



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia

**Mineralogia de um Membro do Supergrupo da Labuntsovita
Associado a Minérios de Origem Carbonatítica**

Carolina Dantas Cardoso

UFRJ
Rio de Janeiro
Instituto de Geociências
Março - 2016

**Mineralogia de um Membro do Supergrupo da Labuntsovita
Associado a Minérios de Origem Carbonatítica**

Carolina Dantas Cardoso

Trabalho de Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito
necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores:

Julio Cezar Mendes (UFRJ)

Reiner Neumann (CETEM)

UFRJ

Rio de Janeiro

Instituto de Geociências

Março - 2016

Mineralogia de um Membro do Supergrupo da Labuntsovita Associado a Minérios de Origem Carbonatítica

Carolina Dantas Cardoso

Trabalho de Final de Curso de Graduação em Geologia do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, apresentado como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Orientadores:

Julio Cezar Mendes (UFRJ)

Reiner Neumann (CETEM)

Aprovada em: 15/03/2016, por:

Dr. Julio Cezar Mendes (UFRJ)

Dr. Reiner Neumann (CETEM)

Dr. Hélio Salim Amorim (UFRJ)

Dr. Ciro Alexandre Ávila (Museu Nacional/UFRJ)

UFRJ

Rio de Janeiro

Instituto de Geociências

Março - 2016

Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditaram em meu êxito e que foram indispensáveis nesta jornada, em especial aos meus pais, Ricardo e Silvana, minha tia Joana, minha avó Rutter, minha irmã Luísa e meu namorado, Allan.

Agradecimentos

Expresso meu agradecimento a todos os envolvidos na execução deste trabalho, em especial aos meus orientadores; ao Dr. Reiner Neumann agradeço por sua paciência em compartilhar seu conhecimento e ao Professor Dr. Julio Cezar Mendes pela contribuição e por aceitar fazer parte da ligação entre as instituições envolvidas — UFRJ e CETEM. Agradeço também ao Dr. Ian Steele pelas análises em microsonda eletrônica e difratometria de monocristal.

Sou grata ao CETEM pela oportunidade de trabalhar neste projeto, permitindo que eu adquirisse conhecimento na área de caracterização mineral, e pela estrutura laboratorial oferecida para a execução do mesmo. Sou também muito grata aos técnicos Josimar Firmino de Lima e Adauto José da Silva pela colaboração imprescindível na preparação das amostras.

Resumo

Cardoso, Carolina Dantas. A Mineralogia da Labuntsovita Associada a Minérios de Origem Carbonatítica. 2016. Trabalho Final de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

O supergrupo da labuntsovita inclui silicatos hidratados de titânio e nióbio com simetria ortorrômbica e monoclinica (Chukanov *et al.* 2002), sendo descritos principalmente nos complexos alcalino-carbonatíticos da Rússia. Um mineral pertencente ao supergrupo possui cadeias de octaedros de (Ti,Nb)O que são conectados por tetraedros de sílica com anéis contendo quatro membros [Si₄O₁₂]; tal arranjo tridimensional possui cavidades abertas que são ocupadas por H₂O e outros cátions, seguido a fórmula geral A₄B₄C₄D₂M₈(T₄O₁₂)₄(OH,O)₈·nH₂O (Z=1) (Chukanov *et al.* 2002). Durante análises realizadas no CETEM, de amostras originadas da mineração de nióbio em Catalão II, um membro do supergrupo da labuntsovita foi identificado associado a pirocloro e bariopirocloro em minérios de nióbio. Tal achado justificou o presente trabalho, o qual tem como objetivo a caracterização química e estrutural do membro do supergrupo da labuntsovita. A caracterização foi realizada utilizando métodos de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia microRaman e microsonda eletrônica (ME/WDS). O mineral aqui descrito possui simetria monoclinica, hábito tabular, brilho vítreo a gorduroso e é incolor a esbranquiçado. Sua química é compatível com a do grupo da labuntsovita e grupo da lemmleinita; resultados de difratometria de raios X apontam para um mineral pertencente ao grupo da labuntsovita. A composição química obtida revela que os principais cátions do sítio D são Fe e Mg, nesta ordem. O alto conteúdo de K contribuindo para ocupação do sítio C poderia implicar em sua classificação como lemmleinita-K, porém sua estequiometria propõe que seja uma nova variedade do supergrupo da labuntsovita, empobrecida em Na.

Abstract

Cardoso, Carolina Dantas. The Mineralogy of Labuntsovite Associated to Carbonatitic Ore. 2016. Trabalho Final de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

The labuntsovite supergroup includes hydrous titanium and niobium silicates with orthorhombic and monoclinic symmetry (Chukanov *et al.* 2002), described mainly in the alkaline-carbonatite complexes from Russia. A mineral belonging to the labuntsovite supergroup has chains of (Ti,Nb)O-octahedra that are linked by four-membered rings of silicon tetrahedra [Si₄O₁₂]; such tridimensional framework contains open cavities occupied by H₂O and other cations, following the general formula A₄B₄C₄D₂M₈(T₄O₁₂)₄(OH,O)₈·nH₂O (Z=1) (Chukanov *et al.* 2002). During analysis performed at CETEM on samples from niobium mining in Catalão II, a member of the labuntsovite supergroup was identified associated to niobium minerals – pyrochlore and barium pyrochlore. This finding justified the present work, which has as goal the chemical and structural characterization of the member of the labuntsovite supergroup. The characterization was performed using methods of scanning electron microscope (SEM/EDS), X-ray diffractometry (XRD), microRaman spectroscopy and electron microprobe (EM/WDS). The mineral here described possesses monoclinic symmetry, tabular habit, vitreous to greasy luster and is colorless to whitish. Its chemistry is compatible with either the labuntsovite group or the lemmleinite group; results from X-ray diffractometry point to a mineral from the labuntsovite group. The chemical composition reveals that the main cations to occupy the site D are Fe and Mg, in this order. High K occupation of site C could implicate in its classification as lemmleinite-K, however, its stoichiometry suggests it is a new, Na-poor, variety of the labuntsovite supergroup.

Índice de Figuras

Figura 1 Empacotamento anelar dos ciclossilicatos (Klein & Dutrow, 2009)	3
Figura 2 Representação da estrutura cristalina do tipo labuntsovita, aplicada a membros do grupo da labuntsovita e da lemmleinita (Chukanov <i>et al.</i> , 2002)	6
Figura 3 Localização dos complexos de Catalão I e II em relação à cidade de Catalão, com a aproximada localização da Mina Boa Vista, adaptado de Palmieiri (2011).....	8
Figura 4 Localização das províncias ígneas alcalinas (em vermelho pontilhado) do Brasil incluindo a localização dos complexos alcalinos da APIP, com a Bacia do Paraná (BP) e Cráton São Francisco (CSF) destacados, modificado de Ribeiro <i>et al.</i> (2014).....	10
Figura 5 Classificação de carbonatitos baseado em composição química de acordo com Woolley & Kempe (1989), adaptada por Palmieiri (2011)	11
Figura 6 Mapa Geológico do Complexo de Catalão II, com a localização das minerações (Palmieiri, 2011)	14
Figura 7 Bariopirocloro (Pcl-Ba) apresentando zoneamento, ao lado de monazita (Mnz) associada a goethita (Gth) e bariopirocloro (Pcl-Ba) (S e E). 150x106 µm	17
Figura 8 Pirocloro parcialmente alterado, com inclusões de flogopita (Phl). 75x53 µm	18
Figura 9 Grande cristal de shcherbakovita com inclusões de monazita (Mnz). 212x150 µm....	18
Figura 10 Cristais de labuntsovita vistos em microscópio estereoscópio	20
Figura 11 Difratoograma de raios X da amostra, utilizando radiação Cokα. As abreviações correspondem aos minerais com seus picos principais utilizando Whitney & Evans (2010) quando possível. Phl para flogopita, Lb para labuntsovita, Ant para anatásio, Qz para quartzo, Pcl-Ba para bariopirocloro e Pcl para pirocloro	25
Figura 12 Zoom do difratograma obtido da fração 106x75 µm comparando o encaixe de labuntsovita e lemmleinita.....	25
Figura 13 Cristal de labuntsovita em MEV, onde observa-se o hábito tabular e clivagem....	26
Figura 14 Análise de múltiplos pontos em seção polida de grãos de labuntsovita, obtida em MEV.....	27
Figura 15 Grão de labuntsovita, no centro, com lamelas de TiO ₂ , em seção polida vista em MEV.....	27
Figura 16 Grão de labuntsovita, centralizado, com lamelas de TiO ₂ , visto em MEV.....	28
Figura 17 Detalhe de grão de labuntsovita da figura 18, com lamelas de TiO ₂ em destaque	28
Figura 18 Grão de labuntsovita homogêneo em seção polida vista em MEV.....	29
Figura 19 Espectro de refiamento obtido no software Topas 5.0 com espectro medido (azul),	

calculado (vermelho) e resíduo (cinza). Em verde encontra-se o espectro isolado da labuntsovita refinada.....	37
Figura 20 Localização dos pontos analisados por EDS (em verde) e em microRaman representados como letras (A, B, C, D)	38
Figura 21 Espectro Raman de labuntsovita para os cinco pontos analisados	39
Figura 22 Espectro raman do banco de dados do Ruff de lemmleinita-Ba (Ruff ID R110017) e labuntsovita-Mn (Ruff ID R110169).....	39
Figura 23 Mapas de elementos obtidos em microsonda para um mesmo cristal. Em A e B análises de K e Na ($K\alpha$), respectivamente. Em C e D, análises de Ba e Nb ($L\alpha$), respectivamente	43
Figura 24 Imagens obtidas em microsonda para um mesmo cristal. Em A e B análises $K\alpha$ de Ke Na, respectivamente. Em C e D, análises $L\alpha$ de Ba e Nb, respectivamente	43
Figura 25 Cristal de labuntsovita visto em MEV com a localização do perfil analisado por WDS	44
Figura 26 Detalhe da Figura 25 e perfil de análise (aspecto pontilhado paralelo à linha vermelha tracejada)	44
Figura 27 Perfil químico, analisado em microsonda, de Ti, Si, K e Nb de seção de grão representado nas figuras 25 e 26.....	45
Figura 28 Perfil químico, analisado em microsonda, de Ba, Fe, Na e Mg de seção de grão representado nas figuras 25 e 26.....	45

Índice de Tabelas

Tabela 1 Minerais conhecidos do supergrupo da labuntsovita, adaptado de Mills <i>et al.</i> , 2009	4
Tabela 2 Quantificação de labuntsovita por fração (tamanho em μm) pelo método de Rietveld (% massa).....	16
Tabela 3 Distribuição de Nb pelos seus minerais carreadores por fração, determinada por MEV/análise de imagens (% massa)	17
Tabela 4 Massa e densidade das amostras com destaque para os materiais usados	24
Tabela 5 Cella unitária do cristal de labuntsovita, medida à temperatura de de 100K.....	26
Tabela 6 Valores mínimos, máximos e média por elemento para análise em EDS de 26 pontos, em porcentagem atômica, ignorando o ponto 5. Os valores por ponto analisado estão disponíveis nos Anexos 1 e 2.....	30
Tabela 7 Número de átomos normalizado para 16 átomos de silício, obtida com EDS em 26 pontos da seção polida (Figura 14).....	30
Tabela 8 Valores mínimos, máximos e média do cálculo da ocupação por sítio, ignorando o ponto 5, da análise em EDS. Os dados completos, por pontos, podem ser observados no Anexo 3	32
Tabela 9 Número de átomos dos sítios T, correspondente a átomos de silício, e M, o qual corresponde a átomos de Ti e Nb. Ignorou-se o ponto 5 novamente. A razão entre os sítios é também representada para cada ponto analisado por EDS (Figura 14).....	32
Tabela 10 Ocupação dos sítios C e D, em porcentagem, de cátions	33
Tabela 11 Parâmetros de cela unitária para a labuntsovita do ICSD (original), de grupo espacial C12/m1 e para com ocupação refinada, com a margem de erro.....	34
Tabela 12 Ocupação dos sítios na fórmula estrutural da labuntsovita amostrada baseada no modelo do banco de dados, 87544 (Rastsvetaeva <i>et al.</i> , 1998), de grupo espacial C12/m1, com ocupação ajustada à composição medida. Np corresponde à multiplicidade e Beq aos parâmetros térmicos dos átomos na estrutura.....	34
Tabela 13 Figuras de mérito do refinamento de labuntsovita pelo método Rietveld	35
Tabela 14 Quantificação da amostra por método Rietveld em DRX.....	36
Tabela 15 Localização aproximada das vibrações Raman para todas as análises realizadas e para os minerais do banco de dados a fim de comparação, em cm^{-1}	40
Tabela 16 Relação entre frequências de vibração (em infravermelho) e ligação cátion-oxigênio, modificado de Rastsvetaeva & Chukanov (2002).....	40
Tabela 17 Valores mínimos, máximos e média das análises em WDS, em porcentagem atômica, ignorando os pontos 3, 16-20 e 35-37. Os dados completos para cada ponto	

são dados nos Anexos 4 e 5.....	46
Tabela 18 Número de átomos normalizado para 16 átomos de silício, obtida com WDS em 50 pontos do grão (Figuras 25 e 26), excluindo os pontos 3, 16-20 e 35-37	46
Tabela 19 Valores mínimos, máximos e média do cálculo de ocupação dos sítios baseado nas análises em WDS, normalizados para 16 átomos de Si, ignorando os pontos 3, 16-20 e 35-37. Os dados completos para cada ponto são dados no Anexo 6.....	48
Tabela 20 Número de átomos dos sítios T, correspondente a átomos de silício, e M, o qual corresponde a átomos de Ti e Nb. A razão entre os sítios é também representada para cada ponto analisado por WDS	48

Índice de Anexos

Anexo 1 Composição química em porcentagem em massa de multipontos utilizando EDS. Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.	A
Anexo 2 Composição química em porcentagem atômica de multipontos utilizando EDS. Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.....	B
Anexo 3 Valores estipulados para os sítios da estrutura da labuntsovita seguindo a fórmula (2) e cálculo de ocupação para os sítios C e D baseados na fórmula (3) para os dados obtidos por EDS normalizados para 16 átomos de silício (Tabela 7). Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.....	C
Anexo 4 Valores das análises de microsonda eletrônica em porcentagem em massa para 50 pontos, representados nas Figuras 25 e 26, em um cristal de labuntsovita seguindo um perfil contínuo.	D
Anexo 5 Valores das análises de microsonda eletrônica em porcentagem atômica para 50 pontos, representados nas Figuras 25 e 26, em um cristal de labuntsovita seguindo um perfil contínuo.....	F
Anexo 6 Valores estipulados para os sítios da estrutura da labuntsovita seguindo a fórmula (2) e cálculo de ocupação para os sítios C e D baseados na fórmula (3) para os dados obtidos por WDS transformados em porcentagem em átomos normalizada para 16 átomos de silício (Tabela 18).....	H

Lista de Siglas e Símbolos

Ant*	Anatásio
APIP	Alto Paranaíba Igneous Province
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ETR	Elementos Terras Raras
GOF	Goodness Of Fit
Gth*	Goethita
ICSD	International Crystallographic Structure Database
IMA	International Mineralogical Association
Lb	Labuntsovita
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mnz	Monazita
Pcl*	Pirocloro
Pcl-Ba	Bariopirocloro
Phl*	Flogopita
Qz*	Quartzo
Rexp	Expected Residual
Rp	Profile Residual
Rwp	Weighted Profile Residual
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy
□	Vacância

*Abreviação de minerais de acordo com Whitney & Evans (2010)

Sumário

1. Introdução	1
1.1 <i>Cristalografia e Nomenclatura</i>	2
2. Objetivo	7
3. Localização	8
4. Geologia Regional	9
4.1 <i>Petrogênese</i>	11
4.2 <i>Catalão II</i>	13
4.2.1 <i>Mina Boa Vista</i>	15
5. Minérios Associados à Ocorrência	16
6. Materiais e Métodos	19
6.1 <i>Preparação Prévia da Amostra</i>	19
6.3 <i>Difratometria de Raios X</i>	20
6.2.1 <i>Método de Rietveld</i>	21
6.2.2 <i>Difratometria de Raios X de Monocristal</i>	21
6.3 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	21
6.4 <i>Espectroscopia Raman</i>	22
6.1 <i>Microsonda Eletrônica</i>	23
7. Resultados e Discussão	24
7.1 <i>Separação em Líquido Denso</i>	24
7.2 <i>Difratometria de Raios X Qualitativa</i>	24
7.2.1 <i>Difratometria de Raios X de Monocristal</i>	25
7.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	26
7.2 <i>Difratometria de Raios X Quantitativa: Método de Rietveld</i>	33
7.4 <i>Espectroscopia Raman</i>	38
7.1 <i>Microsonda Eletrônica</i>	42
8. Conclusões	50
9. Referências	52

1. Introdução

Rochas ígneas com mais de 50% de carbonatos são chamadas carbonatitos, as quais quando em associação com rochas silicáticas formam os chamados complexos alcalino-carbonatíticos (Ribeiro *et al.* 2014). Tais complexos são raros e possuem comumente uma mineralogia exótica, frequentemente formando depósitos minerais variados, contendo P, ETR, Nb, Ti, Zr, Fe, Ba, entre outros. Complexos alcalino-carbonatíticos podem ser encontrados na Rússia, Canadá, Brasil, China, Estados Unidos, Austrália e em diversos países do continente africano.

A Rússia é berço de descrições de minerais raros de origem carbonatítica, sendo uma delas a do supergrupo da labuntsovita. A descoberta do primeiro mineral do supergrupo foi feita por A. N. Labuntsov em 1925, no maciço alcalino de Khibina, Península de Kola e inicialmente classificado como elpidita (Chukanov *et al.* 1999b), uma variedade rica em titânio.

Minerais do supergrupo foram descritos principalmente nos maciços carbonatíticos, pegmatitos e depósitos hidrotermais alcalinos da Rússia e Canadá (Chukanov *et al.* 1999a, Golovina *et al.* 1998, Horváth *et al.* 1998, Konev *et al.* 1996, Mandarino & Anderson 1989, Petersen *et al.* 1996, Rastsvetaeva *et al.* 1994, 1996, 1997, 1998, Subbotin *et al.* 1998 apud Chukanov *et al.*, 1999, p.902), que podem ser comparados aos maciços encontrados no Brasil como o da Província do Alto Paranaíba (Brod *et al.* 2000, Ribeiro *et al.* 2014, Palmieri 2011), onde são explorados os minérios de nióbio e boa parte dos fosfatos do país, de onde a amostra aqui analisada se origina.

De acordo com Rastsvetaeva *et al.* (2002), as cavidades encontradas em minerais desse supergrupo são similares às do grupo das zeólitas que proporcionam troca de íons, absorção e propriedades catalíticas, possuindo assim aplicações tais como cromatografia, catálise e purificação de água. Já foram feitas tentativas para sintetizar materiais meso a microporosos utilizando o tipo de estrutura de minerais do grupo da labuntsovita. As diferenças nas estruturas das espécies ortorrômbica e monoclinica são refletidas no preenchimento das cavidades do tipo zeólita.

No Brasil, este trabalho é o primeiro a descrever um mineral do supergrupo

da labuntsovita. A descoberta se deu durante a caracterização de minérios de nióbio de Catalão II nos laboratórios do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), cidade do Rio de Janeiro.

1.1 Cristalografia e Nomenclatura

Primeiramente é necessário estabelecer a nomenclatura utilizada neste trabalho. Chukanov *et al.* (2002) se refere a grupo e subgrupos da labuntsovita, enquanto que Mills *et al.* (2009) sugere a classificação de supergrupo e grupo da labuntsovita. Respeitando a hierarquia proposta pelos últimos autores:

1. Classe Mineral ———> Silicato
2. Subclasse Mineral ———> Ciclossilicato
3. Família Mineral;
4. Supergrupo Mineral ———> Labuntsovita
5. Grupo(s) Mineral(ais) ———> Labuntsovita & Lemleinita
6. Subgrupo(s) ou Série(s) Mineral(ais).

Desta forma, uma classe mineral é representativa da maior hierarquia, em que são separadas de acordo com o ânion principal, ou complexo aniônico, como sulfetos, carbonatos, silicatos etc. Uma subclasse mineral se refere à ligação e configuração dos tetraedros, agrupando minerais com estruturas similares; esta seção só se aplica às classes dos boratos e silicatos, e são representadas pelos prefixos neso-, ciclo-, soro-, ino-, filo- e tectosilicatos/boratos. Uma família mineral, neste modelo, representa o conjunto de grupos ou supergrupos com similaridades estruturais ou químicas que os tornam únicos, como a família das zeólitas, que são caracterizadas pelas cavidades presentes em suas cadeias estruturais, sendo que os membros da família podem pertencer a diferentes grupos minerais. Um supergrupo mineral se refere a dois ou mais grupos com a mesma estrutura e composição química similar e quase sempre são pertencentes à mesma classe mineral, salvo raros casos; pode também possuir um mineral que não pertence a nenhum grupo mineral. Grupo mineral é aquele que possui dois ou mais minerais de mesma estrutura e composição química com elementos similares. Um subgrupo ou serie mineral é usada quando da ocorrência de series homólogas ou polissomáticas,

isto é, quando minerais não se encaixam na definição restrita de um grupo mineral (Mills *et al.*, 2009).

Neste trabalho é utilizada a classificação proposta por Mills *et al.* (2009), aprovada pela IMA (International Mineralogical Association). Utilizando esta hierarquia, o mineral descrito neste trabalho é pertencente à classe dos silicatos, subclasse dos ciclossilicatos – anéis de quatro membros (Figura 1), supergrupo da labuntsovita, e do grupo da labuntsovita ou lemmleinita.

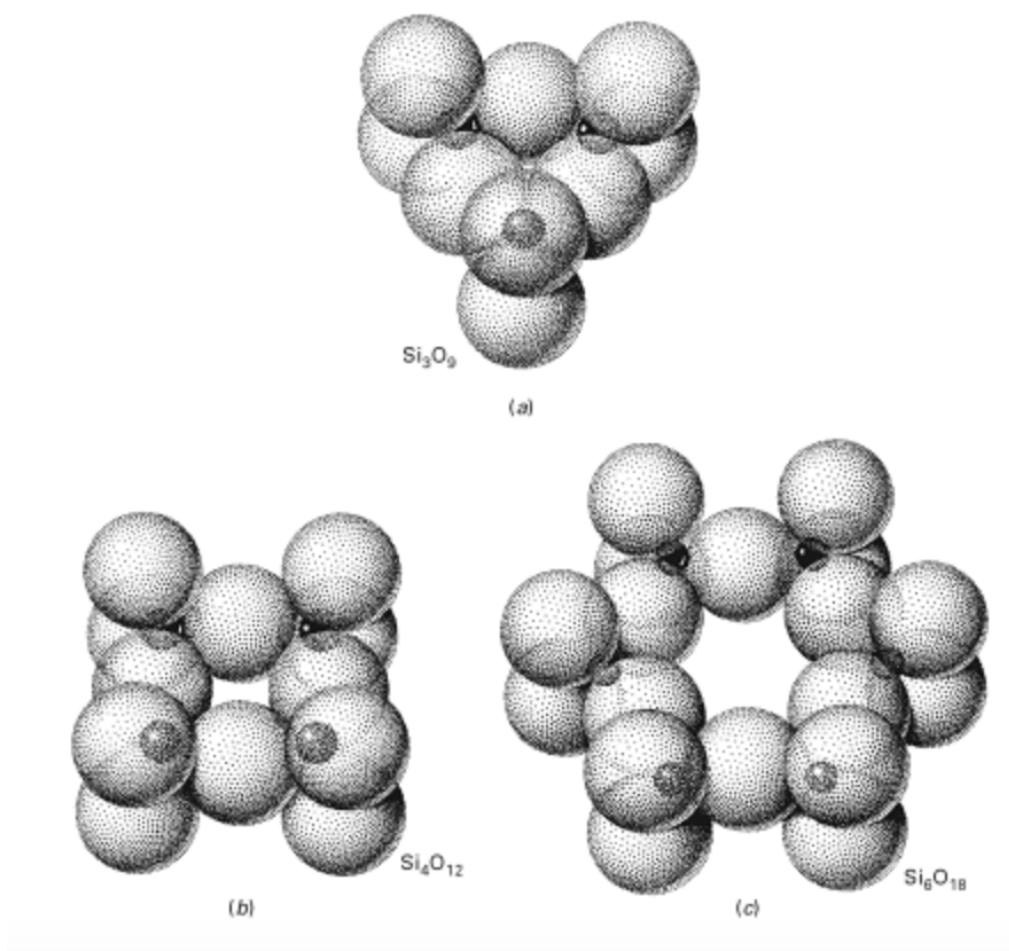


Figura 1 Empacotamento anelar dos ciclossilicatos (Klein & Dutrow, 2009)

O supergrupo da labuntsovita inclui silicatos hidratados de titânio e nióbio com

simetria ortorrômbica e monoclinica, referido por Chukanov *et al.* (2002) como grupo da labuntsovita, representado na Tabela 1. Um mineral pertencente ao supergrupo possui cadeias de octaedros de (Ti,Nb)O que são conectados por tetraedros de sílica com anéis contendo quatro membros [Si₄O₁₂]; tal arranjo tridimensional possui cavidades e celas que são ocupadas por H₂O e outros cátions (Chukanov *et al.* 2002). Até o momento, oito grupos foram sugeridos como pertencente ao supergrupo da labuntsovita, além do membro ainda não atribuído, a paralabuntsovita-Mg.

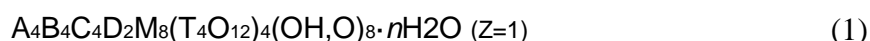
Tabela 1 Minerais conhecidos do supergrupo da labuntsovita, adaptado de Mills *et al.*, 2009

Supergrupo da Labuntsovita				
Grupo da nenadkevichita	Grupo da vuoriyarvita	Grupo da paratsepinita	Grupo da lemmleinita	Grupo da labuntsovita
Korobitsynita	Tsepinita-Ca	Paratsepinita-Ba	Lemleinita-Ba	Labuntsovita-Fe
Nenadkevichita	Tsepinita-K	Paratsepinita-Na	Lemleinita-K	Labuntsovita-Mg
	Tsepinita-Na			Labuntsovita-Mn
	Tsepinita-Sr			
	Vuoriyarvita-K			
Grupo da gutkovaita	Grupo da kuzmenkoita	Grupo da organovaita	Membro não atribuído do supergrupo da labuntsovita	
Alsakharovita-Zn	Gjerdingenita-Ca	Organovaita-Mn	Paralabuntsovita-Mg	
Gutkovaita-Mn	Gjerdingenita-Fe	Organovaita-Zn		
Neskevaaraita-Fe	Gjerdingenita-Mn	Parakuzmenkoita-Fe		
	Gjerdingenita-Mn			
	Karupmøllerita-Ca			
	Kuzmenkoita-Mn			
	Kuzmenkoita-Zn			
	Lepkhenelmita-Zn			

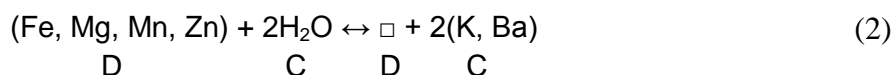
Já os minerais do grupo da labuntsovita e lemmleinita, de acordo com Chukanov *et al.* (2002), chamados pelos autores de subgrupos, são exclusivamente monoclinicos, nos quais cadeias octaédricas de (Ti,Nb)O podem ser ligadas a octaedros DO, em que D representa cátions bivalentes como Fe²⁺, Mn²⁺, Mg ou Zn. Dois componentes separam esses dois grupos: um é o conteúdo de H₂O, representado na fórmula desses minerais como *n*; a lemmleinita apresenta *n* = 8 e a labuntsovita *n* = 10 a 12; o segundo é a ocupação dos sítios C e D, que no grupo da

labuntsovita possui C idealmente vacante e D ocupado ou vacante, prevalecendo o sítio D, enquanto que no da lemmleinita possui idealmente C ocupado e D vacante, prevalecendo o sítio C. De acordo com Chukanov *et al.* (2002), apenas um dos sítios, C ou D, pode ser mais que 50% ocupado por cátions e desta forma, se D é mais que 50% ocupado, o mineral é considerado como do grupo da labuntsovita e se for C o mais de 50% ocupado, trata-se de um membro do grupo da lemmleinita. A nomenclatura de ambos os grupos se dá a partir da ocupação por cátions dos sítios D e C, respectivamente (Chukanov *et al.*, 2002). Uma representação da estrutura cristalográfica da labuntsovita (grupo) encontra-se na Figura 2.

A fórmula geral do mineral de acordo com Chukanov *et al.*, (2002), considerando a espécie monoclinica, é representada a seguir (Fórmula 1).



Os cátions nos sítios são: T = Si; M = Ti, Nb; D = cátions pequenos bivalentes (M^{2+}) como Mn, Fe, Mg, Zn; A = Na; B = K, por vezes com menor Na; C = Ba, K, sendo que a distância entre os sítios C e D é curta (2,1 Å) e cátions não podem ocorrer no mesmo sítio ao mesmo tempo. Se D é ocupado por cátions, idealmente as moléculas de H_2O ocorrem em C e completam a coordenação octaédrica dos cátions D. Se D = □ (vacância), C pode conter cátions. Foi considerado o seguinte mecanismo para a ocupação ideal dos sítios C e D (Chukanov *et al.*, 2002):



Em relação às propriedades físicas, minerais de ambos os grupos da labuntsovita e lemmleinita possuem clivagem imperfeita, são transparentes a translúcidos, com brilho geralmente vítreo e com cor variando de incolor a amarronzada. A densidade é de 2.8 a 3.0 kg/L, a dureza 5 e o traço branco.

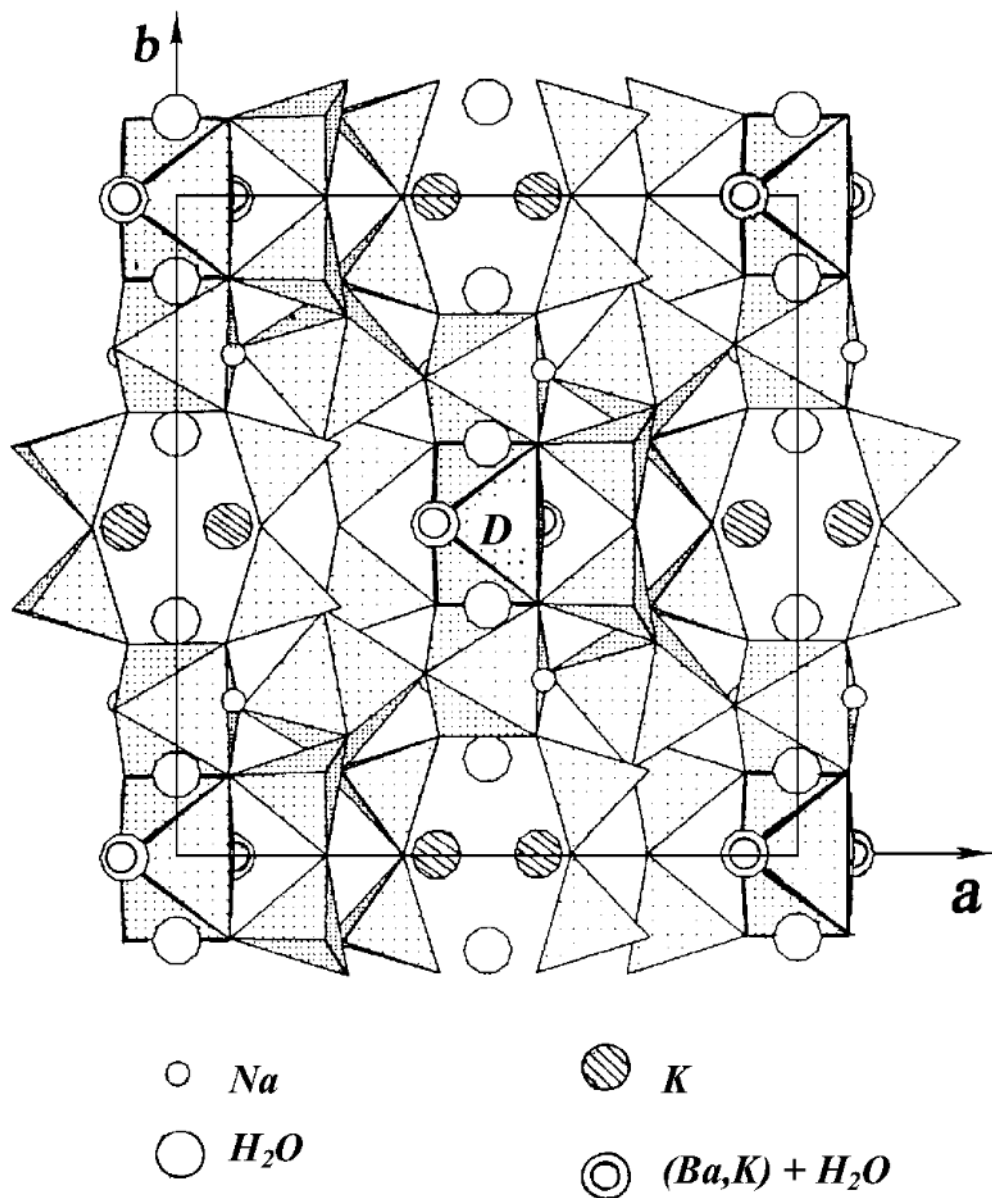


Figura 2 Representação da estrutura cristalina do tipo labuntsovita, aplicada a membros do grupo da labuntsovita e da lemmleinita (Chukanov *et al.*, 2002)

2. Objetivo

Este trabalho tem como principal objetivo a descrição e classificação do mineral do supergrupo da labuntsovita encontrado para determinar a qual grupo pertence e estabelecer se é uma nova variedade. Para alcançar essa meta métodos de caracterização mineral são empregados a fim de obter-se a composição química e estrutura cristalina do mineral em estudo.

3. Localização

A amostra analisada neste trabalho é originada da Mina Boa Vista, instalada no complexo carbonatítico Catalão II da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Catalão II se encontra à nordeste da cidade de Catalão, GO, sendo possível o acesso através da rodovia BR-050 em direção à cidade de Brasília (Figura 3).

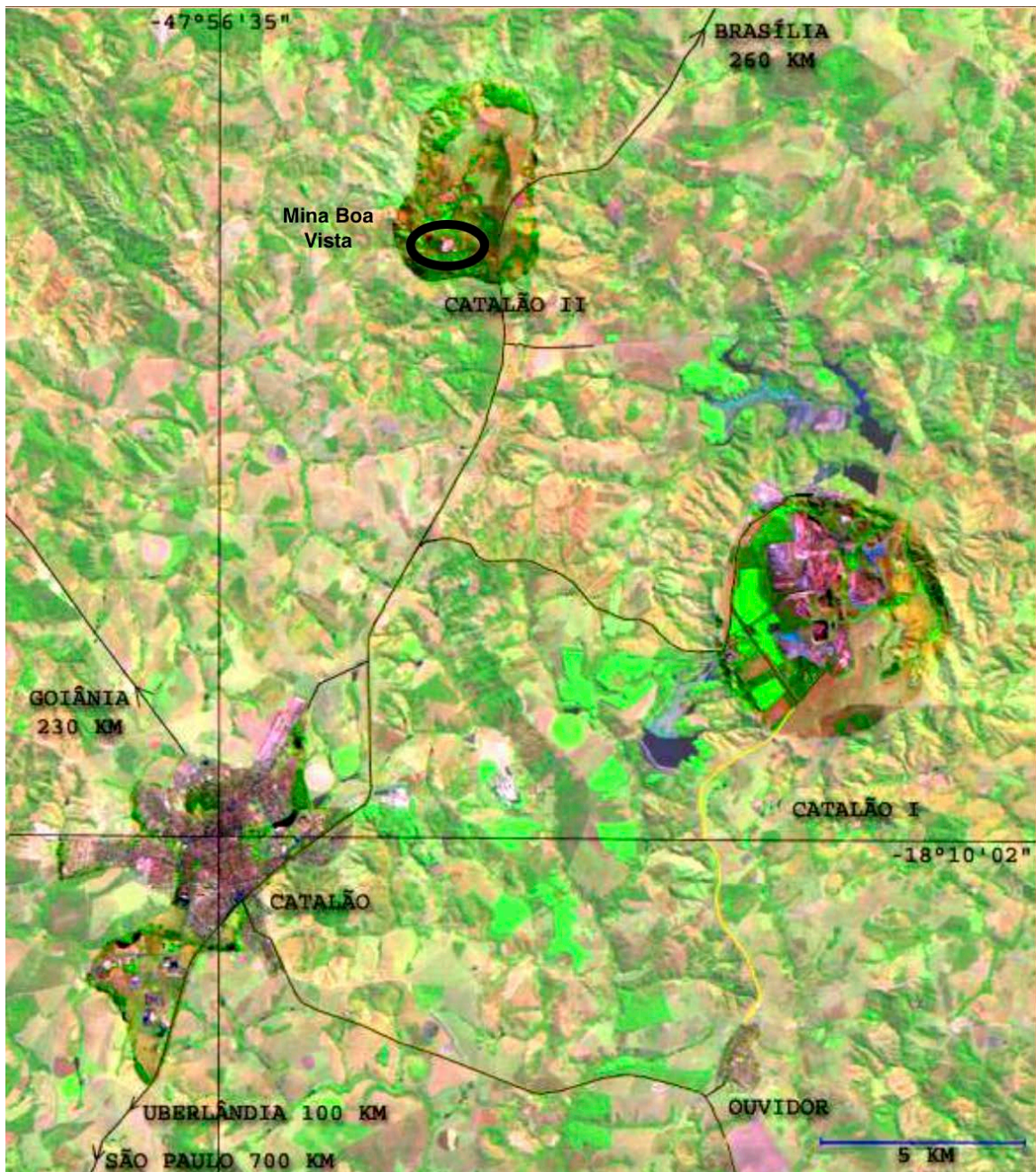


Figura 3 Localização dos complexos de Catalão I e II em relação à cidade de Catalão, com a aproximada localização da Mina Boa Vista, adaptado de Palmieiri (2011)

4. Geologia Regional

O material descrito neste trabalho é originado do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II, localizado na Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP, em inglês), a qual possui um volume superior a 15 mil km³ de rochas máficas potássicas localizadas à margem oeste do cráton São Francisco (CSF) e a leste-nordeste da Bacia do Paraná (BP) (Gibson *et al.* 1995) (Figura 4). A província abrange o sudoeste do estado de Goiás e o sudeste de Minas Gerais. Em Minas Gerais estão localizados os complexos de Serra Negra, Araxá, Tapira, Salitre I e Salitre II; no estado de Goiás estão os complexos Catalão I e Catalão II. Esses complexos representam grandes corpos intrusivos com exposição de até 65 km² e de composição ultramáfica carbonatítica, que intrudiram rochas metassedimentares do Proterozóico Superior da faixa móvel Brasília, de orientação geral NW (Brod *et al.* 2000).

De acordo com Araújo *et al.* (2001), a faixa dobrada Brasília teve seu pico metamórfico entre 790 e 630 a 610 Ma. A formação da fase *rift* da faixa é estimada por Pimentel *et al.* (1999) como sendo entre 1.77 e 1.60 Ga, e o estágio colisional como de 0.90 a 0.60 Ga (Araújo *et al.* 2001).



Figura 4 Localização das províncias ígneas alcalinas (em vermelho pontilhado) do Brasil incluindo a localização dos complexos alcalinos da APIP, com a Bacia do Paraná (BP) e Cráton São Francisco (CSF) destacados, modificado de Ribeiro *et al.* (2014)

As províncias alcalinas no Brasil (Figura 4) são associadas à reativação no Cretáceo de lineamentos pré-cambrianos de direção NW e NE (Ribeiro *et al.* 2014). A Província do Arco de Ponta Grossa seria resultado dessa reativação no Cretáceo Inferior, enquanto que a APIP juntamente com outras províncias se deram pela reativação de estruturas no Cretáceo Superior. Com afiliação ultrapotássica, a APIP é dominada por kamafugitos (rochas ígneas ultrapotássicas), apresentando grandes depósitos minerais com várias commodities associadas em um mesmo complexo (Ribeiro *et al.* 2014).

A Província Ígnea do Alto Paranaíba é composta por rochas intrusivas pertencentes a três séries petrogenéticas: bebedourítica, foscorítica e carbonatítica (Brod *et al.* 2000). A série bebedourítica representa as rochas silicáticas da APIP, a

qual inclui os dunitos, bebedouritos cumulados, clinopiroxenitos e sienitos (Palmieri 2011). De acordo com Brod *et al.* (2004) e Barbosa *et al.* (2011) bebedouritos são rochas cumuláticas caracterizadas por variedade modal de olivina, clinopiroxênio, perovskita e apatita como constituintes essenciais. Foscoritos, nelsonitos, magnetitos e apatitos são os representantes da série foscorítica (Palmieri 2011). Já a série carbonatítica pode ser classificada de acordo com o carbonato predominante na rocha ou de acordo com a química; a última é baseada na classificação de Woolley & Kempe (1989) (Figura 5). Associações de rochas alcalinas silicáticas e/ou foscoritos a carbonatitos são as de maior potencial para depósitos estratégicos de nióbio, titânio e elementos terras raras (Ribeiro *et al.* 2014).

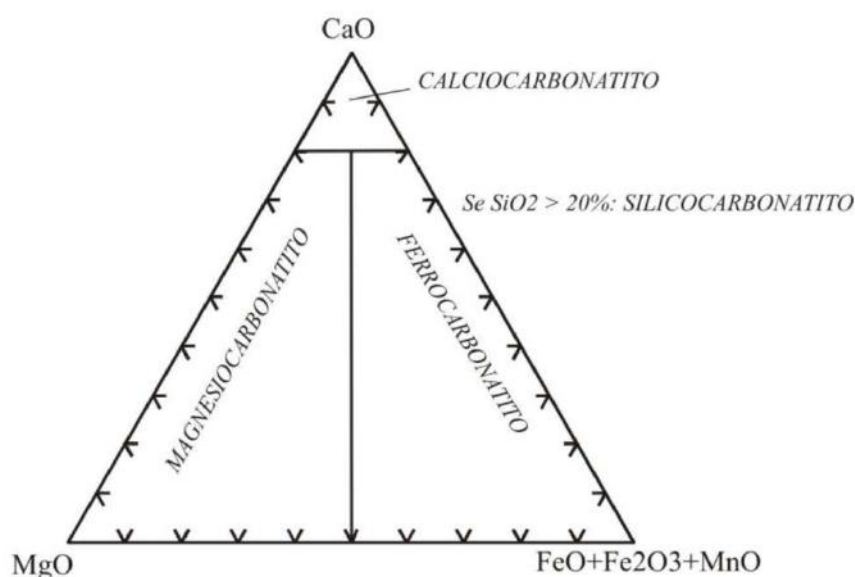


Figura 5 Classificação de carbonatitos baseado em composição química de acordo com Woolley & Kempe (1989), adaptada por Palmieri (2011)

4.1 Petrogênese

A fusão parcial de uma fração restrita de manto metassomatizado em profundidade, em condições específicas de pressão e conteúdo de H₂O e CO₂, seria a razão de geração de magma alcalino; quanto mais profundo o manto, quanto mais espessa a litosfera e quanto menor a quantidade de fusão parcial, maior o caráter alcalino do magma (Ribeiro *et al.* 2014). O magma então ascende à crosta, devido

ao alto teor de voláteis e baixa densidade, instalando-se em seu interior e formando câmaras magmáticas nas quais o magma se diferencia até ascender à superfície na forma de condutos.

Existem duas explicações para a origem do magmatismo alcalino na APIP; a primeira é dada por Gibson *et al.* (1995) e defende a influência das plumas mantélicas Trindade e Tristão da Cunha, das quais a última teria gerado as províncias do Cretáceo Inferior e a de Trindade seria responsável pelas do Cretáceo Superior, incluindo a APIP. Porém, é aceito pela comunidade científica que não há componente isotópica que conecte a APIP à pluma de Trindade, e desta forma esta teria atuado apenas como fonte de calor para o processo de fusão do manto metassomatizado (Ribeiro *et al.* 2014). Com a pluma de Trindade fornecendo o calor, a pluma de Tristão da Cunha teria contribuído quimicamente para a formação da Província Ígnea do Alto Paranaíba, de acordo com Bizzi & Araújo (2005).

Riccomini *et al.* (2005) e Ernesto (2005) são contrários ao modelo com influência de plumas mantélicas. Ambos defendem o deslocamento de massas do manto para abaixo da litosfera em um processo de longa duração temporal, que gerou calor para ocorrência do magmatismo alcalino controlado por descontinuidades na crosta ao longo das bacias sedimentares; tal explicação é baseada na falta de indicativo da presença de *hot spots* próximo à placa, a partir de dados paleomagnéticos, e ao fato de análises de dados isotópicos indicarem que o magmatismo alcalino possui uma fonte litosférica (Ribeiro *et al.* 2014). Porém, Riccomini *et al.* (2005) também reconhecem que devido à crosta continental ser mais espessa e possuir estruturas mais complexas, o magmatismo alcalino intraplaca em regiões continentais não apresenta tendências geocronológicas tão evidentes à ocorrência de plumas como a de ilhas oceânicas.

Segundo Ribeiro *et al.* (2014) a APIP se destaca das outras províncias alcalinas localizadas às margens da Bacia do Paraná por uma série de fatores, como a afinidade geoquímica exclusivamente ultrapotássica, falta de assinatura química ou isotópica mantélica, presença de litologias bimodais de ultramáficas diretamente a sienitos com componentes intermediários ou máficos ausentes, e proximidade com a margem SE do Cráton São Francisco; fatores que somados são consistentes com a presença de uma litosfera mais espessa na região da APIP, ao

contrário das províncias de Poxoréu e Serra do Mar, as quais apresentam adelgaçamento da litosfera e onde carbonatitos não estão presentes.

4.2 Catalão II

O complexo possui forma dômica com dois condutos originados das encaixantes arqueadas pelo domo (Figura 6). Machado Lima (1991) descreve a seção do complexo como dividida em “Pipe Norte” e “Pipe Sul”, sendo cada uma resultado de uma intrusão individual. Quartzo micaxistos, quartzitos e anfibolitos compõem as encaixantes do complexo de Catalão II.

O complexo possui espessas camadas de intemperismo, devido à alta susceptibilidade por parte de rochas alcalinas (Palmieri 2011). Cortes de mina e sondagem permitem acesso às rochas frescas de Catalão II, que associados a imagens de satélite, radar, geofísica e geoquímica foram compilados para a geração do mapa da Figura 4 por Palmieri (2011).

A parte norte do complexo, referida como “pipe norte” por Machado Lima (1991), é onde se encontra a maior exposição das rochas de Catalão II, sendo uma sequência de piroxenitos/bebedouritos, foscoritos e carbonatitos, em estrutura acamadada; essa sequência seria representativa de uma câmara magmática rasa com camadas concêntricas, e é nesse contexto que se encontram os depósitos de fosfato de Catalão II, associados às camadas de foscorito (Palmieri 2011).

O domínio ao sul (“pipe sul”) possui apenas poucas ocorrências de nelsonitos e carbonatitos sob a forma de enxame de diques, e estaria relacionado a uma outra câmara magmática, porém esta seria em maior profundidade (Palmieri 2011). A mineralização de nióbio se encontra neste domínio, e é controlado pelos diques de nelsonito.

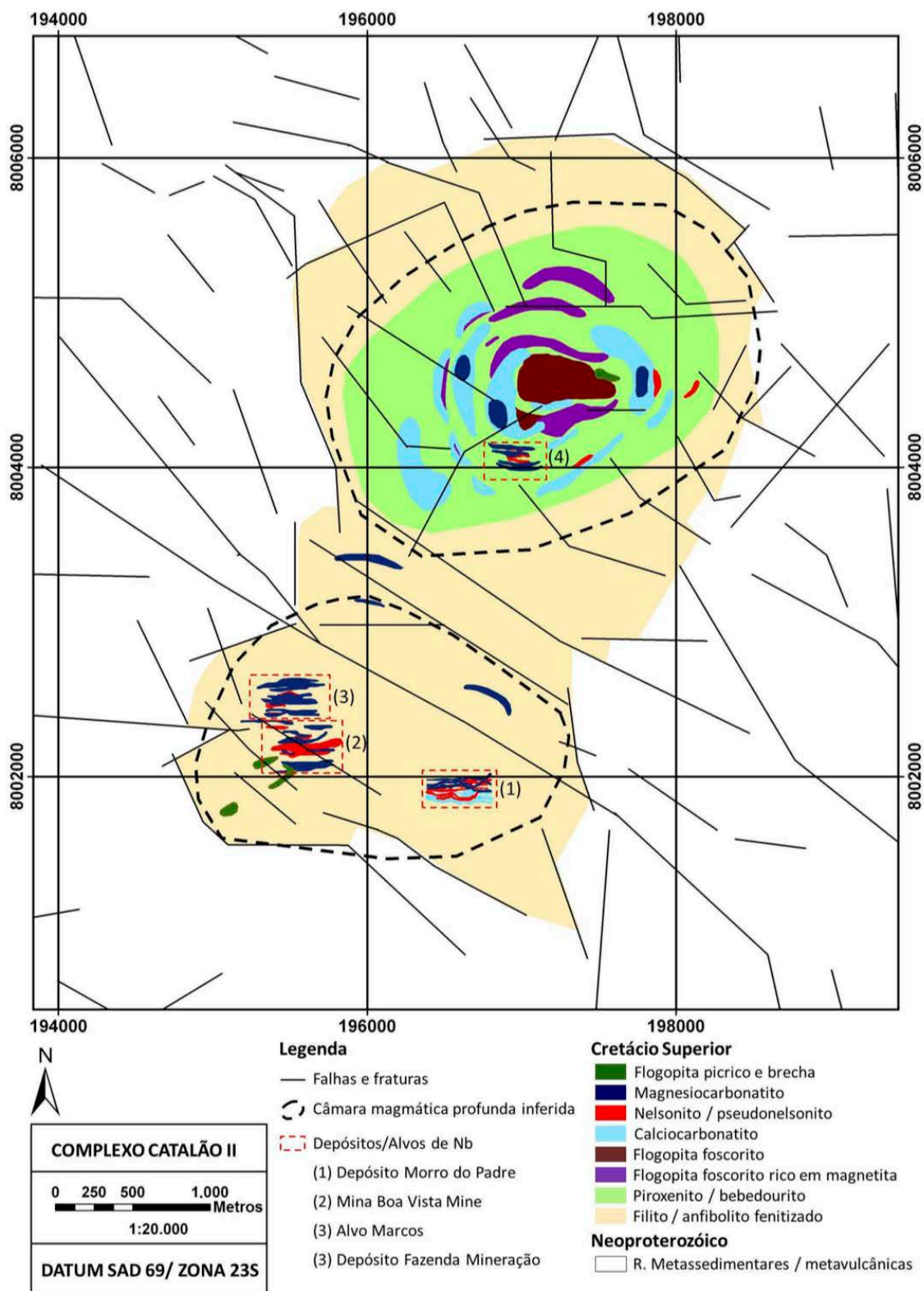


Figura 6 Mapa Geológico do Complexo de Catalão II, com a localização das minerações (Palmieri, 2011)

Palmieri (2011) defende que tal contraste litológico entre as porções norte e sul do complexo de Catalão II, bem como o diferente estilo entre intrusões e diferentes mineralizações seriam resultado de ao menos duas intrusões, o que se assemelha à proposta de Machado Lima (1991) de que os domínios são resultado de intrusões independentes.

4.2.1 Mina Boa Vista

Na mina Boa Vista, ao sul do complexo de Catalão II, a mineração ocorre no teto da câmara magmática, em uma estrutura *roof pendant*. Nelsonitos, membros da serie foscorítica, encontram-se encaixados nas rochas da serie carbonatítica na forma de diques com orientação E-W, nos quais a mineralização se concentra (Anglo American Brasil Ltda., 200?). Informações adicionais são escassas.

5. Minérios Associados à Ocorrência

O mineral labuntsovita foi encontrado em análises no laboratório de caracterização mineral do CETEM durante o estudo de amostras originadas da mineração de nióbio em Catalão II. Labuntsovita ocorre no local em associação aos seguintes minerais: goethita, hematita, quartzo, anatásio, gorceixita, magnetita, ilmenita, mica (flogopita), microclínio, barita, fluorapatita, bariopirocloro, pirocloro, anfibólio, caolinita, monazita, priderita, shcherbakovita e johntomaita (Neumann 2012). Os minerais carreadores de nióbio mais importantes são o pirocloro e bariopirocloro. Porém, shcherbakovita, labuntsovita, anatásio e ilmenita são também compostos por nióbio, com teor menor.

Das amostras originadas de Catalão II, enviadas ao CETEM para análise, uma se destaca pelo maior teor de labuntsovita, cuja quantificação obtida pelo método de Rietveld encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 Quantificação de labuntsovita por fração (tamanho em μm) pelo método de Rietveld (% massa).

Mineral	150x106	106x75	75x53	53x38	-38
Labuntsovita	26,3	18,0	12,5	10,7	7,5

A presença de novos carreadores de nióbio (labuntsovita e shcherbakovita) nas amostras explicaria parte da perda de teores de Nb nos processos de concentração de pirocloro e bariopirocloro, os principais carreadores do elemento. Na amostra em tela o teor de Nb no mineral labuntsovita é significativo principalmente na fração 150x106 (Tabela 3). Desta forma, a labuntsovita é o principal mineral de ganga nesta fração, e significativo em outras, sendo importante seu estudo e caracterização para diferenciar sua presença da perda de eficiência em processos de concentração de Nb (Neumann 2012).

As Figuras 7 a 9 de Neumann (2012) ilustram as ocorrências de pirocloro, bariopirocloro, monazita, flogopita, goethita e shcherbakovita na amostra.

Tabela 3 Distribuição de Nb pelos seus minerais carreadores por fração, determinada por MEV/análise de imagens (% massa)

Mineral	150x106	106x75	75x53	53x38
Anatásio	0,1	0,0	0,0	0,0
Ilmenita	0,1	0,1	0,1	0,0
Labuntsovita	1,0	0,1	0,0	0,0
Grupo do Pirocloro	98,7	99,7	99,8	99,9
Shcherbakovita	0,1	0,0	0,0	0,0
Zirkelita	0,1	0,0	0,0	0,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

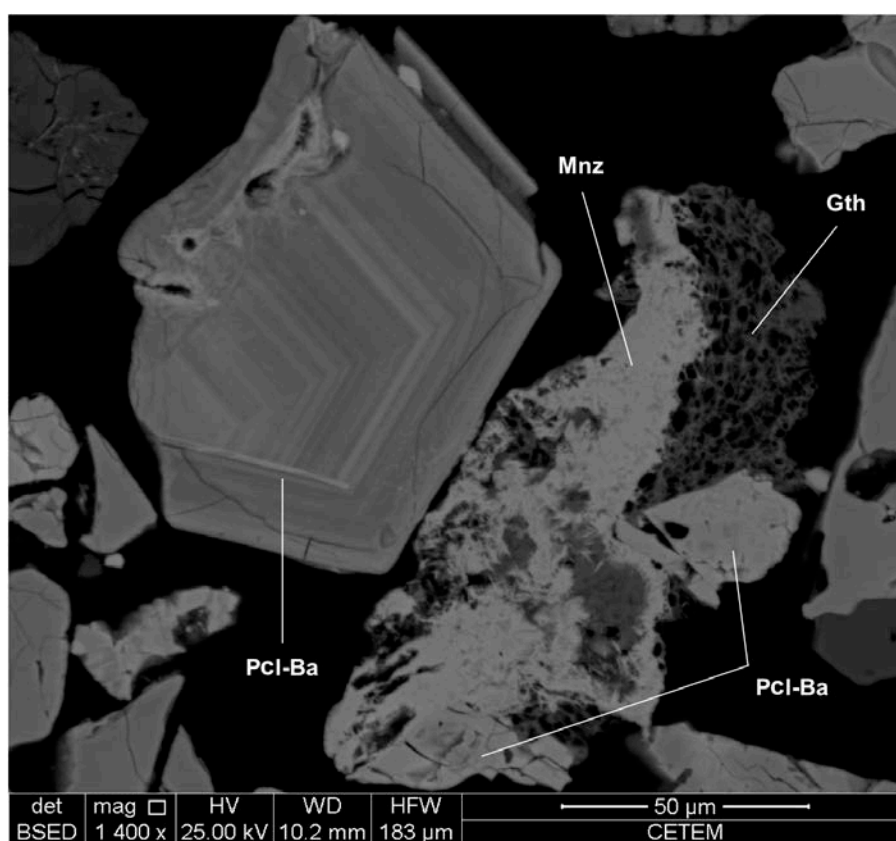


Figura 7 Bariopirocloro (Pcl-Ba) apresentando zoneamento, ao lado de monazita (Mnz) associada a goethita (Gth) e bariopirocloro (Pcl-Ba) (S e E). 150x106 μm

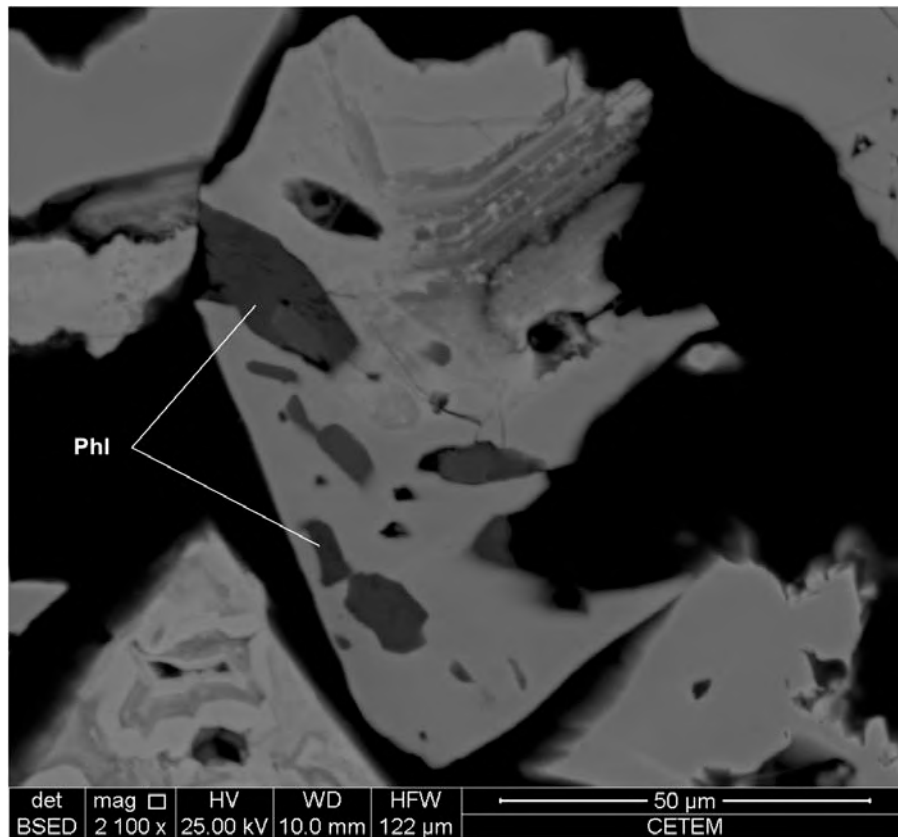


Figura 8 Pirocloro parcialmente alterado, com inclusões de flogopita (Phl). 75x53 μ m

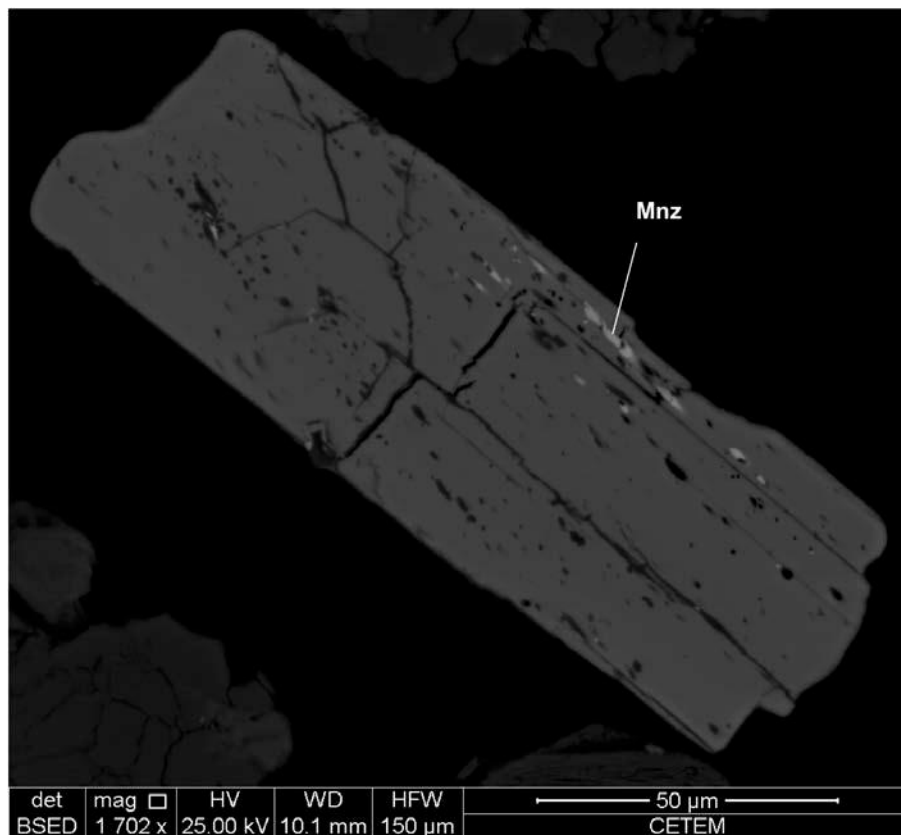


Figura 9 Grande cristal de shcherbakovita com inclusões de monazita (Mnz). 212x150 μ m

6. Materiais e Métodos

O estudo foi realizado em amostras já analisadas no CETEM, portanto moídas e classificadas previamente. Foram usadas as frações 106x75 µm e 150x106 µm da amostra disponível, as de teor mais elevado dentre as descritas no capítulo anterior. Novo material foi recebido em granulometria superior a 150 µm, também usado nas análises. As amostras foram primeiramente separadas em líquido denso, seguidas por confirmação positiva de mineralogia por MEV e microRaman e obtenção de análises químicas por EDS (MEV), DRX, espectroscopia Raman e microsonda eletrônica.

6.1 Preparação Prévia da Amostra

O material foi separado em líquido denso de densidade 3,32 kg/L (iodeto de metileno), obtendo-se o flutuado. Foi realizada a identificação positiva de cristais utilizando microscópio estereoscópico em todas as frações de flutuados. Para separar de outros minerais incolores como o quartzo, por se tratar de cristais em granulometria muito fina, foi realizada nova separação em líquido denso de 2,762 kg/L (bromofórmio com diluente tetracloretileno), concentrando-se a labuntsovita no material de densidade intermediária. O material de granulometria superior a 150 µm passou pelos mesmo processos de separação que as amostras mais finas.

Parte do produto na fração 106x75 µm foi pulverizada, para posterior análise em difratômetro de raios X. Foi feito embutimento em seção polida de 0,50 g do material não pulverizado para caracterização em MEV e microRaman, em resina Struers/Epofix. Na fração mais grossa que 150 µm foram catados cristais individuais em estereomicroscópio para posterior difratometria de monocristal em laboratório no exterior (Figura 10).



Figura 10 Cristais de labuntsovita vistos em microscópio estereoscópio

6.2 Difratometria de Raios X

O método de difratometria de raios X (DRX) se baseia no fato de que a distância entre os planos cristalinos de minerais é de mesma ordem do comprimento de ondas de raios X. Quando um feixe de raios X incide em um cristal ele sofre difração, seguindo a Lei de Bragg (Fórmula 3), estabelecendo a relação entre o ângulo de difração e a distância interplanar, característica para cada mineral (Albers *et al.* 2002). Abaixo, n representa um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3)$$

As análises foram realizadas em equipamento de modelo Bruker-AXS D4 Endeavour com radiação cobalto- $\kappa\alpha$ ($\text{Co}\kappa\alpha$), através de método qualitativo para confirmação do mineral de estudo e posteriormente quantificação por método de Rietveld para comparação com ajuste de fórmula do mineral de estudo. A interpretação dos difratogramas foi feita no software EVA.

6.2.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld é baseado no refinamento do espectro total de difração de raios X, incluindo mais de uma fase mineral, utilizando o princípio de que a superposição de picos se dá por simples adição (Neumann et al. 2010). Sabendo-se a mineralogia da amostra, incluem-se os seguintes parâmetros para a quantificação de cada fase: descrição do sistema analítico (equipamento, radiação) por parâmetros fundamentais; parâmetros estruturais dos minerais, como cela unitária, ocupação dos sítios e posição dos átomos no retículo; orientação preferencial, entre outros (Neumann et al. 2010). Neste trabalho o refinamento foi realizado utilizando o software Bruker AXS Topas, v. 5.0.

6.2.2 Difractometria de Raios X de Monocristal

Em difratometria de raios X de monocristal, o feixe de raios X é colimado para incidência no cristal, e esses raios podem ser transmitidos através do cristal, refletidos para fora da superfície do cristal, ou difratados pela cela unitária do cristal. Neste processo apenas os raios difratados na direção ideal são detectados (Clark & Dutrow 2015).

Neste trabalho as análises realizadas por este método foram feitas no laboratório de imageamento integrado da Universidade de Notre Dame, no estado de Indiana, Estados Unidos. O equipamento utilizado foi um difratômetro de modelo Bruker APEX II com radiação de molibdênio como alvo. O cristal foi resfriado a $-173,15^{\circ}\text{C}$ (100 K) e o difratograma registrado a partir de um detector CCD.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

No microscópio eletrônico de varredura (MEV) um feixe de elétrons interage com a superfície do material – seja cristal/grão individual ou seção polida – gerando um sinal que pode ser convertido em imagens. Foram utilizadas as imagens de elétrons retroespalhados, com peso atômico proporcional aos tons de cinza (Neumann *et al.* 2010; Porphírio *et al.* 2010); os tons mais próximos ao branco representam elementos pesados, tais como chumbo e bismuto, por exemplo. Raios X fluorescentes são também produzidos pela interação dos átomos com o feixe de

elétrons, sendo assim possível a obtenção de dados químicos qualitativos da amostra através do método de energia dispersiva (EDS) (Porphírio *et al.* 2010). É necessário que a superfície da amostra a ser analisada seja condutora, para evitar aquecimento e cargas na superfície; quando a amostra não é naturalmente condutora se faz necessário o uso de recobrimento por material condutor, como carbono ou ouro (Neumann *et al.* 2010).

O estudo aqui descrito foi realizado em equipamento de modelo FEI Quanta 400 com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado de modelo Bruker Quantax 800. As análises foram feitas usando voltagem de 20 kV, *spot size* 5 e espectro processado em ausência de padrão com correções $\phi(\rho Z)$. Foram utilizados cristais para identificação de labuntsovita e posterior análise quantitativa em seção polida, com recobrimento de carbono, de vinte e seis pontos distintos no mineral. Foram obtidas imagem e tabelas com composição em porcentagem em peso de elementos, convertidos a porcentagem atômica e porcentagem em peso de óxidos.

6.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento da luz com mudança em sua frequência é chamado espalhamento Raman, tendo tal nome devido a sua descoberta pelo cientista C. V. Raman, um indiano que observou tal fenômeno em 1928 (Long 1977). O espectro Raman é formado por essas novas frequências, as quais constituem as linhas ou bandas do espectro Raman (Long 1977). O fenômeno é utilizado para identificação de minerais através da diferença de energia entre a luz incidente e a espalhada. Neste método é utilizado um laser monocromático irradiado sobre a amostra e a luz ao ser espalhada é detectada pelo instrumento (Larkin 2011).

Realizou-se análise por espectro Raman em seção polida já existente e em cristais de labuntsovita a fim de comparar os resultados. Foi utilizado equipamento Horiba Jobin-Yvon LabRam HR acoplado a um microscópio petrográfico, com laser He(Ne) com comprimento de onda 632,8 nm. Após a aquisição dos espectros, estes foram interpretados comparando-os aos padrões do site ruff (ruff.info).

6.5 Microsonda Eletrônica

Este método utiliza um fino feixe de elétrons, com um diâmetro inferior a 1 μm , focado diretamente sobre a superfície da amostra a ser analisada. A emissão de raios X fluorescentes específicos dos elementos da amostra assim excitada são quantificados pelo espectrômetro, por comprimento de onda. L-alfa é usado para elementos mais pesados, tais como Nb e Ba, enquanto que $K\alpha$ para os mais leves, como K e Na (Castaing 1960).

As quantificações pontuais foram realizadas por espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS, em inglês). Esse método utiliza os raios X gerados por cada elemento para obter a análise quantitativa. Um feixe de elétrons é acelerado, no vácuo, em direção à amostra, gerando raios X característicos de cada elemento presente. Um cristal analisador é posicionado em um ângulo constante e desta forma apenas os raios X que satisfazem a Lei de Bragg são refletidos e um único comprimento de onda passa para o detector. Neste método apenas um elemento pode ser detectado por vez, sendo necessário alterar o ângulo do cristal analisador e/ou o cristal para obter o comprimento de onda de cada elemento (Henry & Goodge 2012).

Neste trabalho, as análises realizadas por este método foram também feitas no laboratório de imageamento integrado da Universidade de Notre Dame, no estado de Indiana, Estados Unidos. Foi utilizado um equipamento Cameca SX-50. As análises foram feitas com imagens de raios X a 15 kV e 50 nA. Imagens de 256x256 pixel foram obtidas, e com o tamanho de pixel de 0,8 μm para um dos grãos e de 1,2 μm para outro. O tempo de ação do feixe foi de 100 ms/pixel e de 120 ms/pixel, respectivamente. Para as análises químicas, pontuais em linha, foi utilizada voltagem de 15 kV e um feixe de 25 nA. Os padrões usados foram: paracelso natural para Ba; olivina natural para Fe, Mg, Mn, Si; albita natural para Na; vidro anortita sintético para Al; microclina natural para K; dióxido de zircônio sintético para Zr; dióxido de titânio sintético para Ti e nióbio metal para Nb.

7. Resultados e Discussão

7.1 Separação em Líquido Denso

Da separação das amostras em líquidos de densidades 3,31 kg/L e 2,762 kg/L, foi obtida a distribuição observada na Tabela 5. O material de densidade intermediária foi usado neste estudo.

Tabela 4 Massa e densidade das amostras com destaque para os materiais usados

Tamanho (μm)	d > 3,31		3,31 > d > 2,76		d < 2,76		Total	
	Massa (g)	Massa (%)	Massa (g)	Massa (%)	Massa (g)	Massa (%)	Massa (g)	Massa (%)
106x75	49,40 g	87,19	5,70 g	10,06	1,56 g	2,75	56,66	100
150x106	0,45 g	65,22	0,13 g	18,84	0,11 g	15,94	0,69	100

7.2 Difractometria de Raios X Qualitativa

A análise em difratometria de raios X em método qualitativo (Figura 11) apontou a presença de labuntsovita, quartzo, pirocloro, bariopirocloro, flogopita e anastásio na fração de estudo em malha de 106x75 μm , com massa suficiente para tal (Tabela 4). Minerais monoclinicos do supergrupo da labuntsovita, em especial o grupo da lemmleinita, apresentam difratogramas similares ao do grupo da labuntsovita, porém neste caso o da labuntsovita é o que melhor corresponde ao perfil encontrado (Figura 12).

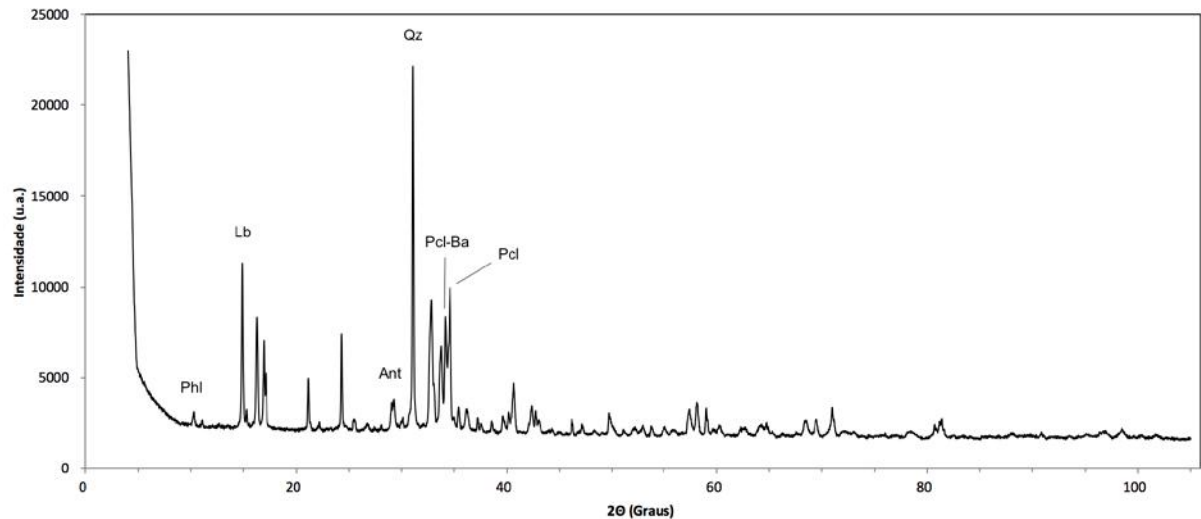


Figura 11 Difratoograma de raios X da amostra, utilizando radiação Cokα. As abreviações correspondem aos minerais com seus picos principais utilizando Whitney & Evans (2010) quando possível. Phi para flogopita, Lb para labuntsovita, Ant para anatásio, Qz para quartzo, Pcl-Ba para bariopirocloro e Pcl para pirocloro

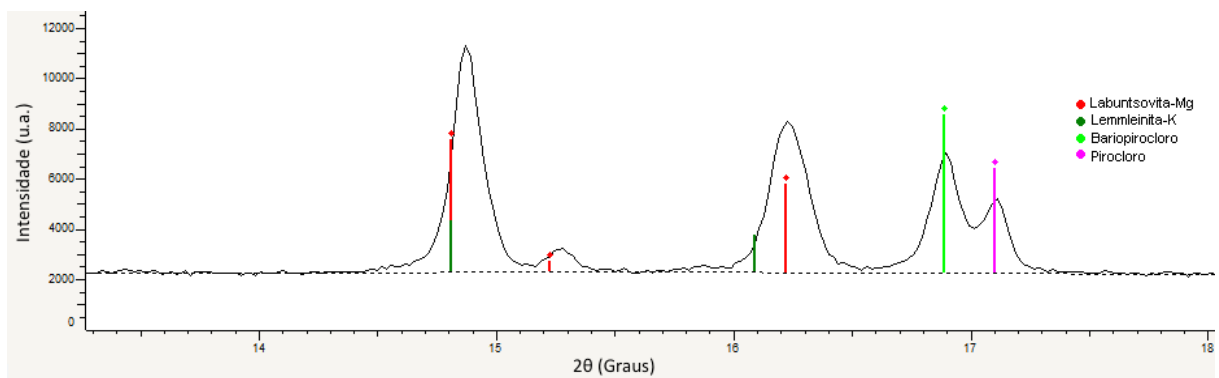


Figura 12 Zoom do difratograma obtido da fração 106x75 μm comparando o encaixe de labuntsovita e lemleinita

7.2.1 Difratometria de Raios X de Monocristal

Os resultados foram obtidos e interpretados pelo laboratório da Universidade de Notre Dame, pelo professor Ian Steele. Dos 10 cristais enviados para análise apenas um se encontrava claramente vítreo, e o restante esbranquiçados e possivelmente policristalinos. Este cristal único foi usado para análise e apresentou simetria C2/m, portanto monoclinico. As dimensões da cela unitária na Tabela 5 se referem ao cristal medido à temperatura de 100K; os resultados para temperatura ambiente ainda estão sendo gerados e interpretados.

Tabela 5 Cella unitária do cristal de labuntsovita, medida à temperatura de de 100K

a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
14,327	13,786	7,775	117,06

7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Inicialmente foram obtidas imagens de monocristais (Figura 13), para a identificação prévia do mineral, e posteriormente em seção polida (Figuras 14 a 18).

Como pode ser observado em cristais isolados (Figura 12), a labuntsovita aqui descrita apresenta hábito tabular e clivagem. Características como cor e brilho foram observadas através de microscópio estereoscópico, no qual o mineral se apresenta incolor a esbranquiçado e com brilho vítreo a gorduroso (Figura 10). Nas Figuras 13 e 17 o hábito não está visível pois se tratam de grãos em uma seção polida, exibindo apenas uma face dos mesmos.

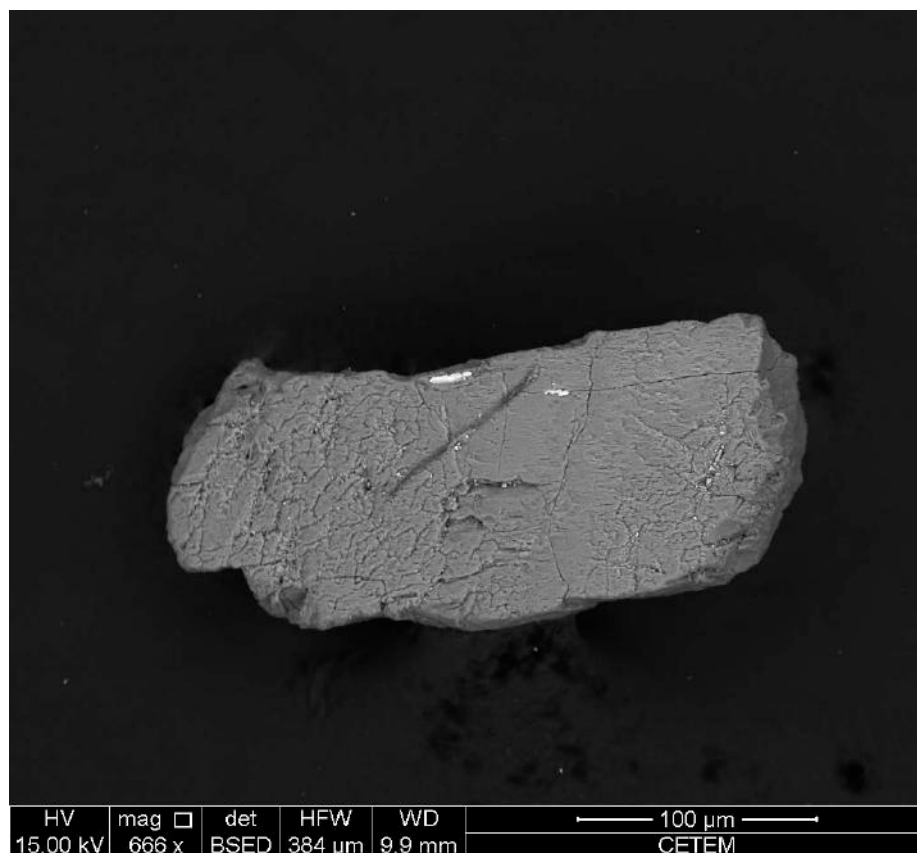


Figura 13 Cristal de labuntsovita em MEV, onde observa-se o hábito tabular e clivagem

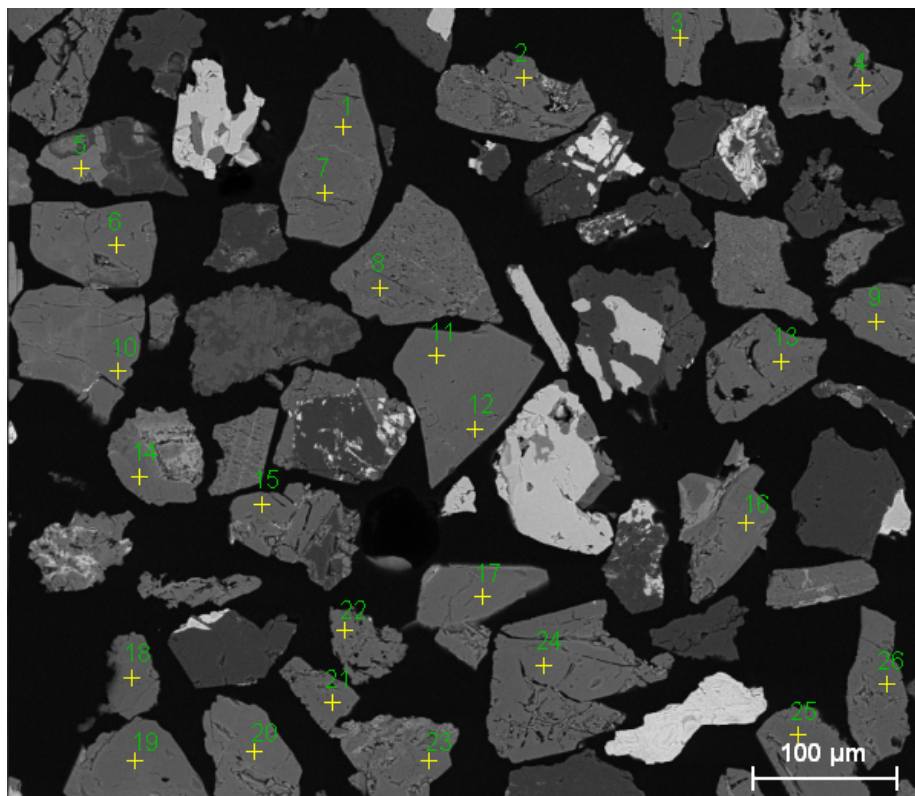


Figura 14 Análise de múltiplos pontos em seção polida de grãos de labuntsovita, obtida em MEV

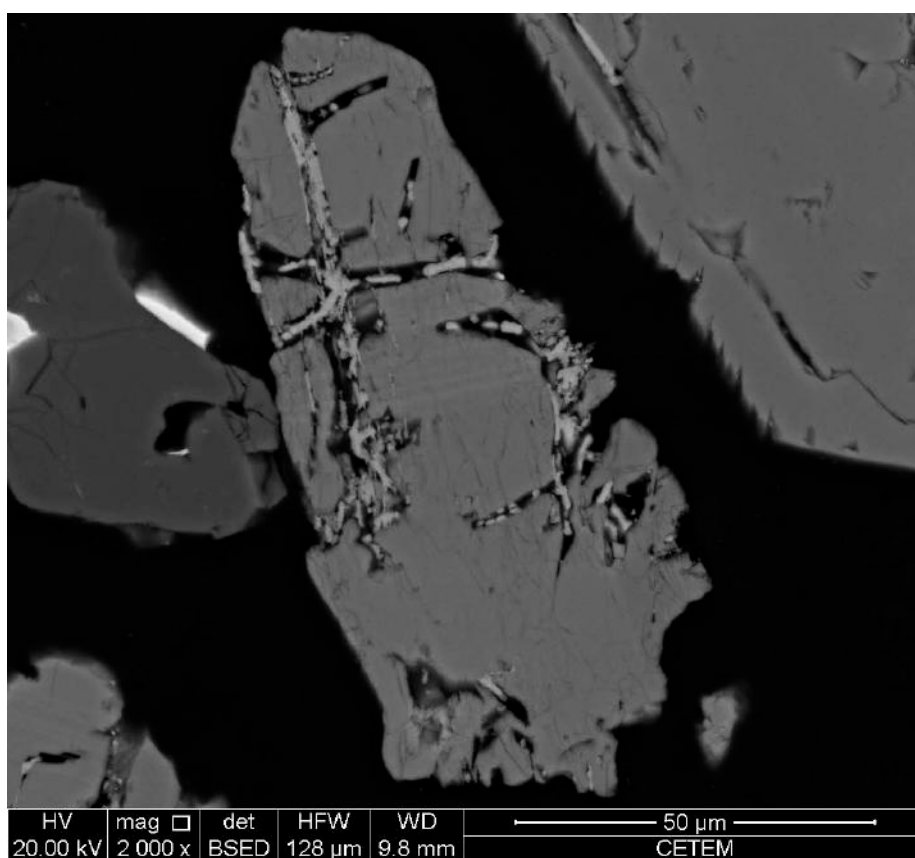


Figura 15 Grão de labuntsovita, no centro, com lamelas de TiO_2 , em seção polida vista em MEV

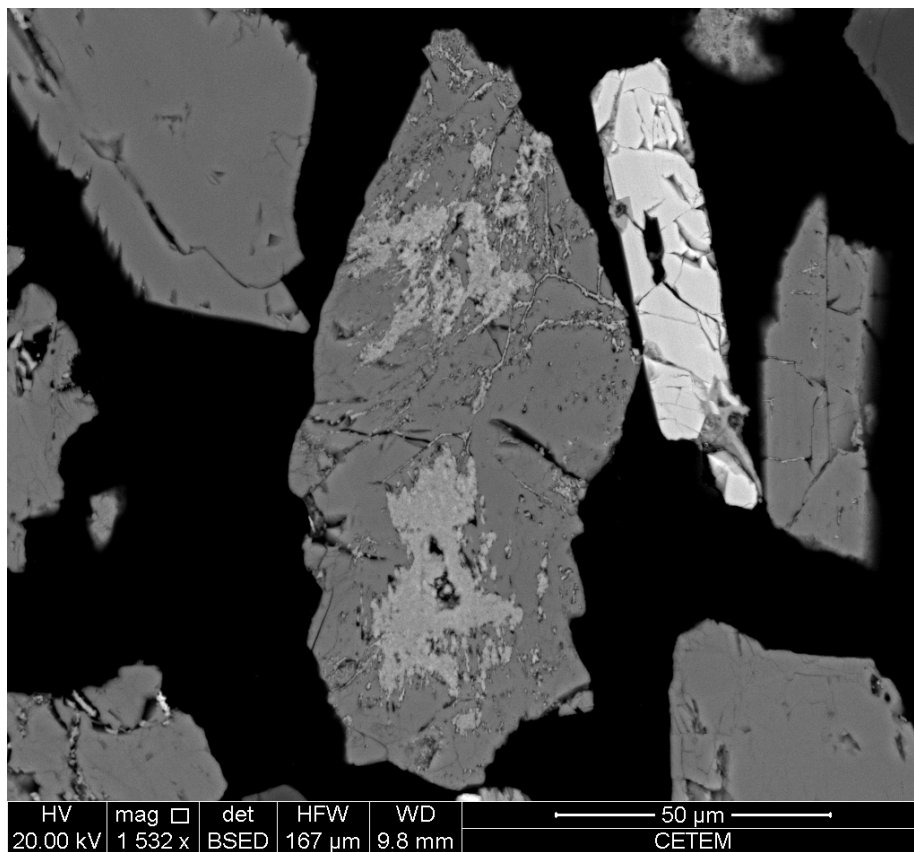


Figura 16 Grão de labuntsovita, centralizado, com lamelas de TiO_2 , visto em MEV

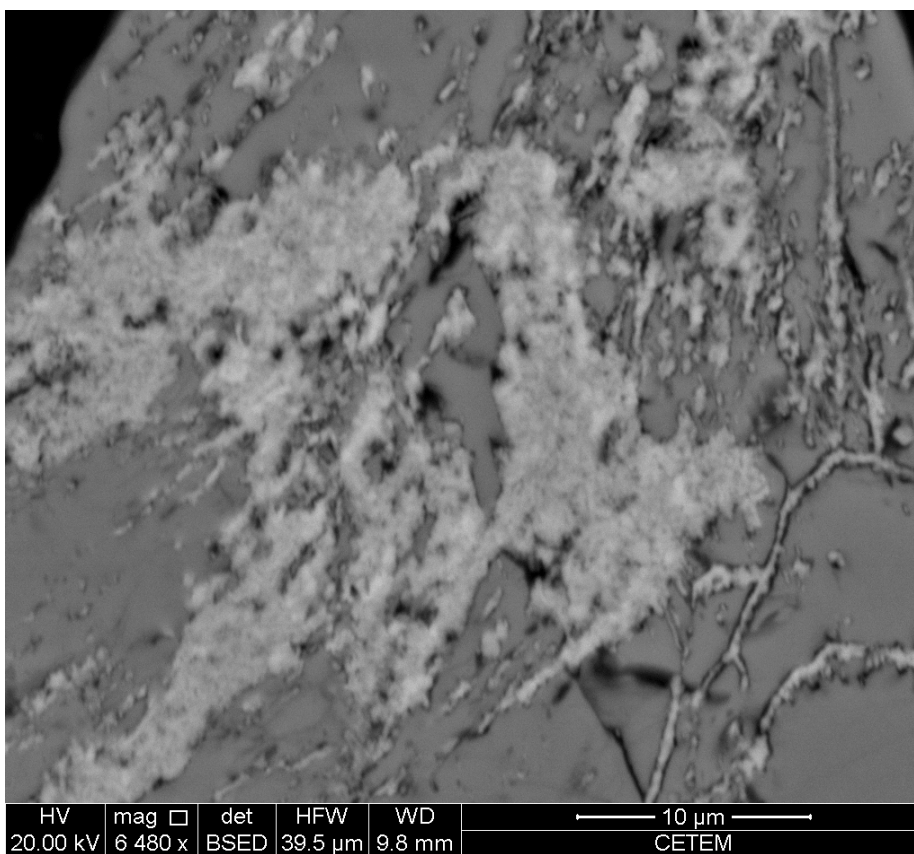


Figura 17 Detalhe de grão de labuntsovita da figura 18, com lamelas de TiO_2 em destaque

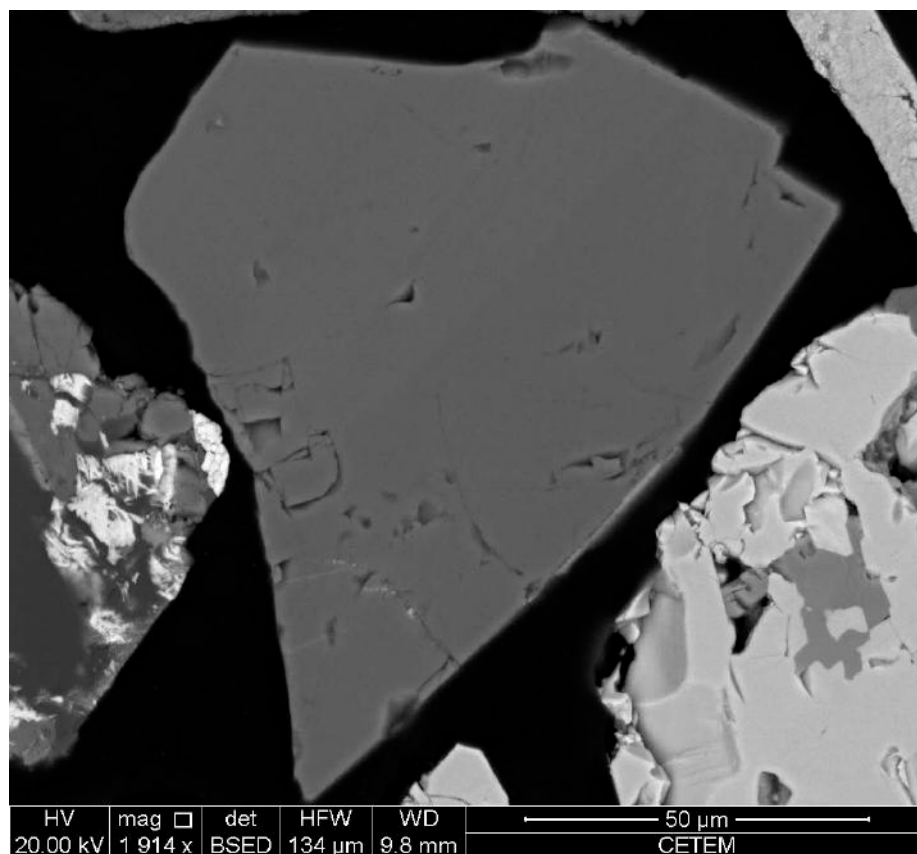


Figura 18 Grão de labuntsovita homogêneo em seção polida vista em MEV

Observa-se nas Figuras 15, 16 e 17, em detalhe, que alguns dos grãos do mineral apresentam lamelas, em proporção variável, as quais quando analisadas por EDS mostram-se ser TiO_2 , provavelmente anatásio. Considerando a composição do anatásio, um óxido de titânio, é aceitável afirmar que algum processo de alteração e/ou substituição gerou tais lamelas, sendo compatível com a composição da labuntsovita, um silicato de titânio e nióbio, entre outros elementos, e de sua associação mineral.

Foram efetuadas análises pontuais quantitativas por EDS (Figura 14), a partir das quais foram calculadas as proporções atômicas (Tabela 6 e Anexo 1), e posteriormente normalizadas para 16 átomos de silício (Tabela 7), seguindo a fórmula estrutural de Chukanov et al (2002) (Fórmula 1). Dos 26 pontos analisados apenas o ponto 5 não possuía composição química compatível, e teve portanto seus valores eliminados dos cálculos.

Tabela 6 Valores mínimos, máximos e média por elemento para análise em EDS de 26 pontos, em porcentagem atômica, ignorando o ponto 5. Os valores por ponto analisado estão disponíveis nos Anexos 1 e 2

Elemento	Mínimo	Máximo	Média
O	60,84	63,33	63,32
F	0	1,22	0,17
Na	0	3,20	1,61
Mg	0	0,52	0,18
Si	17,83	19,41	18,61
K	5,95	7,00	6,4
Ca	0	0,76	0,05
Ti	6,40	8,73	7,86
Fe	0,31	1,26	0,69
Nb	0,68	3,18	1,5
Ba	0	0,89	0,53
La	0	0,12	0,04
Ce	0	0,23	0,04

Tabela 7 Número de átomos normalizado para 16 átomos de silício, obtida com EDS em 26 pontos da seção polida (Figura 14)

Ponto	O	Na	K	Ba	Ca	Fe	Mg	Ti	Nb
1	53,47	0,82	5,59	0,27	0,00	0,72	0,14	6,53	1,55
2	53,72	0,13	5,11	0,56	0,38	0,54	0,30	6,63	1,52
3	53,05	0,86	5,17	0,59	0,00	0,65	0,08	7,13	0,90
4	52,54	0,66	5,63	0,39	0,00	0,71	0,00	6,63	1,17
6	53,26	1,84	5,22	0,72	0,00	0,63	0,24	7,15	0,74
7	56,35	0,59	5,96	0,29	0,00	1,13	0,04	7,58	1,78
8	53,06	1,36	5,35	0,44	0,00	0,71	0,25	6,85	0,95
9	53,91	1,32	5,77	0,34	0,00	0,46	0,16	6,41	1,84
10	53,92	1,76	5,29	0,67	0,00	0,30	0,44	7,63	0,60
11	53,72	2,83	5,29	0,66	0,00	0,72	0,13	7,27	0,60
12	53,28	1,27	5,54	0,32	0,00	0,63	0,01	6,52	1,44
13	53,50	2,26	5,32	0,77	0,00	0,57	0,20	6,91	0,83
14	53,54	1,35	5,37	0,54	0,00	0,60	0,45	6,81	1,12
15	54,26	2,35	5,21	0,65	0,00	0,54	0,23	7,01	1,05
16	51,95	0,63	5,14	0,43	0,00	0,51	0,16	5,84	1,60
17	53,76	2,27	5,37	0,66	0,00	0,61	0,12	7,06	0,80
18	52,80	1,06	5,64	0,37	0,00	0,59	0,03	6,75	1,18
19	53,47	1,51	5,76	0,28	0,00	0,64	0,07	6,67	1,30
20	55,17	1,89	6,19	0,20	0,00	0,38	0,14	5,78	2,74
21	52,87	0,62	5,59	0,29	0,00	0,57	0,03	6,78	1,33
22	54,01	0,00	5,94	0,00	0,65	0,26	0,14	5,46	2,71
23	53,39	1,86	5,24	0,62	0,00	0,57	0,19	7,06	0,87
24	53,80	2,40	5,52	0,67	0,00	0,62	0,01	6,83	1,07
25	53,41	1,65	5,81	0,27	0,00	0,63	0,06	6,80	1,25
26	53,52	1,47	5,58	0,37	0,00	0,60	0,21	6,87	1,18

Como descrito por Chukanov *et al.* (2002), para a espécie pertencer ao grupo da labuntsovita, em teoria deve haver uma relação dos sítios T:M = 2. Esta foi confirmada em todos os pontos analisados (Tabela 9), tornando viável a classificação do mineral em estudo como pertencente ao grupo.

O sítio C possui uma relação com o sítio T de T:C = 4. Desta forma, seguindo as Fórmulas (1) e (2), é ocupado por K, Ba e o restante por H₂O, podendo haver vacância. Na Tabela 8 e Anexo 2, C (total) se refere à soma de potássio e bário, e C (H₂O) a diferença, idealizada, de 4 subtraindo C (total). Quanto ao sítio D, este possui a relação de T:D = 8. Como explicado na seção 1.1, o sítio D é ocupado por cátions bivalentes, e neste trabalho por Fe e Mg.

O único detalhe que pode indicar não se tratar de um membro do supergrupo da labuntsovita, até o momento, é o fato de o mineral em estudo não possuir sódio o suficiente para ocupar totalmente o sítio A. Porém, é provável a ocorrência de vacância no sítio. O alto conteúdo de K, ocupando totalmente o sítio B e restando um valor considerável para a ocupação no sítio C, pode indicar que o mineral seja uma lemmleinita-K. Porém, isto combinado ao fato de haver baixo teor de Na, sugere uma nova variedade.

A ocupação, em porcentagem, dos sítios C e D para cada um dos 26 pontos é representada na Tabela 10. Como pode ser observado, a maioria dos pontos não chega a completar 50% de ocupação para nenhum dos dois sítios, e no ponto 7 ambos superam 50%. Porém, os pontos 4, 9, 13, 17, 18, 19, 20, 24 e 25 apresentam C mais que 50% ocupado, associado a D menos de 50%, indicando membros do grupo da lemmleinita. Apenas o ponto 14 possui D com mais de 50% ocupado e C menos de 50%, indicando um membro do grupo da labuntsovita.

Tabela 8 Valores mínimos, máximos e média do cálculo da ocupação por sítio, ignorando o ponto 5, da análise em EDS. Os dados completos, por pontos, podem ser observados no Anexo 3

Sítio	Mínimo	Máximo	Média
T	16	16	16,00
M	7,44	9,36	8,04
A	0	2,83	1,39
B (K)	4	4	4,00
C (K)	1,11	2,19	1,50
C (Ba)	0	0,77	0,45
C total	1,57	2,4	1,96
C (H ₂ O)	1,6	2,43	2,04
D	0,4	1,18	0,75
D (□)	0,82	1,6	1,25

Tabela 9 Número de átomos dos sítios T, correspondente a átomos de silício, e M, o qual corresponde a átomos de Ti e Nb. Ignorou-se o ponto 5 novamente. A razão entre os sítios é também representada para cada ponto analisado por EDS (Figura 14)

Ponto	T (Si)	Ti	Nb	M (Ti, Nb)	T:M
1	16,00	6,53	1,55	8,08	1,98
2	16,00	6,63	1,52	8,16	1,96
3	16,00	7,13	0,90	8,03	1,99
4	16,00	6,63	1,17	7,80	2,05
6	16,00	7,15	0,74	7,89	2,03
7	16,00	7,58	1,78	9,36	1,71
8	16,00	6,85	0,95	7,80	2,05
9	16,00	6,41	1,84	8,25	1,94
10	16,00	7,63	0,60	8,23	1,94
11	16,00	7,27	0,60	7,87	2,03
12	16,00	6,52	1,44	7,96	2,01
13	16,00	6,91	0,83	7,74	2,07
14	16,00	6,81	1,12	7,94	2,02
15	16,00	7,01	1,05	8,07	1,98
16	16,00	5,84	1,60	7,44	2,15
17	16,00	7,06	0,80	7,86	2,04
18	16,00	6,75	1,18	7,93	2,02
19	16,00	6,67	1,30	7,97	2,01
20	16,00	5,78	2,74	8,52	1,88
21	16,00	6,78	1,33	8,11	1,97
22	16,00	5,46	2,71	8,17	1,96
23	16,00	7,06	0,87	7,93	2,02
24	16,00	6,83	1,07	7,90	2,03
25	16,00	6,80	1,25	8,05	1,99
26	16,00	6,87	1,18	8,06	1,99

Tabela 10 Ocupação dos sítios C e D, em porcentagem, de cátions

Ponto	Ocupação por Cátions	
	C (%)	D (%)
1	46,54	43,45
2	41,84	41,68
3	43,96	36,73
4	50,29	35,58
5	-	-
6	48,63	43,32
7	56,14	58,78
8	44,82	47,63
9	52,80	30,60
10	48,99	36,70
11	48,79	42,83
12	46,54	31,95
13	52,35	38,47
14	47,60	52,30
15	46,47	38,53
16	39,31	33,38
17	50,55	36,76
18	50,29	31,24
19	51,15	35,64
20	59,96	26,11
21	47,14	29,85
22	48,61	20,04
23	46,49	38,18
24	54,77	31,61
25	52,23	34,35
26	48,63	40,75

7.4 Difractometria de Raios X Quantitativa: Método de Rietveld

O difratograma obtido na seção 7.2 (Figura 13) representa a fração com maior teor de labuntsovita. Este mineral não pode ser separado de outros minerais devido ao seu tamanho muito reduzido (106x75 μm). Por esta razão, não se pode gerar um difratograma exclusivamente de labuntsovita, e o refinamento de sua estrutura pelo método de Rietveld tem que ser executado concomitantemente com os demais minerais da amostra.

A partir de uma estrutura de labuntsovita do banco de dados ICSD (International Crystallographic Structure Database), número 87544 (Rastsvetaeva *et al*, 1998), fixou-se a ocupação dos sítios a partir das análises de EDS e cálculos realizados na seção 7.3, refinando-se os parâmetros da célula unitária. Os valores

de eixo originais e após refinamento encontram-se na Tabela 11. As posições dos átomos e a ocupação dos sítios encontra-se na Tabela 12, e esses valores não foram refinados. As figuras de mérito do refinamento estão na Tabela 13. Considerando que o valor de *goodness of fit* (GOF, também chamado de χ), razão entre os resíduos esperado e ponderado pela massa (respectivamente R_{exp} e R_{wp}) ideal é 1, o ajuste é eficiente. Isso também pode ser observado no espectro de refinamento (Figura 19), no qual quase não há resíduo. Na Figura 19, a linha em azul representa o espectro total medido, em vermelho o calculado, em cinza o resíduo; em verde está o espectro da labuntsovita refinada, isolada dos demais minerais.

Tabela 11 Parâmetros de cela unitária para a labuntsovita do ICSD (original), de grupo espacial C12/m1 e para com ocupação refinada, com a margem de erro

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Original	14,3300	13,8300	7,7900	117,100
Refinado	14,2657(7)	13,7611(9)	7,7656(5)	116,994(5)

Comparando os valores de cela unitária determinados por DRX de monocristal a 100K da Tabela 5 com os refinados pelo método de Rietveld numa amostra poliminerálica da Tabela 11, observa-se que o valor de (a) é 0,0613 maior que a do mineral refinado por método de Rietveld e 0,003 menor que o original do banco de dados (ICSD). Quanto a (b), este diminui 0,044 em relação ao refinado e aumenta 0,0249 em relação ao original. O valor de (c) diminui 0,015 em relação ao refinado e aumenta 0,0094 comparado ao original. O ângulo β pouco varia; o valor novamente é maior na espécie original, intermediário no estudado em Indiana por difratometria de monocristal e relativamente menor na refinada.

Em Rastsvetaeva & Chukanov (2002) as medidas da Tabela 11 para o mineral do banco de dados (original), nomeado labuntsovita rica em K, correspondem ao mineral lemmleinita-K, o que aponta para um reajuste de nomenclatura ou estudo mais aprofundado do mineral entre os anos de 1998 a 2002. Por outro lado, Chukanov *et al.* (2002) considera os valores de a ~14.3 Å, b ~ 13.8 Å, c ~ 7.75 Å e β ~ 117°, o que sugere que minerais de ambos os grupos possuem valores muito próximos e variáveis.

Tabela 12 Ocupação dos sítios na fórmula estrutural da labuntsovita amostrada baseada no modelo do banco de dados, 87544 (Rastsvetaeva *et al.*, 1998), de grupo espacial C12/m1, com ocupação ajustada à composição medida. Np corresponde à multiplicidade e Beq aos parâmetros térmicos dos átomos na estrutura

Sítio	Np	x	y	z	Atom	Ocup	Beq
Si1	8	0,32250	0,11070	0,25200	Si+4	1	1,65
Si2	8	0,20800	0,10940	0,80170	Si+4	1	1,6
Ti1	4	0,25000	0,25000	0,50000	Ti+4	0,845	2,46
Nb1	4	0,25000	0,25000	0,50000	Nb+5	0,161	2,46
Ti2	4	0,00000	0,22470	0,50000	Ti+4	0,845	2,45
Nb2	4	0,00000	0,22470	0,50000	Nb+5	0,161	2,45
Mn1	2	0,00000	0,00000	0,50000	Mn+2	0	2,6
Fe1	2	0,00000	0,00000	0,50000	Fe+2	0,3	2,6
Mg1	2	0,00000	0,00000	0,50000	Mg+2	0,075	2,6
Na1	8	0,40680	0,26650	0,00700	Na+1	0,348	3,9
Na2	4	0,41900	0,00000	0,70220	Na+1	0	5,3
K1	4	0,41900	0,00000	0,70220	K+1	1	5,3
K2	4	0,08390	0,00000	0,33630	K+1	0,375	2,24
Ba1	4	0,08390	0,00000	0,33630	Ba+2	0,115	2,24
O1	4	0,08390	0,00000	0,33630	O-2	0,15	2,24
O2	8	0,08290	0,12010	0,68010	O-2	1	2,2
O3	8	0,27430	0,18240	0,73760	O-2	1	1,9
O4	8	0,26570	0,12590	0,38760	O-2	1	2
O5	4	0,36670	0,00000	0,27690	O-2	1	2,1
O6	4	0,24310	0,00000	0,77640	O-2	1	2,2
O7	8	0,42090	0,18030	0,30260	O-2	1	2,2
O8	8	0,23630	0,12620	0,02710	O-2	1	2,2
O9	8	0,10130	0,22290	0,39650	O-2	1	2
O10	4	0,50000	0,14250	0,00000	O-2	1	10,3
O11	4	0,00000	0,11750	0,00000	O-2	1	10,7
H1	8	0,47900	0,11900	0,89000	H	1	3
H2	8	0,05100	0,13100	0,09000	H	1	4

Tabela 13 Figuras de mérito do refinamento de labuntsovita pelo método Rietveld

Figuras de Mérito	Valor
GOF	2,41
Rexp	2,12
Rwp	5,13
Rp	3,79

Utilizando-se o método quantitativo de Rietveld foi obtida a porcentagem dos constituintes do material (Tabela 14) a partir da realização de ajustes da fórmula do mineral (Tabela 12).

Tabela 14 Quantificação da amostra por método Rietveld em DRX

Mineralogia	%
Quartzo	28,12
Anatásio	3,30
Flogopita	1,79
Bariopirocloro	9,02
Pirocloro	7,30
Labuntsovita	50,47
Total	100

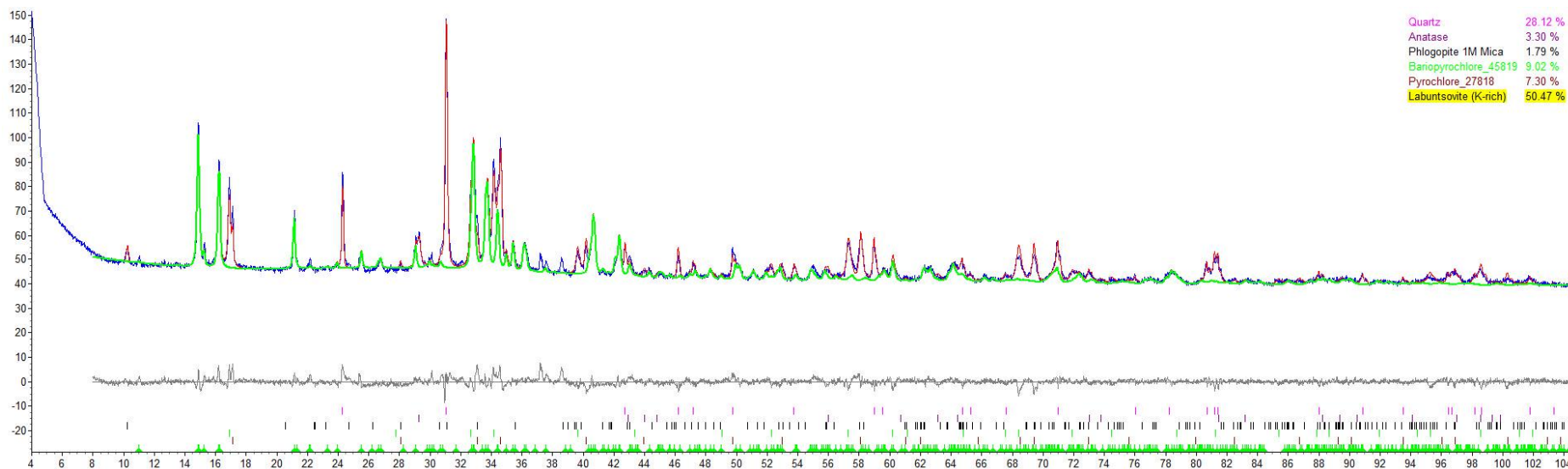


Figura 19 Espectro de refiamento obtido no software Topas 5.0 com espectro medido (azul), calculado (vermelho) e resíduo (cinza). Em verde encontra-se o espectro isolado da labuntsovita refinada

7.4 Espectroscopia Raman

A análise foi feita na seção polida já existente após repolimento fino para retirada da camada de carbono de sua superfície, usada para a análise em MEV. Foram analisados quatro pontos, cuja localização é representada na Figura 20. Adicionalmente analisou-se um cristal isolado, apenas para comparação.

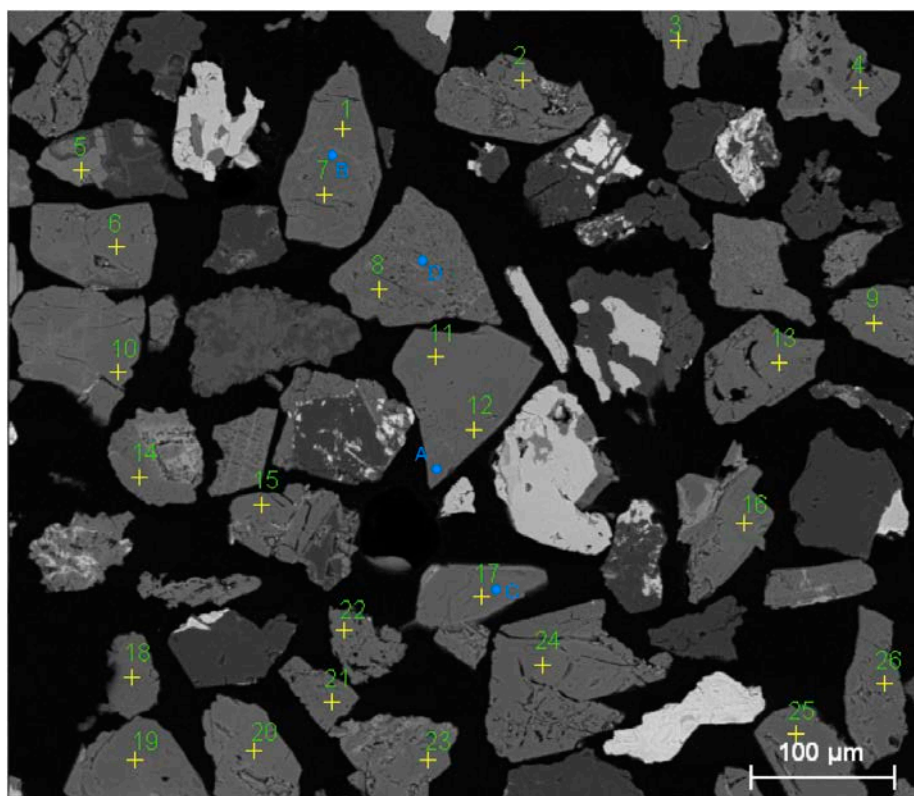


Figura 20 Localização dos pontos analisados por EDS (em verde) e em microRaman representados como letras (A, B, C, D)

As letras representam os pontos analisados no espectrômetro microRaman, e os números são os pontos analisados anteriormente no MEV (Figura 20). A partir dos dados gerados foram obtidos gráficos que mostram espectros similares (Figura 21), exceto pelo ponto D, os quais quando comparados aos modelos do banco de dados do site Ruff de labuntsovita-Mn (Ruff ID R110169, sem referência) (Figura 22), são consistentes com o grupo da labuntsovita, apresentando bandas próximas a 500 cm^{-1} , 600 cm^{-1} e de 900 a 1100 cm^{-1} . A Tabela 15 tem a localização das bandas em maior detalhe. A Figura 20 representa todos os pontos, sendo que o ponto B e o cristal mostram uma interferência de anatásio que está relacionada aos “veios” de alteração/substituição observados nas imagens obtidas no MEV (Figuras 15, 16 e

17). Já o ponto D, exibe apenas o espectro do anatásio. Os pontos A e C exibem espectros mais limpos relacionados a superfícies do mineral sem alteração.

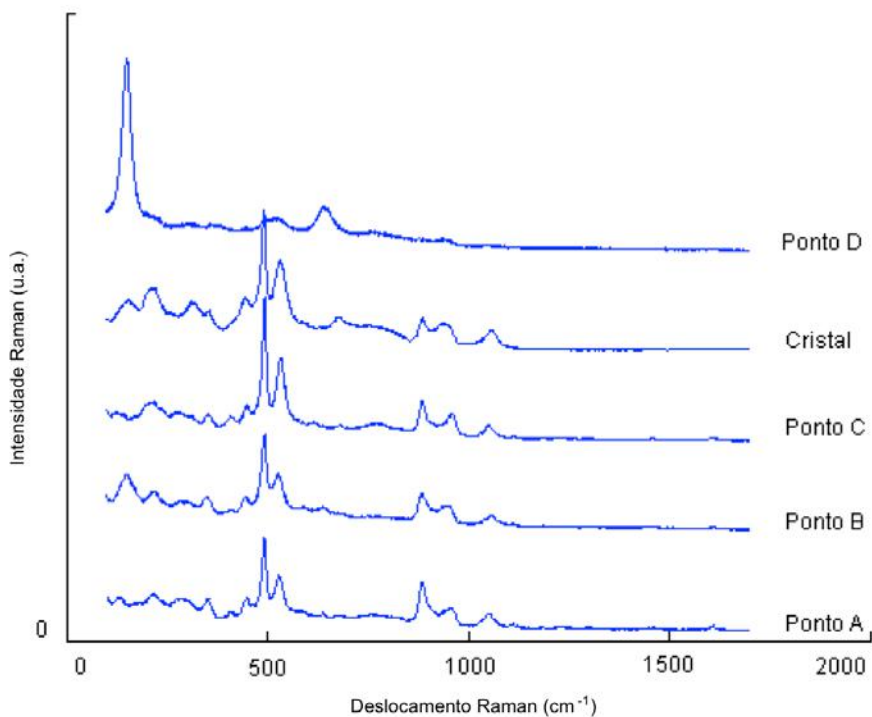


Figura 21 Espectro Raman de labuntsovita para os cinco pontos analisados

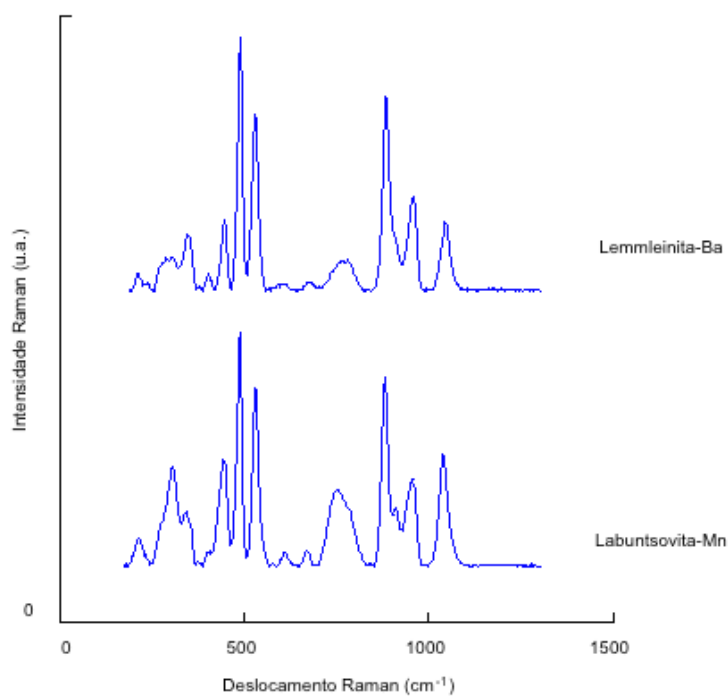


Figura 22 Espectro raman do banco de dados do Ruff de lemmleinita-Ba (Ruff ID R110017) e labuntsovita-Mn (Ruff ID R110169)

Tabela 15 Localização aproximada das vibrações Raman para todas as análises realizadas e para os minerais do banco de dados a fim de comparação, em cm^{-1}

Bandas	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cristal	151	210	310	351	-	440	490	528	674	882	931	1053
Ponto A	-	214	277	349	408	447	491	527	638	884	951	1049
Ponto B	149	215	280	348	403	441	492	526	634	882	942	1051
Ponto C	-	210	266	350	406	446	493	530	638	882	956	1048
Ponto D	150	-	-	-	-	-	491	-	636	-	-	-
Labuntsovita-Mn	-	221	316	348	-	455	501	543	753	893	965	1050
Lemleinita-Ba	-	209	285	343	399	444	489	530	752	884	955	1044

Tabela 16 Relação entre frequências de vibração (em infravermelho) e ligação cátion-oxigênio, modificado de Rastsvetaeva & Chukanov (2002)

Cátions	Frequência (cm^{-1})
Si	900 — 1100
Ti, Nb, Zr, Fe^{2+} , Fe^{3+}	660 — 700
Mn, Fe^{2+} , Mg, Zn, Ca	440 — 470
Na, K, Ca, Sr, Ba, H_3O^+	< 400

Na Tabela 15 todas as bandas foram identificadas a fim de compará-las entre si. A banda “zero” é assim chamada pois é ausente nos espectros de labuntsovita e lemleinita do banco de dados Ruff. Trata-se de uma vibração diagnóstica de anatásio, em cerca de 150 cm^{-1} , muito sensível à presença do mineral mesmo em concentrações baixas (Murad 1997, Faulstich *et al.* 2011). De modo geral, as bandas são muito similares entre as análises obtidas no CETEM e os espectros do banco de dados. Algumas bandas possuem valores cerca de 10 cm^{-1} superiores para a labuntsovita-Mn em relação aos demais. É o caso das bandas 5, 6, 7, 9 e 10. Esses dados são comparados aos espectros de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de Rastsvetaeva & Chukanov (2002), Tabela 16. As espectroscopias Raman e infravermelho são complementares, e muitas das vibrações podem ser detectadas por ambos os métodos; outras no entanto, podem ser ativas apenas no modo Raman ou infravermelho. A maioria das vibrações estão relacionadas às ligações de cátions do sítio D, que são os mais variáveis na composição dos grupos da labuntsovita e lemleinita. A banda 8 possui uma diferença significativa entre os minerais do banco de dados e os medidos no presente trabalho: uma diferença de cerca de 100 cm^{-1} é observada. A Tabela 16 mostra que essa banda encontra-se inserida na faixa correspondente a ligações de

Ti, Nb, Zr, Fe²⁺ e Fe³⁺. Esse contraste está provavelmente ligado ao teor diferenciado do ferro ou de Nb e Ti entre as amostras analisadas e as do banco de dados.

Por outro lado, observando os valores de um modo geral, não é possível definir a qual dos grupos do supergrupo da labuntsovita as amostras analisadas pertencem, utilizando o método Raman.

7.5 Microsonda Eletrônica

Foram gerados mapas composicionais de dois grãos de labuntsovita, para os elementos K, Na, Nb e Ba. Como pode ser observado nas Figuras 23A e 24A, os dois grãos do mineral analisados por este método apresentam alto teor de potássio distribuído por toda a extensão. Uma inclusão com alto teor de Ba está presente em ambos os grãos, como visto nas Figuras 23C e 24C, podendo se tratar de um sulfato de Ba – barita. As Figuras 23B e D apresentam um pronunciado zoneamento entre Na e Nb; na Figura 23A observa-se uma fraca correlação do potássio ao zoneamento do sódio. Ambos potássio e sódio apresentam composição negativa onde o nióbio possui contribuição positiva. Quando se observa as imagens 25 e 26 vê-se que esse zoneamento subvertical está relacionado diretamente a espaços vazios no grão, os quais seguem as faixas ricas em nióbio. Tais vazios podem estar relacionados à lixiviação de álcalis e à permanência de nióbio, enquanto que o forte zoneamento poderia ser devido à alta sensibilidade do aparelho.

Perfis quantitativos (Figuras 27 e 28) foram obtidos em uma diagonal do cristal da Figura 23, que depois foi usado para difratometria de raios X de monocristal (Figuras 25 e 26). Sua composição é apresentada na Tabela 17 (e Anexo 3) e seus valores normalizados para 16 átomos de Si na tabela 18. Os pontos 3, 16 a 20 e 35 a 37 foram descartados pois são correspondentes aos buracos na amostra.

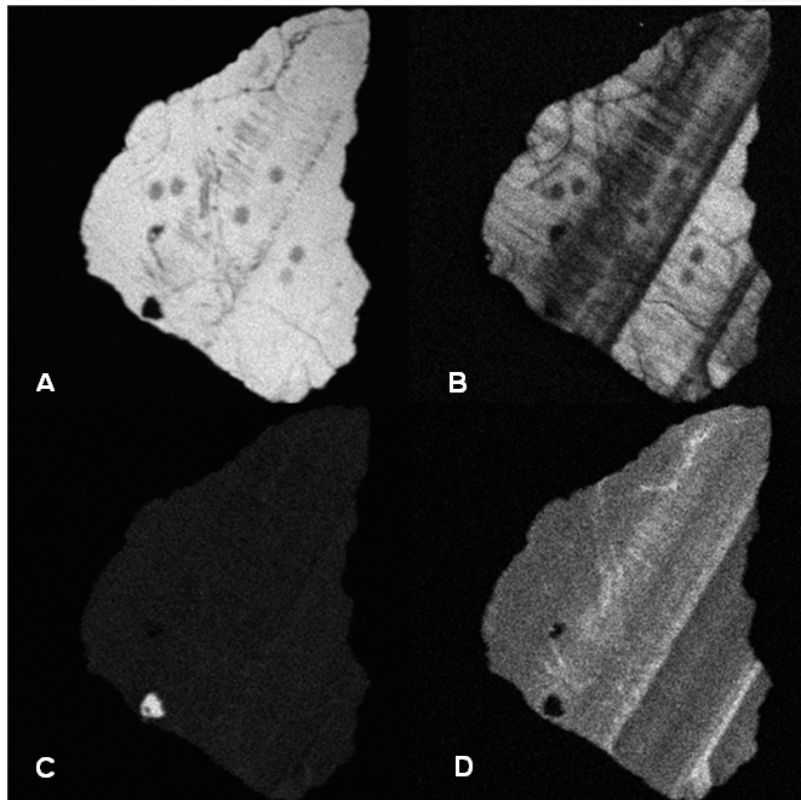


Figura 23 Mapas de elementos obtidos em microsonda para um mesmo cristal. Em A e B análises de K e Na ($K\alpha$), respectivamente. Em C e D, análises de Ba e Nb ($L\alpha$), respectivamente

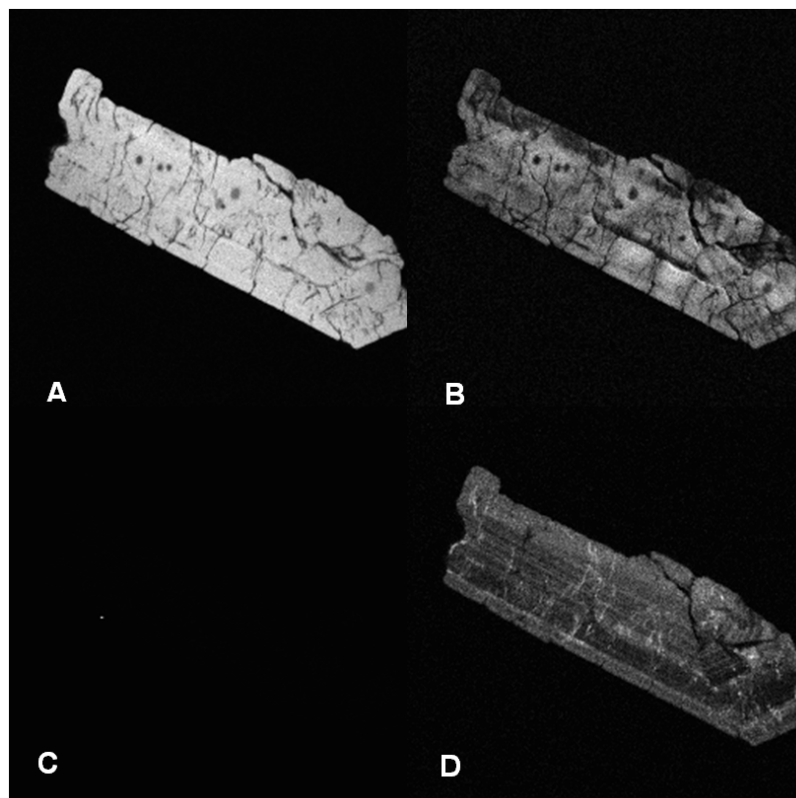


Figura 24 Imagens obtidas em microsonda para um mesmo cristal. Em A e B análises $K\alpha$ de K e Na, respectivamente. Em C e D, análises $L\alpha$ de Ba e Nb, respectivamente

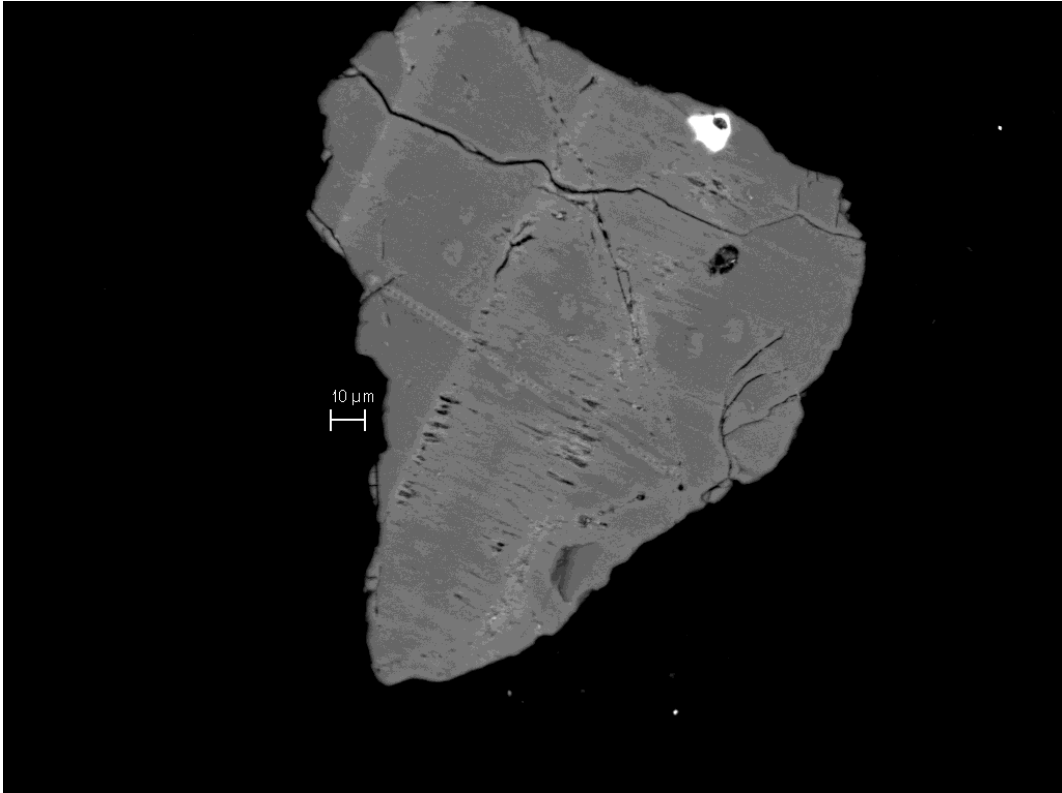


Figura 25 Cristal de labuntsovita visto em MEV com a localização do perfil analisado por WDS

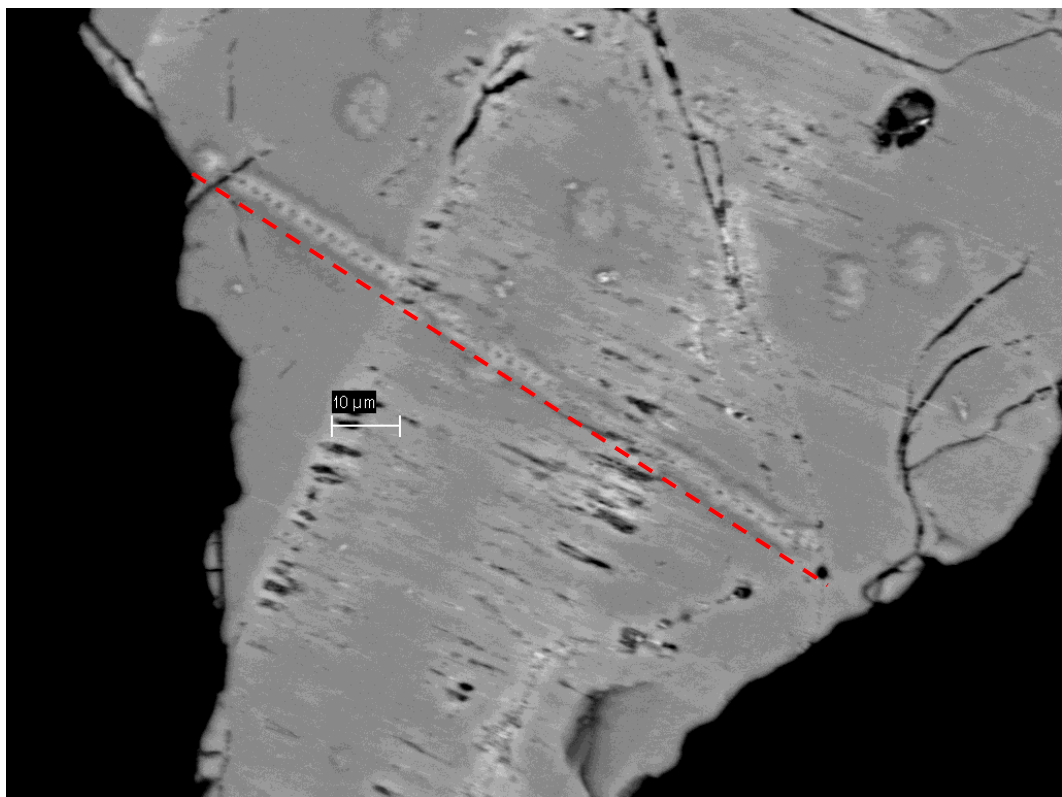


Figura 26 Detalhe da Figura 25 e perfil de análise (aspecto pontilhado paralelo à linha vermelha tracejada)

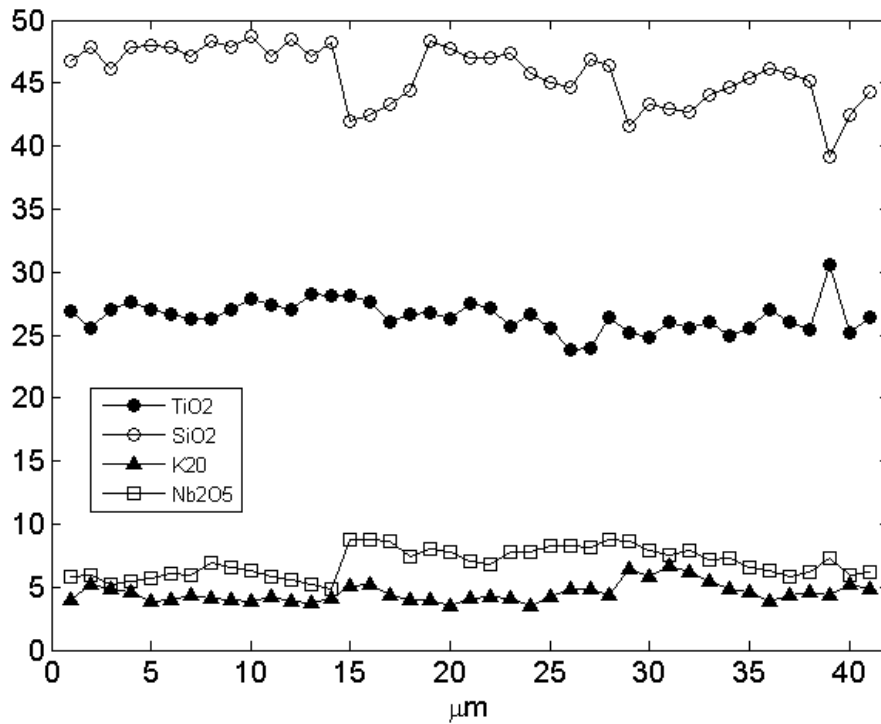


Figura 27 Perfil químico, analisado em microsonda, de Ti, Si, K e Nb de seção de grão representado nas figuras 25 e 26

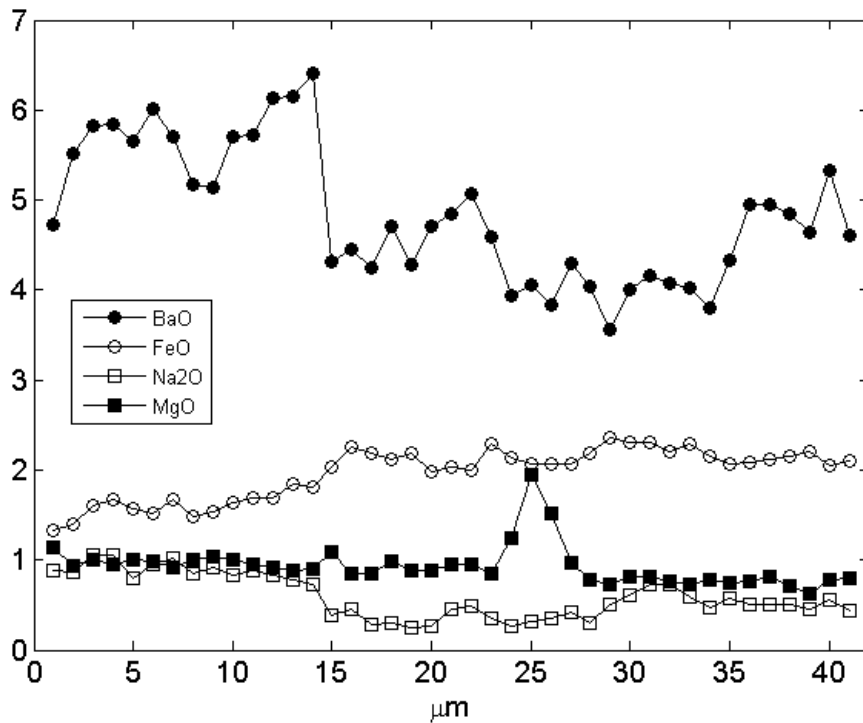


Figura 28 Perfil químico, analisado em microsonda, de Ba, Fe, Na e Mg de seção de grão representado nas figuras 25 e 26

Tabela 17 Valores mínimos, máximos e média das análises em WDS, em porcentagem atômica, ignorando os pontos 3, 16-20 e 35-37. Os dados completos para cada ponto são dados nos Anexos 4 e 5

Elemento	Mínimo	Máximo	Média
Ti	6,96	9,13	7,83
Ba	0,55	0,99	0,74
Fe	0,43	0,76	0,63
Na	0,19	0,81	0,46
Mg	0,37	1,13	0,55
Si	15,50	19,29	17,92
Zr	0,00	0,03	0,02
K	1,73	3,38	2,27
Nb	0,88	1,57	1,23
O	66,63	70,07	68,34

Tabela 18 Número de átomos normalizado para 16 átomos de silício, obtida com WDS em 50 pontos do grão (Figuras 25 e 26), excluindo os pontos 3, 16-20 e 35-37

Ponto	O	Na	K	Ba	Fe	Mg	Zr	Ti	Nb
1	60,565	0,592	1,715	0,634	0,376	0,583	0,008	6,922	0,908
2	57,665	0,562	2,197	0,723	0,386	0,463	0,012	6,428	0,891
4	59,780	0,713	2,164	0,791	0,458	0,518	0,007	7,044	0,808
5	56,611	0,685	1,964	0,767	0,461	0,472	0,013	6,970	0,817
6	57,669	0,518	1,670	0,740	0,432	0,499	0,008	6,799	0,857
7	57,242	0,614	1,706	0,787	0,418	0,489	0,006	6,724	0,913
8	58,594	0,671	1,879	0,761	0,468	0,467	0,006	6,734	0,921
9	56,740	0,549	1,741	0,672	0,403	0,494	0,007	6,564	1,037
10	57,518	0,593	1,702	0,674	0,424	0,518	0,008	6,807	0,995
11	55,266	0,531	1,621	0,736	0,443	0,494	0,005	6,906	0,939
12	58,232	0,579	1,807	0,762	0,472	0,479	0,001	7,024	0,901
13	56,457	0,532	1,648	0,795	0,463	0,454	0,005	6,717	0,832
14	58,158	0,516	1,617	0,820	0,518	0,448	0,009	7,246	0,801
15	56,174	0,468	1,726	0,834	0,497	0,443	0,008	7,024	0,735
21	65,614	0,286	2,471	0,644	0,642	0,623	0,026	8,071	1,507
22	64,711	0,334	2,480	0,659	0,700	0,477	0,027	7,852	1,484
23	65,433	0,198	2,068	0,614	0,667	0,468	0,015	7,238	1,435
24	63,705	0,206	1,811	0,666	0,630	0,530	0,014	7,250	1,213
25	56,717	0,160	1,660	0,556	0,596	0,441	0,017	6,696	1,211
26	58,203	0,174	1,516	0,620	0,549	0,445	0,023	6,648	1,180
27	58,567	0,306	1,781	0,647	0,574	0,487	0,020	7,069	1,078
28	58,408	0,323	1,847	0,677	0,563	0,480	0,023	6,946	1,049
29	58,667	0,225	1,767	0,608	0,638	0,424	0,011	6,524	1,181
30	61,906	0,182	1,550	0,539	0,616	0,645	0,014	7,013	1,240
31	62,385	0,221	1,905	0,565	0,606	1,031	0,016	6,856	1,335
32	64,255	0,241	2,202	0,539	0,614	0,816	0,021	6,433	1,338
33	59,935	0,281	2,129	0,577	0,582	0,498	0,015	6,163	1,269

34	59,601	0,196	1,888	0,546	0,625	0,399	0,020	6,850	1,369
38	67,840	0,378	3,147	0,537	0,748	0,419	0,030	7,303	1,510
39	65,151	0,439	2,767	0,580	0,702	0,453	0,020	6,921	1,312
40	64,170	0,525	3,185	0,608	0,708	0,450	0,011	7,314	1,278
41	65,448	0,534	2,983	0,600	0,680	0,425	0,016	7,228	1,349
42	64,007	0,422	2,507	0,572	0,684	0,397	0,011	7,124	1,185
43	64,606	0,328	2,239	0,535	0,639	0,416	0,009	6,725	1,175
44	62,983	0,395	2,087	0,599	0,600	0,394	0,004	6,794	1,044
45	60,959	0,346	1,725	0,672	0,596	0,397	0,007	7,046	0,981
46	62,132	0,339	1,924	0,678	0,609	0,422	0,013	6,873	0,921
47	63,238	0,351	2,070	0,674	0,628	0,378	0,015	6,798	0,992
48	71,946	0,365	2,270	0,744	0,743	0,386	0,027	9,424	1,346
49	67,797	0,411	2,523	0,786	0,636	0,440	0,005	7,138	1,019
50	64,185	0,305	2,242	0,652	0,628	0,433	0,026	7,167	1,003

A partir dos perfis químicos da Figura 27 e Figura 28 é possível afirmar que não existe zoneamento evidente entre os elementos. Apenas o Ba possui maior variação ao longo do perfil. No ponto 15 dos gráficos (ponto 14 da tabela 18), observa-se um pequeno aumento de magnésio associada a uma ligeira queda de sódio e maior aumento de nióbio. Ainda no ponto 15, e menos pronunciada no ponto 29 (38 da tabela 18), existe uma queda de silício e bário. O ponto 39 (48 da tabela 18) apresenta um aumento de titânio associado a uma queda de silício. Esses pontos podem representar substituições entre esses elementos, porém pouco pronunciadas ou relevantes.

Utilizando novamente as Fórmulas (1) e (2) de Chukanov *et al.* (2002), foi obtida a tabela completa de ocupação dos sítios (Anexo 4) baseada nas análises por microsonda do grão das Figuras 25 e 26. Os valores mínimos, máximos e média são resumidos na Tabela 19. A relação entre os sítios T e M para cada ponto analisado é representada na Tabela 20.

Tabela 19 Valores mínimos, máximos e média do cálculo de ocupação dos sítios baseado nas análises em WDS, normalizados para 16 átomos de Si, ignorando os pontos 3, 16-20 e 35-37. Os dados completos para cada ponto são dados no Anexo 6

Sítio	Mínimo	Máximo	Média
T	16,00	16,00	16,00
M	7,319	10,77	8,12
A	0,16	0,713	0,40
B (K)	1,516	3,185	2,05
C (K)	0,00	0,00	0,00
C (Ba)	0,535	0,834	0,66
C total	0,535	0,834	0,66
C (H2O)	3,166	3,465	3,34
D	0,849	1,637	1,06
D (□)	0,363	1,151	0,94

Tabela 20 Número de átomos dos sítios T, correspondente a átomos de silício, e M, o qual corresponde a átomos de Ti e Nb. A razão entre os sítios é também representada para cada ponto analisado por WDS

Ponto	T (Si)	Ti	Nb	M (Ti, Nb)	T:M
1	16,00	6,922	0,908	7,83	2,04
2	16,00	6,428	0,891	7,32	2,19
4	16,00	7,044	0,808	7,85	2,04
5	16,00	6,970	0,817	7,79	2,05
6	16,00	6,799	0,857	7,66	2,09
7	16,00	6,724	0,913	7,64	2,10
8	16,00	6,734	0,921	7,66	2,09
9	16,00	6,564	1,037	7,60	2,10
10	16,00	6,807	0,995	7,80	2,05
11	16,00	6,906	0,939	7,85	2,04
12	16,00	7,024	0,901	7,93	2,02
13	16,00	6,717	0,832	7,55	2,12
14	16,00	7,246	0,801	8,05	1,99
15	16,00	7,024	0,735	7,76	2,06
21	16,00	8,071	1,507	9,58	1,67
22	16,00	7,852	1,484	9,34	1,71
23	16,00	7,238	1,435	8,67	1,84
24	16,00	7,250	1,213	8,46	1,89
25	16,00	6,696	1,211	7,91	2,02
26	16,00	6,648	1,180	7,83	2,04
27	16,00	7,069	1,078	8,15	1,96
28	16,00	6,946	1,049	8,00	2,00
29	16,00	6,524	1,181	7,70	2,08
30	16,00	7,013	1,240	8,25	1,94
31	16,00	6,856	1,335	8,19	1,95
32	16,00	6,433	1,338	7,77	2,06
33	16,00	6,163	1,269	7,43	2,15

34	16,00	6,850	1,369	8,22	1,95
38	16,00	7,303	1,510	8,81	1,82
39	16,00	6,921	1,312	8,23	1,94
40	16,00	7,314	1,278	8,59	1,86
41	16,00	7,228	1,349	8,58	1,87
42	16,00	7,124	1,185	8,31	1,93
43	16,00	6,725	1,175	7,90	2,03
44	16,00	6,794	1,044	7,84	2,04
45	16,00	7,046	0,981	8,03	1,99
46	16,00	6,873	0,921	7,79	2,05
47	16,00	6,798	0,992	7,79	2,05
48	16,00	9,424	1,346	10,77	1,49
49	16,00	7,138	1,019	8,16	1,96
50	16,00	7,167	1,003	8,17	1,96

As Tabelas 17 e 18, obtidas em WDS, contrastam com as Tabelas 6 e 7, obtidas em EDS, principalmente no conteúdo de potássio, sódio e magnésio. É importante salientar que os cristais utilizados nas análises no exterior (microsonda/WDS) não são os mesmos utilizados nas análises restantes, realizadas no CETEM. O conteúdo de K nos cristais estudados por EDS, normalizado para 16 átomos de Si é, em média, 5,5, enquanto que naqueles analisados por WDS a média é de 2. Desta forma, utilizando a Fórmula (1), a ocupação do sítio C não ocorre, devido à depleção em K, enquanto que o sítio B não é totalmente ocupado (Anexo 4). Entretanto, a relação T:M se mantém aproximadamente 2 (Tabela 20) como na análise obtida por EDS em cristais distintos (Tabela 9).

Considerando que o grão foi parcialmente destruído ao longo da linha de pontos, é possível que o Na tenha sido perdido durante o processo de análise exaustiva. O K pode ter sido também volatilizado caso o feixe tenha agido por um longo período de tempo. Essa possibilidade de problema de análise, e suas consequências inclusive para o estudo cristalográfico derivado das análises em monocristal, estão sendo avaliadas.

8. Conclusões

Os resultados obtidos por MEV/EDS e WDS mostram a relação de um átomo de (Nb,Ti) para dois de silício (Tabelas 7 e 18), o que indica que os cristais estudados tanto no CETEM quanto no exterior são membros do supergrupo da labuntsovita. A química do mineral estudado no CETEM é muito similar à do grupo da labuntsovita e à do grupo da lemmleinita, com exceção do sítio A, o qual se encontra empobrecido em Na.

A análise qualitativa de difratometria de raios X aponta novamente para o grupo da labuntsovita; membros monoclinicos do supergrupo possuem espectro similar, especialmente a lemmleinita, porém o que melhor corresponde ainda seria o de labuntsovita-Mg (Figura 12). O refinamento dos parâmetros de cela para uma estrutura com a composição efetivamente medida, utilizando o método Rietveld, obteve resultados satisfatórios, compatíveis para um mineral do grupo da labuntsovita ou lemmleinita rico em K.

Espectros Raman não são distinguidos entre os membros do supergrupo devido à presença de variações muito pequenas na frequência das bandas de membros do grupo da labuntsovita e grupo da lemmleinita, não sendo possível afirmar ao certo a qual grupo pertence. A única ressalva é a banda identificada como número 8 na Tabela 15; as análises obtidas no CETEM não correspondem as do banco de dados, com frequências até 119 cm^{-1} menores. Essa faixa entre 660 e 700 cm^{-1} é identificada por Rastsvetaeva & Chukanov (2002) como relacionada à ligações de Ti, Nb, Zr, Fe^{2+} , Fe^{3+} com oxigênio, o que pode estar relacionado ao conteúdo diferenciado de Fe nas amostras do CETEM em relação as do banco de dados do Ruff.

Considerando a ocupação em porcentagem dos sítios C e D (Tabela 10), nove pontos correspondentes a nove grãos analisados em EDS (Figura 14) seriam pertencentes ao grupo da lemmleinita, e apenas um ponto, 14, representaria um mineral membro do grupo da labuntsovita. O ponto 7 é o único em que a ocupação de ambos os sítios excede 50%; este ponto está localizado no mesmo grão que o ponto 1, o que indica variação composicional ao longo de um mesmo grão. O restante dos pontos, porém, não possui mais de 50% de ocupação em nenhum dos

sítios. Por outro lado, o baixo conteúdo de Na aponta para a probabilidade deste mineral não ser do grupo da labuntsovita ou do grupo da lemmleinita. Neste caso, devido à razão entre os sítios T e M e dos resultados das análises de EDS, DRX e microRaman, o mineral representaria um novo membro do supergrupo da labuntsovita, rico em K. A outra possibilidade é a de que não pertença a este supergrupo e que represente um mineral distinto, porém não foi encontrado nada similar nas bases de dados mineralógicas.

As análises obtidas no exterior por microsonda eletrônica a partir de WDS apontam uma química diferente daquela realizada em diferentes cristais utilizando EDS. Embora a relação dos sítios T:M se mantenha 2, a química não corresponde à do grupo da labuntsovita nem a de outro grupo devido à presença muito pequena de K e Na. O potássio não chega a preencher nem mesmo o sítio B da fórmula geral (Fórmula 1). Assim é correto afirmar que este mineral analisado em Indiana (EUA), de brilho mais vítreo, não possui a mesma mineralogia que o estudado no CETEM, e, portanto não se trata de um membro do grupo da labuntsovita ou do grupo da lemmleinita, mas possivelmente um novo membro do supergrupo da labuntsovita. A menos que a análise esteja comprometida por ter destruído a amostra nos pontos analisados (Figuras 25 e 26). O estudo do cristal ainda encontra-se em andamento a fim de se obter sua estrutura cristalina e classificação.

9. Referências

- Albers, A. P. F., Melchades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B., & Boschi, A. O. 2002. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). *Cerâmica*, Vol. 48 No. 305, p.34-37.
- Anglo American Brasil Ltda. *Life of Mine: Metodologia de Planejamento Mineral Integral da Anglo American Plc*. Disponível em: <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00000515.pdf>>. Acesso em 16 set. 2015.
- Araujo, A., Carlson, R. W., Gaspar, J. C., & Bizzi, L. A. 2001. Petrology of kamafugites and kimberlites from the Alto Paranaíba alkaline province, Minas Gerais, Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol. 142, No. 2, p.163-177.
- Barbosa, E. S. R., Brod, J. A., Junqueira-Brod, T. C., Dantas, E. L., de Oliveira Cordeiro, P. F., & Gomide, C. S. 2012. Bebedourite from its type area (Salitre I complex): A key petrogenetic series in the Late-Cretaceous Alto Paranaíba kamafugite–carbonatite–phoscorite association, Central Brazil. *Lithos*, Vol. 144, p.56-72.
- Bizzi L.A. & Araújo A.L.N. 2005. Dynamics of mantle-derived magmatism in the Southwestern São Francisco Craton, Brazil. In: P. Comin-Chiaramonti & C.B. Gomes (Eds.) *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. EDUSP/FAPESP, São Paulo, p.341-365.
- Brod, J. A., Gibson, S. A., Thompson, R. N., Junqueira-Brod, T. C., Seer, H. J., de Moraes, L. C., & Boaventura, G. R. 2000. The Kamafugite-Carbonatite association in the Alto Paranaíba igneous province (APIP) southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Geology*, Vol. 30, No. 3, p.408-412.
- Brod, J.A., Ribeiro, C.C., Gaspar, J.C., Junqueira-Brod, T.C., Barbosa, E.S.R., Riffel, B.F., Silva, J.F., Chaban, N. & Ferrari, A.J.D. 2004. Excursão 1. Geologia e mineralizações dos complexos alcalino-carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba, Congresso Brasileiro de Geologia, XLII, Araxá, MG, p. 1-29.
- Castaing, R. Electron Probe Microanalysis Advances. In: Marton, L. *Advances In*

Electronics And Electron Physics. New York: Academic Press. 1960, Vol. 13. p. 317-384.

Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Golovina, N.I., Zadov, A.E. & Nedel'ko, V.V. 1999a. Kuzmenkoite, $K_2(Mn,Fe)(Ti,Nb)_4[Si_4O_{12}]_2(OH)_4 \cdot 5H_2O$, a new mineral. Zap Vser. Mineral Obshchest. 128, In Press (In Russ.).

Chukanov, N. V.; Pekov, I. V.; Rastsvetaeva, R. K.; Nekrasov, A. N. 1999b. Labuntsovite: solid solutions and features of the crystal structure. The Canadian Mineralogist Vol. 37, p. 901-910.

Chukanov, N. V.; Pekov, I. V.; Khomyakov, A. P. 2002. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. European Journal of Mineralogy Vol. 14, p. 165-173.

Clark, C. M. & Dutrow, B. L. Single-Crystal X-Ray Diffraction, jun., 2015. Disponível em: <<http://serc.carleton.edu/18396>>. Acesso em: 7 out. 2015.

Ernesto M. Paleomagnetism of the post-Paleozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform: questioning the mantle plume model. In: P. Comin-Chiaramonti & C.B. Gomes (Eds.) *Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. EDUSP/FAPESP, São Paulo, 2005. p.689-705.

Faulstich, F.R.L., Castro, H.V., de Oliveira, L.F.C. & Neumann, R. 2011. Raman spectroscopic analysis of real samples: Brazilian bauxite mineralogy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Vol. 80, p.102-105.

Gibson, S.A.; Thompson, R.N.; Leonardos, O.H.; Dickin, A.P. & Mitchell, J.G., 1995. The Late Cretaceous Impact of the Trindade Mantle Plume - Evidence from Large-Volume, Mafic, Potassic Magmatism in SE Brazil. Journal of Petrology, Vol. 36, No. 1, p.189-229.

Golovina, N.I.; Shilov, G.V.; Chukanov, N.V. & Pekov, I.V. 1998. Crystal structure of manganese-rich analogue of labuntsovite. Dokl. Ross. Akad. Nauk Vol. 362, No. 3, p.350-352 (in Russ.).

Henry, D. & Goodge, J. Wavelength-dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS), mai., 2012. Disponível em: <<http://serc.carleton.edu/18417>>. Acesso em 16 nov. 2015.

Horváth, L.; Pfenninger- Horváth E.; Gault, R.A. & Tarassoff, P. 1998. Mineralogy of the Saint-Amable Sill. Mineral. Rec. Vol. 29, p. 83-118.

Klein, C. & Dutrow, B. Química dos Cristais de Silicatos Formadores de Rochas. *In*: Manual de Ciência dos Minerais. 23.ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p.463-511.

Konev, A.A., Vorob'ev, V.I. & Lazebnik, K.A. 1996. The Mineralogy of the Murun Alkaline Massif. Russian Acad. Sci. Press, Novosibirsk, Russia (in Russ.).

Larkin, P. (2011). Infrared and Raman spectroscopy; principles and spectral interpretation. Elsevier.

Long, D. A. 1977. Raman spectroscopy. New York, 1-12.

Machado, D. L. (1991). Geologia e aspectos metalogenéticos do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO). Tese de Doutorado não publicada, Universidade Estadual de Campinas (SP), Brasil.

Mandarino, J.A. & Anderson, V. 1989. Monteregian Treasures. The Minerals of Mont Saint- Hilaire, Quebec. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

Mills, S.J., Hatert, F. & Nickel, E.H. 2009. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. European Journal of Mineralogy Vol, 21, p.1073-1080.

Murad, E. 1997. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by raman spectroscopy. American Mineralogist Vol. 82, p.203-206.

Neumann, R. Controle mineralógico e textural no desenvolvimento de modelo geometalúrgico para exploração racional de jazidas relacionadas a carbonatitos. Relatório interno CETEM/MCTI, acesso restrito, 2012. Inédito.

Neumann, R.; Schneider, C. L. & Neto, A. A.. Caracterização Mineralógica de Minérios – Parte II. *In*: Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; França, S. C. A. Tratamento de Minérios. 5.ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. v. 1. p.85-139.

Palmieri, M. 2011. Modelo geológico e avaliação de recursos minerais do depósito de nióbio Morro do Padre, complexo alcalino-carbonatítico Catalão II, GO.

Dissertação (Mestrado em Geologia)—Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

Pimentel, M. M., Fuck, R. A., & Botelho, N. F. 1999. Granites and the geodynamic history of the Neoproterozoic Brasília belt, central Brazil: a review. *Lithos*, Vol. 46 No. 3, p.463-483.

Porphírio, N.H.; Barbosa, M.N.M. & Bertolino, L. C. Caracterização Mineralógica de Minérios – Parte I. *In*: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Tratamento de Minérios. 5.ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. v. 1. p.57-84.

Petersen, O.V., Gault, R.A. & Leonardsen, E.S. 1996. A K-dominant nenadkevichite from the Narssarssuk pegmatite, South Greenland. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, p.103-113.

Rastsvetaeva, K., Tamazyan, R.A.; Pushcharovsky, D.Yu. & Nadezhina, T.N. 1994. Crystal structure and microtwinning of K-rich nenadkevichite. *Eur. J. Mineral.* Vol. 6, p. 503-509.

Rastsvetaeva, K., Arakcheeva, A.V. & Khomyakov, A.P. 1996. Crystal structure and microtwinning of a new monoclinic analogue of nenadkevichite. *Dokl. Ross. Akad. Nauk*, Vol. 351, No. 2, p. 207- 211 (in Russ.).

Rastsvetaeva, K., Chukanov, N.V. & Pekov, I.V. 1997. The crystal structure of analogue of labuntsovite with high ordering of potassium and barium. *Dokl. Ross. Akad. Nauk* Vol. 357, No. 1, p. 64-67 (in Russ.).

Rastsvetaeva, R. K.; Chukanov, N. V.; Pekov, I. V.; Shlyukova, Z. V.; Khomyakov, A. P. 1998. Structures of two potassium-rich labuntsovites in relation to the crystal chemistry, of mirenals of the labuntsovite-nenadkevichite family. *Crystallography Reports*, Vol. 43, p. 820-827.

Rastsvetaeva, R. K. & Chukanov, N. V. 2002. X-ray diffraction and IR spectroscopy study of labuntsovite-group minerals. *Crystallography Reports*, Vol. 47, No. 6, 2002, pp. 939-945. Translated from *Kristallografiya*, Vol. 47, No. 6, 2002, p. 1009-1015.

Ribeiro, C.C.; Brod, J.A.; Junqueira-Brod, T.C.; Gaspar, J.C.; Palmieri, M.; Cordeiro, P.F.O.; Torres, M.G.; Grasso, C.B.; Barbosa, E.S.R.; Barbosa, P.A.R.; Ferrari, A.J.D. & Gomide, C.S. Potencial e controles metalogenéticos de Etr, Ti e Nb em províncias

alcalino-carbonatíticas brasileiras. *In*: Silva, M.G.; Neto, M.B.R.; Jost, H. & Kuyumjian, R.M. Potencial Metalogenético das Províncias Tectônicas Brasileiras. Belo Horizonte, CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2014. p.559-589.

Riccomini C., Velázquez V.F., Gomes C.B. Tectonic controls on the Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the central-southeastern Brazilian Platform. *In*: P. Comin-Chiaramonti & C.B. Gomes (Eds.) *Mesozoic and Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform*. EDUSP/FAPESP, São Paulo, 2005. p.31-55.

RRUFF. Disponível em: <<http://rruff.info/labuntsovite/display=default/R110169>>. Acesso em 7 mar. 2016.

Subbotin, V.V., Voloshin, A.V.; Pakhomovskii, Ya.A.; Bakhchisaraytsev, A.Yu.; Pushcharovsky, D.L.; Rastsvetaeva, K. & Nadezhina, T.N. 1998. Vuoriyarvite, $(K,Na)_2(Nb,Ti)_2Si_4O_{12}(O,OH)_2 \cdot 4H_2O$, a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola Peninsula). *Dokl Ross. Akad. Nauk*, Vol. 358, No. 4, p. 517-519 (in Russ.).

WEBMINERAL. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Labuntsovite-Mn.shtml#.U2LCroFdWng>>. Acesso em 22 set. 2015.

Whitney, D.L. & Evans, B.W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 95. p. 185-187.

Woolley, A.R., Kempe, D.R.C. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. *In*: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: genesis and evolution*. Unwin Hyman, London, 1989. p. 1-14.

Anexo 1 Composição química em porcentagem em massa de multipontos utilizando EDS. Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.

Ponto	O	F	Na	Mg	Si	K	Ca	Ti	Fe	Nb	Ba	La	Ce
1	40,86	0,00	0,90	0,17	21,47	10,44	0,00	14,93	1,93	6,89	1,79	0,61	0,00
2	40,48	0,00	0,14	0,34	21,16	9,42	0,72	14,95	1,42	6,68	3,61	0,53	0,55
3	41,11	0,00	0,96	0,10	21,77	9,79	0,00	16,53	1,77	4,06	3,93	0,00	0,00
4	41,13	0,00	0,74	0,00	21,99	10,77	0,00	15,54	1,95	5,31	2,57	0,00	0,00
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	40,60	0,00	2,02	0,27	21,41	9,74	0,00	16,31	1,66	3,27	4,73	0,00	0,00
7	40,44	0,00	0,61	0,05	20,15	10,46	0,00	16,29	2,83	7,41	1,75	0,00	0,00
8	40,91	0,00	1,50	0,29	21,66	10,08	0,00	15,79	1,90	4,25	2,92	0,68	0,00
9	40,65	0,00	1,43	0,18	21,17	10,62	0,00	14,45	1,21	8,07	2,21	0,00	0,00
10	40,52	0,60	1,90	0,50	21,11	9,71	0,00	17,17	0,79	2,65	4,34	0,00	0,73
11	40,17	0,96	3,04	0,15	21,00	9,66	0,00	16,27	1,89	2,61	4,26	0,00	0,00
12	40,62	0,00	1,39	0,01	21,41	10,32	0,00	14,88	1,67	6,37	2,11	0,69	0,52
13	40,23	0,00	2,44	0,22	21,12	9,78	0,00	15,53	1,51	3,63	4,94	0,59	0,00
14	40,48	0,53	1,46	0,52	21,24	9,92	0,00	15,40	1,57	4,92	3,45	0,50	0,00
15	39,98	0,00	2,49	0,25	20,70	9,38	0,00	15,47	1,41	4,48	4,12	0,51	1,22
16	40,75	0,00	0,71	0,19	22,04	9,86	0,00	13,71	1,40	7,27	2,88	0,52	0,66
17	39,76	0,52	2,41	0,14	20,77	9,69	0,00	15,64	1,58	3,42	4,19	0,57	1,30
18	41,07	0,00	1,19	0,04	21,84	10,73	0,00	15,71	1,62	5,35	2,46	0,00	0,00
19	40,67	0,00	1,66	0,08	21,36	10,72	0,00	15,20	1,72	5,74	1,85	0,51	0,50
20	40,09	0,00	1,97	0,15	20,41	10,99	0,00	12,56	0,97	11,56	1,29	0,00	0,00
21	41,28	0,00	0,70	0,03	21,93	10,67	0,00	15,83	1,56	6,04	1,97	0,00	0,00
22	40,79	0,00	0,00	0,15	21,22	10,98	1,23	12,34	0,70	11,91	0,00	0,00	0,68
23	40,86	0,00	2,05	0,22	21,50	9,80	0,00	16,16	1,54	3,83	4,05	0,00	0,00
24	39,82	0,71	2,55	0,01	20,78	9,99	0,00	15,14	1,62	4,62	4,23	0,53	0,00
25	40,99	0,00	1,82	0,07	21,56	10,90	0,00	15,62	1,68	5,54	1,82	0,00	0,00
26	41,06	0,00	1,62	0,25	21,55	10,45	0,00	15,77	1,60	5,28	2,41	0,00	0,00

Anexo 2 Composição química em porcentagem atômica de multipontos utilizando EDS. Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.

Ponto	O	F	Na	Mg	Si	K	Ca	Ti	Fe	Nb	Ba	La	Ce	Total
1	62,76	0	0,96	0,17	18,78	6,56	0	7,66	0,85	1,82	0,32	0,11	0	100,0
2	63,16	0	0,15	0,35	18,81	6,01	0,45	7,8	0,63	1,79	0,66	0,1	0,1	100,0
3	62,83	0	1,02	0,1	18,95	6,12	0	8,44	0,77	1,07	0,7	0	0	100,0
4	62,75	0	0,79	0	19,11	6,72	0	7,92	0,85	1,4	0,46	0	0	100,0
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	62,08	0	2,14	0,28	18,65	6,09	0	8,34	0,73	0,86	0,84	0	0	100,0
7	62,8	0	0,66	0,05	17,83	6,64	0	8,45	1,26	1,98	0,32	0	0	100,0
8	62,38	0	1,6	0,29	18,81	6,29	0	8,05	0,83	1,12	0,52	0,12	0	100,0
9	62,54	0	1,53	0,18	18,56	6,69	0	7,43	0,53	2,14	0,4	0	0	100,0
10	61,7	0,77	2,01	0,5	18,31	6,05	0	8,73	0,34	0,69	0,77	0	0,13	100,0
11	60,84	1,22	3,2	0,15	18,12	5,99	0	8,23	0,82	0,68	0,75	0	0	100,0
12	62,54	0	1,49	0,01	18,78	6,5	0	7,65	0,74	1,69	0,38	0,12	0,09	100,0
13	61,89	0	2,62	0,23	18,51	6,16	0	7,99	0,66	0,96	0,89	0,1	0	100,0
14	61,94	0,68	1,56	0,52	18,51	6,21	0	7,88	0,69	1,3	0,62	0,09	0	100,0
15	61,96	0	2,68	0,26	18,27	5,95	0	8,01	0,62	1,2	0,74	0,09	0,22	100,0
16	63,02	0	0,77	0,19	19,41	6,24	0	7,09	0,62	1,94	0,52	0,09	0,12	100,0
17	61,42	0,68	2,59	0,14	18,28	6,13	0	8,07	0,7	0,91	0,75	0,1	0,23	100,0
18	62,54	0	1,26	0,04	18,95	6,68	0	7,99	0,7	1,4	0,44	0	0	100,0
19	62,26	0	1,76	0,08	18,63	6,71	0	7,77	0,75	1,51	0,33	0,09	0,09	100,0
20	62,34	0	2,14	0,16	18,08	7	0	6,53	0,43	3,1	0,23	0	0	100,0
21	62,88	0	0,74	0,03	19,03	6,65	0	8,06	0,68	1,58	0,35	0	0	100,0
22	63,33	0	0	0,16	18,76	6,97	0,76	6,4	0,31	3,18	0	0	0,12	100,0
23	62,23	0	2,17	0,22	18,65	6,11	0	8,23	0,67	1,01	0,72	0	0	100,0
24	61,27	0,92	2,73	0,01	18,22	6,29	0	7,78	0,71	1,22	0,76	0,09	0	100,0
25	62,19	0	1,92	0,07	18,63	6,77	0	7,92	0,73	1,45	0,32	0	0	100,0
26	62,38	0	1,71	0,25	18,65	6,5	0	8,01	0,7	1,38	0,43	0	0	100,0

Anexo 3 Valores estipulados para os sítios da estrutura da labuntsovita seguindo a fórmula (2) e cálculo de ocupação para os sítios C e D baseados na fórmula (3) para os dados obtidos por EDS normalizados para 16 átomos de silício (Tabela 7). Os pontos são os mesmos representados na Figura 14.

Ponto	T	M	A	B (K)	C (K)	C (Ba)	C total	C (H2O)	D	D (□)
1	16,00	8,08	0,82	4,00	1,59	0,27	1,86	2,14	0,87	1,13
2	16,00	8,16	0,13	4,00	1,11	0,56	1,67	2,33	0,83	1,17
3	16,00	8,03	0,86	4,00	1,17	0,59	1,76	2,24	0,73	1,27
4	16,00	7,80	0,66	4,00	1,63	0,39	2,01	1,99	0,71	1,29
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	16,00	7,89	1,84	4,00	1,22	0,72	1,95	2,05	0,87	1,13
7	16,00	9,36	0,59	4,00	1,96	0,29	2,25	1,75	1,18	0,82
8	16,00	7,80	1,36	4,00	1,35	0,44	1,79	2,21	0,95	1,05
9	16,00	8,25	1,32	4,00	1,77	0,34	2,11	1,89	0,61	1,39
10	16,00	8,23	1,76	4,00	1,29	0,67	1,96	2,04	0,73	1,27
11	16,00	7,87	2,83	4,00	1,29	0,66	1,95	2,05	0,86	1,14
12	16,00	7,96	1,27	4,00	1,54	0,32	1,86	2,14	0,64	1,36
13	16,00	7,74	2,26	4,00	1,32	0,77	2,09	1,91	0,77	1,23
14	16,00	7,94	1,35	4,00	1,37	0,54	1,90	2,10	1,05	0,95
15	16,00	8,07	2,35	4,00	1,21	0,65	1,86	2,14	0,77	1,23
16	16,00	7,44	0,63	4,00	1,14	0,43	1,57	2,43	0,67	1,33
17	16,00	7,86	2,27	4,00	1,37	0,66	2,02	1,98	0,74	1,26
18	16,00	7,93	1,06	4,00	1,64	0,37	2,01	1,99	0,62	1,38
19	16,00	7,97	1,51	4,00	1,76	0,28	2,05	1,95	0,71	1,29
20	16,00	8,52	1,89	4,00	2,19	0,20	2,40	1,60	0,52	1,48
21	16,00	8,11	0,62	4,00	1,59	0,29	1,89	2,11	0,60	1,40
22	16,00	8,17	0,00	4,00	1,94	0,00	1,94	2,06	0,40	1,60
23	16,00	7,93	1,86	4,00	1,24	0,62	1,86	2,14	0,76	1,24
24	16,00	7,90	2,40	4,00	1,52	0,67	2,19	1,81	0,63	1,37
25	16,00	8,05	1,65	4,00	1,81	0,27	2,09	1,91	0,69	1,31
26	16,00	8,06	1,47	4,00	1,58	0,37	1,95	2,05	0,82	1,18

Anexo 4 Valores das análises de microsonda eletrônica em porcentagem em massa para 50 pontos, representados nas Figuras 25 e 26, em um cristal de labuntsovita seguindo um perfil contínuo.

Ponto	Ti	Ba	Fe	Na	Mg	Si	Zr	K	Nb	O
1	16,11	4,24	1,02	0,66	0,69	21,84	0,03	3,26	4,10	47,10
2	15,31	4,94	1,07	0,64	0,56	22,36	0,05	4,28	4,12	45,91
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	16,18	5,22	1,23	0,79	0,60	21,57	0,03	4,06	3,60	45,91
5	16,58	5,24	1,28	0,78	0,57	22,33	0,06	3,82	3,77	45,02
6	16,21	5,07	1,20	0,59	0,60	22,39	0,04	3,25	3,97	45,97
7	16,01	5,38	1,16	0,70	0,59	22,36	0,03	3,32	4,22	45,57
8	15,79	5,12	1,28	0,76	0,56	22,01	0,03	3,60	4,19	45,91
9	15,80	4,64	1,13	0,63	0,60	22,60	0,03	3,42	4,84	45,66
10	16,20	4,60	1,18	0,68	0,63	22,35	0,04	3,31	4,60	45,76
11	16,75	5,12	1,25	0,62	0,61	22,77	0,03	3,21	4,42	44,80
12	16,47	5,13	1,29	0,65	0,57	22,01	0,01	3,46	4,10	45,63
13	16,18	5,50	1,30	0,62	0,56	22,62	0,02	3,24	3,89	45,46
14	16,98	5,51	1,42	0,58	0,53	22,00	0,04	3,09	3,65	45,54
15	16,85	5,74	1,39	0,54	0,54	22,52	0,04	3,38	3,42	45,04
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	16,86	3,86	1,56	0,29	0,66	19,61	0,10	4,22	6,11	45,82
22	16,58	3,99	1,73	0,34	0,51	19,82	0,11	4,28	6,08	45,67
23	15,60	3,80	1,68	0,21	0,51	20,24	0,06	3,64	6,00	47,14
24	16,01	4,22	1,62	0,22	0,59	20,73	0,06	3,27	5,20	47,03
25	16,09	3,84	1,67	0,19	0,54	22,56	0,08	3,26	5,65	45,56
26	15,79	4,22	1,52	0,20	0,54	22,30	0,10	2,94	5,44	46,21
27	16,51	4,34	1,56	0,34	0,58	21,92	0,09	3,40	4,89	45,71
28	16,25	4,55	1,54	0,36	0,57	21,97	0,10	3,53	4,76	45,68
29	15,38	4,11	1,75	0,26	0,51	22,13	0,05	3,40	5,41	46,22

30	15,98	3,53	1,64	0,20	0,75	21,39	0,06	2,88	5,48	47,14
31	15,35	3,63	1,58	0,24	1,17	21,03	0,07	3,48	5,80	46,70
32	14,28	3,43	1,59	0,26	0,92	20,83	0,09	3,99	5,76	47,66
33	14,35	3,85	1,58	0,31	0,59	21,87	0,07	4,05	5,74	46,66
34	15,81	3,62	1,68	0,22	0,47	21,67	0,09	3,56	6,13	45,99
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	15,12	3,19	1,81	0,38	0,44	19,43	0,12	5,32	6,07	46,93
39	14,92	3,59	1,77	0,45	0,50	20,24	0,08	4,87	5,49	46,95
40	15,64	3,73	1,77	0,54	0,49	20,08	0,04	5,56	5,31	45,88
41	15,36	3,66	1,68	0,55	0,46	19,94	0,06	5,18	5,56	46,47
42	15,62	3,60	1,75	0,44	0,44	20,58	0,05	4,49	5,05	46,91
43	14,93	3,41	1,66	0,35	0,47	20,84	0,04	4,06	5,06	47,94
44	15,34	3,88	1,58	0,43	0,45	21,20	0,02	3,85	4,58	47,54
45	16,19	4,43	1,60	0,38	0,46	21,57	0,03	3,24	4,37	46,80
46	15,65	4,43	1,62	0,37	0,49	21,38	0,06	3,58	4,07	47,29
47	15,27	4,34	1,65	0,38	0,43	21,09	0,06	3,80	4,33	47,49
48	18,35	4,16	1,69	0,34	0,38	18,28	0,10	3,61	5,09	46,82
49	15,09	4,77	1,57	0,42	0,47	19,84	0,02	4,36	4,18	47,90
50	15,81	4,13	1,62	0,32	0,49	20,71	0,11	4,04	4,30	47,34

Anexo 5 Valores das análises de microsonda eletrônica em porcentagem atômica para 50 pontos, representados nas Figuras 25 e 26, em um cristal de labuntsovita seguindo um perfil contínuo.

Ponto	Ti	Ba	Fe	Na	Mg	Si	Zr	K	Nb	O	Total
1	7,84	0,72	0,43	0,67	0,66	18,12	0,01	1,94	1,03	68,59	100,00
2	7,53	0,85	0,45	0,66	0,54	18,75	0,01	2,58	1,04	67,58	100,00
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	7,98	0,90	0,52	0,81	0,59	18,12	0,01	2,45	0,91	67,71	100,00
5	8,22	0,90	0,54	0,81	0,56	18,88	0,02	2,32	0,96	66,79	100,00
6	7,98	0,87	0,51	0,61	0,59	18,78	0,01	1,96	1,01	67,69	100,00
7	7,92	0,93	0,49	0,72	0,58	18,85	0,01	2,01	1,08	67,42	100,00
8	7,79	0,88	0,54	0,78	0,54	18,50	0,01	2,17	1,07	67,74	100,00
9	7,80	0,80	0,48	0,65	0,59	19,00	0,01	2,07	1,23	67,38	100,00
10	7,99	0,79	0,50	0,70	0,61	18,77	0,01	2,00	1,17	67,48	100,00
11	8,33	0,89	0,53	0,64	0,60	19,29	0,01	1,95	1,13	66,63	100,00
12	8,14	0,88	0,55	0,67	0,55	18,55	0,00	2,10	1,05	67,51	100,00
13	8,01	0,95	0,55	0,63	0,54	19,07	0,01	1,96	0,99	67,29	100,00
14	8,41	0,95	0,60	0,60	0,52	18,58	0,01	1,88	0,93	67,52	100,00
15	8,37	0,99	0,59	0,56	0,53	19,07	0,01	2,06	0,88	66,95	100,00
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	8,42	0,67	0,67	0,30	0,65	16,69	0,03	2,58	1,57	68,43	100,00
22	8,29	0,70	0,74	0,35	0,50	16,89	0,03	2,62	1,57	68,32	100,00
23	7,69	0,65	0,71	0,21	0,50	17,00	0,02	2,20	1,52	69,51	100,00
24	7,88	0,72	0,68	0,22	0,58	17,39	0,01	1,97	1,32	69,23	100,00
25	7,97	0,66	0,71	0,19	0,52	19,04	0,02	1,98	1,44	67,48	100,00
26	7,79	0,73	0,64	0,20	0,52	18,74	0,03	1,78	1,38	68,19	100,00

27	8,17	0,75	0,66	0,35	0,56	18,49	0,02	2,06	1,25	67,69	100,00
28	8,05	0,78	0,65	0,37	0,56	18,54	0,03	2,14	1,22	67,67	100,00
29	7,58	0,71	0,74	0,26	0,49	18,59	0,01	2,05	1,37	68,18	100,00
30	7,82	0,60	0,69	0,20	0,72	17,84	0,02	1,73	1,38	69,01	100,00
31	7,54	0,62	0,67	0,24	1,13	17,60	0,02	2,09	1,47	68,62	100,00
32	6,96	0,58	0,66	0,26	0,88	17,31	0,02	2,38	1,45	69,50	100,00
33	7,05	0,66	0,67	0,32	0,57	18,30	0,02	2,43	1,45	68,54	100,00
34	7,83	0,62	0,71	0,22	0,46	18,29	0,02	2,16	1,56	68,12	100,00
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	7,46	0,55	0,76	0,39	0,43	16,34	0,03	3,21	1,54	69,29	100,00
39	7,34	0,61	0,74	0,46	0,48	16,96	0,02	2,93	1,39	69,06	100,00
40	7,76	0,64	0,75	0,56	0,48	16,98	0,01	3,38	1,36	68,09	100,00
41	7,59	0,63	0,71	0,56	0,45	16,80	0,02	3,13	1,42	68,70	100,00
42	7,67	0,62	0,74	0,45	0,43	17,22	0,01	2,70	1,28	68,89	100,00
43	7,26	0,58	0,69	0,35	0,45	17,26	0,01	2,42	1,27	69,71	100,00
44	7,47	0,66	0,66	0,43	0,43	17,60	0,00	2,30	1,15	69,29	100,00
45	7,94	0,76	0,67	0,39	0,45	18,03	0,01	1,94	1,11	68,70	100,00
46	7,64	0,75	0,68	0,38	0,47	17,80	0,01	2,14	1,02	69,10	100,00
47	7,46	0,74	0,69	0,38	0,42	17,55	0,02	2,27	1,09	69,38	100,00
48	9,13	0,72	0,72	0,35	0,37	15,50	0,03	2,20	1,30	69,68	100,00
49	7,38	0,81	0,66	0,43	0,46	16,54	0,01	2,61	1,05	70,07	100,00
50	7,74	0,70	0,68	0,33	0,47	17,27	0,03	2,42	1,08	69,28	100,00

Anexo 6 Valores estipulados para os sítios da estrutura da labuntsovita seguindo a fórmula (2) e cálculo de ocupação para os sítios C e D baseados na fórmula (3) para os dados obtidos por WDS transformados em porcentagem em átomos normalizada para 16 átomos de silício (Tabela 18).

Ponto	T	M	A	B(K)	C(K)	C(Ba)	C total	C	D	D (□)
1	16,00	7,83	0,59	1,72	0,00	0,63	0,63	3,37	0,96	1,04
2	16,00	7,32	0,56	2,20	0,00	0,72	0,72	3,28	0,85	1,15
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	16,00	7,85	0,71	2,16	0,00	0,79	0,79	3,21	0,98	1,02
5	16,00	7,79	0,69	1,96	0,00	0,77	0,77	3,23	0,93	1,07
6	16,00	7,66	0,52	1,67	0,00	0,74	0,74	3,26	0,93	1,07
7	16,00	7,64	0,61	1,71	0,00	0,79	0,79	3,21	0,91	1,09
8	16,00	7,66	0,67	1,88	0,00	0,76	0,76	3,24	0,94	1,07
9	16,00	7,60	0,55	1,74	0,00	0,67	0,67	3,33	0,90	1,10
10	16,00	7,80	0,59	1,70	0,00	0,67	0,67	3,33	0,94	1,06
11	16,00	7,85	0,53	1,62	0,00	0,74	0,74	3,26	0,94	1,06
12	16,00	7,93	0,58	1,81	0,00	0,76	0,76	3,24	0,95	1,05
13	16,00	7,55	0,53	1,65	0,00	0,80	0,80	3,21	0,92	1,08
14	16,00	8,05	0,52	1,62	0,00	0,82	0,82	3,18	0,97	1,03
15	16,00	7,76	0,47	1,73	0,00	0,83	0,83	3,17	0,94	1,06
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	16,00	9,58	0,29	2,47	0,00	0,64	0,64	3,36	1,27	0,74
22	16,00	9,34	0,33	2,48	0,00	0,66	0,66	3,34	1,18	0,82
23	16,00	8,67	0,20	2,07	0,00	0,61	0,61	3,39	1,14	0,87
24	16,00	8,46	0,21	1,81	0,00	0,67	0,67	3,33	1,16	0,84
25	16,00	7,91	0,16	1,66	0,00	0,56	0,56	3,44	1,04	0,96
26	16,00	7,83	0,17	1,52	0,00	0,62	0,62	3,38	1,00	1,01

27	16,00	8,15	0,31	1,78	0,00	0,65	0,65	3,35	1,06	0,94
28	16,00	8,00	0,32	1,85	0,00	0,68	0,68	3,32	1,04	0,96
29	16,00	7,71	0,23	1,77	0,00	0,61	0,61	3,39	1,06	0,94
30	16,00	8,25	0,18	1,55	0,00	0,54	0,54	3,46	1,26	0,74
31	16,00	8,19	0,22	1,91	0,00	0,57	0,57	3,44	1,64	0,36
32	16,00	7,77	0,24	2,20	0,00	0,54	0,54	3,46	1,43	0,57
33	16,00	7,43	0,28	2,13	0,00	0,58	0,58	3,42	1,08	0,92
34	16,00	8,22	0,20	1,89	0,00	0,55	0,55	3,45	1,02	0,98
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	16,00	8,81	0,38	3,15	0,00	0,54	0,54	3,46	1,17	0,83
39	16,00	8,23	0,44	2,77	0,00	0,58	0,58	3,42	1,16	0,85
40	16,00	8,59	0,53	3,19	0,00	0,61	0,61	3,39	1,16	0,84
41	16,00	8,58	0,53	2,98	0,00	0,60	0,60	3,40	1,11	0,90
42	16,00	8,31	0,42	2,51	0,00	0,57	0,57	3,43	1,08	0,92
43	16,00	7,90	0,33	2,24	0,00	0,54	0,54	3,47	1,06	0,95
44	16,00	7,84	0,40	2,09	0,00	0,60	0,60	3,40	0,99	1,01
45	16,00	8,03	0,35	1,73	0,00	0,67	0,67	3,33	0,99	1,01
46	16,00	7,79	0,34	1,92	0,00	0,68	0,68	3,32	1,03	0,97
47	16,00	7,79	0,35	2,07	0,00	0,67	0,67	3,33	1,01	0,99
48	16,00	10,77	0,37	2,27	0,00	0,74	0,74	3,26	1,13	0,87
49	16,00	8,16	0,41	2,52	0,00	0,79	0,79	3,21	1,08	0,92
50	16,00	8,17	0,31	2,24	0,00	0,65	0,65	3,35	1,06	0,94

