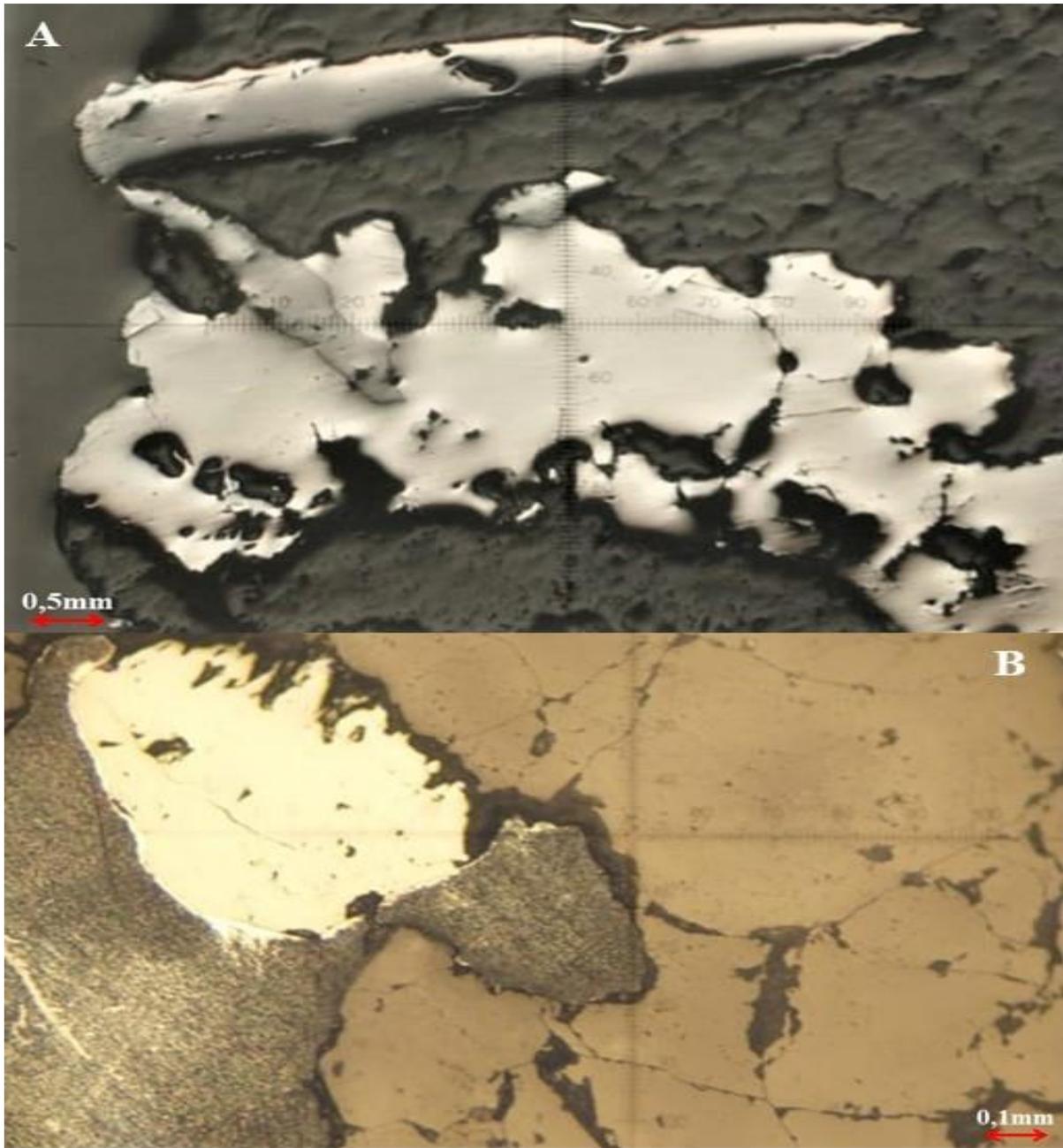


Figura 4.1: Fotomicrografias da amostra SAH - 154.

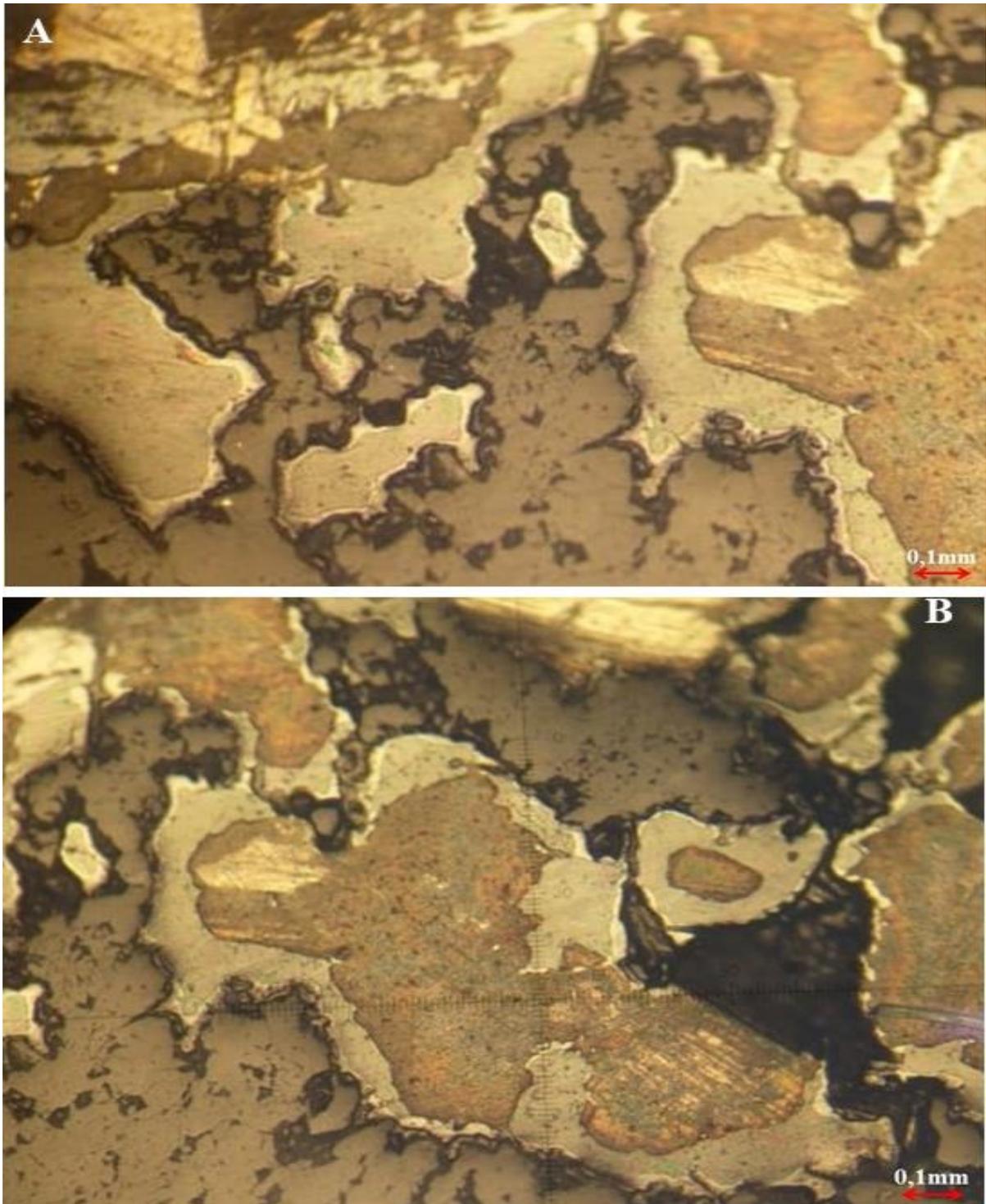


Figura 4.2: Fotomicrografias da amostra SAH - 154.

4.2.1 MEV / Amostra SAH – 154

Campo 1

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.3. Cinco pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 1*, *spectrum 2*, *spectrum 3*, *spectrum 4* e *spectrum 5*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

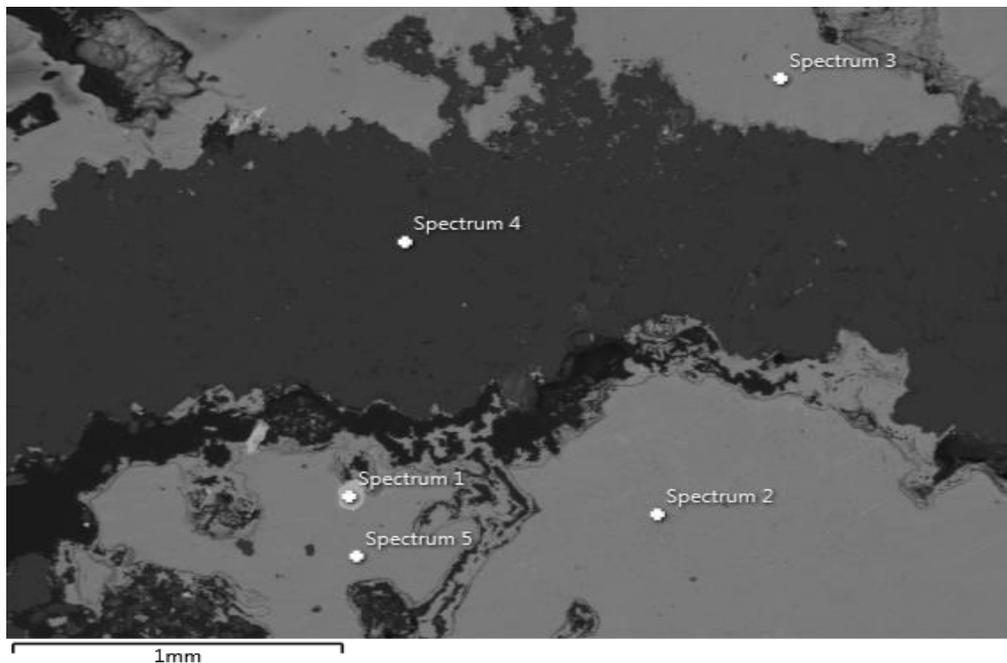


Figura 4.3: Imagem por MEV da amostra SAH-154 no campo 1.

No ponto *spectrum 1*, foi observado no espectrômetro, que detecta a energia emitida, picos característicos de alguns elementos como Sb e S, como apresentado na Figura 4.4. Com base na composição mineralógica obtida, o mineral é compatível com stibnita.

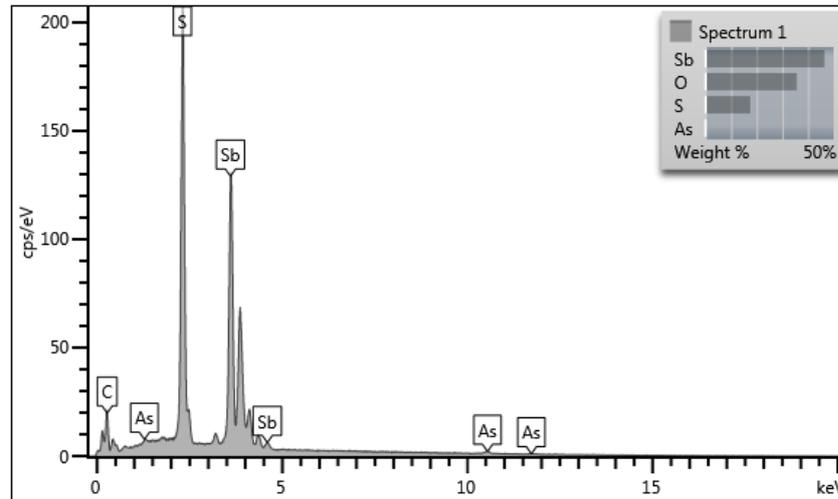


Figura 4.4: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 1.

Tanto no ponto *spectrum 2* como no *spectrum 3* e no *spectrum 5*, é possível observar a predominância de As, como apresentado na Figura 4.5. A composição mineralógica é compatível com arsênio nativo.

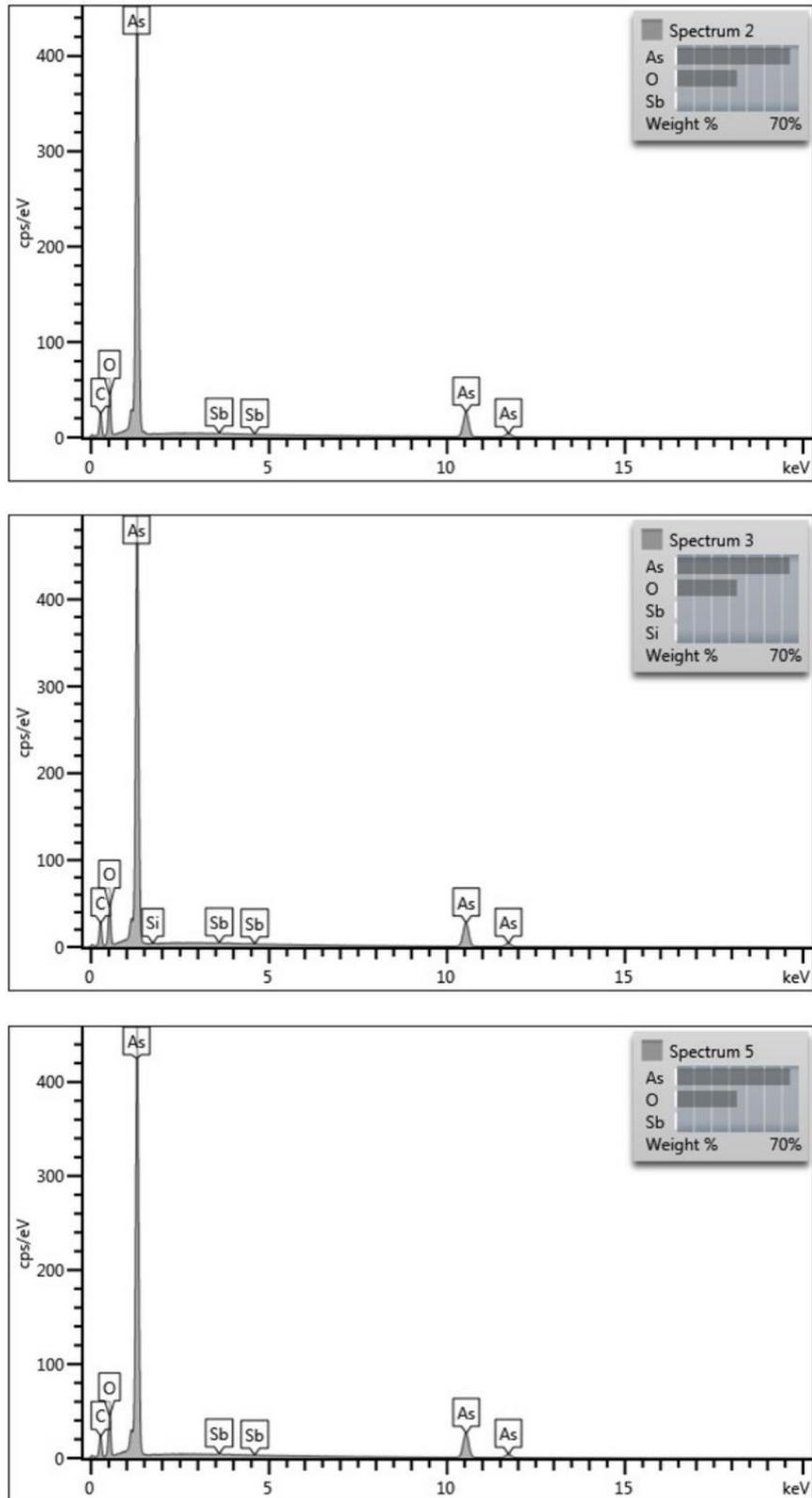


Figura 4.5: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 2, 3 e 5.

A Figura 4.6 representa o *spectrum* 4. A área analisada apresenta cor cinza escuro, indicando um mineral com baixa massa atômica com predominância quase que total dos elementos Si e O, indicando ser o mineral quartzo.

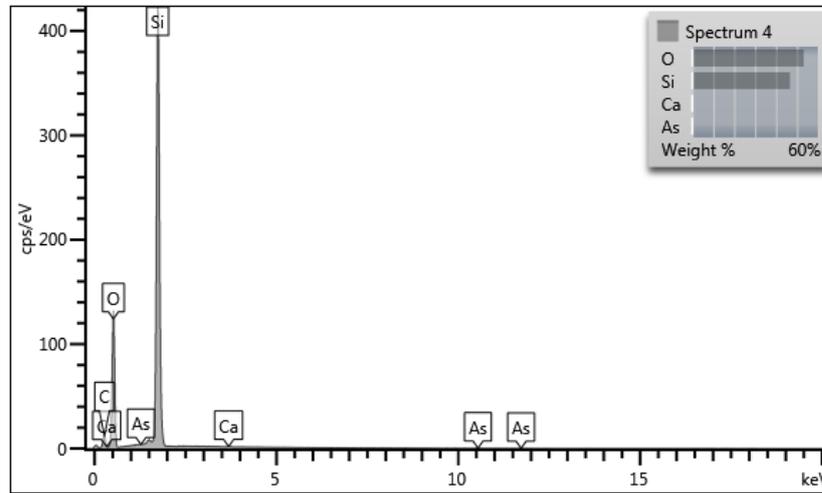


Figura 4.6: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 4.

Os resultados exibidos na Tabela 4.1 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podendo observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.1: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 1.

Ponto:	<i>Spectrum</i> 1	<i>Spectrum</i> 2	<i>Spectrum</i> 3	<i>Spectrum</i> 4	<i>Spectrum</i> 5
O	35,62	34,73	34,78	53,2	34,72
Si	-	-	0,13	46,64	-
S	17,54	-	-	-	-
Ca	-	-	-	0,1	-
As	0,39	64,95	64,73	0,06	64,91
Sb	46,46	0,32	0,37	-	0,37
Total	100	100	100	100	100
Mineral:	Stibnita	Arsênio nativo	Arsênio nativo	Quartzo	Arsênio nativo

Campo 2

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, fez-se observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.7. Sete pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum* 6, *spectrum* 7, *spectrum* 8, *spectrum* 9, *spectrum* 10,

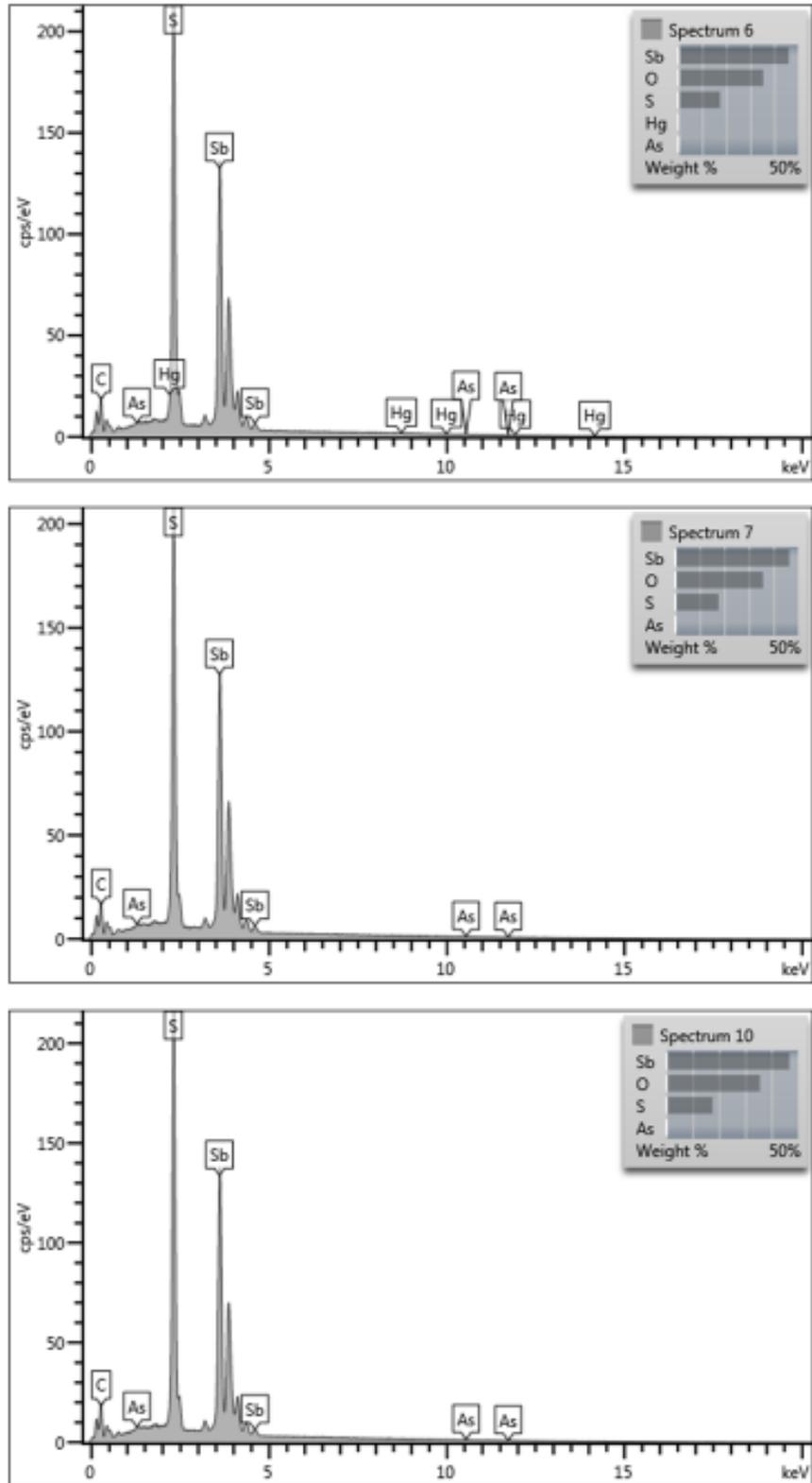


Figura 4.8: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 6, 7 e 10 respectivamente.

Já a Figura 4.9 representa o ponto *spectrum 8*, *spectrum 9* e *spectrum 12*. O elemento Arsênio (As) possui quase 70% do peso relativo entre os elementos arsênio nativo.

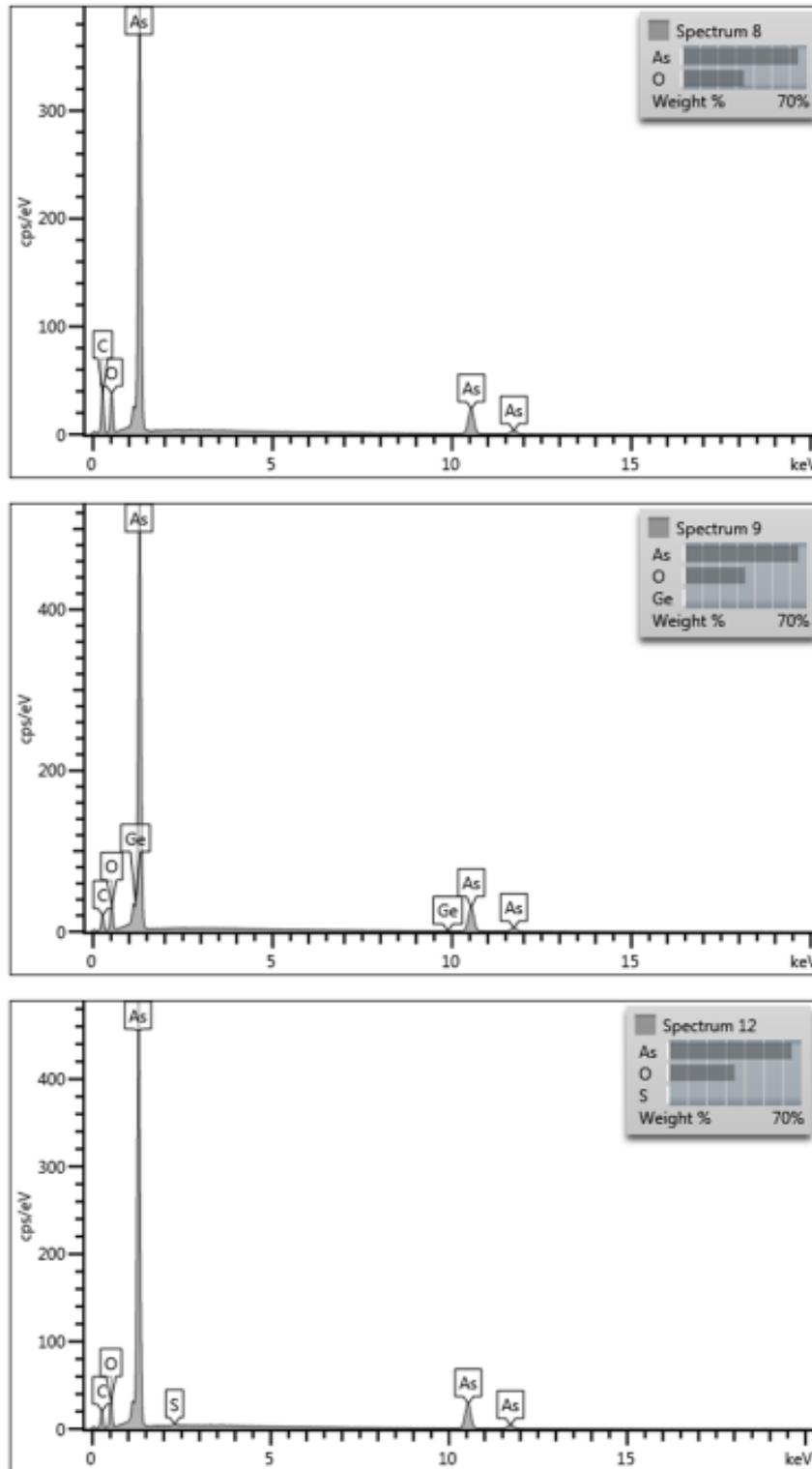


Figura 4.9: Espectro da amostra SAH-154 nos pontos 8, 9 e 12.

O ponto *spectrum* 11 é representado pela Figura 4.10, onde foram identificados os elementos O, Si, Al e S. Porém a grande predominância de Si e O, indicando ser o mineral quartzo.

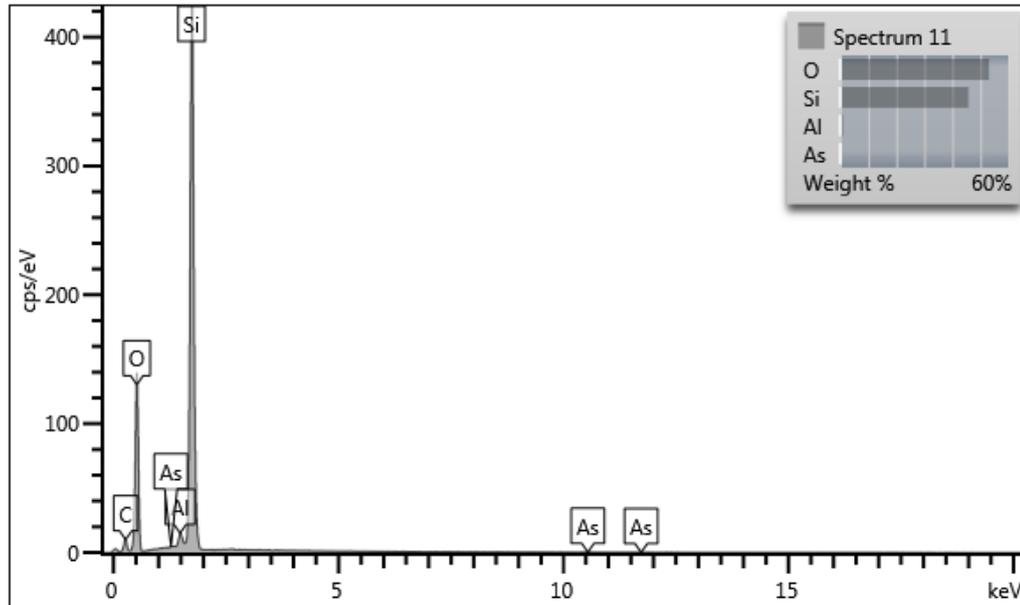


Figura 4.10: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 11.

Os resultados exibidos na Tabela 4.2 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podendo observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.2: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 2.

Pontos	<i>Spectrum</i> 6	<i>Spectrum</i> 7	<i>Spectrum</i> 8	<i>Spectrum</i> 9	<i>Spectrum</i> 10	<i>Spectrum</i> 11	<i>Spectrum</i> 12
O	35,38	35,66	34,8	34,8	35,57	53,1	34,91
Al	-	-	-	-	-	1,05	-
Si	-	-	-	-	-	45,74	-
S	17,44	17,61	-	-	17,53	-	0,16
Ge	-	-	-	-	-	-	-
As	0,22	0,28	65,2	65,2	0,25	0,12	64,93
Sb	46,08	46,45	-	-	46,65	-	-
Hg	0,89	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100
Mineral	Stibnita	Stibnita	Arsênio	Arsênio	Stibnita	Quartzo	Arsênio

Fonte: Adaptada de Laboratório de Microscopia e Microanálises (DEGEO).

Campo 3

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.11. Dois pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum* 13 e *spectrum* 14. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

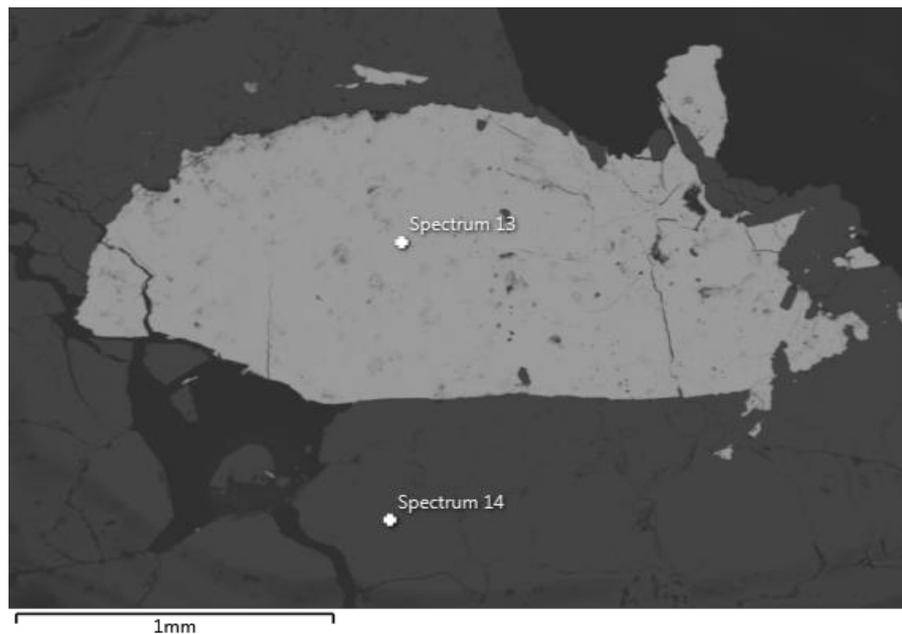


Figura 4.11: Imagem por MEV da amostra SAH-154 no campo 3.

O *spectrum* 13 é representado na Figura 4.12, onde foram identificados predominantemente os elementos Sb e S, indicando o mineral stibnita. Já na Figura 4.13, é possível observar os elementos Si e O, indicando que no ponto *spectrum* 14 se trata do mineral quartzo. Na Tabela 4.3 é possível observar, de uma forma mais simplificada, a análise dos teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podendo observar a composição de cada área demarcada.

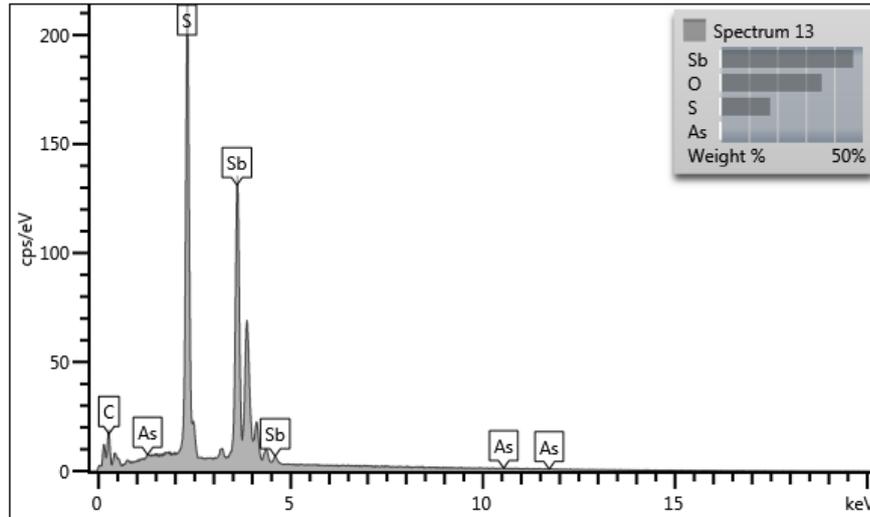


Figura 4.12: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 13.

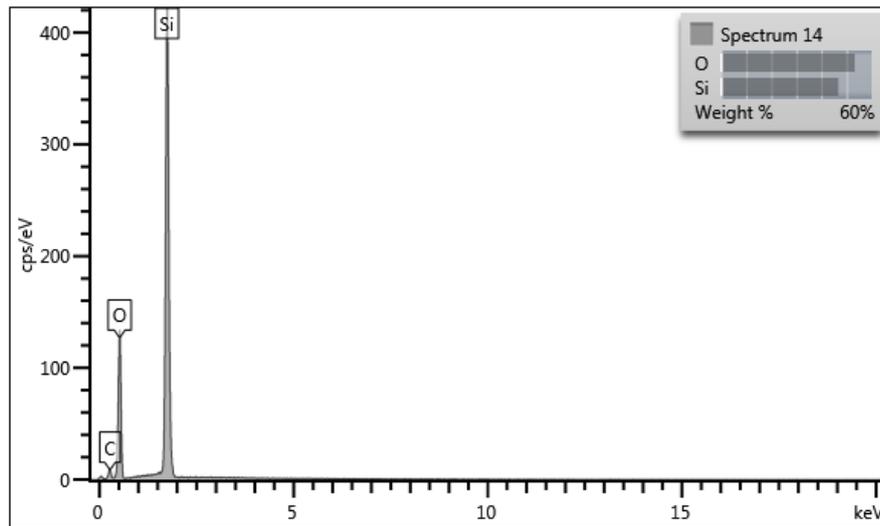


Figura 4.13: Espectro da amostra SAH-154 no ponto 14.

Tabela 4.3: Distribuição de teores da amostra SAH-154 no campo 3.

Pontos	<i>Spectrum 13</i>	<i>Spectrum 14</i>
O	35,61	53,26
Si	-	46,74
S	17,58	-
As	0,22	-
Sb	46,59	-
Total	100	100
Minerais:	Stibnita	Quartzo

4.3 AMOSTRA SAH – 155

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.14 e Figura 4.15. Podem-se observar cristais anédricos amarelos e azuis, de variados tamanhos, com relevo médio, alta refletividade e sem anisotropia, sobre uma matriz de quartzo, sendo necessária a utilização de MEV para confirmação. Dentro destes, pequenos cristais de cor cinza esbranquiçado, assim como cristais creme amarelados são verificados. Alguns cristais apresentavam alteração nas bordas. Foram definidos dois campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

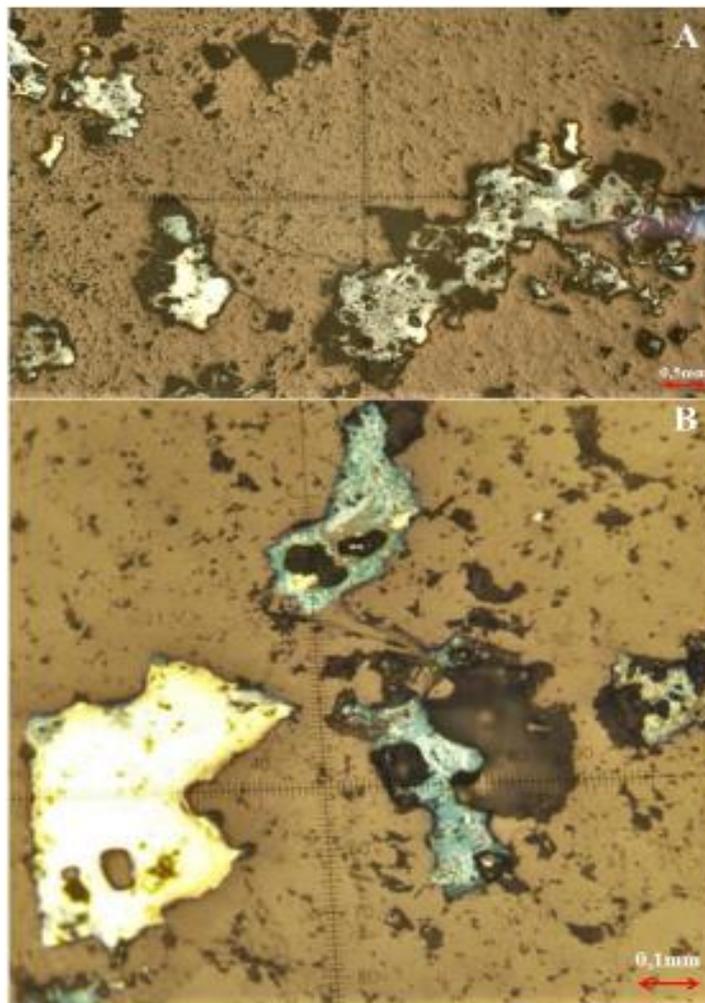


Figura 4.14: Fotomicrografias da amostra SAH - 155.

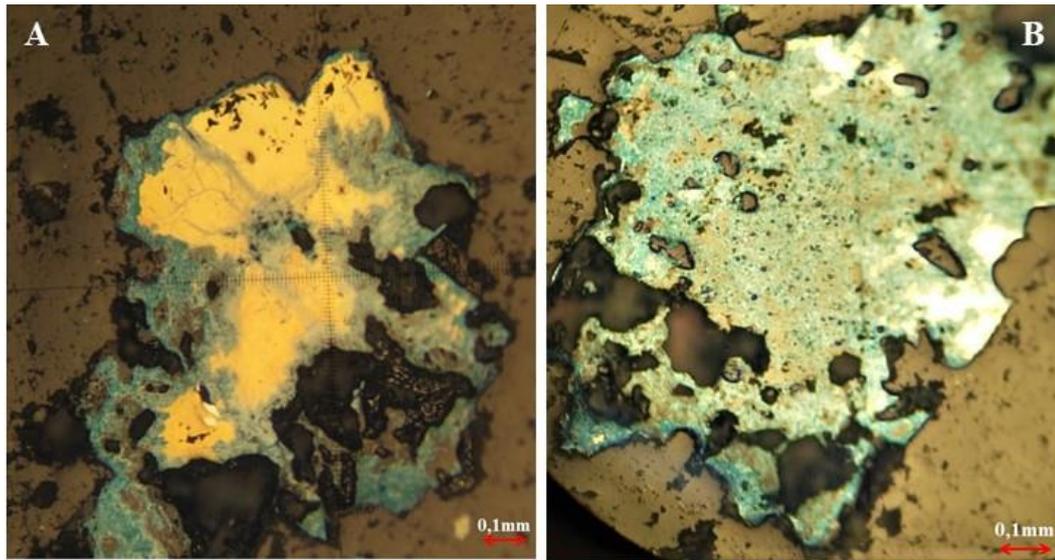


Figura 4.15: Fotomicrografias da amostra SAH - 155.

4.3.1 MEV/ Amostra SAH - 155

Campo 1

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.16. Seis pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 1*, *spectrum 2*, *spectrum 3*, *spectrum 4*, *spectrum 5* e *spectrum 6*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

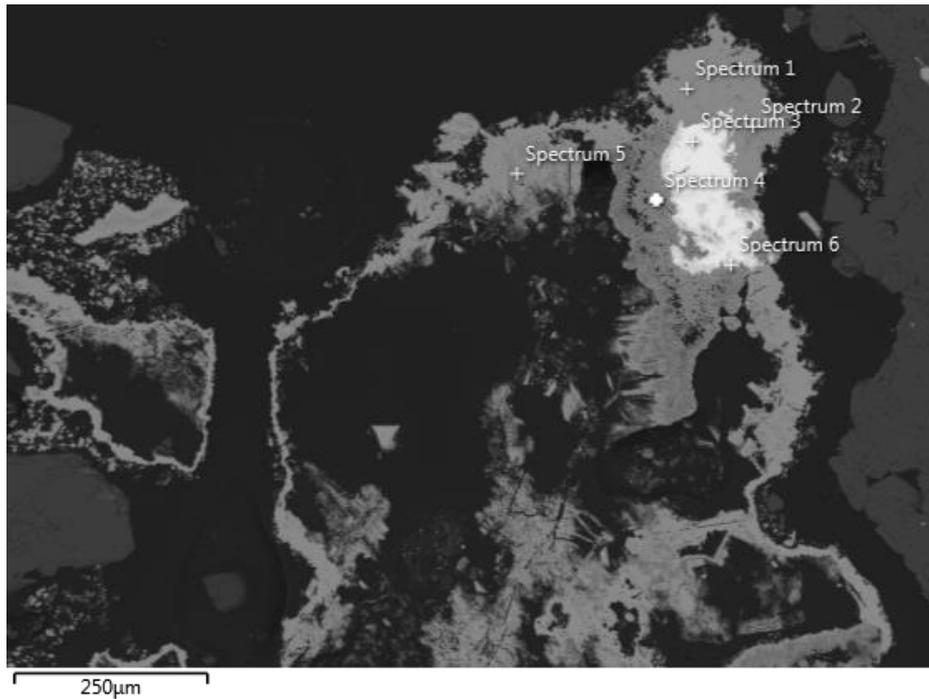


Figura 4.16: Imagem por MEV da amostra SAH-155 no campo 1.

A Figura 4.17 representa os pontos *spectrum 1* e *spectrum 4*. Onde foi identificado, respectivamente, Cu, S, Fe e Ag. Porém ambos os pontos contêm 40 %, em média, de Cu e 20 % de S. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral covelita.

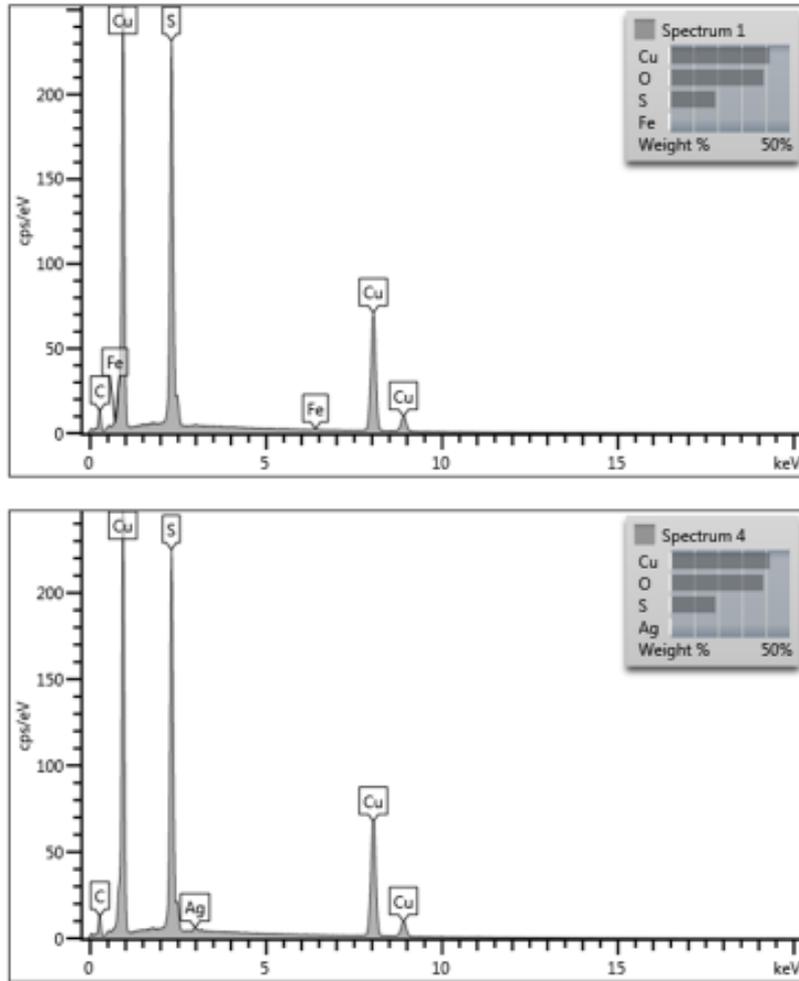


Figura 4.17: Espectro da amostra SAH-155 nos pontos 1 e 4.

O ponto *spectrum 2* é representado pela Figura 4.18, e indica a presença abundante dos elementos Cu, S e Fe. Esta composição mineralógica indica que estamos analisando o mineral calcopirita. Já a Figura 4.19, que identifica os elementos Bi, Ag e S, sendo Bi 40% do peso relativo entre os elementos, representa o ponto *spectrum 3*. Esta composição mineralógica indica que estamos analisando o mineral matildita.

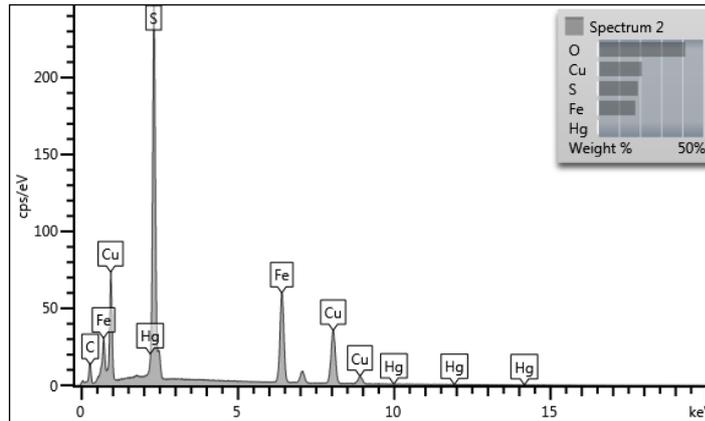


Figura 4.18: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 2.

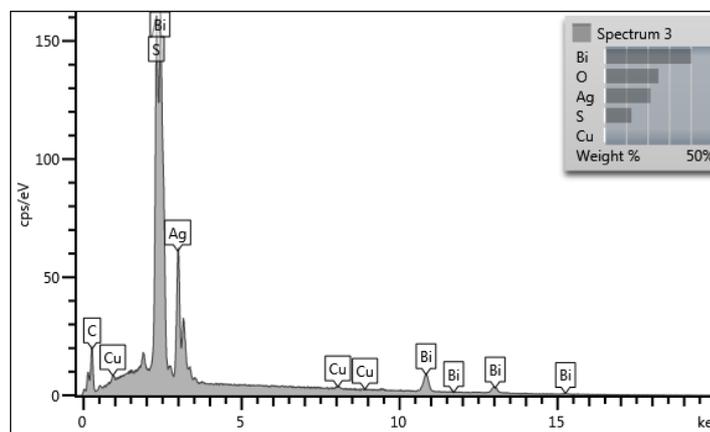


Figura 4.19: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 3.

O ponto *spectrum 5* é, dentre os pontos, o que teve mais elementos identificados, como Fe, As, Ba, Cu, S, Bi, Sr e Sb, sendo os mais abundantes Fe, As, Ba e Cu, como observado na Figura 4.20. A composição é próxima de minerais do grupo da dussetita, porém não existe mineral de cobre nesse grupo, fazendo-se necessário a utilização de microsonda eletrônica para uma determinação mais precisa, podendo eventualmente vir a ser descrito como novo mineral. Já a Figura 4.21 representa o *spectrum 6*, onde foram identificados os elementos mais abundantes Cu, Bi e S. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral wittichenita.

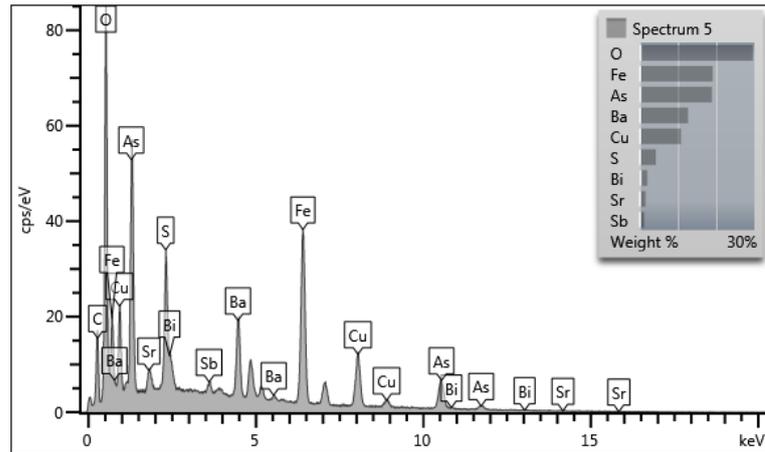


Figura 4.20: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 5.

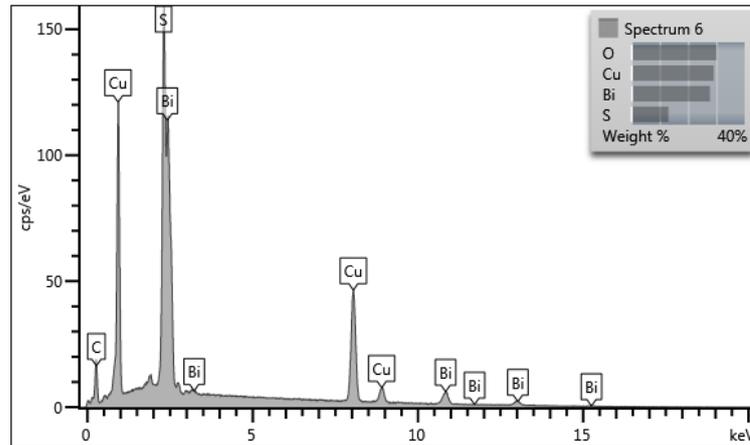


Figura 4.21: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 6.

Os resultados exibidos na Tabela 4.4 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podendo observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.4: Distribuição de teores da amostra SAH-155 no campo 1.

Ponto	<i>Spectrum 1</i>	<i>Spectrum 2</i>	<i>Spectrum 3</i>	<i>Spectrum 4</i>	<i>Spectrum 5</i>	<i>Spectrum 6</i>
O	39,16	41,42	25,1	38,9	29,57	30,07
S	19,12	19,01	12,51	18,97	4,22	13,07
Fe	0,16	17,76	-	-	19,1	-
Cu	41,56	20,94	0,62	41,57	10,81	29,08
As	-	-	-	-	18,91	-
Sr	-	-	-	-	1,54	-
Ag	-	-	21,37	0,56	-	-
Sb	-	-	-	-	1,22	-
Ba	-	-	-	-	12,64	-
Hg	-	0,87	-	-	-	-
Bi	-	-	40,4	-	2	27,78
Total	100	100	100	100	100	100
Mineral	Covelita	Calcopirita	Matildita	Covelita	Não identificado	Wittichenita

Campo 2

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.22. Cinco pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 7*, *spectrum 8*, *spectrum 9*, *spectrum 10* e *spectrum 11*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

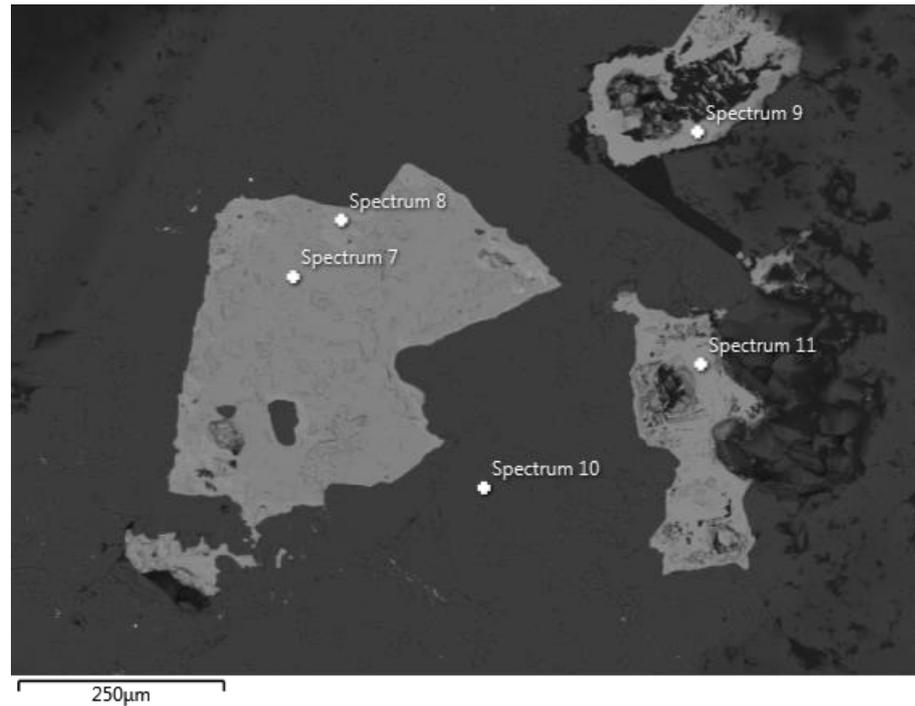


Figura 4.22: Imagem por MEV da amostra SAH-155 no campo 2.

A Figura 4.23 representa os pontos *spectrum 8*, *spectrum 9* e *spectrum 11*. Onde foram identificados os elementos Cu e S em abundância. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral covellita.

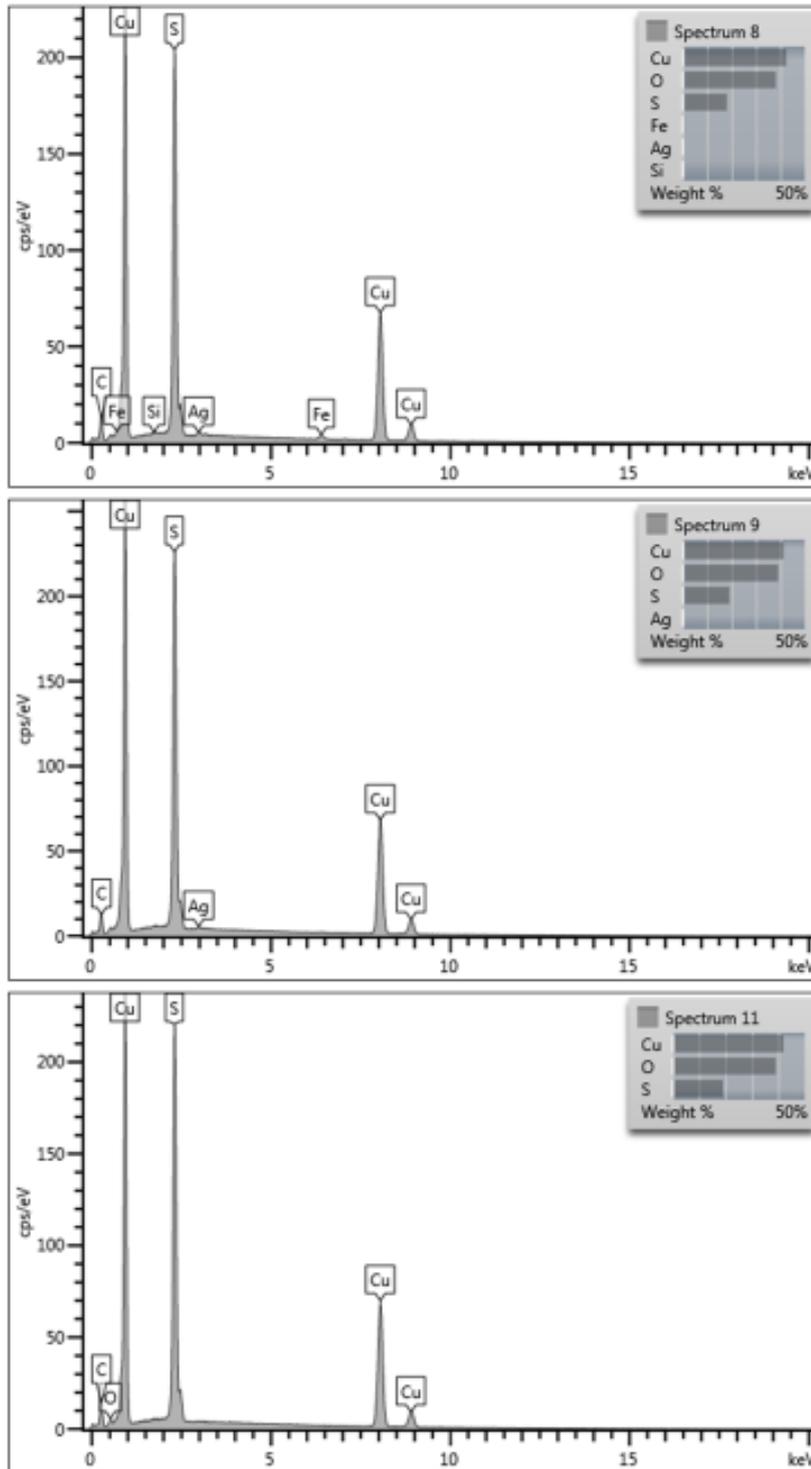


Figura 4.23: Espectro da amostra SAH-155 nos pontos 8, 9 e 11.

O ponto *spectrum 7* exibe predominância de Cu, S e Fe, como mostra a Figura 4.24. Após pesquisas de composição mineralógica pode-se chegar à conclusão de que a área demarcada por esse ponto se trata de calcopirita. Já a Figura 4.25 mostra que no ponto *spectrum 10* tem a predominância dos elementos O e Si, indicando ser o mineral quartzo.

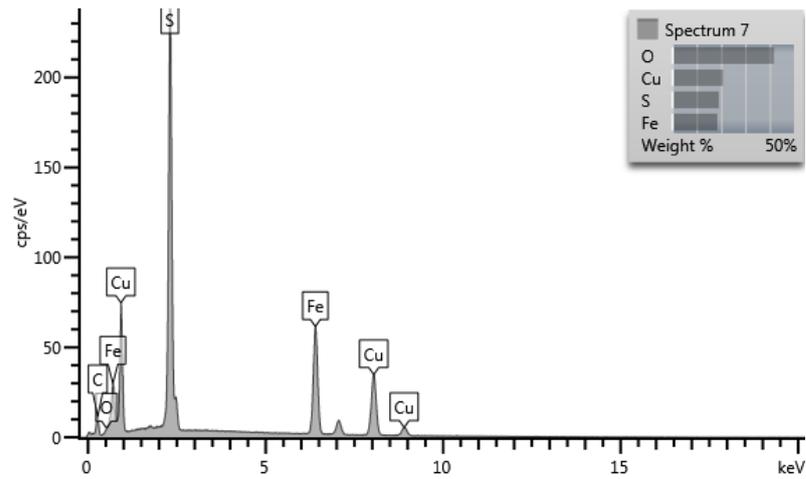


Figura 4.24: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 7.

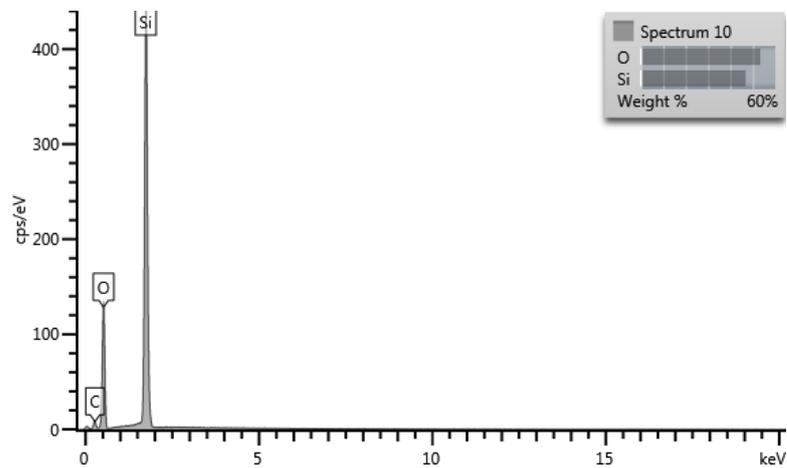


Figura 4.25: Espectro da amostra SAH-155 no ponto 10.

Os resultados exibidos na Tabela 4.5 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podendo observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.5: Distribuição de teores da amostra SAH-155 no campo 2.

Ponto:	<i>Spectrum 11</i>	<i>Spectrum 7</i>	<i>Spectrum 8</i>	<i>Spectrum 9</i>	<i>Spectrum 10</i>
O	39,02	41,68	38,13	39,13	53,26
Si	-	-	0,09	-	46,74
S	19	19,04	18,04	19,16	-
Fe	-	18,46	0,67	-	-
Cu	41,98	20,83	42,48	41,39	-
Ag	-	-	0,59	0,32	-
Total	100	100	100	100	100
Mineral:	Covellita	Calcopirita	Covellita	Covellita	Quartzo

4.4 AMOSTRA SAH – 156

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.26 e a Figura 4.27. Pode-se observar cristais subédricos amarelos e cristais cinza esbranquiçados de variados tamanhos, sobre uma massa escura de cristais de quartzo, sendo necessária a utilização de MEV para confirmação. Alguns cristais amarelos possuem alteração/zonaamento na borda, com relevo e refletividade médios, não possui anisotropia. Já nos cristais cinza é possível observar um relevo alto e bastante acidentado. Foram definidos dois campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

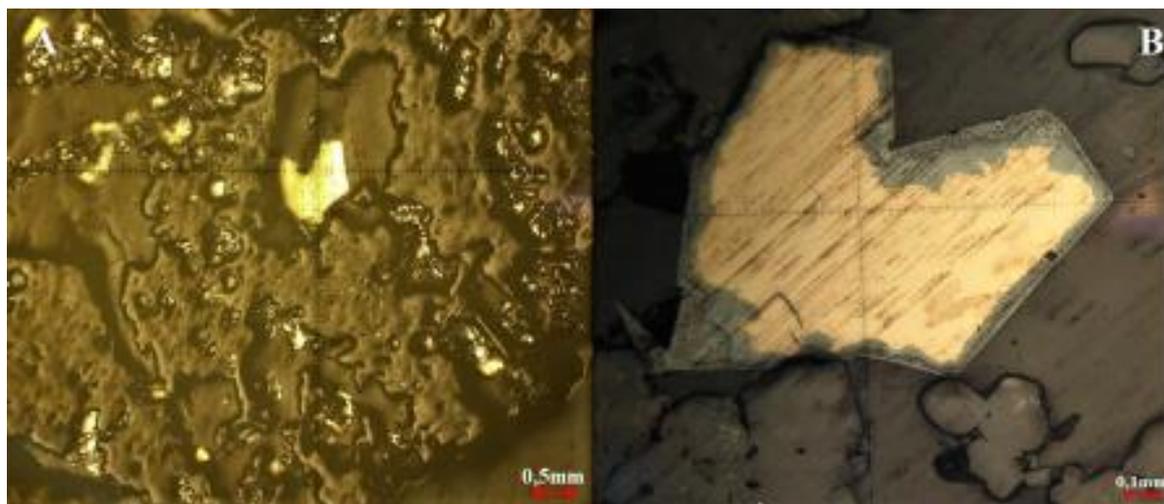


Figura 4.26: Fotomicrografias da amostra SAH - 156.

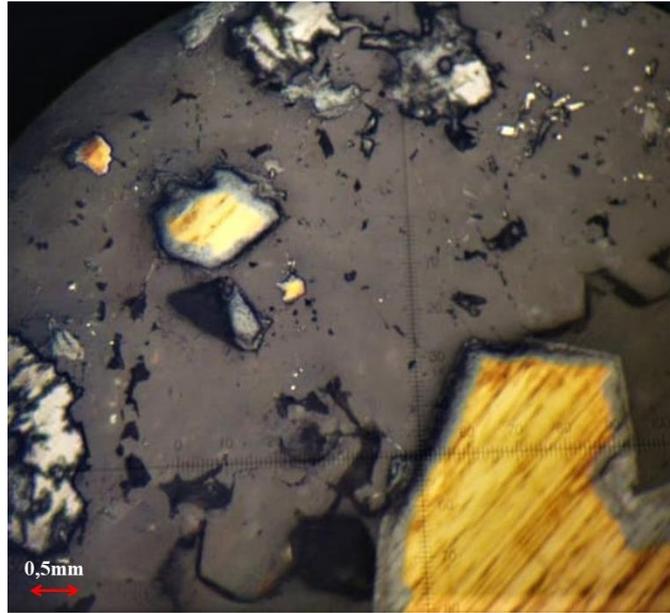


Figura 4.27: Fotomicrografias da amostra SAH – 156.

4.4.1 MEV / Amostra SAH – 156

Campo 1

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.28. Seis pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 1*, *spectrum 2*, *spectrum 3*, *spectrum 4*, *spectrum 5* e *spectrum 6*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

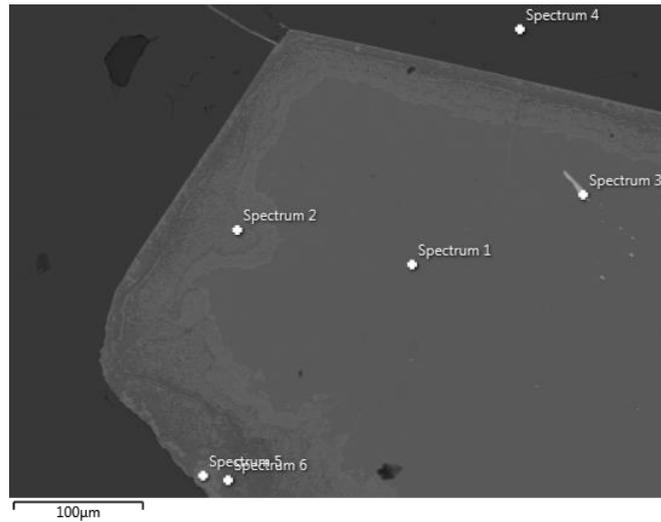


Figura 4.28: Imagem por MEV da amostra SAH-156 no campo 1.

A Figura 4.29 representa o ponto *spectrum 1*. Onde foram identificados os elementos Cu, S e Fe em abundância. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcopirita. Já a Figura 4.30 representa o ponto *spectrum 2*, onde foi identificado os elementos Cu, S, Fe, Sb, Ag e As. Porém estes três últimos possuem menos de 2% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica também indica se tratar de calcopirita.

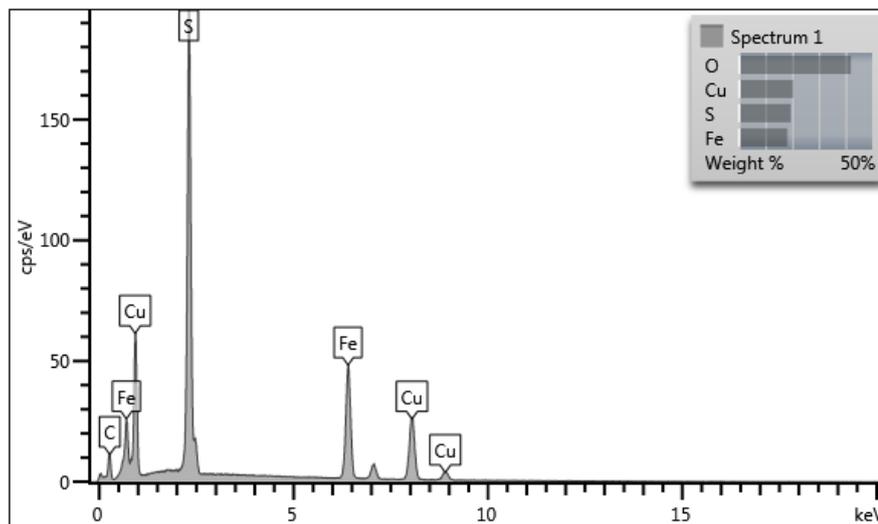


Figura 4.29: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 1.

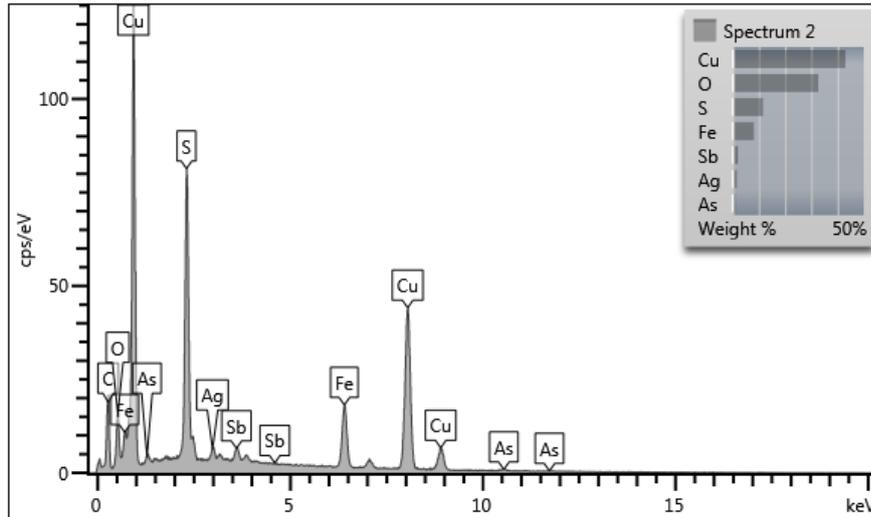


Figura 4.30: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 2.

Como observado na Figura 4.31, no ponto *spectrum 3* foram identificados os elementos Bi, Ag, S, Cu e Fe, sendo o Cu e Fe os menos abundantes, com menos de 3% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral matildita. Já a Figura 4.32 representa o ponto *spectrum 4*, onde foram identificados os elementos F, Ca e O. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral fluorita.

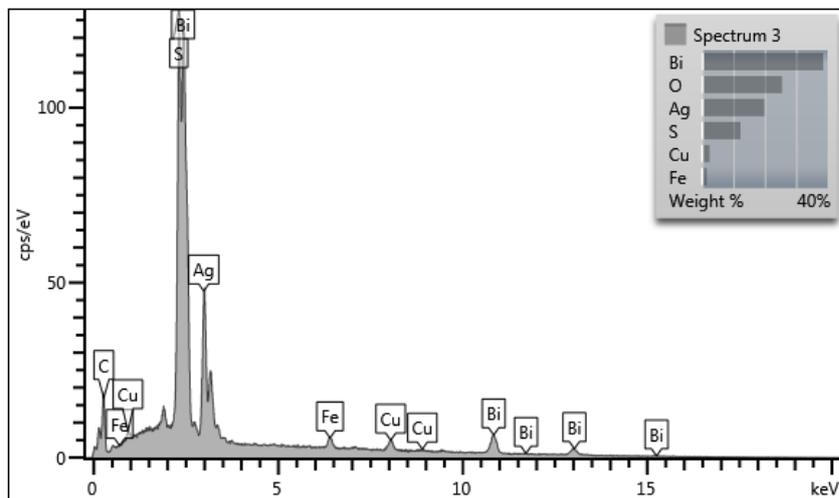


Figura 4.31: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 3.

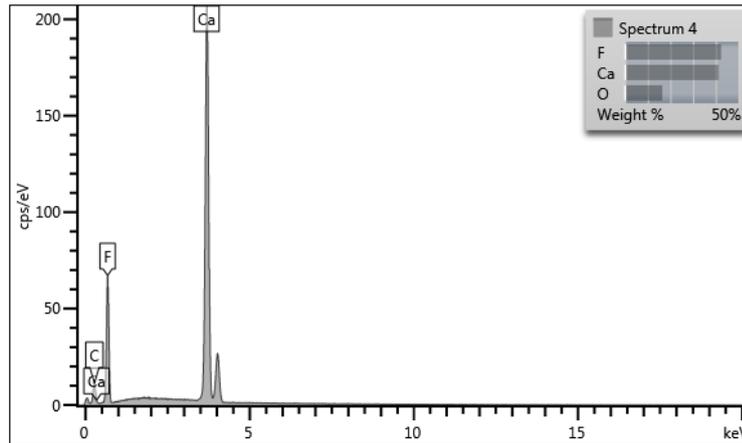


Figura 4.32: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 4.

A Figura 4.33 representa o ponto *spectrum 5*. Onde foram identificados os elementos Cu, S, Ag, Fe e Ca, sendo os três primeiros mais abundantes. Para se ter certeza do mineral em questão, é necessário utilizar a microsonda, devido as vastas opções, porém mais provavelmente se trata de calcocita rica em Ag. Já a Figura 4.34 representa o ponto *spectrum 6*, onde foram identificados os elementos Fe, Sb, As e Cu. Porém As e Cu possuem menos de 6% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral tripuyhita.

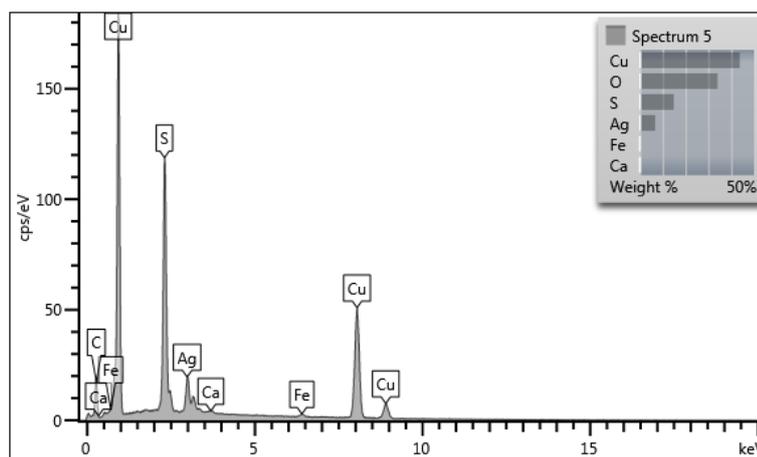


Figura 4.33: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 5.

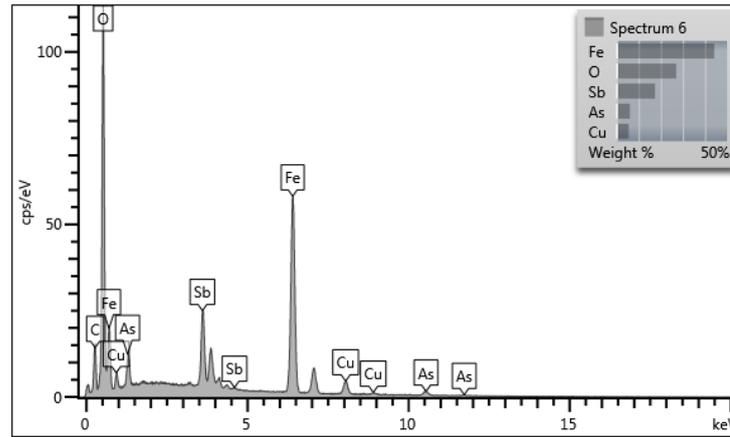


Figura 4.34: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 6.

Os resultados exibidos na Tabela 4.6 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.6: Distribuição de teores da amostra SAH-156 no campo 1.

Ponto:	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5	Spectrum 6
O	42,05	32,68	25,46	16,45	34	26,98
F	-	-	-	42,33	-	-
S	19,46	11,56	12,25	-	14,83	-
Ca	-	-	-	41,21	0,17	-
Fe	18,16	8,09	1,44	-	0,45	44,18
Cu	20,33	43,01	2,38	-	43,81	5,48
As	-	1,03	-	-	-	5,98
Ag	-	1,61	19,88	-	6,73	-
Sb	-	2,02	-	-	-	17,38
Bi	-	-	38,59	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100
Mineral:	Calcopirita	Calcopirita	Matildita	Fluorita	Não identificado	Tripuyhita

Campo 2

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.35. Cinco pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 7*, *spectrum 8*, *spectrum 9*, *spectrum 10* e *spectrum 11*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um

aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases mineralógicas.

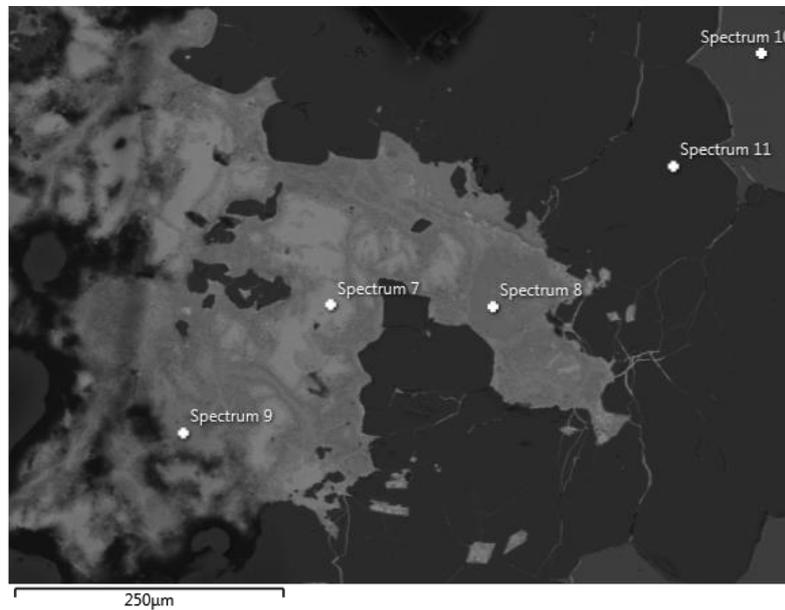


Figura 4.35: Imagem por MEV da amostraSAH-156 no campo 2.

Como observado na Figura 4.36, no ponto *spectrum 7* foram identificados os elementos Cu, S, Sb, As, Zn, Fe e Ag sendo o As, Zn e Fe os menos abundantes, com menos de 3% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral skinnerita. Já a Figura 4.37 representa o ponto *spectrum 8*, onde foram identificados os elementos Fe, Sb, Cu, As, S e Ag. Esta composição mineralógica não é compatível com nenhum mineral conhecido.

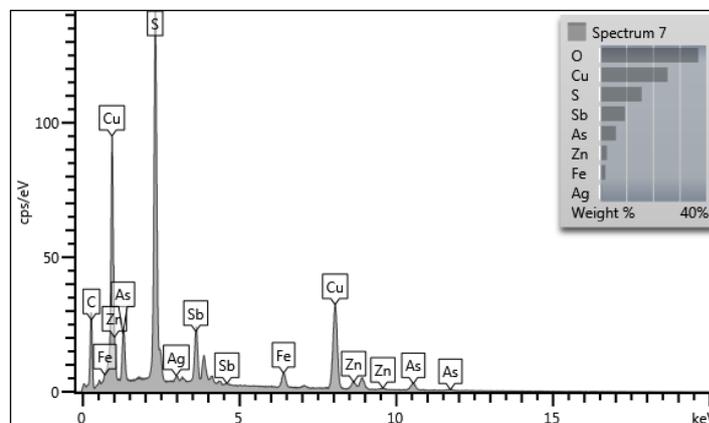


Figura 4.36: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 7.

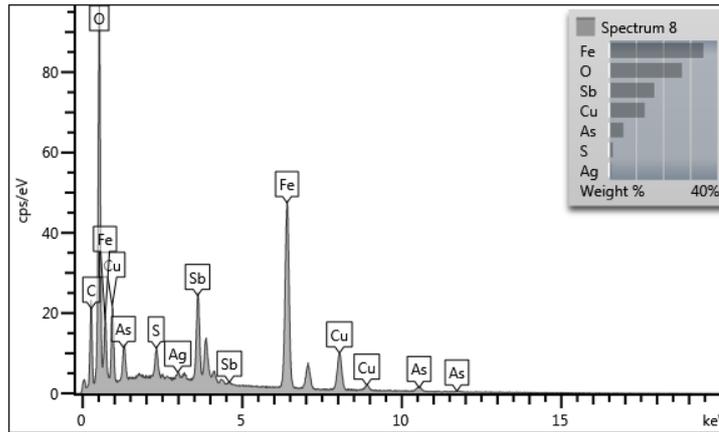


Figura 4.37: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 8.

A Figura 4.38 representa o ponto *spectrum 9*, onde foram identificados os elementos Cu, Fe, As, Ba, S, Sb e Ag, sendo os três primeiros mais abundantes. Esta composição mineralógica não é compatível com nenhum mineral conhecido, porém o bário pode ter ocorrido devido interferência da matriz. Já a Figura 4.39 representa o ponto *spectrum 10*, onde foram identificados os elementos F, Ca e O. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral fluorita. Na Figura 4.40 foram identificados os elementos O e Si, indicando se tratar do mineral quartzo no ponto *spectrum 11*.

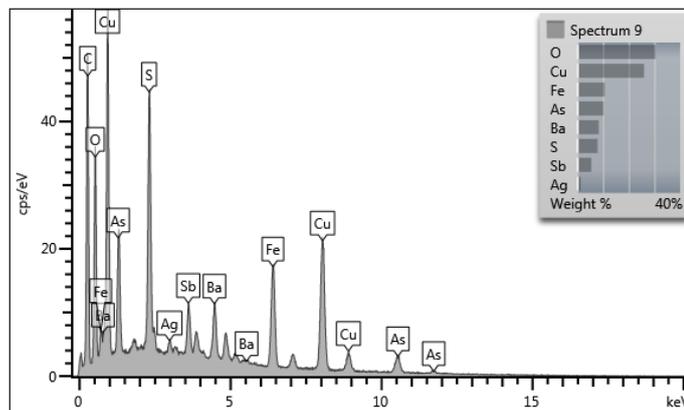


Figura 4.38: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 9.

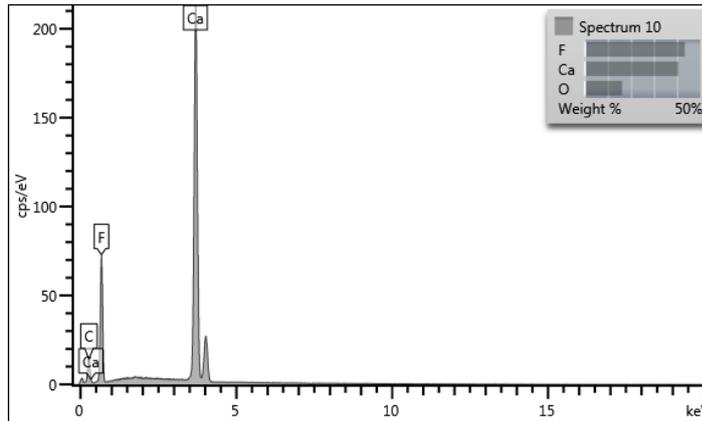


Figura 4.39: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 10.

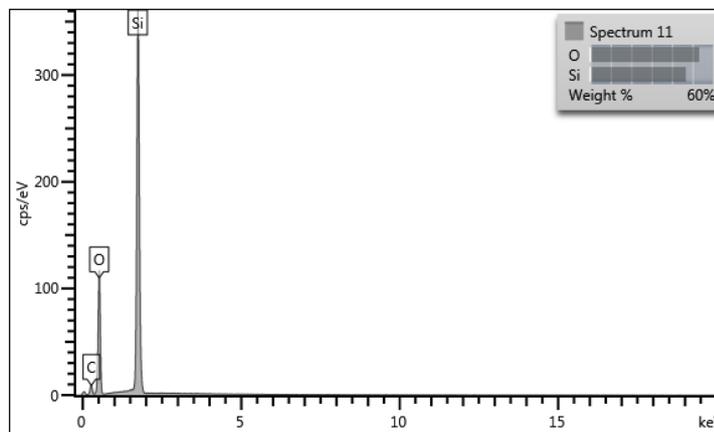


Figura 4.40: Espectro da amostra SAH-156 no ponto 11.

Os resultados exibidos na Tabela 4.7 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.7: Distribuição de teores da amostra SAH-156 no campo 2.

Ponto:	<i>Spectrum 7</i>	<i>Spectrum 8</i>	<i>Spectrum 9</i>	<i>Spectrum 10</i>	<i>Spectrum 11</i>
O	37,05	26,99	30,43	16,18	53,26
F	-	-	-	43,27	-
Si	-	-	-	-	46,74
S	15,86	1,56	7,86	-	-
Ca	-	-	-	40,54	-
Fe	2,22	34,9	10,62	-	-
Cu	25,56	13,28	25,97	-	-
Zn	2,78	-	-	-	-
As	6,16	5,46	10,19	-	-
Ag	0,81	0,96	1,2	-	-
Sb	9,57	16,85	5,43	-	-
Ba	-	-	8,3	-	-
Total	100	100	100	100	100
Minerais:	Skinnerita	Não identificado	Não identificado	Fluorita	Quartzo

4.5 AMOSTRA SAH – 157

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.41 e a Figura 4.42. Podem-se observar pequenos cristais subédricos de cor amarela, com relevo e refletividade baixos, e cristais anédricos de cor cinza esbranquiçado, com relevo e refletividade baixos. Ambos os minerais não possuem anisotropia e estão sobre uma matriz cinza escura. Foram definidos três campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

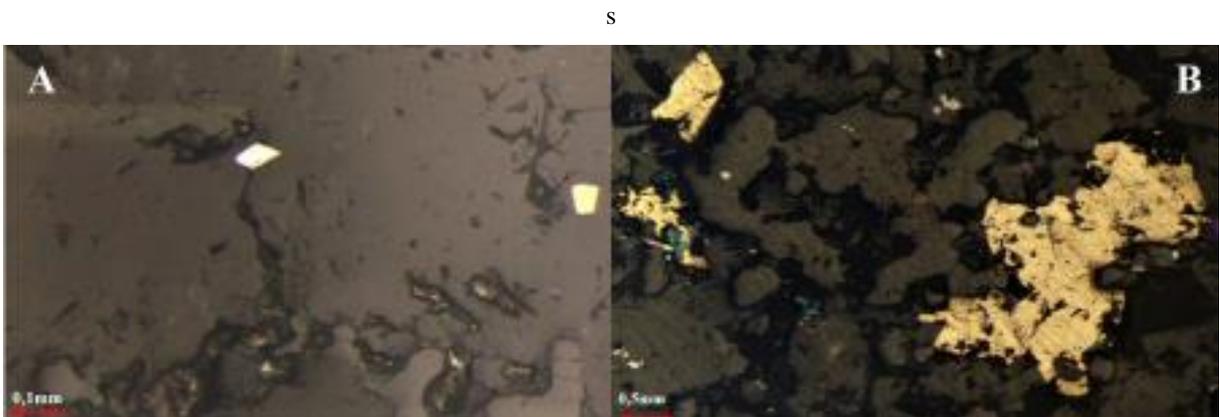


Figura 4.41: Fotomicrografias da amostra SAH - 157.

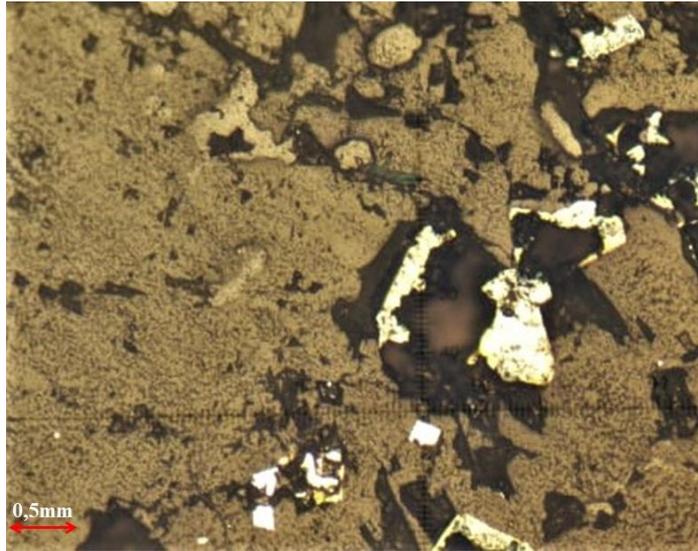


Figura 4.42: Fotomicrografias da amostra SAH – 157.

4.5.1 MEV/ Amostra SAH – 157

Campo 1

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.43. Cinco pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 1*, *spectrum 2*, *spectrum 3*, *spectrum 4* e *spectrum 5*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

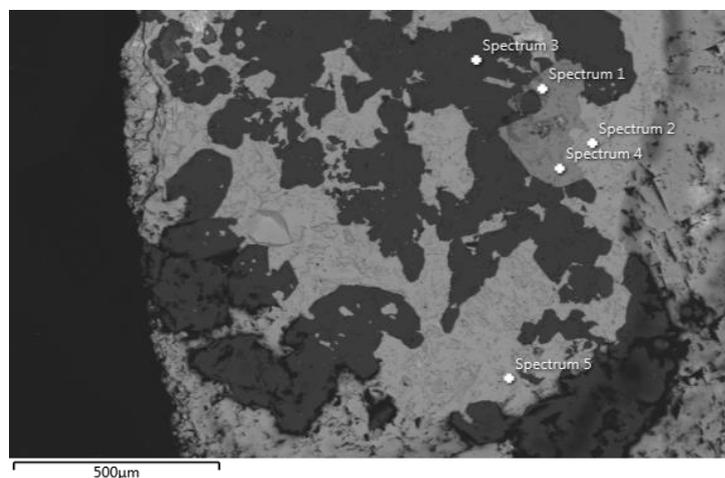


Figura 4.43: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 1.

Fonte: Laboratório de Microscopia e Microanálises (DEGEO).

A Figura 4.44 representa os *spectrum 1* e *spectrum 4*, onde foram identificados os elementos Cu, S e Fe. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcopirita.

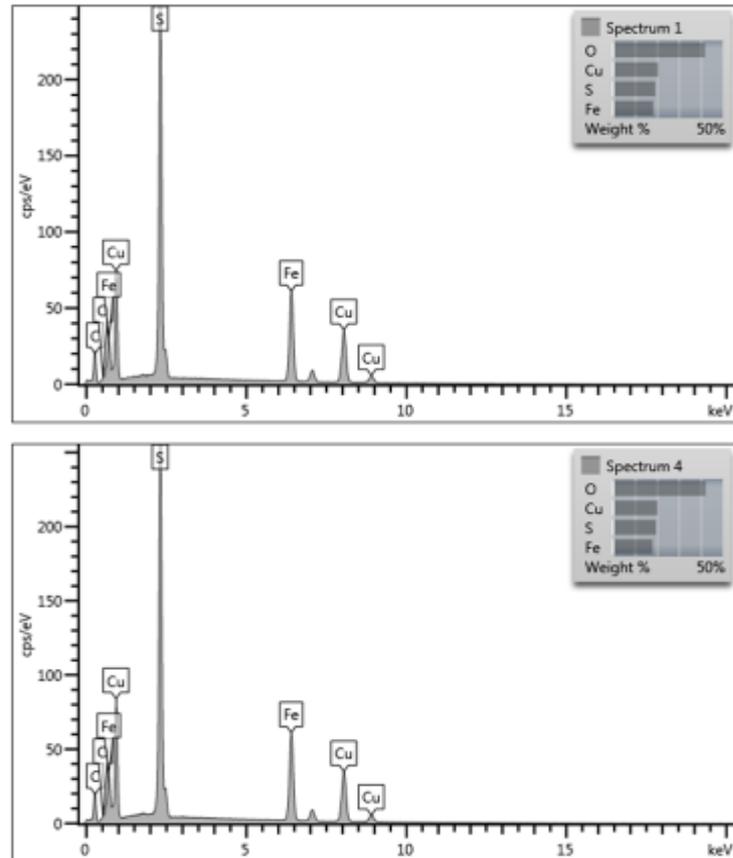


Figura 4.44: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 1 e 4.

A Figura 4.45 representa os *spectrum 2* e *spectrum 5*, onde foram identificados os elementos Ba, O, S, Sr. Ba com quase 60% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral barita. Já a Figura 4.46 representa o quartzo, com a composição identificada como O e Si, no ponto *spectrum 3*.

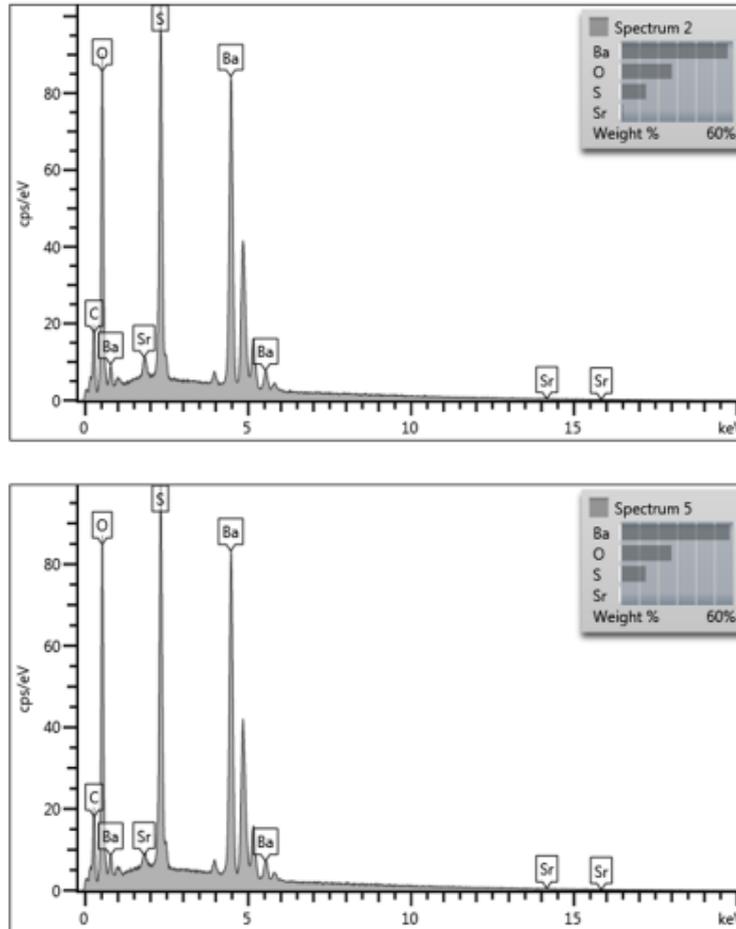


Figura 4.45: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 2 e 5.

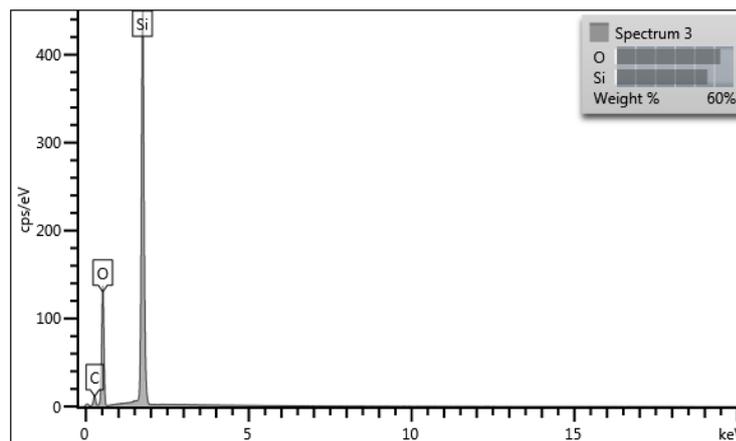


Figura 4.46: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 2.

Os resultados exibidos na Tabela 4.8 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens

relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.8: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 1.

Ponto:	<i>Spectrum 1</i>	<i>Spectrum 2</i>	<i>Spectrum 3</i>	<i>Spectrum 4</i>	<i>Spectrum 5</i>
O	41,88	27,56	53,26	42,19	27,33
Si	-	-	46,74	-	-
S	19,26	13,77	-	19,63	13,62
Fe	18,31	-	-	17,92	-
Cu	20,56	-	-	20,26	-
Sr	-	1,56	-	-	0,9
Ba	-	57,11	-	-	58,14
Total	100	100	100	100	100
Mineral:	Calcopirita	Barita	Quartzo	Calcopirita	Barita

Campo 2

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.47. Três pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 6*, *spectrum 7* e *spectrum 8*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

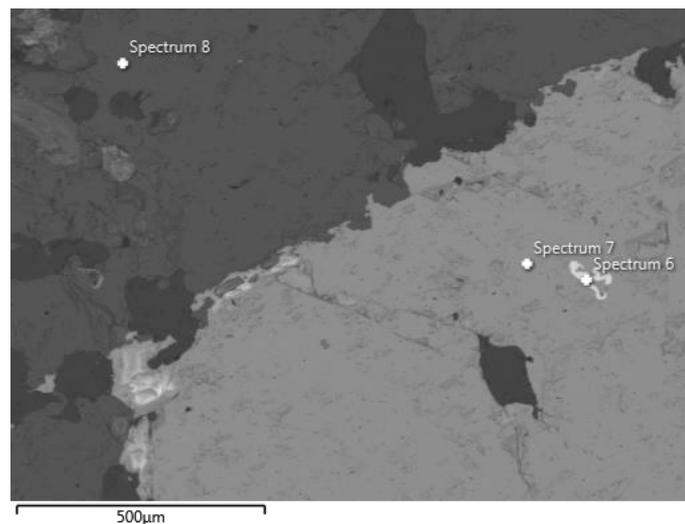


Figura 4.47: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 2.

A Figura 4.48 representa o ponto *spectrum* 6. Onde foram identificados os elementos Pb, S, e Cu, sendo os quase 70% do peso relativo entre os elementos o Pb, seguido por S com 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral galena. Já a Figura 4.49 representa o ponto *spectrum* 7, onde foram identificados os elementos Ba, O, S, e Sr. Sendo Ba, O e S os mais abundantes. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral barita. O ponto *spectrum* 8 está representado na Figura 4.50, onde foram identificados os elementos F, Ca e O, indicando se tratar do mineral fluorita no ponto *spectrum* 8.

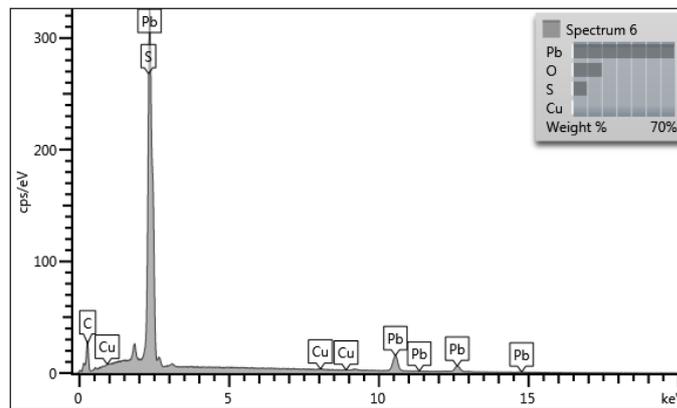


Figura 4.48: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 6.

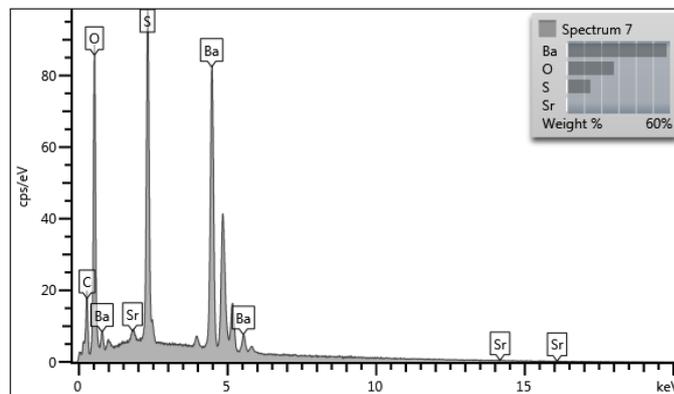


Figura 4.49: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 7.

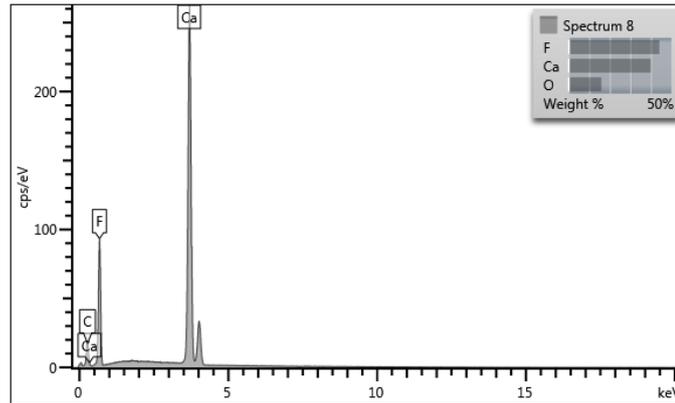


Figura 4.50: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 8.

Os resultados exibidos na Tabela 4.9 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.9: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 2.

Pontos	<i>Spectrum 6</i>	<i>Spectrum 7</i>	<i>Spectrum 8</i>
O	20,3	27,43	15,94
F	-	-	44,14
S	9,93	13,7	-
Ca	-	-	39,93
Cu	0,29	-	-
Sr	-	0,88	-
Ba	-	57,99	-
Pb	69,48	-	-
Total	100	100	100
Minerais:	Galena	Barita	Fluorita

Campo 3

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.51. Quatro pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 9*, *spectrum 10*, *spectrum 11* e *spectrum 12*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

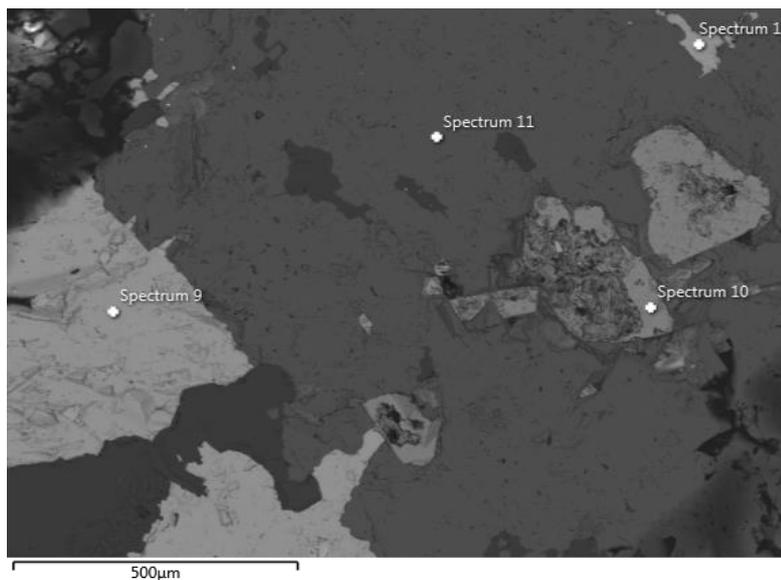


Figura 4.51: Imagem por MEV da amostra SAH-157 no campo 3.

Os pontos *spectrum 9* e *spectrum 12* estão representados na Figura 4.52, onde foram identificados os elementos Ba, O, S e Sr, sendo os três primeiros mais abundantes, indicando que o mineral barita está sendo analisado nos dois pontos.

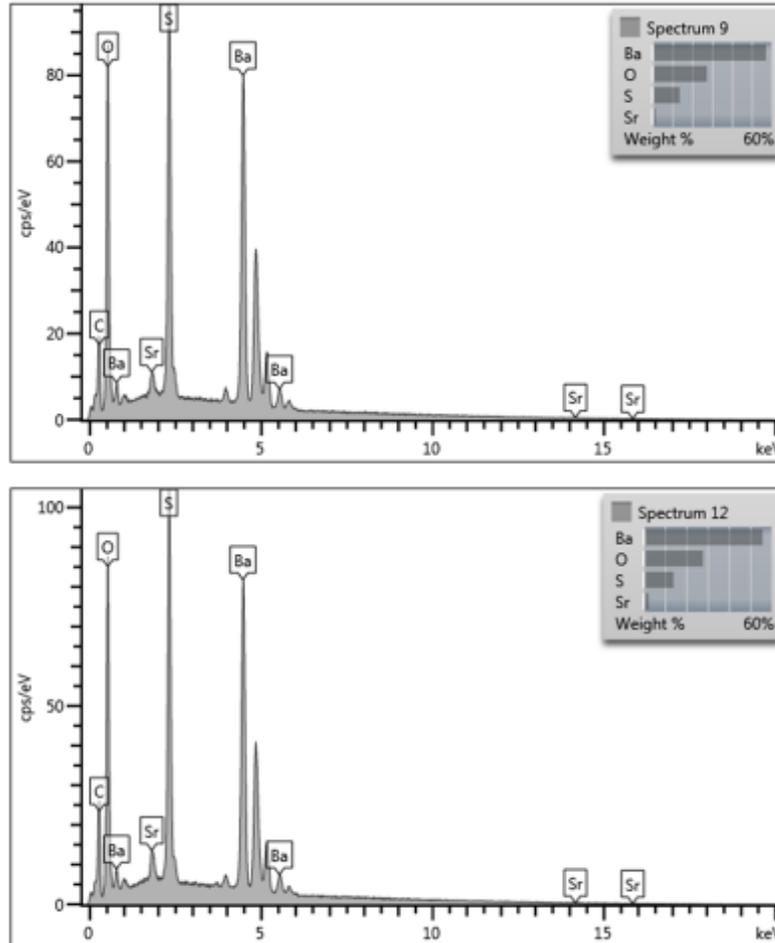


Figura 4.52: Espectro da amostra SAH-157 nos pontos 9 e 12.

A Figura 4.53 representa o ponto *spectrum* 10, onde foram identificados os elementos Cu, S, Fe e Ca. Com mais 40% do peso relativo entre os elementos, Cu e S são os mais abundantes, seguidos por Fe e Ca, com menos de 3%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita. Já a Figura 4.54 representa o ponto *spectrum* 11, com os elementos identificados como F, Ca e O. A composição mineralógica indica se tratar do mineral fluorita.

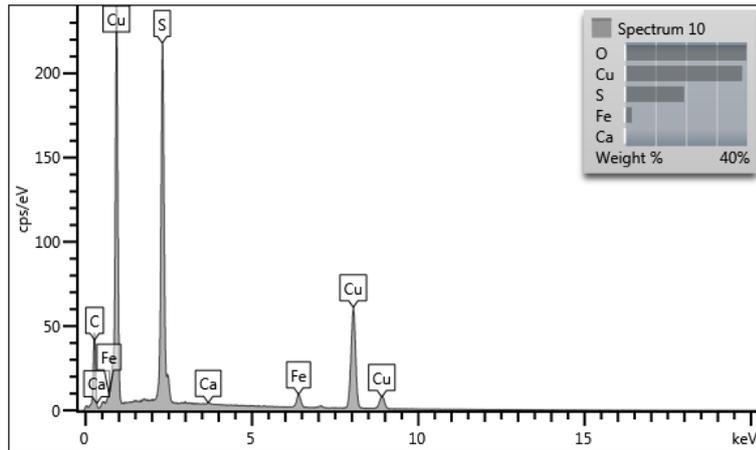


Figura 4.53: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 10.

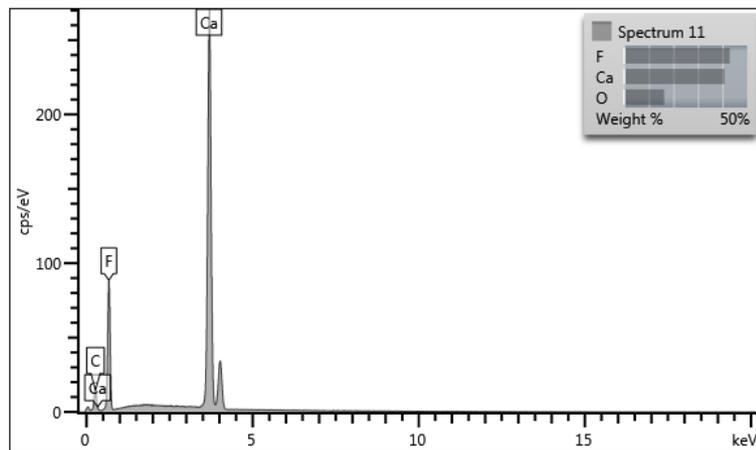


Figura 4.54: Espectro da amostra SAH-157 no ponto 11.

Os resultados exibidos na Tabela 4.10 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.10: Distribuição de teores da amostra SAH-157 no campo 3.

Pontos	<i>Spectrum 9</i>	<i>Spectrum 10</i>	<i>Spectrum 11</i>	<i>Spectrum 12</i>
O	27,48	39,77	16,3	27,89
F	-	-	42,87	-
S	13,71	19,42	-	14,01
Ca	-	0,09	40,83	-
Fe	-	2,34	-	-
Cu	-	38,39	-	-
Sr	1,59	-	-	2,28
Ba	57,22	-	-	55,81
Total	100	100	100	100
Mineral:	Barita	Calcosita	Fluorita	Barita

4.6 AMOSTRA SAH – 158

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.55 e a Figura 4.56. Podem-se observar cristais anédricos de um mineral cinza, de variados tamanhos, bastante fraturados, relevo alto, sem anisotropia e refletividade média. Há inclusões de um mineral cinza escuro e também pequenos cristais azuis. Foram definidos dois campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

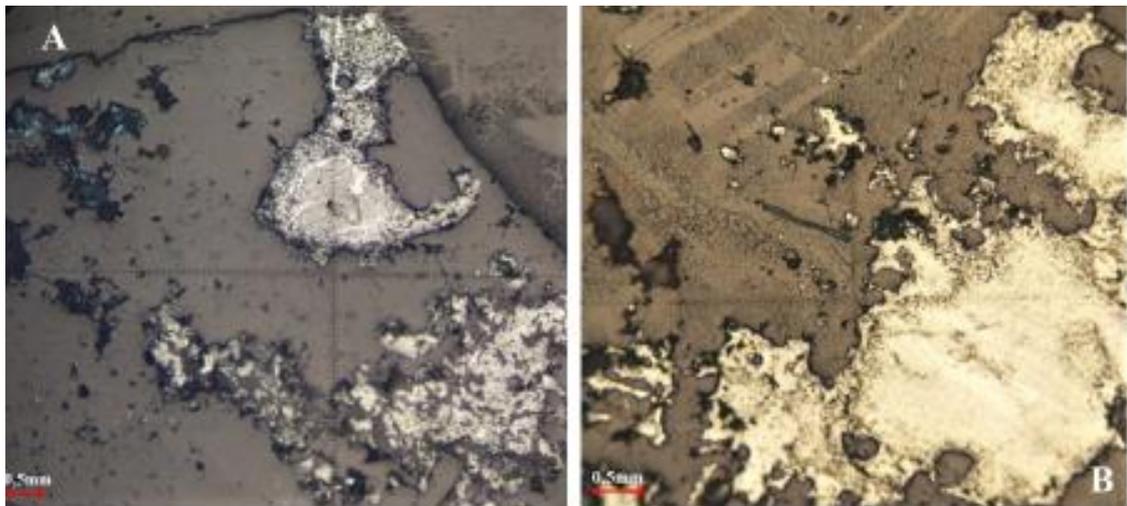


Figura 4.55: Fotomicrografias da amostra SAH - 158.

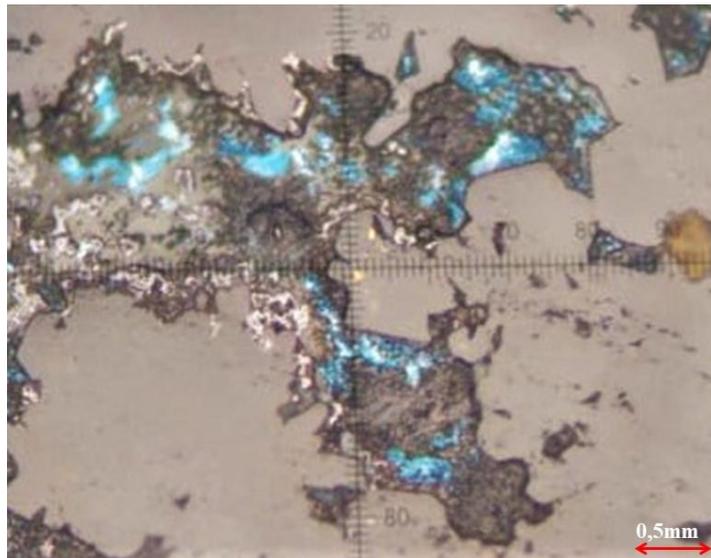


Figura 4.56: Fotomicrografias da amostra SAH – 158.

4.6.1 MEV/ Amostra SAH – 158

Campo 1

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.57. Cinco pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 6*, *spectrum 7*, *spectrum 8*, *spectrum 9* e *spectrum 10*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

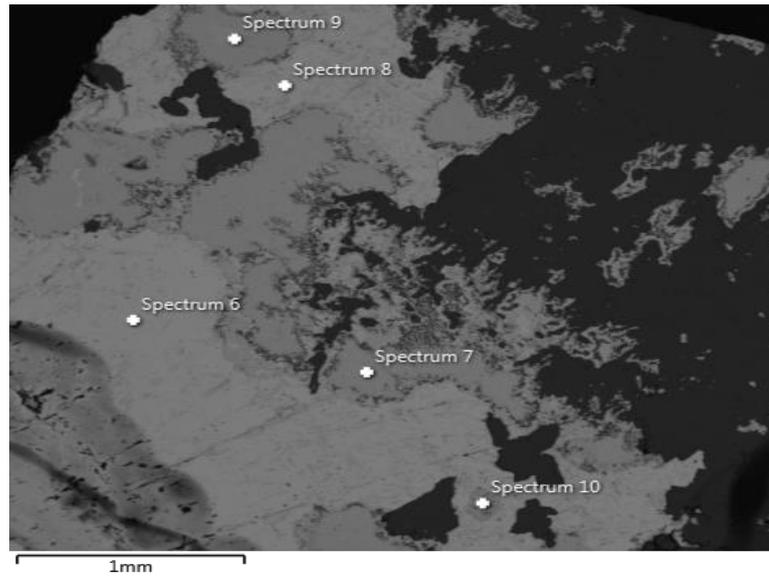


Figura 4.57: Imagem por MEV da amostra SAH-158 no campo 1.

A Figura 4.58 representa os pontos *spectrum 6* e *spectrum 8*, onde foram identificados os elementos Ba, O, S e Sr. O elemento mais abundante é o Ba, com quase 60% do peso relativo entre os elementos, enquanto O fica com quase 30%, seguido pelo S, com pouco mais de 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral barita.

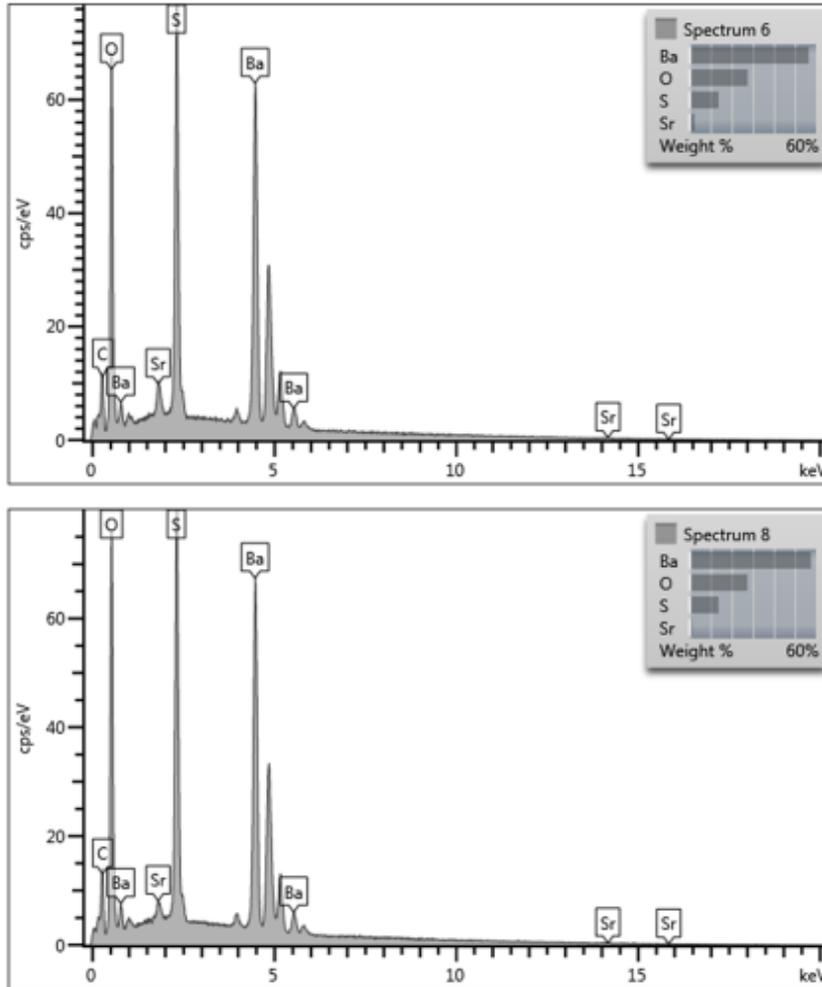


Figura 4.58: Espectro da amostra SAH-158 nos pontos 6 e 8.

O ponto *spectrum 7* está representado pela Figura 4.59, onde foram identificados os elementos Cu, S e Ag. Porém o elemento Ag representa menos de 1% do peso relativo entre os elementos, enquanto Cu ultrapassa 60%, seguido pelo S, com mais de 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita.

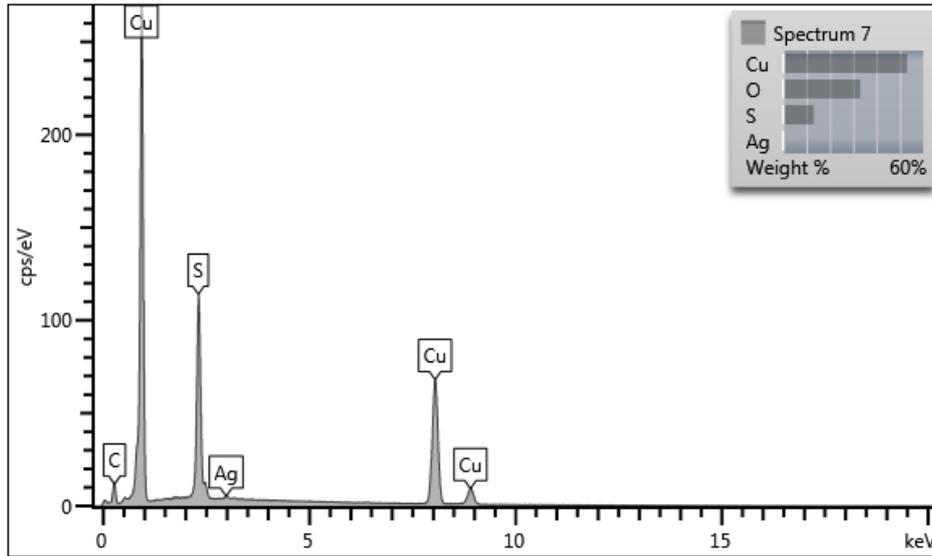


Figura 4.59: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 7.

O ponto *spectrum* 9 está representado pela Figura 4.60, onde foram identificados os elementos Cu, S, As, Sb, Fe e Zn, sendo os três primeiros mais abundantes. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral enargita. A Figura 4.61 representa o ponto *spectrum* 10, onde foram identificados os elementos Cu, com quase 30%, S, com pouco mais que 15% e os demais com menos de 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita.

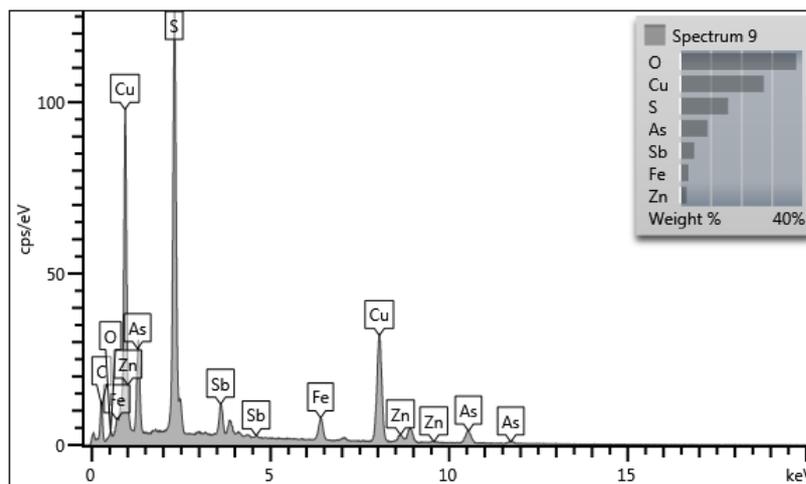


Figura 4.60: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 9.

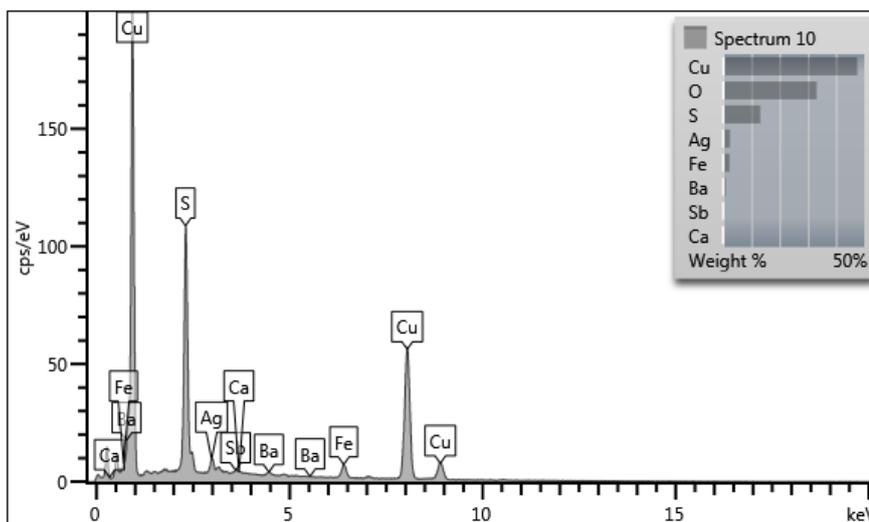


Figura 4.61: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 10.

Os resultados exibidos na Tabela 4.11 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.11: Distribuição de teores da amostra SAH-158 no campo 1.

Ponto:	<i>Spectrum 8</i>	<i>Spectrum 6</i>	<i>Spectrum 7</i>	<i>Spectrum 9</i>	<i>Spectrum 10</i>
O	27,51	27,53	33,04	38,04	33,1
S	13,75	13,72	13,09	15,78	13,17
Ca	-	-	-	-	0,15
Fe	-	-	-	2,79	2,25
Cu	-	-	53,17	27,45	47,48
Zn	-	-	-	2,18	-
As	-	-	-	9,08	-
Sr	1,15	2,25	-	-	-
Ag	-	-	0,7	-	2,39
Sb	-	-	-	4,68	0,55
Ba	57,59	56,49	-	-	0,9
Total	100	100	100	100	100
Mineral:	Barita	Barita	Calcosita	Enargita	Calcosita

Campo 2

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao

microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.62. Quatro pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 11*, *spectrum 12*, *spectrum 13* e *spectrum 14*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

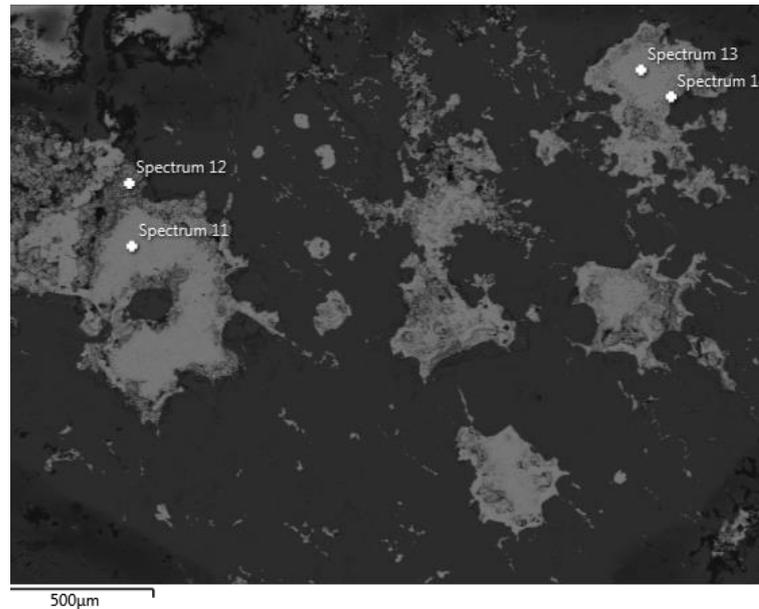


Figura 4.62: Imagem por MEV da amostra SAH-158 no campo 2.

A Figura 4.63 representa os pontos *spectrum 11* e *spectrum 13*, onde foram identificados os elementos Cu, S e Ag, sendo os dois primeiros os mais abundantes, enquanto Ag possui menos de 1% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita.

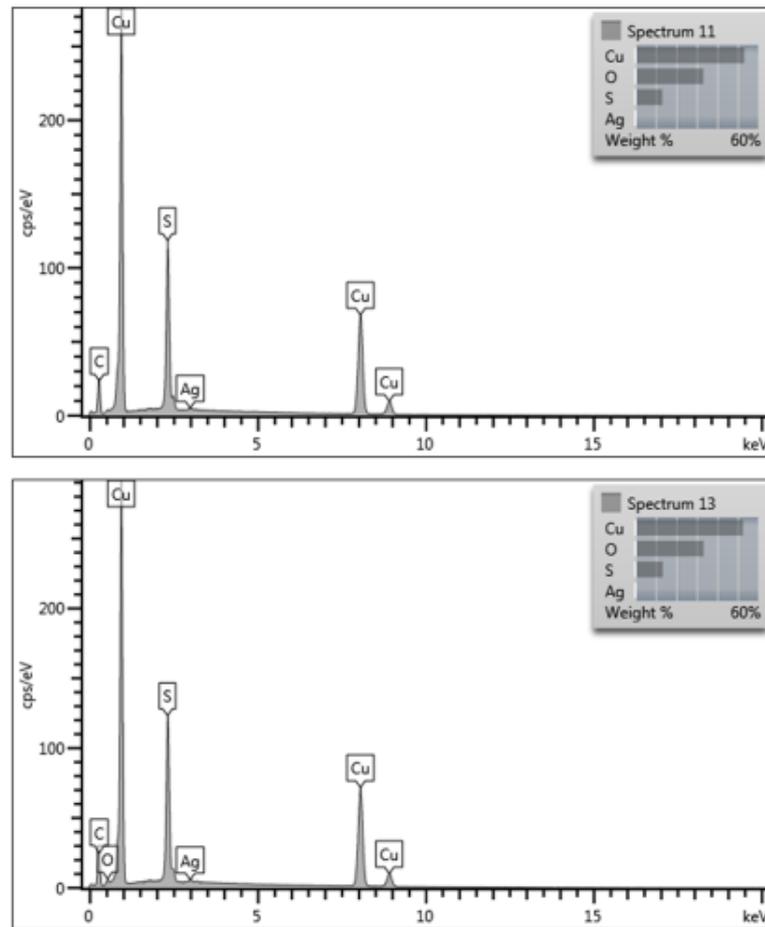


Figura 4.63: Espectro da amostra SAH-158 nos pontos 11 e 13.

O ponto *spectrum* 12 está representado pela Figura 4.64, onde foram identificados os elementos Cu, S e Si, sendo o Cu o mais abundante, com 70% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita. A Figura 4.65 representa o ponto *spectrum* 14, onde foram identificados os elementos Cu, com pouco mais de 50% do peso relativo entre os elementos, S, com pouco mais que 10% e Si, Ag, Sb, Al e Fe com menos de 1%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral calcosita.

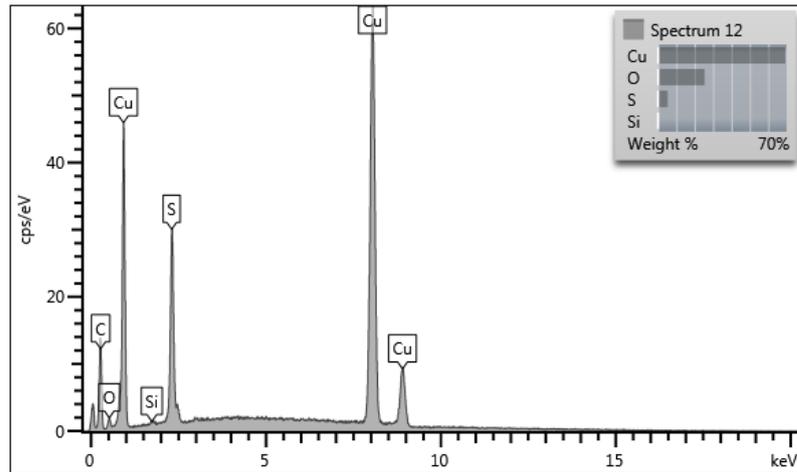


Figura 4.64: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 12.

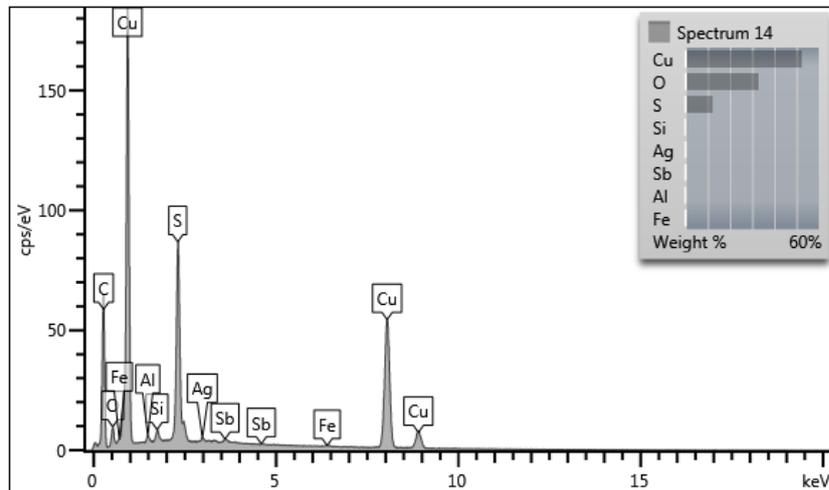


Figura 4.65: Espectro da amostra SAH-158 no ponto 14.

Os resultados exibidos na Tabela 4.12 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.12: Distribuição de teores da amostra SAH-158 no campo 2.

Ponto:	<i>Spectrum 11</i>	<i>Spectrum 12</i>	<i>Spectrum 13</i>	<i>Spectrum 14</i>
O	33,21	25,42	33,37	32,9
Al	-	-	-	0,53
Si	-	0,09	-	0,73
S	13,22	5,27	13,42	12,14
Fe	-	-	-	0,18
Cu	53,18	69,21	52,6	52,3
Ag	0,39	-	0,62	0,65
Sb	-	-	-	0,56
Total	100	100	100	100
Mineral:	Calcosita	Calcosita	Calcosita	Calcosita

4.7 AMOSTRA SAH – 159

Usando o microscópio óptico de luz refletida, foi possível obter a Figura 4.66 e a Figura 4.67. Podem-se observar cristais anédricos de cor cinza claro, de variados tamanhos, sobre uma matriz cinza escura. Estes cristais são bastante fraturados, com relevo alto, refletividade média, sem anisotropia e birrefletância, com inclusões de outro mineral cinza escuro. Também é possível observar uma alteração/zonamento para amarelo. Foram definidos três campos para serem analisados pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV).

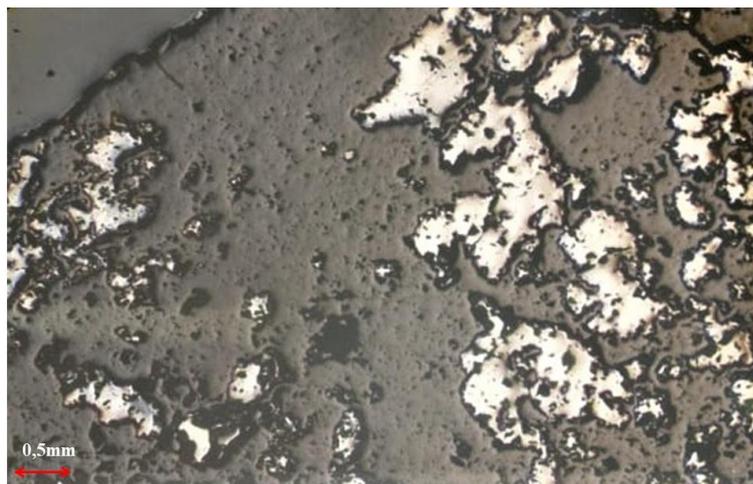


Figura 4.66: Fotomicrografias da amostra SAH - 159 com aumento de 2x.

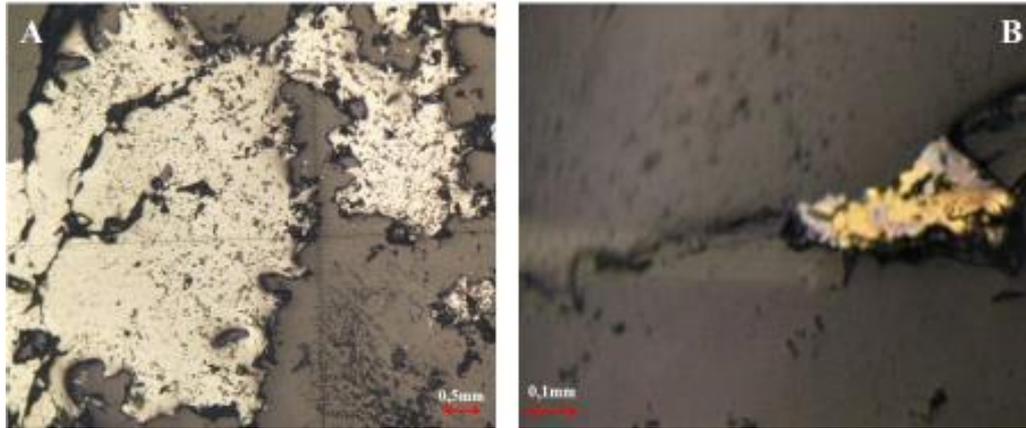


Figura 4.67: Fotomicrografias do amostra SAH – 159.

4.7.1 MEV/ Amostra SAH - 159

Campo 1

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.68. Seis pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 1*, *spectrum 2*, *spectrum 3*, *spectrum 4*, *spectrum 5* e *spectrum 6*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

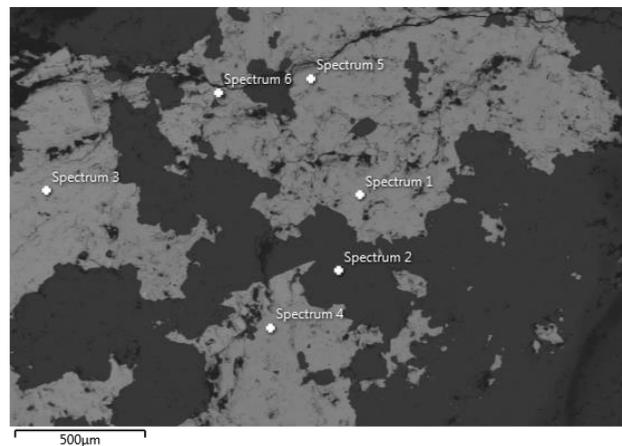


Figura 4.68: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 1.

A Figura 4.69 representa os pontos *spectrum 1* e *spectrum 5*, onde foram identificados os mesmos elementos Cu, S, As, Sb, Fe, Zn e Ag, sendo os três primeiros os mais abundantes. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral enargita.

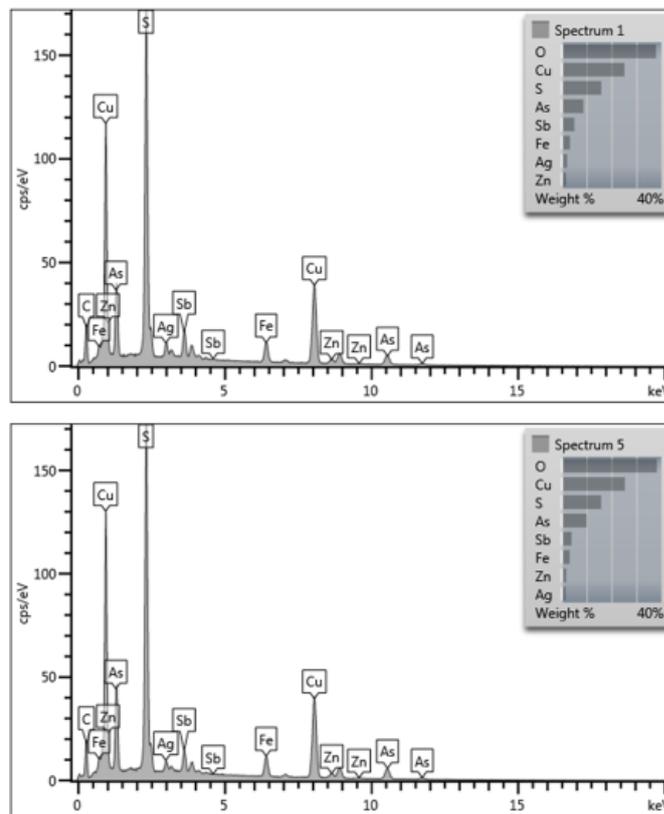


Figura 4.69: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 1 e 5.

O ponto *spectrum 2* está representado pela Figura 4.70, onde foram identificados os elementos O, Si e Cu, sendo o Cu tem menos de 1% peso relativo entre os elementos, indicando se tratar do mineral quartzo. A Figura 4.71 representa o ponto *spectrum 3*, onde foram identificados os elementos Ba, com quase 50% do peso relativo entre os elementos, O, com quase 30%, S, com pouco mais que 10% e Sr, com menos de 1%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral barita.

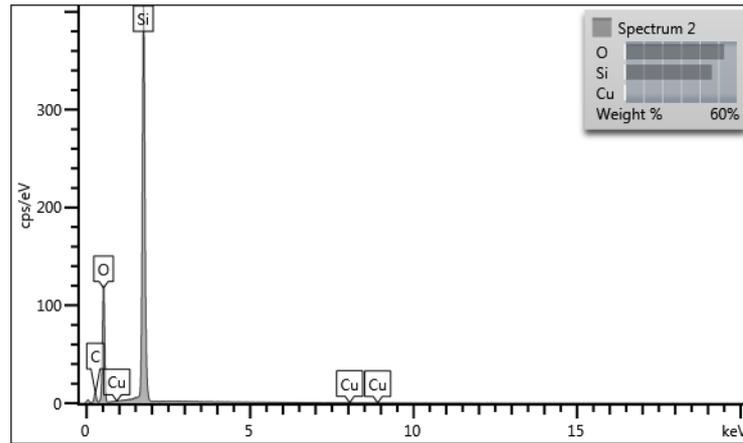


Figura 4.70: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 2.

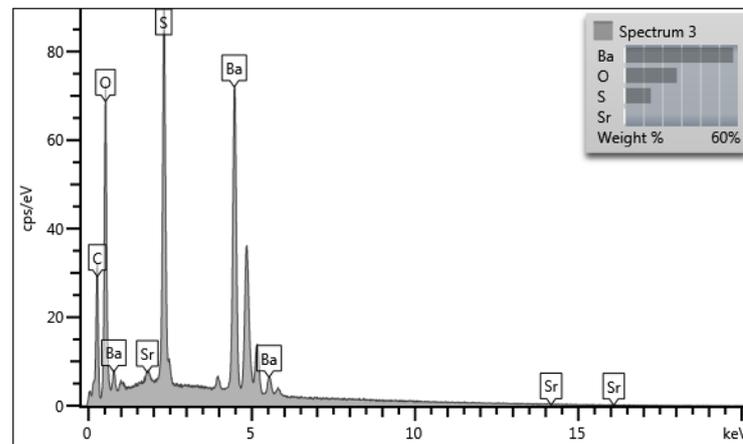


Figura 4.71: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 3.

O ponto *spectrum* 4 está representado pela Figura 4.72, onde foram identificados os elementos Cu, S, As, Fe, Sb e Ag, sendo os três primeiros mais abundantes. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral enargita. A Figura 4.73 representa o ponto *spectrum* 6, onde foram identificados os elementos Ag, com quase 60% do peso relativo entre os elementos, S, com quase 10% e os demais com menos de 5%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral acantita.

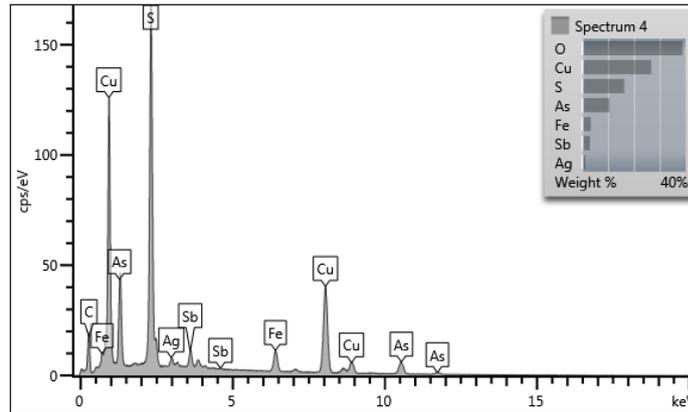


Figura 4.72: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 4.

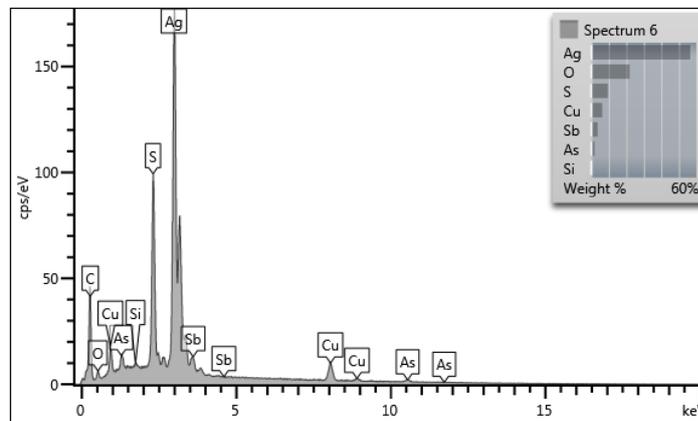


Figura 4.73: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 6.

Os resultados exibidos na Tabela 4.13 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.13: Distribuição de teores da amostra SAH-159 no campo 1.

Ponto:	<i>Spectrum 1</i>	<i>Spectrum 2</i>	<i>Spectrum 3</i>	<i>Spectrum 4</i>	<i>Spectrum 5</i>	<i>Spectrum 6</i>
O	37,83	53,18	27,76	38,85	38,22	21,95
Si	-	46,63	-	-	-	0,19
S	15,9	-	13,98	16,27	15,87	9,51
Fe	3,33	-	-	3,31	3,21	-
Cu	25,23	0,19	-	26,73	25,39	6,27
Zn	1,69	-	-	-	1,82	-
As	8,75	-	-	10,6	10,05	1,9
Sr	-	-	0,78	-	-	-
Ag	2,2	-	-	1,23	1,51	56,53
Sb	5,08	-	-	3,02	3,94	3,65
Ba	-	-	57,49	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100
Mineral:	Enargita	Quartzo	Barita	Enargita	Enargita	Acantita

Campo 2

As imagens obtidas por microscopia ótica de luz refletida foram utilizadas como suporte para definição de regiões a serem analisadas por MEV. Após a análise das imagens obtidas ao microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.74. Seis pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 7*, *spectrum 8*, *spectrum 9*, *spectrum 10*, *spectrum 11* e *spectrum 12*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

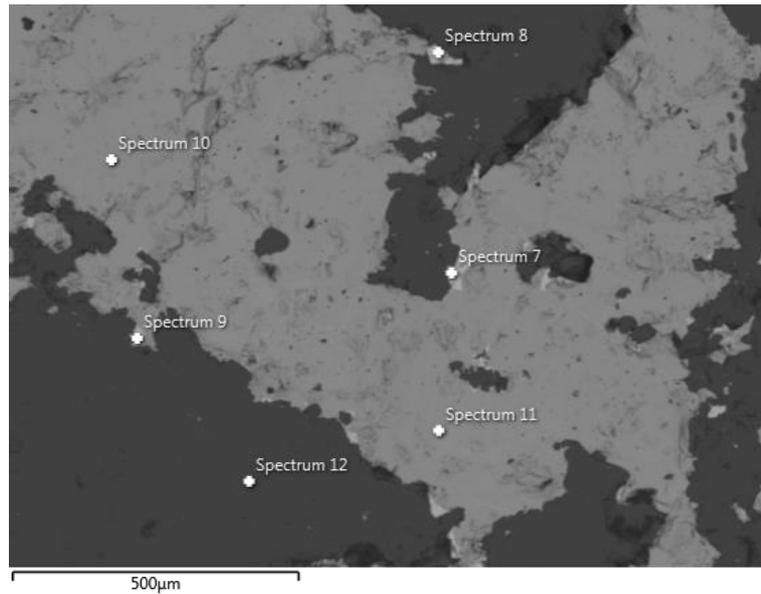


Figura 4.74: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 2.

A Figura 4.75 representa os pontos *spectrum 7* e *spectrum 9*, onde foram identificados os mesmos elementos Ag, S, Al e Cu, onde Ag é o mais abundante. No ponto *spectrum 9*, além destes já citados, foram identificados ainda Si e As, porém com menos de 0,5% do peso relativo entre os elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral acantita.

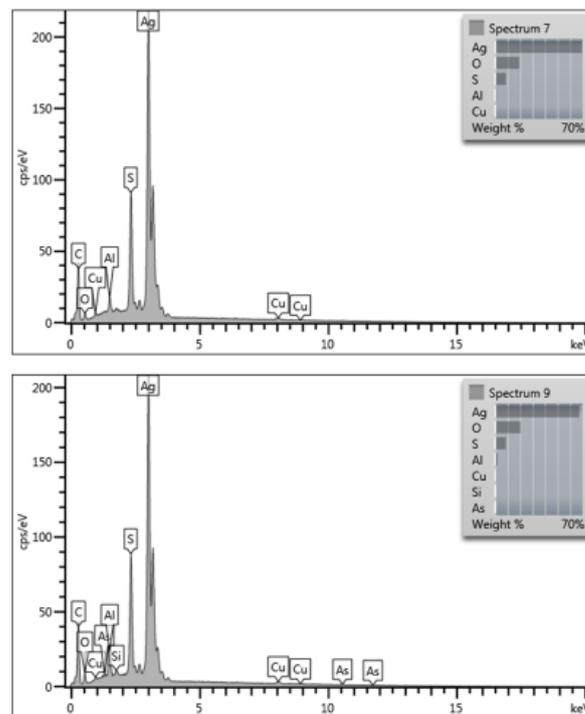


Figura 4.75: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 7 e 9.

A Figura 4.76 representa os pontos *spectrum* 10 e *spectrum* 11, onde foram identificados os mesmos elementos Cu, S, As, Sb, Fe, Zn e Ag, sendo os três primeiros os mais abundantes e os demais com menos de 5% do peso relativo dos elementos. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral enargita.

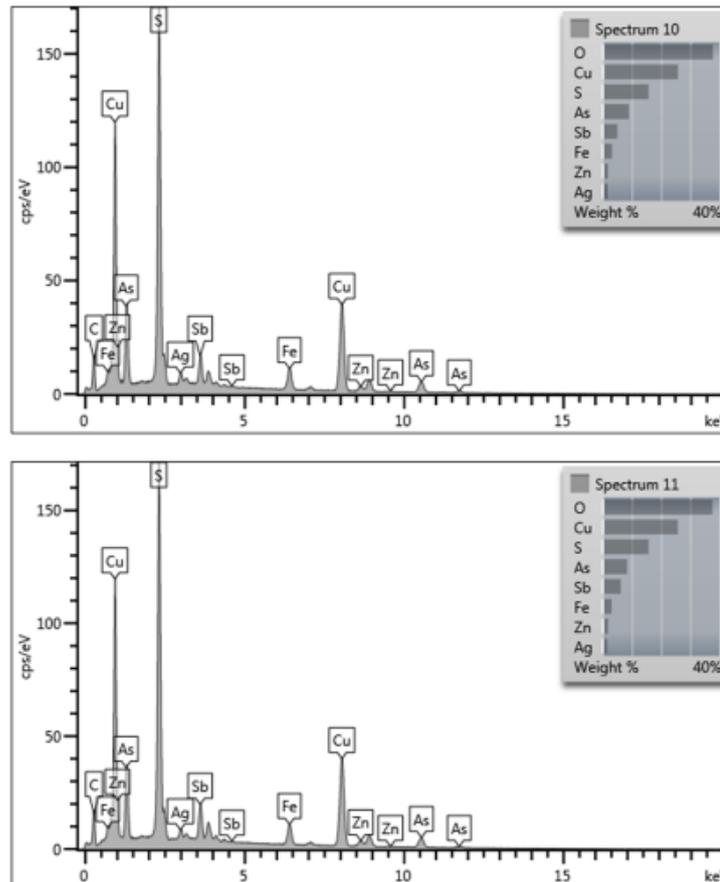


Figura 4.76: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 10 e 11.

O ponto *spectrum* 8 está representado pela Figura 4.77, onde foram identificados os elementos Ag, S, Cu, Sb, Si, Br e As. Porém os elementos Si, Br e As representam menos de 1% do peso relativo entre os elementos, enquanto Ag ultrapassa 60% e S, Cu e Sb chegam a quase 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral acantita. A Figura 4.78 representa o ponto *spectrum* 12, com os elementos O e Si, indicando se tratar do mineral quartzo.

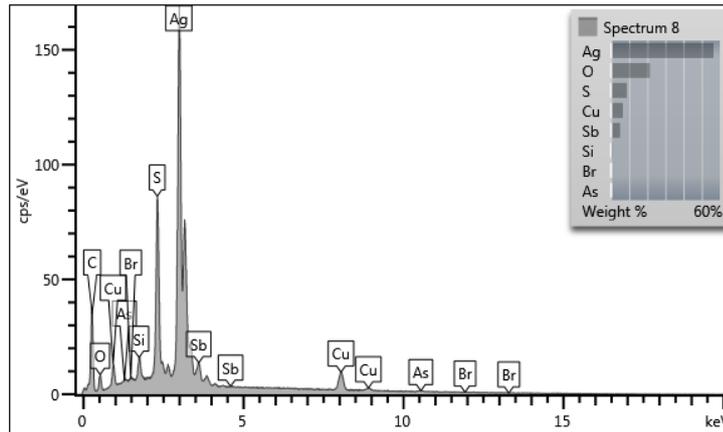


Figura 4.77: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 8.

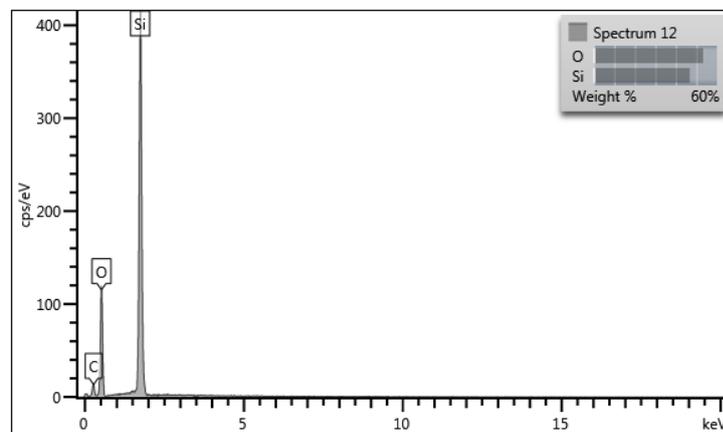


Figura 4.78: Espectro da amostra SAH-159 no ponto 12.

Os resultados exibidos na Tabela 4.14 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

Tabela 4.14: Distribuição de teores da amostra SAH-159 no campo 2.

Ponto	<i>Spectrum 12</i>	<i>Spectrum 7</i>	<i>Spectrum 8</i>	<i>Spectrum 9</i>	<i>Spectrum 10</i>	<i>Spectrum 11</i>
O	53,26	19,46	21,39	20,37	37,78	37,61
Al	-	1,27	-	2,06	-	-
Si	46,74	-	1,1	0,31	-	-
S	-	8,64	8,77	8,58	15,74	15,75
Fe	-	-	-	-	3,2	3,01
Cu	-	0,91	6,58	1,09	25,79	25,75
Zn	-	-	-	-	1,84	1,89
As	-	-	0,29	0,12	8,98	8,37
Br	-	-	0,31	-	-	-
Ag	-	69,72	56,5	67,46	1,67	1,45
Sb	-	-	5,05	-	5	6,17
Total	100	100	100	100	100	100
Minerais:	Quartzo	Acantita	Acantita	Acantita	Enargita	Enargita

Campo 3

Após a análise das imagens obtidas no microscópio ótico, foram feitas observações também no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Figura 4.79. Dois pontos foram escolhidos para uma análise mais aprofundada, *spectrum 13* e *spectrum 14*. Os diferentes tons de cinza são devido às diferenças de massas atômicas. Um aumento no contraste foi feito para que fosse possível o reconhecimento de diferentes fases minerais.

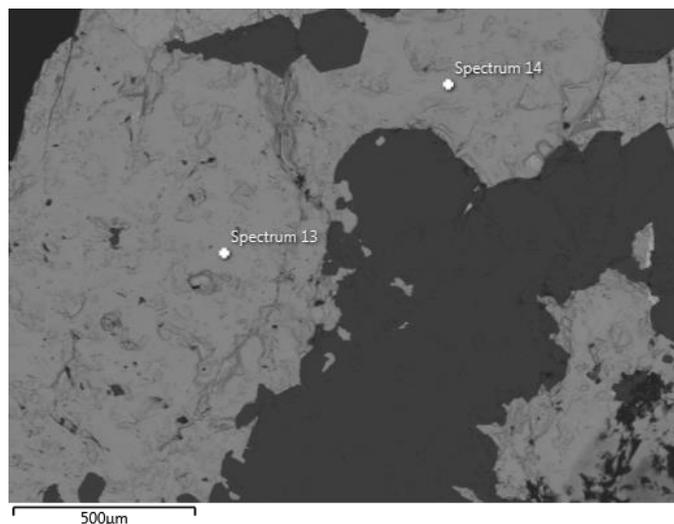


Figura 4.79: Imagem por MEV da amostra SAH-159 no campo 3.

A Figura 4.80 representa os pontos *spectrum 13* e *spectrum 14*, onde foram identificados os mesmos elementos Cu, S, As, Sb, Fe, Ag e Zn, O mais abundante é o Cu, com 25% seguido

pelo S, com 15%. Os demais elementos possuem menos de 10%. Esta composição mineralógica é compatível com o mineral enargita. Os resultados exibidos na Tabela 4.15 são uma forma mais simplificada de analisar os teores de cada ponto dos elementos químicos predominantes obtidos do MEV e as porcentagens relativas dos respectivos compostos na amostra, podemos observar a composição de cada área demarcada.

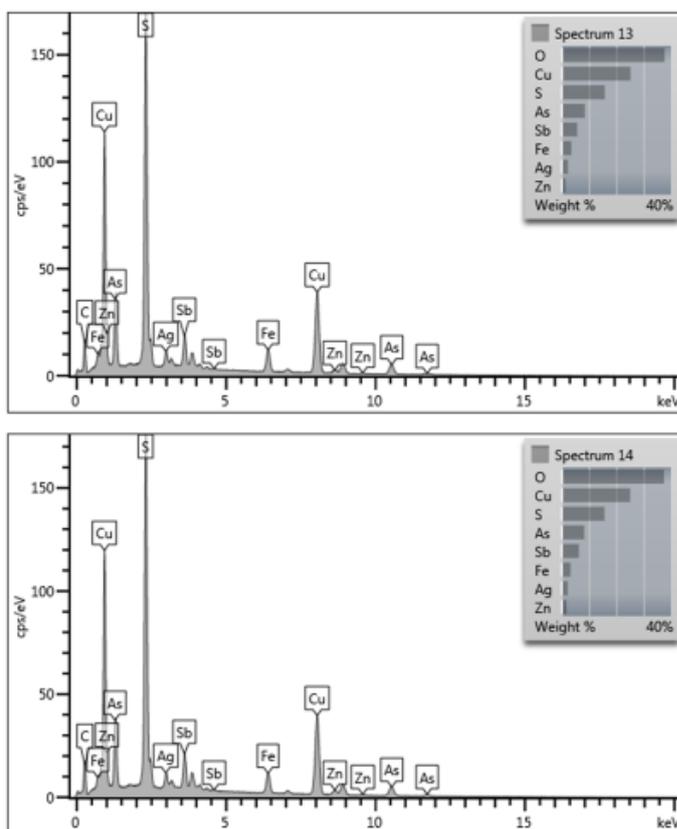


Figura 4.80: Espectro da amostra SAH-159 nos pontos 13 e 14.

Tabela 4.15: Distribuição de teores da amostra SAH-159 nos campos 13 e 14.

Ponto	<i>Spectrum 14</i>	<i>Spectrum 13</i>
O	37,46	37,65
S	15,7	15,79
Fe	3,25	3,53
Cu	25,08	25,23
Zn	1,76	1,39
As	8,27	8,47
Ag	2,19	2,24
Sb	6,29	5,71
Total	100	100
Mineral	Enargita	Enargita

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A mina de Clara é um depósito mineral internacionalmente conhecido por sua grande variedade de minerais. Isso devido a intensa atividade hidrotermal durante o tempo geológico. Dentre os elementos que foram introduzidos no sistema de veios durante essa atividade, como Ag, Cu, Co, Ni, Fe, Sb, As, Se, U, Bi, Pb, W, V, Cr, S, Mn, Ca, F, Ba Mg e terras raras, quase todos foram identificados nas amostras investigadas, com exceção do selênio (Se), urânio (U), níquel (Ni), tungstênio (W), vanádio (V), cobalto (Co), cromo (Cr) e os terras raras.

Apesar da contaminação de oxigênio na atmosfera do equipamento (MEV), foi possível identificar ao todo 21 minerais diferentes. Utilizando a base de dados do site *mindat.org*, 15 destes minerais foram identificados, enquanto que a identificação de outros 4 minerais só seria possível com o uso de microsonda. A amostra SAH – 154 contém uma assembleia mineral com stibnita, um sulfossal secundário, e arsênio nativo. Já na amostra SAH – 155, através do MEV, pode-se observar uma assembleia com sulfetos de cobre (covelita e calcopirita), matildita (sulfossal secundário) e wittichenita (sulfeto de Bi e Cu), onde todos são minerais hidrotermais secundários.

Na amostra SAH – 156 observou-se uma associação mineral com calcopirita, matildita, fluorita e tripuhyita, um óxido secundário de ferro e antimônio. Já a mineralogia da amostra SAH – 157 é composta por barita, calcopirita, fluorita e galena em uma matriz de quartzo, indicando se tratar uma assembleia hidrotermal primária. A amostra SAH - 158 apresentou uma mineralogia com barita, calcosita (sulfeto de Cu) e enargita (sulfoarseneto de cobre), indicando, também, uma assembleia hidrotermal primária.

A associação mineral descrita sugere que os minerais arsênio, calcopirita e stibnita correspondem às fases primárias. Com a evolução do processo hidrotermal, ocorreu a dissolução parcial dos minerais primários e a introdução de elementos como Bi, Ag e Hg, levando à formação de diversas outras fases secundárias como wittichenita, matildita e tripuhyita.

Observa-se na Tabela 5.1 alguns minerais identificados no trabalho, com artigos como referência para possíveis futuros estudos.

Tabela 5.1: Minerais identificados no trabalho e artigos como referência.

Mineral	Fórmula	Referências	
Acantita	Ag ₂ S	Frueh (1958)	Staude <i>et al.</i> (2009)
Arsênio nativo	As	Zhu (2003)	Nordstrom (2003)
Calcopirita	CuFeS ₂	Knight (2011)	Markl (2019)
Calcosita	Cu ₂ S	Evans (1971)	
Covelita	CuS	Keim (2019)	Goble (1985)
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Keim (2019)	Henao (1994)
Galena	PbS	Markl (2019)	George (2015)
Matildita	AgBiS ₂	Keim (2019)	Staude (2010)
Skinnerita	Cu ₃ SbS ₃	Makovicky (1995)	
Stibnita	Sb ₂ S ₃	Caracas (2005)	Markl (2019)
Tripuyhita	Fe ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄	Berlepsch (2003)	Markl (2019)
Wittichenita	Cu ₃ BiS ₃	Staude (2012)	Kocman (1973)

Fonte: (AUTOR, 2020).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arribas Jr, A. 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, **23**:419–454.
- Berlepsch, P., Armbruster, T., Brugger, J., Criddle, A.J., Graeser, S. 2003. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. *Mineralogical Magazine*, **67**:31–46.
- Bliedtner, M., Martin, M. 1986. *Erz-Und Minerallagerstätten Des Mittleren Schwarzwaldes*. Geol. Landesamt Baden-Württemberg, 782 p.
- Bucher, K., Zhu, Y., Stober, I. 2009. Groundwater in fractured crystalline rocks, the Clara mine, Black Forest (Germany). *International Journal of Earth Sciences*, **98**:1727–1739.
- Burisch, M., Walter, B.F., Gerdes, A., Lanz, M., Markl, G. 2018. Late-stage anhydrite-gypsum-siderite-dolomite-calcite assemblages record the transition from a deep to a shallow hydrothermal system in the Schwarzwald mining district, SW Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **223**:259–278.
- Caracas, R., Gonze, X. 2005. First-principles study of the electronic properties of A₂B₃ minerals, with A= Bi, Sb and B= S, Se. *Physics and chemistry of minerals*, **32**:295–300.
- Craig, J.R., Vaughan, D.J., Hagni, R.D. 1981. *Ore Microscopy and Ore Petrography*. New York. Vol. 406.
- Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G. 2007. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores*. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (DNPM). 2006. Anuário Mineral Brasileiro. Páginas eletrônicas.
- Evans, H.T. 1971. Crystal structure of low chalcocite. *Nature Physical Science*, **232**:69–70.
- Frost, R.L., McKinnon, A.R., Williams, P.A., Erickson, K.L., Weier, M.L., Leverett, P. 2005. Studies of natural and synthetic agardites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geochemistry*, **181**:11–19.
- Frueh, A.J. 1958. The crystallography of silver sulfide, Ag₂S. *Z. Kristallogr*, **110**:136–144.
- Fusswinkel, T., Wagner, T., Wälle, M., Wenzel, T., Heinrich, C.A., Markl, G. 2013. Fluid mixing forms basement-hosted Pb-Zn deposits: Insight from metal and halogen geochemistry of individual fluid inclusions. *Geology*, **41**:679–682.
- George, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Wade, B.P. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, **100**:548–569.
- Geyer, O.F., Gwinner, M.P., Geyer, M., Nitshc, E., Simon, T. 2011. *Geologie von baden-Württemberg*.
- Goble, R.J. 1985. The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides. *The Canadian Mineralogist*, **23**:61–76.
- Griffiths, J. 1995. Barytes—A heavyweight amongst fillers. *Raw Materials for Filler, Pigments and Extender, Second Edition, An Industrial Mineral Consumer Survey, Edited by RL Bolger and MJ O'Driscoll*, 55–58.
- Harben, P.W. 2002. *The Industrial Minerals HandyBook*. 4^a edição. 604 p.
- Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, **370**:519–527.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Gonzalez-Urien, E. 2000. Exploration for epithermal gold

- deposits. *Reviews in Economic Geology*, **13**:45–77.
- Henao, J.A., de Delgado, G.D., Delgado, J.M., Castrillo, F.J., Odreman, O. 1994. Single-crystal structure refinement of enargite [Cu₃AsS₄]. *Materials research bulletin*, **29**:1121–1127.
- Hibbard, M.J. 1995. *Petrography to Petrogenesis*.
- Huck, K.H. 1984. Die Beziehungen zwischen Tektonik und Paragenese unter Berücksichtigung geochemischer Kriterien in der Fluß- und Schwespatlagerstätte ‘Clara’ bei Oberwolfach/Schwarzwald. Diss. Univ. Heidelberg 177p.
- Hudson Institute of Mineralogy. 2007. Clara Mine, Oberwolfach, Ortenaukreis, Freiburg Region, Baden-Württemberg, Germany <https://www.mindat.org/loc-1782.html>.
- Keim, M.F., Walter, B.F., Neumann, U., Kreissl, S., Bayerl, R., Markl, G. 2019. Polyphase enrichment and redistribution processes in silver-rich mineral associations of the hydrothermal fluorite-barite-(Ag-Cu) Clara deposit, SW Germany. *Mineralium Deposita*, **54**:155–174.
- Klein, C., Dutrow, B. 2009. *Manual de Ciência Dos Minerais*. Bookman Editora. 174p.
- Knight, K.S., Marshall, W.G., Zochowski, S.W. 2011. The low-temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite, CuFeS₂. *The Canadian Mineralogist*, **49**:1015–1034.
- Kocman, V., Nuffield, E.W. 1973. The crystal structure of wittichenite, Cu₃BiS₃. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **29**:2528–2535.
- Luz, A.B. da, Sampaio, J.A., França, S.C.A. 2010. Tratamento de minérios.
- Makovicky, E., Balic-Zunic, T. 1995. The crystal structure of skinnerite, P₂ 1/c-Cu₃SbS₃, from powder data. *The Canadian Mineralogist*, **33**:655–663.
- Markl, G. 2015. *Schwarzwald - Lagerstätten Und Mineralien Aus Vier Jahrhunderten: Band 1 - Nordschwarzwald Und Grube Clara*.
- Markl, G., Keim, M.F., Bayerl, R. 2019. Unusual Mineral Diversity in a Hydrothermal Vein-type Deposit: the Clara Mine, SW Germany, as a Type Example. *The Canadian Mineralogist*, **57**:427–456.
- Nagatani, T. 1987. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field-emission source and in-lens system. *Scanning Microsc.*, **1**:901–909.
- Navarro, G.R., Zanardo, A., Montibelle, C.C., Leme, T. 2017. Sulfetos e Relatos (antimonetos, arsenetos, teluretos, selenetos, bismutetos e sulfossais). In: *Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes*.
- Nordstrom, D.K., Archer, D.G. 2003. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: *Arsenic in Ground Water*. 1–25.
- Olympus Corporation. 2020. Olympus Global Homepage. <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/java/lightpaths/bx51fluorescence/>.
- Pfaff, K., Romer, R.L., Markl, G. 2009. U-Pb ages of ferberite, chalcedony, agate, ‘U-mica’ and pitchblende: constraints on the mineralization history of the Schwarzwald ore district. *European Journal of Mineralogy*, **21**:817–836.
- Pfaff, K., Staude, S., Markl, G. 2012. On the origin of sellaite (MgF₂)-rich deposits in Mg-poor environments. *American Mineralogist*, **97**:1987–1997.
- Pirajno, F. 2008. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Springer Science & Business Media.

- Pirajno, F., Smithies, R.H. 1992. The FeO/(FeO+ MgO) ratio of tourmaline: a useful indicator of spatial variations in granite-related hydrothermal mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, **42**:371–381.
- Ramdohr, P. 1969. *The Ore Minerals and Their Intergrowths*.
- Sachtleben Bergbau GmbH & Co. KG. 2015. Sachtleben Bergbau <https://www.sachtleben-bergbau.de/en/processing-plant/>.
- Sampaio, J.A., Baltar, C.A.M., Andrade, M.C. de. 2008. Fluorita.
- Segeler, C.G., Molon, J. 1981. Minerals of the Clara Mines Ober-Wolfach, Baden, West Germany. *Rocks & Minerals*, **56**:233–239, <https://doi.org/10.1080/00357529.1981.11764605>.
- Sillitoe, R.H. 1997. Epithermal models: genetic types, geothermal controls and shallow features. *Mineral Deposit Modeling*.
- Souza, G.D., Rodrigues, M.A., Silva, P.P., Guerra, W. 2013. Prata: breve histórico, propriedades e aplicações. *Educación química*, **24**:14–16.
- Staupe, S., Bons, P.D., Markl, G. 2009. Hydrothermal vein formation by extension-driven dewatering of the middle crust: An example from SW Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, **286**:387–395.
- Staupe, S., Dorn, A., Pfaff, K., Markl, G. 2010. Assemblages of Ag–Bi sulfosalts and conditions of their formation: the type locality of schapbachite (Ag₀. 4Pb₀. 2Bi₀. 4S) and neighboring mines in the Schwarzwald ore district, southern Germany. *The Canadian Mineralogist*, **48**:441–466.
- Staupe, S., Göb, S., Pfaff, K., Ströbele, F., Premo, W.R., Markl, G. 2011. Deciphering fluid sources of hydrothermal systems: a combined Sr-and S-isotope study on barite (Schwarzwald, SW Germany). *Chemical Geology*, **286**:1–20.
- Staupe, S., Werner, W., Mordhorst, T., Wemmer, K., Jacob, D.E., Markl, G. 2012. Multi-stage Ag–Bi–Co–Ni–U and Cu–Bi vein mineralization at Wittichen, Schwarzwald, SW Germany: geological setting, ore mineralogy, and fluid evolution. *Mineralium Deposita*, **47**:251–276.
- Walenta, K. 1992. *Die Mineralien Des Schwarzwaldes Und Ihre Fundstellen*.
- Walter, B.F., Burisch, M., Markl, G. 2016. Long-term chemical evolution and modification of continental basement brines—a field study from the Schwarzwald, SW Germany. *Geofluids*, **16**:604–623.
- Walter, B.F., Burisch, M., et al. 2018. Multi-reservoir fluid mixing processes in rift-related hydrothermal veins, Schwarzwald, SW-Germany. *Journal of Geochemical Exploration*, **186**:158–186.
- Warr, L.N. 2009. 15 The Variscan Orogeny: the welding of Pangaea. *Geological history of Britain and Ireland*, 271.
- Wendel, W. 2015. The Clara mine, near Wolfach in the Black Forest, Germany: From the myth of the “Golden Calf” to modern mining. *Rocks & Minerals*, **90**:34–55.
- White, N.C., Hedenquist, J.W. 1990. Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, **36**:445–474.
- Zhu, Y., Merkel, B.J., Stober, I., Bucher, K. 2003. The hydrogeochemistry of arsenic in the Clara mine, Germany. *Mine Water and the Environment*, **22**:110–117.