

GSA 501 - Petrografia de Minérios



Rafael Rodrigues de Assis & Lena Virgínia Soares Monteiro

Condições de Formação dos Minérios CONCEITOS BÁSICOS

Fugacidade (fS2, fO2 fCO2 em atm)

Pressão parcial do vapor (fase gasosa) exercida sobre os sólidos

Atividade ($\alpha S_2, \alpha O_2, a CO_2$)

É a relação entre pressão parcial do vapor (fase gasosa) exercida sobre os sólidos e a pressão parcial de vapor no estado padrão, na condição de gás perfeito.

Solução Sólida (s.s.)

Fase mineral homogênea na qual os seus componentes se combinam em proporções variáveis. Exemplo: Esfalerita (Zn,Fe)S Solução ideal: a atividade do componente é igual concentração molar na solução.

CONCEITOS BÁSICOS

Compostos Químicos

Minerais com composição química definida

Atividade do Composto Químicos

A atividade de um composto químico puro e estequiométrico é igual a unidade. Exemplo: na esfalerita pura, aZnS = 1

Minerais não-estequimétricos

Minerais nos quais a relação entre metais e ânions é variável. Ex.: $Fe_{1-x}S$, $Fe_{1-x}O$ Petrografia de Minérios e Equilíbrio Químico

Relações de equilíbrio de fases e estabilidade mineral (análise termodinâmica de texturas de equilíbrio)

Condições físico-químicas de equilíbrio

Variável TEMPO é fundamental

Texturas de desequilíbrio e cinética

Sequência de eventos e estágios de mineralização

Equilíbrio Químico

SISTEMA QUÍMICO = constituído por minerais e fluido instersticial (fases)

Sistemas Químicos:

Fe-S; Fe-O; Fe-S-O; Cu-S; Cu-Fe-S; Fe-Ti-O; Ni-S; Fe-Ni-S; Zn-S-O; Fe-As-S

Em condições de P, T, fO₂, fS₂ e pH específicas em um tempo suficientemente longo, os átomos do sistema (rocha) vão se agrupar na configuração mais estável possível

Mesmo em equilíbrio os átomos estão em movimento, havendo troca de uma fase para outra, mas não há mudança na quantidade ou composição de cada fase em um dado período de tempo.

Equilíbrio Químico

- Em equilíbrio, a mineralogia (e a composição de cada mineral) é determinada por T, P, fO₂, fS₂ e pH
- "Paragênese mineral" refere-se a uma associação mineral em equilíbrio
- Minerais reliquiares ou produtos de alteração tardios são excluídos dessa associação



Equilíbrio Químico



Esfalerita, pirita e arsenopirita são os sulfetos mais refratários, porém menos refratários que silicatos e óxidos.

O tempo de reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura

Regra de Fases de Gibbs

F = c – p +2

Sistema: todo heterogêneo Fases: partes homogêneas do sistema

Por exemplo: Sistema Químico: Pb-S Componentes (C): Pb e S Fases a baixa T (P): Pb, S, PbS (galena)

O número de variáveis (F) necessárias para descrever o estado de equilíbrio o sistema é dado pela regra de fases



DIAGRAMAS DE FASE

Regra de Fases de Gibbs: F = c - p + 2, onde: F = número total de variáveis, c = número de componentes, p = número de fases

Exemplo: Copo de água (Componente = H₂O) Água líquida (1 fase) = amplo intervalo de T e P (2 variáveis) Coexistência de água e vapor (2 fases) = uma determinada T para cada P (1 variável independente)



Diagramas de Fase

- PT = Pressão (kbar) vs. Temperatura (°C)
- **TX** = Temperatura (°C) vs. composição dos minerais e soluções sólidas (wt%, mol% ou at%)
- **FT e AT** = fugacidade (atm) ou atividade vs. Temperatura (°C)
- **FF e AA** = fugacidade vs. fugacidade ou atividade vs. fugacidade
- FpH ou ApH = fugacidade ou atividade vs. pH
 pH-Eh = pH (acidez ou alcalinidade das soluções) vs. Eh
 (caráter oxidante ou redutor das soluções)
 Seções isotérmicas (diagramas triangulares): mostram
 relações em sistemas de três componentes em uma
 dada temperatura;

Enxofre

Fases sólidas do Enxofre:

Fase ortorrômbica de baixa temperatura Fase monoclínica estável entre 102-114 °C

Acima de 114 °C: fusão do enxofre sólido

Fases vapor: espécies gasosas de S (S₂, S₃,S₂₀) Tendência de polimerização Concentração de S₂ na mistura: aumenta com a diminuição da P e elevação da T (aumento acentuado a T > 700 °C)

Reações de sulfetação: considera-se toda a fase vapor como S₂ Representadas em diagramas entre log aS₂ versus 1000/T (K)

Diagrama log*f*S₂ vs. T

(Toulmin e Barton, 1964)



Solução sólida da pirrotita

> Sistema Fe-S

Campo divariante: Ocorre uma única solução sólida pirrotita em presença da fase vapor



Oxigênio

Ocorre na atmosfera como O₂

O₂ é um agente oxidante forte, porém mais lento que o O₃ (Ozônio) e o F.

Reações de oxidação: log aO_2 versus T ou log fO_2 vs. T



Sistema Fe-O-S

(Holland, 1959; Figueiredo, 1992)



Reações envolvendo apenas sulfetos são insensíveis a fO_2 (linhas horizontais) e reações envolvendo apenas óxidos são insensíveis à fS_2 (linhas verticais)

Sistema Fe-S



L1 = Fusão Sulfetada L2 = Enxofre Líquido L1 e L2 são líquidos imiscíveis

> Pirita FeS₂ Pirrotita Fe_{1-x}S Troilita FeS

Pirita = Pirrotita + SL Pirrotita = Fe metálico + pirita

> (Kellured e Yoder, 1959; Arnold, 1971)

Sistema Fe-O-S: secções isotérmicas





Diagramas de Fases

O uso de diagramas de fase depende do conhecimento das condições nas quais foram foram gerados durante experimentos;

Diagramas de fase são mais precisos em condições de alta T, devido à cinética mais rápida das reações;

Existem diferenças em relação ao tempo das reações nos experimentos e na natureza;

Influência da Temperatura na Formação do Minério

Composição de um corpo de minério: 40% S e 60% Fe (em peso)

400 °C: pirita + pirrotita rica em S (A) 850 °C: pirrotita + enxofre líquido (B) 1100 °C: pirrotita + fusão sulfetada (C) Acima de 1188 °C: líquido sulfetado (D)

743 °C: temperatura máxima de estabilidade da pirita



Influência da Fugacidade de Oxigênio na formação do minério

Aumento da fO₂



Em uma mesma temperatura, aumento da fO₂ pode desestabilizar paragêneses existentes:

(1) Pirrotita + magnetita
 (2) Pirrotita + magnetita + pirita
 (3) Pirita + magnetita + hematita
 (4) Pirita + hematita + vapor (SO₂)

(Kellured, 1978)

Influência da Fugacidade de Enxofre na formação do minério



Condições Redox e pH dos Fluidos Mineralizantes



SITES RECOMENDADOS

Virtual Atlas of Opaque and Ore Minerals in their Associations

http://www.atlas-of-ore-minerals.com/

Ore mineralogy laboratory (Natural History Museum) https://www.nhm.ac.uk/our-science/departments-andstaff/core-research-labs/ore-mineralogy-laboratory.html

Recommended abbreviations for ore microscopy https://www.unige.ch/sciences/terre/research/Groups/mineral_ resources/opaques/ore_abbreviations.php

Photomicrographs Illustrating Ore Suites Studied in Ore Microscopy

http://web.mst.edu/~rhagni/oremicphotos.html

Richard D. <u>Hagni</u>, Department of Geology and Geophysics, School of Mines and Metallurgy, University of Missouri-Rolla







BIBLIOGRAFIA

AUGUSTIHIS, S.P. 1995. Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes. Berlin, Gruyter, 659p.

BARNES, H.L. (Ed.) 1997 Geochemistry of Hydrothermal Ores Deposits, John Wiley & Sons, 3rd edition, 972 p.

CRAIG, J.R., VAUGHAN, D.J. 1981. Ore Microscopy and ore Petrography, John Wiley, 406 p.

FIGUEIREDO, B.R. 2000. Minérios e Ambiente, Editora da Unicamp, 401 p. (Capítulos 1 e 2)

INESON, P.R. 1989. Introduction to Practical Ore Microscopy, Longman, 181 p. MARSHALL, D., ANGLIN, C.D., MUNIN, H. 2004. Ore mineral Atlas. Geological Association of Canada, 112p.

PICOT, P., JOHAN, Z. - 1982 - Atlas of Ore Minerals, BRGM, Elsevier, 458 p.

PRACEJUS, B. 2008. The ore minerals under the microscope: an optical guide. Elsevier, 895 p.

RAMDOHR, P. - 1980 - The Ore Minerals and Their Intergrowths, 2 vol., Pergamon Press, 1207 p.

UYTENBOGAARDT, W., BURKE, E.A.J.- 1973 - Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals, Elsevier, 430 p.