



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemática e da Natureza
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia

Trabalho Final de Curso (IGL-U08)

**CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS DO SUPERGRUPO DO PIROCLORO NA
PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS**

VICTOR HUGO RIBOURA MENEZES DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila
(Departamento de Geologia e Paleontologia – Museu Nacional – UFRJ)
Co-orientadores: Dr. Reiner Neumann
(Centro de Tecnologia Mineral – CETEM)
M.Sc. Felipe Emerson André Alves
(Centro de Tecnologia Mineral – CETEM)

**MARÇO, 2018
RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Centro de Ciências Matemática e da Natureza
Instituto de Geociências
Departamento de Geologia

Trabalho Final de Curso (IGL-U08)

**CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS DO SUPERGRUPO DO PIROCLORO NA
PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS**

VICTOR HUGO RIBOURA MENEZES DA SILVA

APROVADO POR:

Dr. Ciro Alexandre Ávila

Dr. Reiner Neumann

Dra. Silvia Regina de Medeiros

Dr. Fabiano Richard Leite Faulstich

M.Sc. Felipe Emerson André Alves

M.Sc. Sarah Siqueira da Cruz Guimarães Sousa

**MARÇO, 2018
RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL**

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Victor Hugo Riboura Menezes

**CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS DO SUPERGRUPO DO PIROCLORO NA
PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS**

XII, 92p., 29,7 cm (Instituto de Geociências – Departamento de Geologia – UFRJ, Monografia de Graduação, 2017).

Monografia: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia.

- 1 – Supergrupo do pirocloro
- 2 – Grupo da microlita
- 3 – Província Pegmatítica de São João del Rei
- 4 – Pegmatito
- 5 – Cráton do São Francisco
- 6 – Cinturão Mineiro

I – IGEO/UFRJ

II – Título (série)

RESUMO

Silva, V. H. R. M. 2017. *Caracterização de minerais do supergrupo do pirocloro na Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais*. Trabalho Final de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 101p.

A Província Pegmatítica de São João Del Rei destaca-se no âmbito nacional por englobar um enxame de corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta, que estão distribuídos em uma área com cerca de 2700 km². Essa província está localizada na porção sul do estado de Minas Gerais e abrange diversos municípios, cidades e vilarejos, dentre os quais Nazareno, Macuco de Minas, Rosário, Ibituruna, Bom Sucesso, Conceição da Barra de Minas, São Tiago, Ritópolis, São João del Rei, Coronel Xavier Chaves e Resende Costa. O procedimento de campo envolveu a amostragem de dezesseis saprólitos de corpos pegmatitos, seguido da deslamagem, peneiramento e concentração dos minerais pesados por bateia em leito ativo. No laboratório os concentrados foram processados em bromofórmio, com imã de mão e no separador magnético isodinâmico Frantz para serem estudados por estereomicroscopia binocular e espectroscopia Raman. Grãos de minerais do supergrupo do pirocloro foram identificados a sudoeste do metagranitoide Ritópolis, onde esses minerais são encontrados em 8 dos 12 corpos estudados, enquanto a nordeste do mesmo granitoide esses minerais ocorrem em apenas um dos 4 corpos estudados. Tais minerais foram selecionados para estudo por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS), microsonda eletrônica (ME-WDS), espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica. A classificação química dos minerais do supergrupo do pirocloro permitiu a identificação de diversos minerais do grupo da microlita, representados por fluorcalcimicrolita, oxicalcimicrolita, hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita. Fluorcalcimicrolita e oxicalcimicrolita foram interpretados como de ocorrência primária e, portanto, proveniente da cristalização dos pegmatitos, enquanto hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita apresentam composição química e aspectos texturais típicos de uma origem associada a processos metassomáticos secundários.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Elizabeth Riboura Teixeira e Jorge Fernando Menezes da Silva, por depositarem sua confiança em mim, entusiasmarem minhas escolhas, por me incentivar e apoiar incondicionalmente tanto nos bons momentos quanto nos ruins.

À minha namorada Stella do Amaral Porthun, por toda compreensão nos momentos difíceis, pelos conselhos, palavras de apoio e incentivo, bem como pelo seu carinho, amor e paciência.

Aos meus orientadores Ciro Alexandre Ávila, Reiner Neumann e Felipe Emerson André Alves pelos ensinamentos ao longo dos anos, discussões que me fizeram refletir e consequentemente expandir meus horizontes de conhecimento, bem como todo incentivo e paciência.

Aos colegas André Ferreira e Caymon Assumpção da empresa AMG Mineração pela cooperação com o projeto ao nos receber na mina da Volta Grande e indicar diversos pontos de interesse de onde foi utilizado material para confecção desse trabalho.

Aos técnicos e amigos Josimar Firmino Lima e Edivaldo da Conceição (Nininho) por toda orientação e conhecimento laboratorial passado, além do companheirismo, incentivo e momentos de descontração.

Às pesquisadoras Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura, Patrícia Marques Ferreira de Figueiredo do Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON – CETEM), Jaqueline Torres e Ana Luiza da Coordenação de Análises Mineraias do CETEM, pela ajuda na preparação das pastilhas de KBr.

Aos pesquisadores Jurgen Schnellrath e Carolina Souza Santiago do Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE – CETEM) pela ajuda com as análises de espectroscopia de raios infravermelho.

Aos pesquisadores Ivan Mendes Caixeta de Pamplona Araújo e José Affonso Brod do Centro Regional para Desenvolvimento, Tecnologia e Inovação (CRTI – Goiânia) pelas análises por microsonda eletrônica.

Aos meus amigos de trabalho: Dr. Fabiano Richard Leite Faulstich, M.Sc. Fabiana Franco Vasconcelos, M.Sc. Helisson Nascimento dos Santos, Pedro Henrique Vieira Garcia, Taís Proença Cidade, Fernanda Caetano, Gabriela Pereira e Vivian Fernandes Moutinho; bem como meus amigos de graduação: Bernardo Rangel, Caíque Cabral, Carla Felix, Claudio Andrade, Douglas Rosa, João Victor Benfeita, Lucas Adriano, Rodrigo Alchaar, Marcos Nunes, Matheus Cabral e Salomão Alencar que de forma direta ou indireta contribuíram com este trabalho e para minha formação durante esses 5 anos de faculdade.

	SUMÁRIO	PÁG.
I – CAPA		I
II – CONTRA CAPA		II
III – FICHA CATALOGRÁFICA		III
IV – RESUMO		IV
V – AGRADECIMENTOS		V
VI – SUMÁRIO		VI
VII – ÍNDICE DE TABELAS		VII
VIII – ÍNDICE DE FIGURAS		IX
1 – Introdução		1
2 – Objetivo		4
3 – Localização e Vias de Acesso		5
4 – Geologia Regional		7
4.1 – Cráton do São Francisco		7
4.2 – Quadrilátero Ferrífero		9
4.3 – Cinturão Mineiro		11
4.3.1 – Arco Resende Costa		13
4.3.2 – Arco Serrinha		13
4.3.3 – Arco Ritópolis		14
4.3.4 – Arco Juiz de Fora		14
4.3.5 – Arco Mantiqueira		15
4.3.6 – Faixas Metavulcanossedimentares Paleoproterozoicas		15
4.4 – Província Pegmatítica São João Del Rei		16
4.4.1 – Histórico da Província Pegmatítica São João Del Rei		17
5 – Supergrupo do Pirocloro		23
5.1 – Classificação dos Minerais do Supergrupo do Pirocloro		23
6 – Métodos Aplicados ao Estudo		26
6.1 – Etapa Pré-Campo		26
6.2 – Etapa de Campo		26
6.3 – Etapa de Preparação de Amostras		29
6.4 – Etapa de Análises em Laboratório		32
6.4.1 – Estereomicroscopia e Espectroscopia Raman		32
6.4.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS)		34
6.4.3 – Microsonda Eletrônica (ME-WDS)		35
6.4.4 – Espectroscopia de Infravermelho		37
6.4.5 – Análise Termogravimétrica (ATG)		39
7 – Resultados		41
7.1 – Mineralogia Básica		42
7.2 – Minerais do Supergrupo do Pirocloro		42
7.2.1 – Grupo da Microlita		43
7.2.1.1 – Fluorcalciomicrolita		49
7.2.1.2 – Oxicalciomicrolita		52
7.2.1.3 – Hidrokenomicrolita, Kenomicrolita e Hidromicrolita		58
8 – Discussões		73
9 – Considerações Finais		75
10 – Bibliografia		76
11 – Anexos		83

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tabela simplificada do histórico da Província Pegmatítica de São João Del Rei.	22
Tabela 2. Tabela de classificação de Hogarth (1977) para classificação de minerais do supergrupo do pirocloro.	24
Tabela 3. Tabela esquemática para utilização dos prefixos no processo de nomenclatura dos minerais do supergrupo do pirocloro.	25
Tabela 4. Tabela de pontos com nomes dos pontos, coordenadas, nome dos corpos/localidades e rochas encaixantes.	28
Tabela 5. Relação de seções analisadas preliminarmente por MEV-EDS e posteriormente por Microsonda Eletrônica.	36
Tabela 6. Pesagem das amostras antes das análises.	41
Tabela 7. Composição mineralógica dos pegmatitos, grãos selecionados por estimativa visual (em %).	42
Tabela 8. Inclusões e associações em microlita.	45
Tabela 9. Tabela de classificação dos minerais do grupo da microlita (Atencio <i>et al.</i> 2010).	47
Tabela 10. Perda de massa ao aquecimento.	48
Tabela 11. Composição química de fluorcalciomicrolita (dados de microsonda eletrônica).	50
Tabela 12. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	51
Tabela 13. Composição química de oxicalciomicrolita. Máximo, mínimo e média, análises obtidas por microsonda eletrônica em 54 pontos.	55
Tabela 14. Máximo, mínimo e média do número de átomos de cada elemento normalizado para 2 átomos ocupando o sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	56
Tabela 15. Composição química de hidrokenomicrolita (dados de microsonda eletrônica).	62
Tabela 16. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	63

Tabela 17. Composição química de kenomicrolita (dados de microsonda eletrônica).....	64
Tabela 18. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	65
Tabela 19. Composição química de hidromicrolita (dados de microsonda eletrônica).	66
Tabela 20. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	67
Tabela 21. Composição química de hidrokenomicrolita, kenomicrolita ou hidromicrolita (dados de microsonda eletrônica).....	71
Tabela 22. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.	72
Tabela 23. Tabela relacionando corpos, ocorrência de minerais do grupo da microlita, rochas encaixantes e posicionamento em relação ao metagranitoide Ritápolis.....	73

Lista de Figuras

- Figura 1. Localização geográfica das principais províncias mineralizadas em Sn-Nb-Ta da região sudeste/sul do Brasil, I e II são as principais unidades Neoproterozoicas da Província Pegmatítica Oriental Brasileira (Pereira *et al.* 2007). 1
- Figura 2. Mapa geológico da borda meridional do Cráton do São Francisco destacando a localização geográfica Província Pegmatítica São João del Rei (Modificado de Ávila *et al.* 2014). 3
- Figura 3. Mapa com localização aproximada da Província Pegmatítica de São João del Rei (imagem adaptada do Google Earth Pro). 5
- Figura 4. Imagens de rotas e acessos retiradas do Google Maps. A: Rota Rio de Janeiro – Nazareno. B: Rota Nazareno – AMG Mineração. C: Rota Nazareno – Pousada Fazenda Rochedo em Coronel Xavier Chaves. 6
- Figura 5. Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco (modificado de Alkmim *et al.* 1993). 7
- Figura 6. Subdivisão do Cráton do São Francisco em setores (Souza *et al.* 2013). 8
- Figura 7. Mapa discriminando as unidades predominantes encontradas no Quadrilátero Ferrífero (Hartmann *et al.* 2006). 9
- Figura 8. Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero evidenciando o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e os Grupos Sabará e Itacolomi (Modificado Alkimin & Marshak 1998). 10
- Figura 10. Modelo esquemático de acreção de arcos durante a formação do Cinturão Mineiro (Ávila *et al.* 2010). Legenda: JF – Arco magmático Juiz de Fora; M – Arco magmático Mantiqueira; J – Lineamento Bom Sucesso – Ibituruna – Jeceaba. 12
- Figura 11. Esquema de evolução simplificada do Arqueano-Paleoproterozóico na borda meridional do cráton do São Francisco, com foco para a formação do Arco Serrinha (Ávila *et al.* 2014). 14
- Figura 12. Mapa destacando a área aproximada da Província Pegmatítica de São João Del Rei (Imagem modificada do Google Maps). 16
- Figura 13. 1) Estrutura ideal de um cristal de pirocloro vista ao longo do eixo [110]. Sítio A em vermelho, sítio Y em laranja e BO₆ representado pelo octaedro verde (Henderson *et al.*, 2007); 2) Modelo esquemático representando a estrutura cristalina de um pirocloro (Fonte: webmineral.com). 23
- Figura 14. Mapa litológico da porção central da Província Pegmatítica de São João Del Rei. Pontos FA (em amarelo) referentes a tese de doutorado de Faulstich (2016). Na cor preta pontos desse trabalho (Modificado de Faulstich *et al.* 2016). 27

Figura 15. Amostragem de corpos pegmatíticos e produto resultante com cerca de 20 a 25 kg.....	28
Figura 16. Fase realizada para a obtenção do concentrado de minerais pesados a partir de saprólitos de pegmatitos. A: Processo de deslamagem; B: peneiramento; C e D: concentração de minerais pesados em bateia; E: produto final (concentrado de minerais pesados).....	29
Figura 17. Diagrama esquemático simplificado do tratamento laboratorial dos concentrados de minerais pesados.	29
Figura 18. Ultrassom do Centro de Tecnologia Mineral utilizado para liberação de finos e impurezas dos concentrados de minerais pesados.	30
Figura 19. Separação em meio denso e materiais utilizados. A: Iodeto de metileno (3,32 Kg/L), funil de separação, balões Erlenmeyer, funis, filtros de papel e becher. B: Detalhe do funil de separação, evidenciando a separação de minerais leves (seta amarela) dos pesados (seta vermelha).	31
Figura 20. Processo de separação magnética. A: Imã de ferrite; B: Separador isodinâmico Frantz; C: Frações geradas a partir da classificação quanto à corrente no separador Frantz.	32
Figura 21. Diagrama esquemático simplificado dos processos analíticos realizados.	33
Figura 22. A: Separação de grãos por estereomicroscopia; B: Grãos de microlita de cor bege separados em estereomicroscópio; C: Grão de microlita em detalhe.	33
Figura 23. Grãos embutidos em resina epóxi (seções polidas).	34
Figura 24. A: Grãos de microlita pré-selecionados; B: Pulverização dos grãos de microlita; C: Materiais gerados e utilizados no preparo das pastilhas de brometo de potássio (KBr).	37
Figura 25. A: Balança de precisão; B: Prensa automática; C: Pastilhas de KBr.	38
Figura 26. A: Infravermelho PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR; B: Espectros infravermelho das amostras VG-02, VG-06 e VG-12.	39
Figura 27. Analisador termogravimétrico modelo Mettler Toledo STAR System com fluxo de gases controlado.....	40
Figura 28. Gráfico de variação de massa e fluxo de calor em função da temperatura da amostra VG-12 2,0A Microlita. Em vermelho o gráfico referente à massa, com destaque para o degrau que evidencia uma perda de massa de 5,6 %.	41

Figura 29. Gráfico de composição mineralógica dos pegmatitos estudados.....	41
Figura 30. Fotos de grãos de minerais do supergrupo do pirocloro encontrados nos concentrados estudados, que apresentam, cores, nitidez e formas diferentes.	42
Figura 31. Grãos de minerais do supergrupo do pirocloro selecionados, para serem embutidos em resina epóxi, desbastados, polidos e recobertos por carbono.	43
Figura 32. Imagens de elétrons retroespalhados de seções polidas de minerais do supergrupo do pirocloro obtidas por MEV-EDS.....	44
Figura 33. Grãos de microlita: A – euédricos inteiros; B – subédrico; C – anédricos; D – pseudomorfos de minerais do grupo da columbita-euxienita.	44
Figura 34. Imagens de elétrons retroespalhados evidenciando: A – zoneamento oscilatório, B – zoneamento concêntrico, C – zonas de alteração em borda e D – zona de alteração em fraturas.....	45
Figura 35. Imagens de elétrons retroespalhados de grãos dos diversos corpos estudados, destacando inclusões e associações encontradas.	46
Figura 36. Gráficos de ocupação do sítio B, levando em consideração o número de átomos em análises por ME-WDS, restringindo a classificação ao grupo da microlita. 1) Gráfico (Ti+Ta+Nb) x W x Sb; 2) Gráfico Ta x Ti x Nb.....	48
Figura 37. Gráfico Absorbância x comprimento de onda (em cm^{-1}) evidenciando vibrações características atribuíveis à presença de H_2O e OH.	48
Figura 38. A: Grãos de fluorcalcimicrolita observados por estereomicroscópio; B: Grãos embutidos em resina epóxi e recobertos com carbono; C: Imagem de elétrons retroespalhados evidenciando zonas de alteração em fraturas e, em destaque, inclusão de zircão; D: Imagens de elétrons retroespalhados evidenciando zonas de alteração em fraturas e em destaque preenchimento de fraturas por quartzo...	49
Figura 39. Gráficos ternários de ocupação dos sítios Y, A e B, referentes à fluorcalcimicrolita.....	52
Figura 40. A: Grãos de microlita castanha vítrea; B: Grãos de microlita castanha/amarela vítrea; C: Grãos de microlita amarela vítrea; D: Grãos de microlita rosa terrosa.	53
Figura 41. A: Zoneamento concêntrico (tracejado branco) e inclusão de quartzo (circulo amarelo); B: Associação de zircão (tracejado vermelho) e inclusões de tantalita-Mn (retângulos verdes) e tantalita-Fe (retângulo roxo); C: Associação de cassiterita (tracejado vermelho) e inclusões de zircão (circulo azul) e de columbita-Mn (retângulo laranja); D: Grão homogêneo de oxicalcimicrolita.	53
Figura 42. A: Grão de oxicalcimicrolita fortemente alterado, em detalhe a região de borda com tonalidade mais clara devido a entrada de Pb e Ba; B: Grão de oxicalcimicrolita com alteração nas zonas de fratura com tonalidade mais clara devido a entrada de Pb e Ba.	54

Figura 43. Gráfico de espectroscopia de infravermelho das amostras bulk A: VG-02 Microlita Castanha Vítrea; B: VG-06 Microlita Castanha Vítrea, ambas evidenciando a ausência de vibrações expressivos atribuíveis a H ₂ O ou OH.....	57
Figura 44. Gráficos ternários de ocupação dos sítios Y, A e B, referentes à oxicalciomicrolita.	58
Figura 47. Gráfico de espectroscopia no infravermelho que mostra ligações para a amostra VG-02, evidenciando presença de H ₂ O (bandas entre 1620 e 1640 cm ⁻¹) e OH (bandas entre 2900 e 3700 cm ⁻¹).	68
Figura 48. Gráficos de espectroscopia no infravermelho que mostram as vibrações para as amostras VG-12, evidenciando presença de H ₂ O (bandas entre 1620 e 1640 cm ⁻¹) e OH (bandas entre 2900 e 3700 cm ⁻¹).	68
Figura 49. Gráficos de ocupação dos sítios Y, A e B para os membros hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita.	69

1 – INTRODUÇÃO

A Província Pegmatítica de São João del Rei encontra-se localizada na porção centro sul do Estado de Minas Gerais (Figura 1) e destaca-se pela presença de diversos corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta-Li, os quais foram inicialmente correlacionados ao pluton que aflora na região de Ritápolis (Guimarães & Guedes 1944). Recentemente esse pluton foi denominado de metagranitoide Ritápolis pois suas rochas variam amplamente no diagrama QAP (Ávila 2000; Souza 2009). Em relação a evolução, esse corpo encontra-se inserido na borda meridional do Cráton do São Francisco, mais precisamente no contexto no geológico do Cinturão Mineiro (Figura 2).

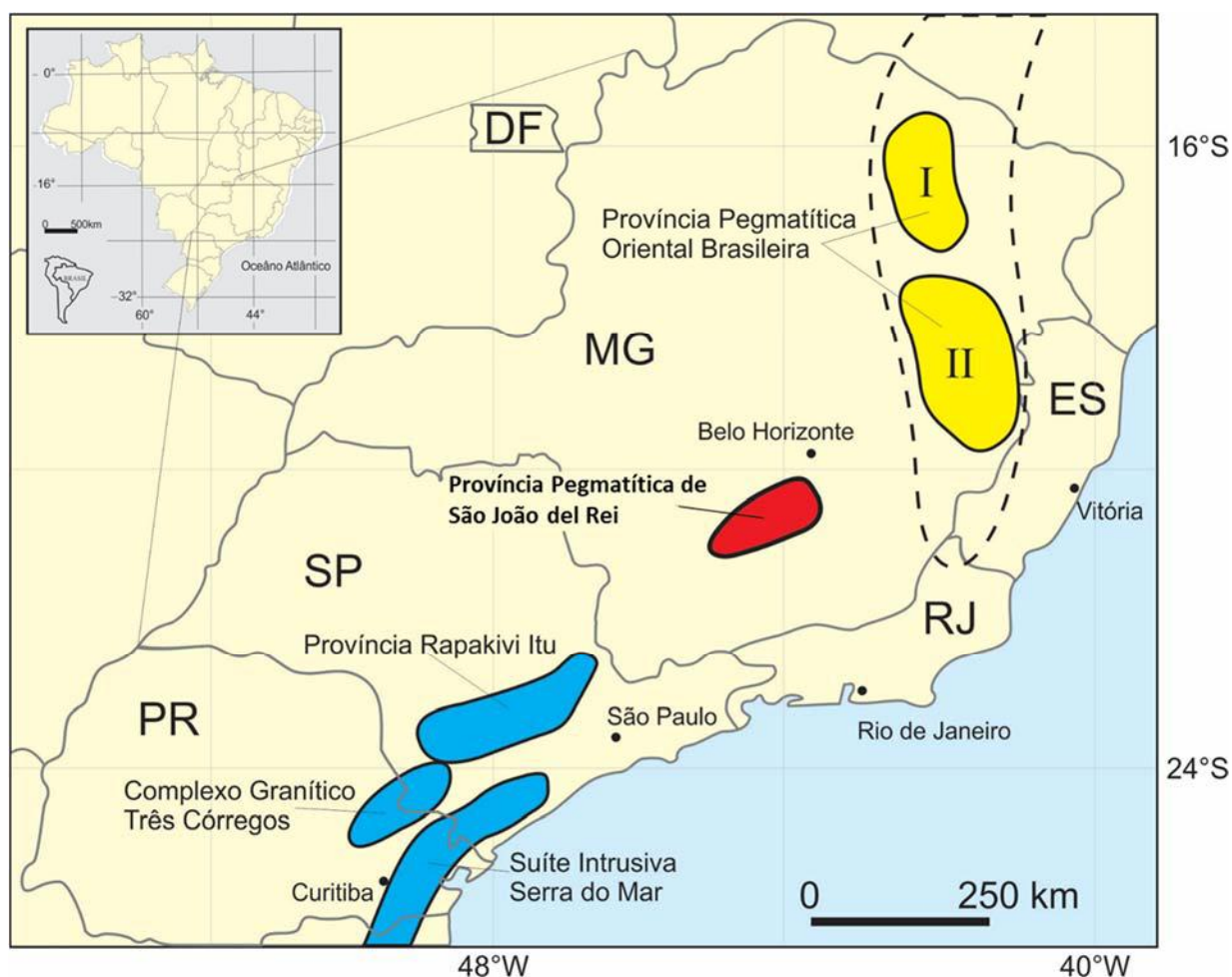


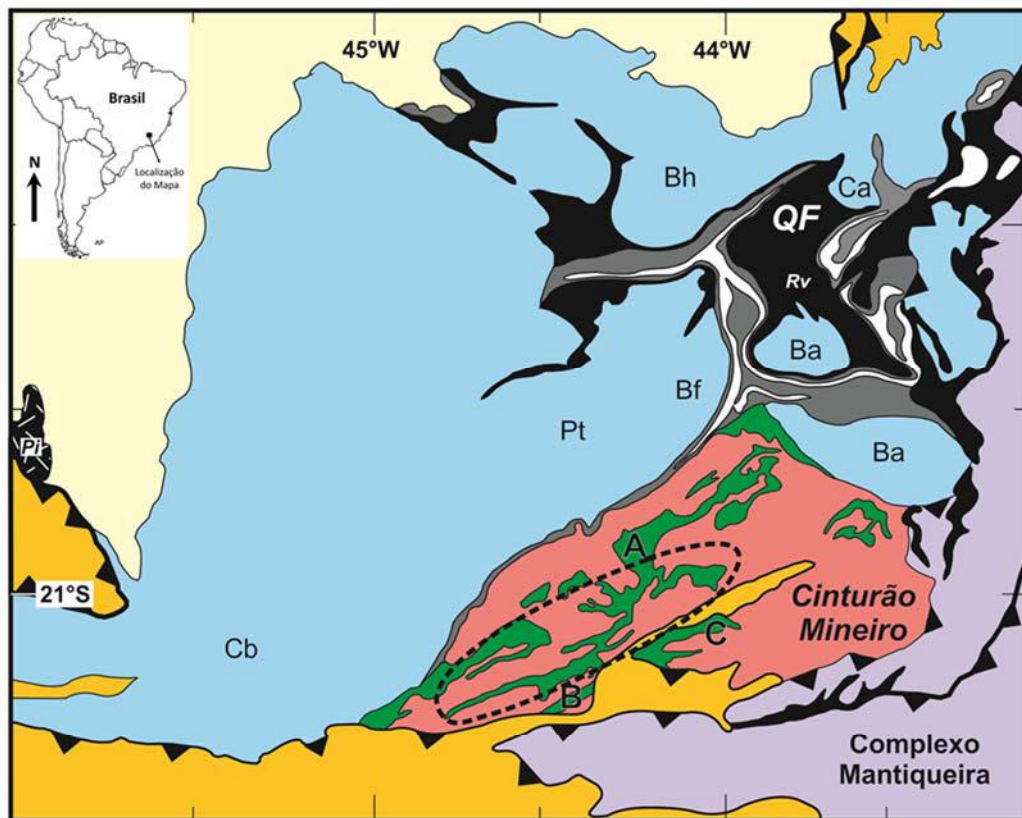
Figura 1. Localização geográfica das principais províncias mineralizadas em Sn-Nb-Ta da região sudeste/sul do Brasil, I e II são as principais unidades Neoproterozoicas da Província Pegmatítica Oriental Brasileira (Pereira *et al.* 2007).

A borda meridional do Cráton do São Francisco é constituída por rochas arqueanas, paleoproterozoicas e neoproterozoicas justapostas, sendo que as rochas arqueanas mais comumente encontradas correspondem a gnaisses TTG (tonalíticos-trondhjémíticos-granodioríticos) dos complexos metamórficos. Esses ocorrem associados aos metagranitos

potássicos tardios e as rochas metavulcanossedimentares do Supergrupo Rio das Velhas (Lana *et al.* 2013; Romano *et al.* 2013).

No contexto evolutivo da borda meridional do Cráton do São Francisco, as rochas metassedimentares do Supergrupo Minas marcam a transição do Arqueano para o paleoproterozoico (Figura 2) e parte dessas foram formadas concomitantemente à geração dos primeiros corpos do Cinturão Mineiro, que é considerado uma faixa móvel paleoproterozoica que se estabeleceu ao redor do protocráton do São Francisco devido a sucessivos eventos acrescionários. Segundo Ávila *et al.* (2010, 2012, 2014), o Cinturão Mineiro é representado por rochas metaultramáficas, metamáficas e metassedimentares das sequências metavulcanossedimentares Rio das Mortes (2231 ± 5 Ma a 2202 ± 11 Ma), Nazareno (entre 2267 ± 14 Ma e 2223 ± 4 Ma) e Dores de Campos (2255 ± 51 Ma), bem como por corpos metavulcânicos e metassubvulcânicos das suítes Serrinha e Tiradentes e por ortognaisses e corpos metaplutônicos. Nesse contexto a evolução magmática tardia desse cinturão foi responsável pela geração de um enxame de pegmatitos, que foram reunidos na Província Pegmatítica de São João del Rei por Pereira *et al.* (2003, 2004). Recentemente, Faulstich (2016) correlacionou em termos geocronológicos parte dos corpos pegmatíticos dessa província com o metagranitoide Ritópolis (2121 ± 7 Ma), pois esses apresentam idades U-Pb em zircão entre 2129 ± 33 Ma e 2121 ± 9 Ma, compatível com a idade do referido metagranitoide.

Dentre os diversos corpos pegmatíticos da referida província destacam-se os da mina da Volta Grande, que são intrusivos em anfibolitos e filitos da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes (Lagache e Quéméneur 1997; Assumpção 2015; Alves 2017). Adjacente aos corpos dessa mina ocorrem diversos pegmatitos de menor expressão, que supostamente possuem a mesma gênese dos corpos da mina da Volta Grande. Nesse contexto, o presente trabalho envolveu a identificação mineraloquímica de minerais do supergrupo do pirocloro presentes em diversos corpos da Província Pegmatítica de São João Del Rei. O trabalho aqui realizado encontra-se inserido no projeto de pesquisa intitulado “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina da Volta Grande em São João del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subprodutos” (edital MCTI/CNPq/CT-Mineral 76/2013), que foi coordenado pelos professores Ciro Alexandre Ávila (Museu Nacional – UFRJ) e Reiner Neumann (Centro de Tecnologia Mineral - CETEM).



LEGENDA

- Grupo Bambuí**
- Faixas Supracrustais (Meso- a Neoproterozoico):** Sequências metassedimentares São João del Rei, Carandaí e Andrelândia (xistos, filitos, mármore, quartzitos).
- Complexo Metamórfico Mantiqueira (Paleoproterozoico):** Ortognaisses de alto grau, anfibolitos, metaultramáficas, granulitos ácidos e básicos, kinzingitos e corpos plutônicos não deformados.
- Cinturão Mineiro (Paleoproterozoico):** Corpos plutônicos, incluindo ortognaisses (tonalítico, trondhjemitico, granodiorítico, granítico), gabro, diorito, quartzo-diorito, granodiorito, granito, vulcânicas félsicas e rochas subvulcânicas de fácies xisto verde a anfibolito.
- Sequências Metavulcanossedimentares (Paleoproterozoico):** A - Rio das Mortes (anfibolitos, filitos, gonditos); B - Nazareno (metakomatiitos, anfibolitos, filitos, quartzitos e gonditos) e C - Dores de Campos (anfibolitos, metaultramáficas vulcânicas e plutônicas, quartzitos, filitos e gonditos).
- Supergrupo Minas (Paleoproterozoico - Sideriano):** Rochas supracrustais de fácies xisto verde a anfibolito baixo. Rochas metassedimentares clásticas e químicas (cinza) e BIFs tipo Lago Superior (branco).
- Supergrupo Rio das Velhas (Rv - Neoarqueano):** *Greenstone belts* de fácies xisto verde a anfibolito baixo. Metavulcânicas komatiíticas, toleíticas e calcio-alcalinias, metavulcanoclásticas, rochas metassedimentares clásticas e químicas (QF: Quadrilátero Ferrífero, incluindo BIFs tipo Algoma).
- Complexos Gnáissico-migmatíticos (Meso- a Neoarqueano):** TTGs de alto grau, granulitos, intrusões máficas e ultramáficas metamorfizadas, sequências metavulcanossedimentares, intrusões tonalíticas a graníticas e charnockitos. Cb - Campo Belo, Pt - Passatempo, Bf - Bonfim, Ba - Bação, Bh - Belo Horizonte, Ca - Caeté.
- Greenstone belt Piumhi (Pi - Mesoarqueano):** Metaultramáficas, metamáficas e metafélsicas plutônicas e vulcânicas e rochas metassedimentares.
- Provincia Pegmatítica de São João del Rei**

Figura 2. Mapa geológico da borda meridional do Cráton do São Francisco destacando a localização geográfica Provincia Pegmatítica São João del Rei (Modificado de Ávila *et al.* 2014).

2 – OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica dos minerais do supergrupo do pirocloro encontrados em diversos pegmatitos da Província Pegmatítica São João del Rei, visando determinar a sua composição (inclusive o teor de elementos terras raras) e classificação, e se há algum padrão na sua distribuição pelos pegmatitos da província.

3 – LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

A área de estudo está localizada na porção centro-sul do estado de Minas Gerais e envolve diversos municípios, cidades e vilarejos, dentre os quais Nazareno, Macuco de Minas, Rosário, Ibituruna, Bom Sucesso, Conceição da Barra de Minas, São Tiago, Ritápolis, São João del Rei, Coronel Xavier Chaves e Resende Costa (Figura 3).



Figura 3. Mapa com localização aproximada da Província Pegmatítica de São João del Rei (imagem adaptada do Google Earth Pro).

Partindo do campus da Ilha da Cidade Universitária, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, são percorridos cerca de 381 km até a cidade de Nazareno, utilizada como base (Figura 4A). O trajeto é realizado pela BR-040 que liga o Rio de Janeiro a Brasília atravessando o estado de Minas Gerais e passando por cidades como Juiz de Fora e Barbacena. Nas proximidades dessa última toma-se a entrada para a BR-265, passando por cidades como Barroso, Tiradentes, São João del Rei e São Sebastião da Vitória até chegar ao trevo de entrada para cidade de Nazareno, onde utiliza-se o acesso à rodovia MG-332, que leva ao centro da cidade (Figura 4A).

A partir de Nazareno é possível chegar a localização da maioria dos corpos amostrados (VG-01 a VG-12), que se encontram próximos à Mina da Volta Grande, a cerca de 18 km da cidade de Nazareno (Figura 4B). Esses pontos foram amostrados em cortes de estrada, em propriedades particulares no entorno da mina e em regiões de concessão à AMG Mineração (Figura 4B). Uma segunda parte da amostragem (pontos VG-13 a VG-16) foi realizada entre as cidades de Coronel Xavier Chaves e Resende Costa (Figura 4C). O acesso a partir da base se

dá por meio da MG-332 até o ingresso na BR-265, no Trevo de Nazareno. Segue-se em direção a São João del Rei por essa estrada, onde toma-se a BR-383 até o Trevo de Resende Costa e adentra-se em direção à cidade de Resende Costa. Após passar pela Pousada Fazenda Rochedo, cerca de 1,5 km à frente, encontra-se uma pequena estrada secundária à esquerda. Neste ponto segue-se a pé ao encontro dos afloramentos dos pegmatitos.

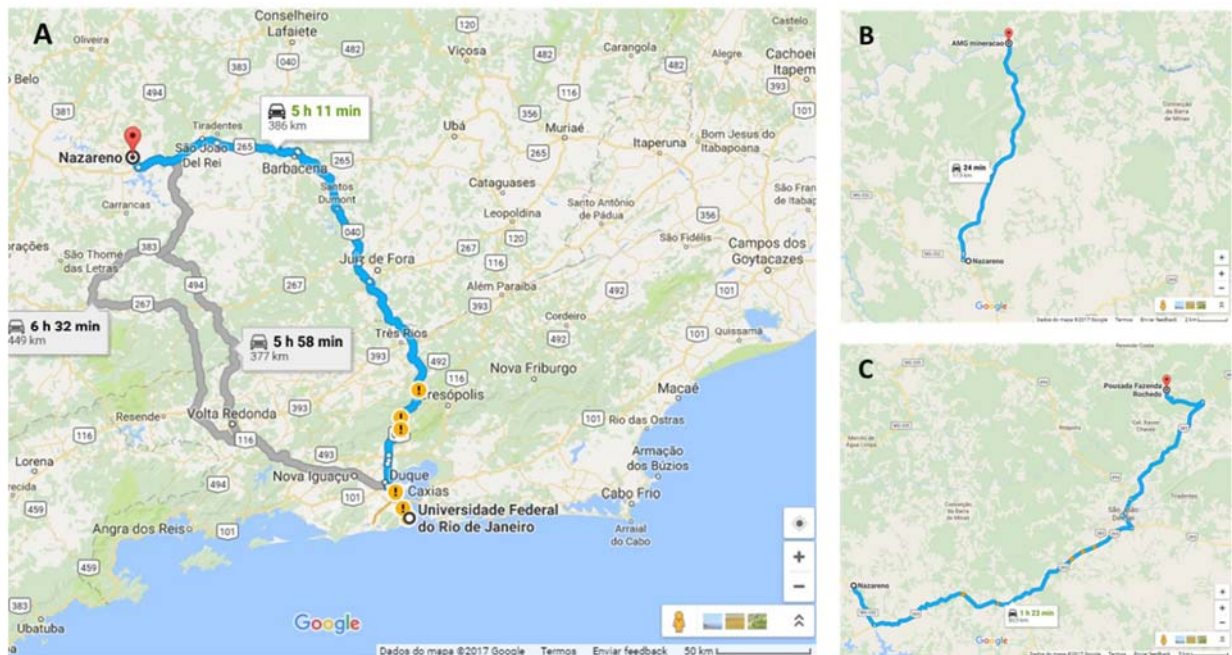


Figura 4. Imagens de rotas e acessos retiradas do Google Maps. A: Rota Rio de Janeiro – Nazareno. B: Rota Nazareno – AMG Mineração. C: Rota Nazareno – Pousada Fazenda Rochedo em Coronel Xavier Chaves.

4 – GEOLOGIA REGIONAL

A Província Pegmatítica São João del Rei está localizada na porção sudeste do estado de Minas Gerais e está associada à evolução paleoproterozoica do Cinturão Mineiro, que é representado, segundo Ávila *et al.* (2010, 2014) e Teixeira *et al.* (2015) pela amalgamação de terrenos que compõem uma faixa móvel paleoproterozoica estabelecida na extremidade meridional do Cráton do São Francisco.

4.1 – Cráton do São Francisco

O Cráton do São Francisco corresponde ao setor ocidental do paleocontinente São Francisco - Congo e está localizado na porção centro-leste do território brasileiro (Silva *et al.* 2015). Segundo Almeida (1977) o Cráton do São Francisco possui como limite a sul e oeste a faixa Brasília, a noroeste a faixa Rio Preto, a norte a faixa Riacho do Pontal, a nordeste a faixa Sergipana e a sudeste a faixa Araçuaí (Figura 5).

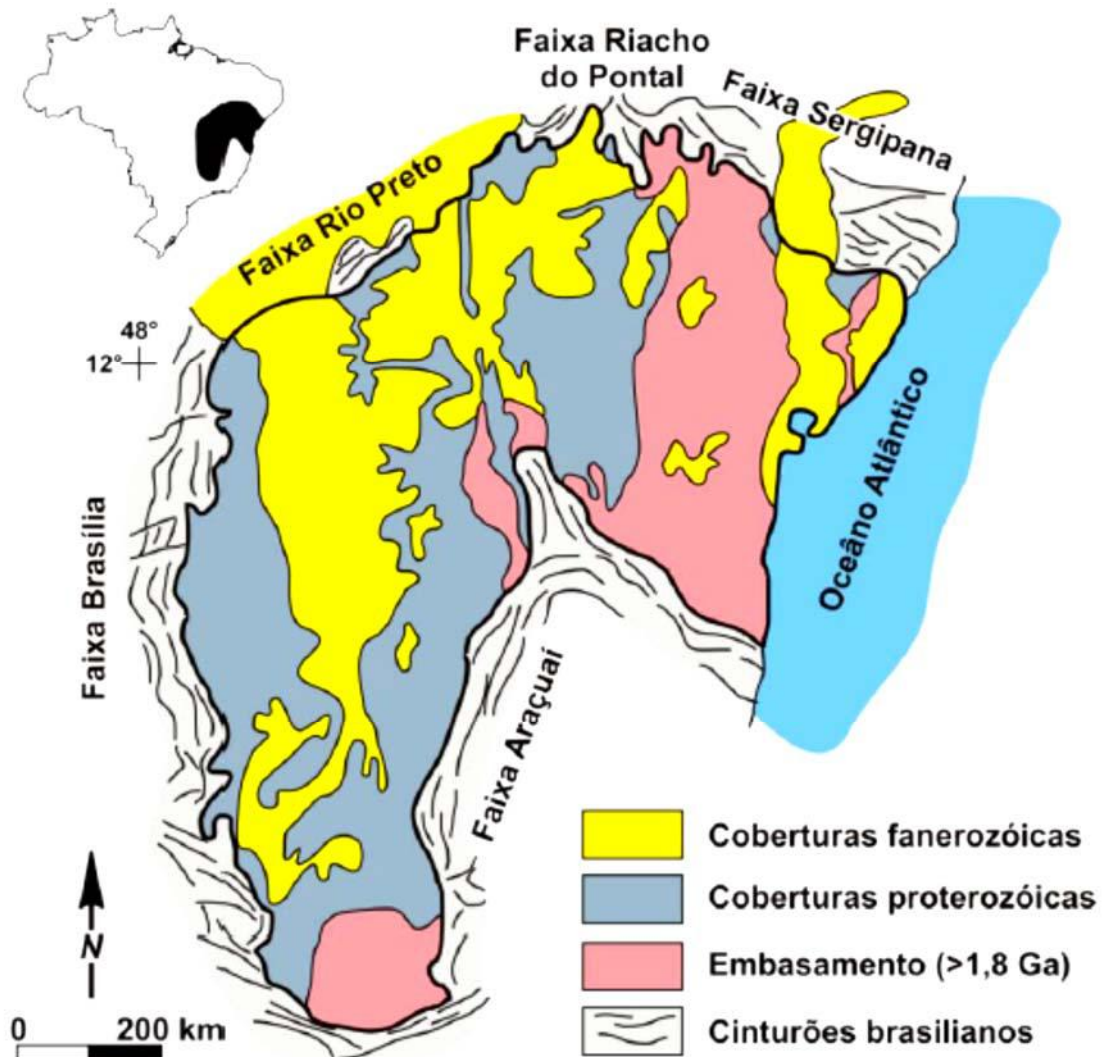


Figura 5. Mapa geológico simplificado do Cráton do São Francisco (modificado de Alkmi1993).

O Cráton do São Francisco foi subdividido em três setores por Souza *et al.* (2003), sendo eles ocidental, central e oriental (Figura 6). O setor oriental possui predomínio de rochas arqueanas e paleoproterozoicas, enquanto, no setor central predominam unidades mesoproterozoicas do Supergrupo São Francisco. O setor ocidental abrange, em sua maior parte, o estado de Minas Gerais onde apresenta uma grande cobertura neoproterozoica representada pelos grupos Macaúbas e São Francisco. O segmento mais a sul deste setor é representado por unidades arqueanas do Quadrilátero Ferrífero e paleoproterozoicas em parte, relacionadas à evolução do Cinturão Mineiro (Silva *et al.* 2015).

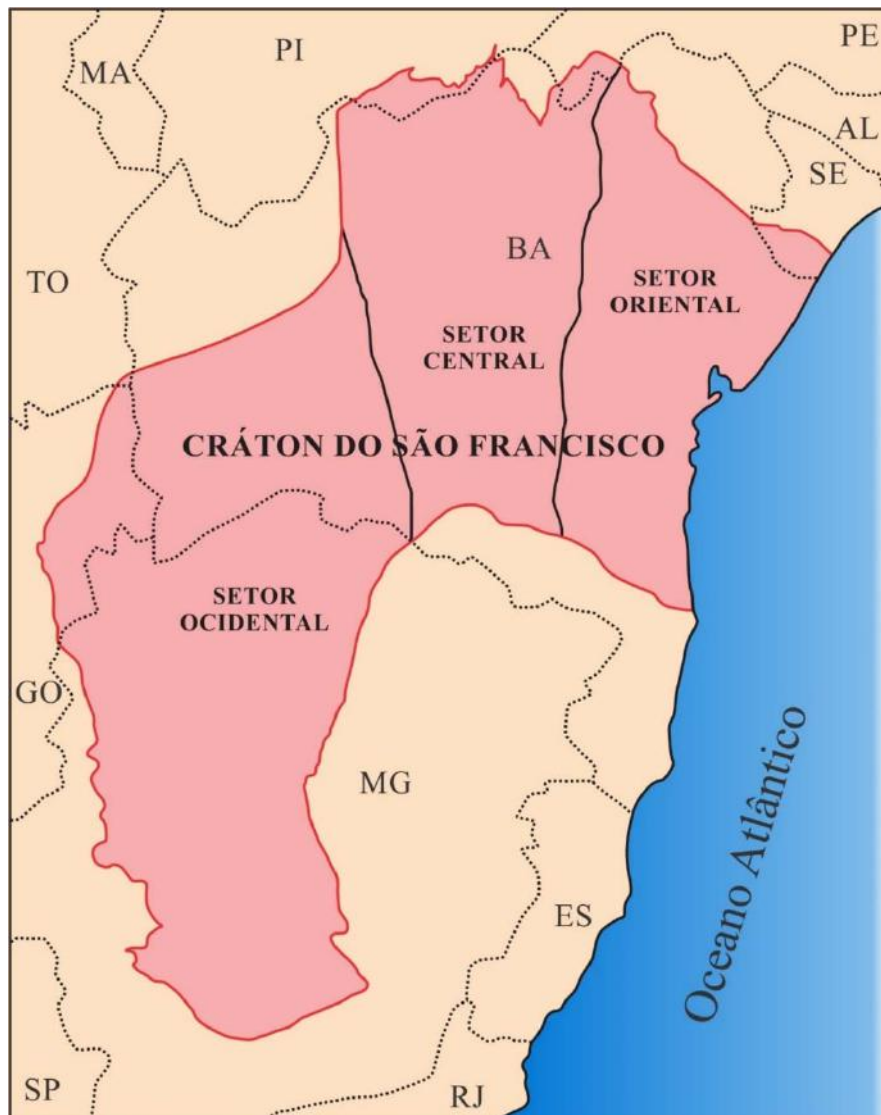


Figura 6. Subdivisão do Cráton do São Francisco em setores (Souza *et al.* 2003).

4.2 – Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero é a principal unidade pré-cambriana do Cráton do São Francisco (Figura 7), contendo depósitos de ferro e ouro e algumas das rochas mais antigas do escudo brasileiro (Hartmann *et al.* 2006). A história arqueana deste segmento abrange cerca de 600 Ma e pode ser dividida em dois estágios fundamentalmente distintos. O primeiro durou mais de 400 Ma e envolveu a colocação de volumoso de magmas tonalíticos-trondhjemiticos-granodioríticos (TTG) e de rochas máficas e ultramáficas extrusivas com idades entre 3200 e 2770 Ma. O magmatismo TTG proporcionou a construção de uma crosta continental com várias ocorrências de *greenstone belts* (Teixeira *et al.* 1996). O segundo estágio foi marcado por deformação dúctil de alto grau, fusão parcial da crosta formada pelos TTGs e *greenstone belts* e, concomitantemente, o *emplacement* volumoso de granitoides potássicos com idades entre 2750 e 2600 Ma (Machado *et al.* 1992; Teixeira *et al.* 1996; Campos *et al.* 2003; Romano *et al.* 2013).

As sucessões supracrustais do Quadrilátero Ferrífero incluem rochas arqueanas do grupo Maquiné que pertence ao Supergrupo Rio das Velhas, bem como rochas metassedimentares arqueanas/paleoproterozoicas do Supergrupo Minas representadas pelos grupos Caraça, Itabira e Piracicaba (Figuras 7 e 8).

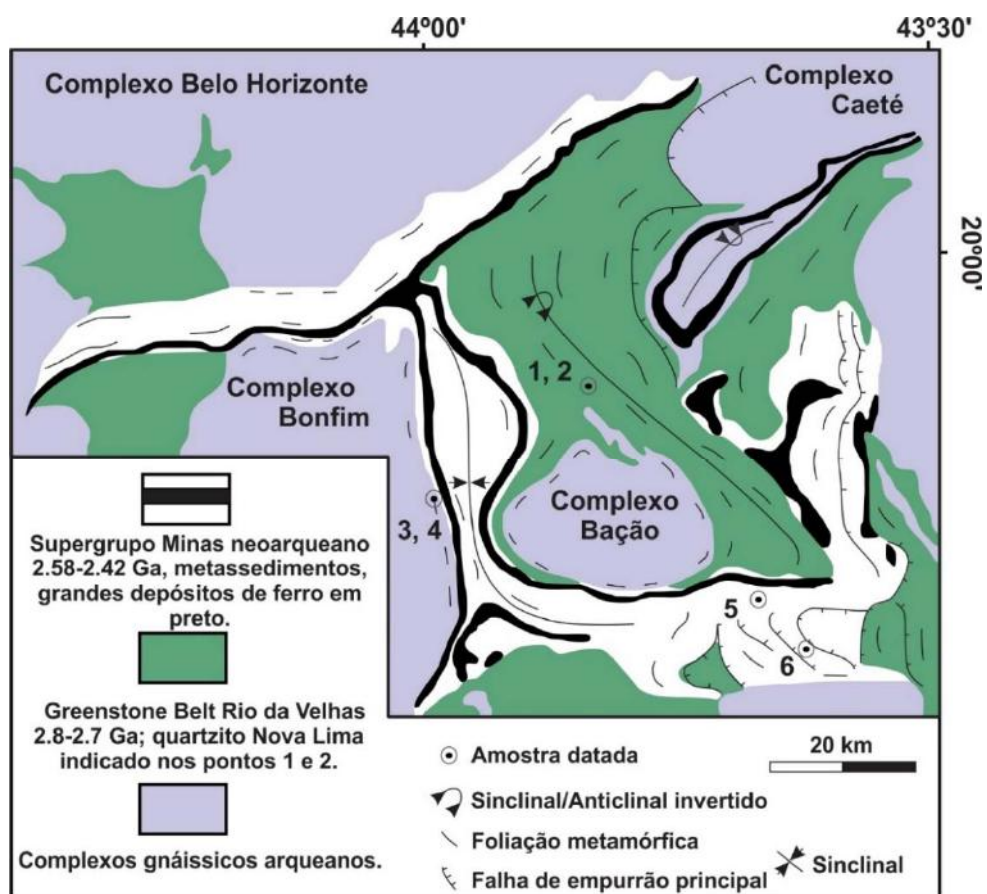


Figura 7. Mapa discriminando as unidades predominantes encontradas no Quadrilátero Ferrífero (Hartmann *et al.* 2006).

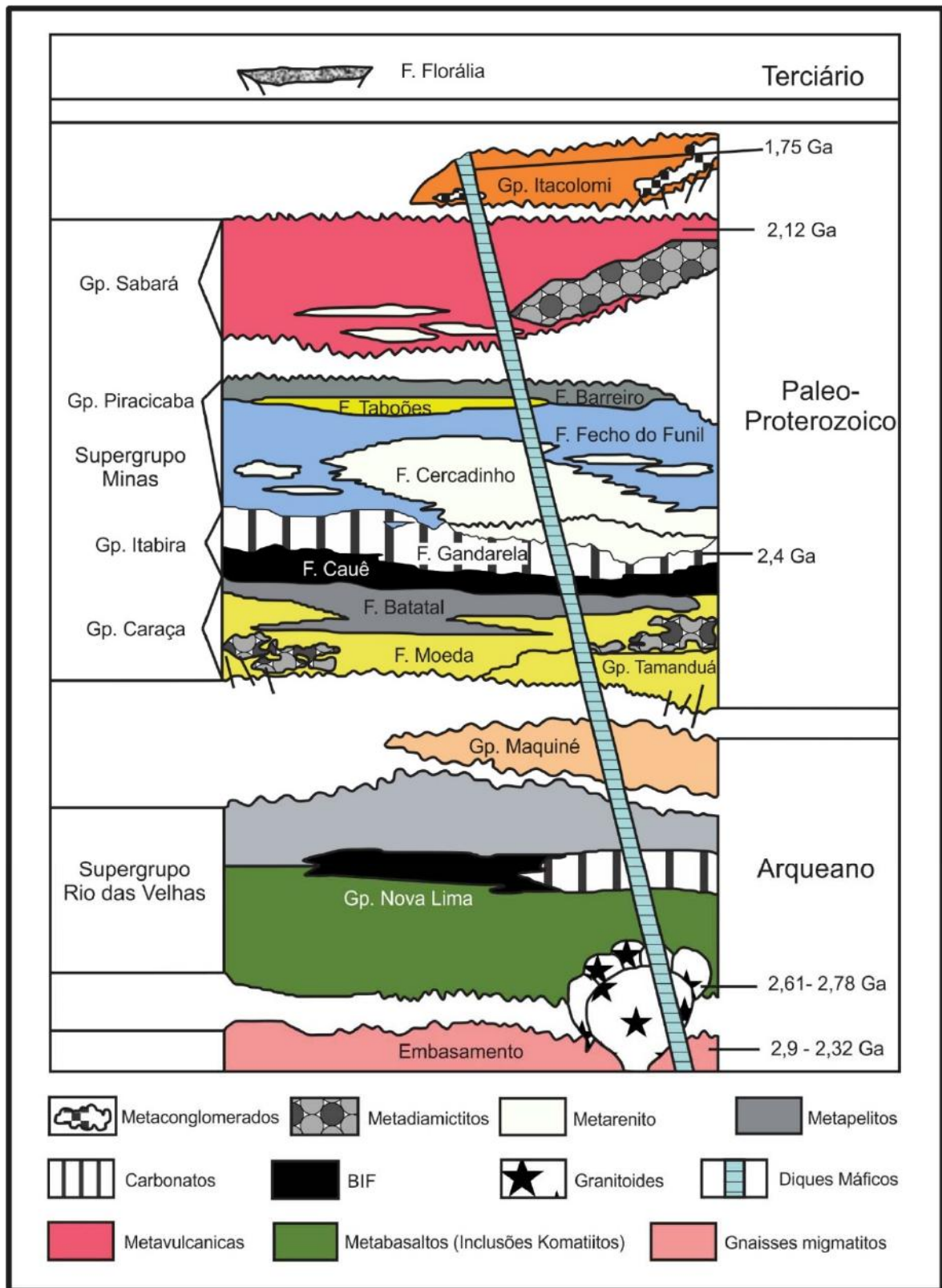


Figura 8. Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e os Grupos Sabará e Itacolomi (Modificado de Alkimin & Marshak 1998).

Os granitos potássicos tardios associados aos complexos metamórficos compreendem cerca de 30% da crosta atualmente exposta nessa área e são intrusivos nos gnaisses TTG sob a

formas de extensos *sheets* horizontais e batólitos. Esses corpos marcam a estabilização da crosta arqueana, bem como apontam para o processo de cratonização de um núcleo rígido (Romano *et al.* 2013). Segundo Noce *et al.* (1998) e Romano *et al.* (2013) os granitóides potássicos variam de cálcio-alcalinos a shoshoníticos e de peraluminosos a metaluminosos.

O Supergrupo Rio das Velhas é subdividido nos Grupos Nova Lima, que são representados por rochas metavulcânicas metaultramáficas, metamáficas e metafelsicas, e Maquiné, que ocorrem associadas a rochas metassedimentares e formações ferríferas bandadas. Superposto a estes depósitos ocorrem sedimentos marinhos e fluviais do Grupo Maquiné. Dados geocronológicos de U-Pb em zircão indicam uma idade entre 3260 e 2877 Ma para a fonte desses conglomerados (Lana *et al.* 2013).

O Supergrupo Minas é uma sequência supracrustal com 500 a 1000 metros de largura e 30 km de extensão e idade desde arqueana até paleoproterozoica, que foi subdividido em quatro grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará (Figura 8). Segundo Barbosa (1968), Dorr (1969) e Alkmim & Noce (2006) o Supergrupo Minas é constituído por uma unidade predominante clástica (Grupo Caraça), por uma unidade de rochas químicas com carbonatos e formações ferríferas intercaladas (Grupo Itabira), por uma unidade de rochas metassedimentares clásticas com rochas metassedimentares químicas subordinadas (Grupo Piracicaba) e por uma unidade interpretada como uma sequência do tipo *flysch* (Grupo Sabará). A distribuição do Supergrupo Minas define a geometria do Quadrilátero Ferrífero, que é limitado tectonicamente por mega sinclinais (Baltazar & Zucchetti 2007).

O Grupo Itacolomi é a unidade mais nova da sequência supracrustal do Quadrilátero Ferrífero (Figura 8) e inclui uma pilha de sedimentos aluviais com cerca de 2000 m de espessura, que são separados das rochas do Supergrupo Minas por uma inconformidade regional. O Grupo Itacolomi é visto com uma bacia molássica originada durante a fase de colapso da orogenia Riacciana (Alkmin & Martins-Neto 2012).

4.3 – Cinturão Mineiro

Grandes discontinuidades tectônicas, representadas pelo Lineamento Jeceaba-Bom Sucesso e Congonhas-Itaverava (Figura 9) separam o Cinturão Mineiro, que é predominantemente paleoproterozoico, do embasamento arqueano ao norte (Teixeira *et al.* 2015).

Segundo Ávila *et al.* (2010, 2014), correlações litoestratigráficas, estruturais, geoquímicas e geocronológicas sustentam a ideia de que o Cinturão Mineiro envolve a geração e amalgamação de arcos intra-continentais e oceânicos (Figura 10) durante o paleoproterozoico na porção sul do Cráton do São Francisco.

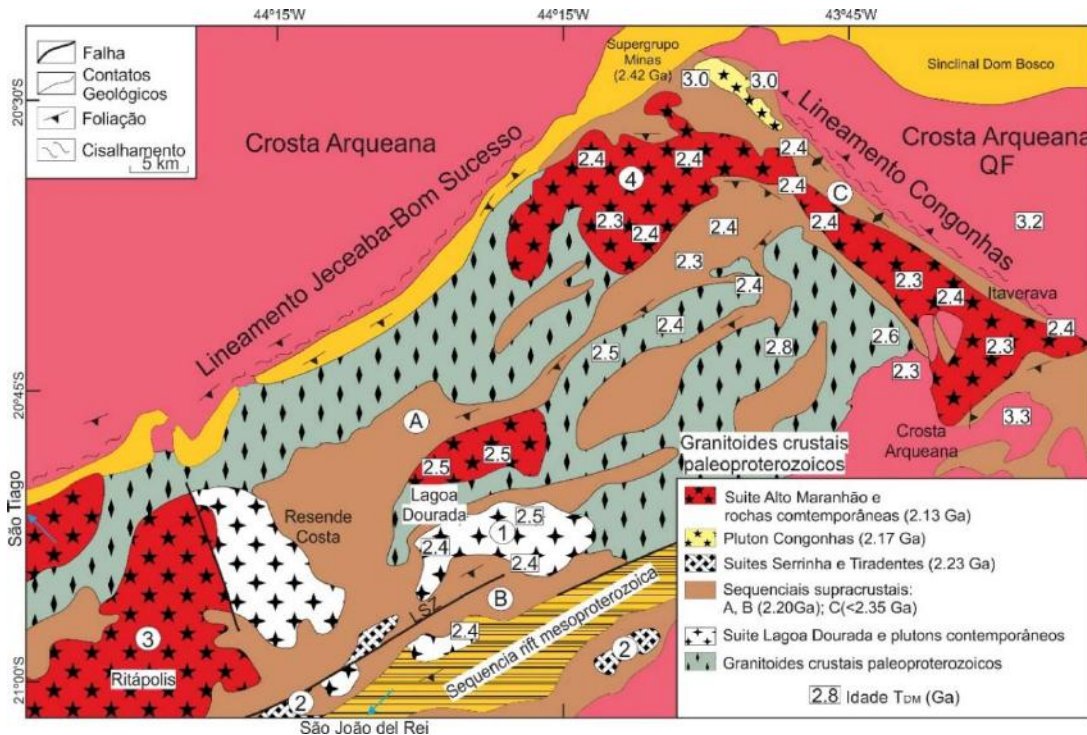


Figura 9. Mapa geológico simplificado do Cinturão Mineiro destacando diferentes suites de granitoides [Lagoa Dourada (1), Serrinha-Tiradentes (2), Ritápolis (3) e Alto Maranhão (4)] e unidades supracrustais tectonicamente relacionadas [Rio das Mortes (A), Nazaren Nazareno (B) e Congonhas-Itaverava (C)]. O lineamento Jeceaba-Bom Sucesso e a zona de cisalhamento do Lenheiro (LSZ) também são mostradas (Teixeira *et al.* 2015).

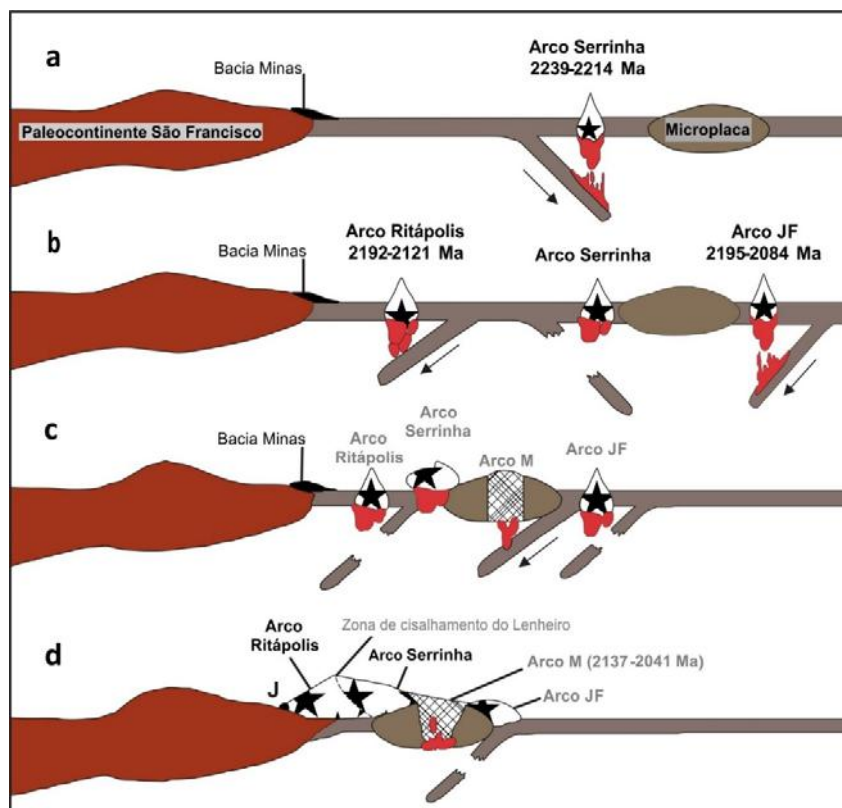


Figura 10. Modelo esquemático de acreção de arcos durante a formação do Cinturão Mineiro (Ávila *et al.* 2010). Legenda: JF – Arco magmático Juiz de Fora; M – Arco magmático Mantiqueira; J – Lineamento Bom Sucesso – Ibituruna – Jeceaba.

Teixeira *et al.* (2015) propuseram que em consequência da gênese do Cinturão Mineiro ser dada a partir da amalgamação de arcos intra-ocêânicos e continentais paleoproterozoicos com eventuais colisões de bacias foreland arqueanas. Em consequência disso, grande parte do Cinturão Mineiro é composto por rochas de distintas suítes de granitoides (2,36 – 2,12 Ga), classificados como ortognaisses (trondjhemito, tonalito e granodiorito), plutons não deformados (gabro, diorito e granito) e podendo abranger termos subvulcânicos e vulcânicos.

As sequências metavulcano-sedimentares Rio das Mortes, Nazareno e Dores de Campos também foram incluídas nesse contexto. No entanto apresentam assinaturas de ϵNd juvenis, sugerindo serem derivadas de uma fonte mantélica paleoproterozoica (Ávila *et al.* 2014).

Os eventos colisionais responsáveis pelo processo de aglutinação que deram origem a este cinturão são evidenciados por zonas de cisalhamento e grandes estruturas regionais de orientação NE-SW.

4.3.1 – Arco Resende Costa

O Arco Resende Costa possui cerca de 200 km² de extensão. E é constituído pelo ortognaisse Resende Costa cuja idade de cristalização variando de 2351 ± 48 Ma a 2317 ± 16 Ma (Teixeira *et al.* 2015); por rochas da suíte Lagoa Dourada que possuem idade de 2349.9 ± 4 Ma (Seixas *et al.*, 2012) e está localizado a sudoeste do Quadrilátero Ferrífero e a sul do lineamento Jeceaba-Bom Sucesso, no entorno do núcleo arqueano do Cráton do São Francisco. Encontra-se em contato tectônico com o batólito Ritápolis (2,15 Ga) ambos são intrudidos por diques de metabasaltos de orientação NW (Teixeira *et al.* 2015).

4.3.2 – Arco Serrinha

O Arco Serrinha envolve as suítes Serrinha e Tiradentes e foi formado pela ruptura da litosfera oceânica riaciana e posterior subducção em sentido sul (Ávila *et al.* 2014) (Figura 11). A suíte Serrinha é composta pelo quartzo-diorito do Brito (2228 ± 2 Ma), granodioritos Brumado de Cima (2227 ± 22 Ma) e Brumado de Baixo (2218 ± 4 Ma), corpos granofíricos e vulcânicos-subvulcânicos félsicos (2211 ± 22 Ma) (Ávila *et al.* 2010), enquanto a suíte Tiradentes é constituída por andesitos máficos, dacitos, granófiros e tonalitos, que apresentam idades de cristalização U-Pb compreendida entre 2217 ± 23 Ma e 2204 ± 11 Ma (Ávila *et al.* 2014). Associado espacialmente a esse arco ocorrem as rochas metaultramáficas, metamáficas e metassedimentares das sequências metavulcanossedimentares Nazareno e Dores de Campos.

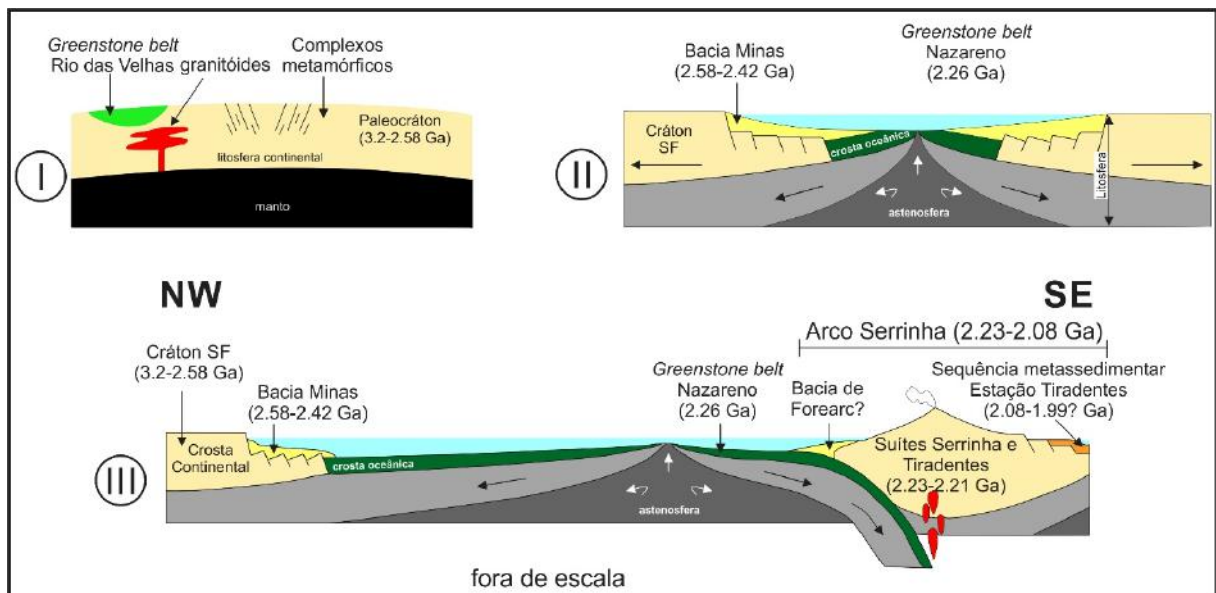


Figura 11. Esquema de evolução simplificada do Arqueano-Paleoproterozóico na borda meridional do cráton do São Francisco, com foco para a formação do Arco Serrinha (Ávila *et al.* 2014).

4.3.3 – Arco Ritápolis

O Arco Ritápolis é representado por diversos corpos metaplutônicos gnaissificados ou não, cujas idades variam entre 2190 Ma e 2120 Ma (Ávila *et al.* 2010). O principal corpo desse arco é um batólito que aflora nas proximidades da cidade de Ritápolis e que foi denominado por Quéméneur & Baraud (1982) como granito Ritápolis. Posteriormente Pires & Porto Júnior (1986) e Pires *et al.* (1990) designaram esse mesmo corpo de granito Santa Rita.

Ávila (2000) constatou que o corpo aflorante na região de Ritápolis não apresentava composição apenas granítica, mas amplamente variada e desta forma optou por propor a designação de granitoide Ritápolis. Desde então as denominações granitoides Ritápolis e metagranitoide Ritápolis passaram a ser usadas por diversos autores como Uchôa (2006), Souza (2009), Teixeira *et al.* (2015), Barbosa *et al.* (2015), Faulstich *et al.* (2016) e Alves (2017).

As idades encontradas para os corpos plutônicos que compõem o arco Ritápolis são semelhantes às idades dos corpos do Complexo Juiz de Fora, indicando que esses dois arcos podem ter sido originados durante a mesma época, apesar de estarem espacialmente separados (Ávila *et al.* 2010).

4.3.4 – Arco Juiz de Fora

O Arco Juiz de Fora, ou também como é conhecido Complexo Juiz de Fora, está localizado a sudeste do cráton do São Francisco e faz parte do embasamento da Faixa Araçuaí (Noce *et al.* 2007). Esse arco é constituído por gnaisses do Arqueano tardio e rochas grabrodioríticas juvenis, sugerindo uma fonte mista de material paleoproterozoico juvenil com

contribuição de material de crosta Arqueana (Noce *et al.* 2007). O arco se instalou na margem ativa do paleocontinente São Francisco entre 2195-2084 Ma (Noce *et al.* 2007) (Figura 10), sendo assim cronocorrelato ao arco Ritópolis (Ávila *et al.* 2010).

4.3.5 – Arco Mantiqueira

O Arco Mantiqueira, ou Complexo Mantiqueira, representa uma margem retrabalhada de um paleocontinente Arqueano que hospeda um conjunto de rochas cálcio-alcalinas com bandamento gnáissico e granitoides colisionais. O complexo também inclui lentes de rochas Arqueanas inseridas nos ortognaisses do paleoproterozóico (Heilbron *et al.* 2010).

Segundo Heilbron *et al.* (2010), um grupo de zircão definiu uma discórdia com intercessões em 2220 ± 52 Ma e 787 ± 260 Ma, enquanto outro grupo definiu uma concórdia de 2041 ± 8 Ma e outras duas análises em um único grão forneceu idade de 2781 Ma. Essas idades podem ser interpretadas de várias maneiras. A interpretação preferida pelos autores seria que o gnaisse precursor tenha se cristalizado a 2200 Ma, que apresente zircão herdado (2781 Ma) e preserve uma assinatura metamórfica em 2041 Ma.

Os ortognaisses do arco Mantiqueira registram um importante evento tectono-metamórfico entre 2,04 e 2,05 Ga que é interpretado como geneticamente relacionado ao acréscimo do arco intra-ocêânico Juiz de Fora na margem continental ativa (Heilbron *et al.* 2010).

4.3.6 – Faixas Metavulcano-sedimentares paleoproterozóicas

O *greenstone belt* Barbacena foi caracterizado por Pires *et al.* (1990) como contendo rochas metamáficas, metaultramáficas e metassedimentares, de idade arqueana, aflorantes entre as cidades de Lavras e Conselheiro Lafaiete.

Quéméneur & Baraud (1983), Teixeira (1993), Ávila (2000) e Toledo (2002) subdividiram o *greenstone belt* Barbacena em duas faixas, que foram denominadas por Toledo (2002) de Rio das Mortes e Nazareno. Posteriormente Ávila *et al.* (2004, 2010, 2014) propuseram a existência de uma terceira faixa nomeada Dores de Campos.

Geograficamente a sequência Rio das Mortes se localiza a norte da zona de cisalhamento do Lenheiro, abrangendo anfíbolitos, filitos, gonditos e rochas metaultramáficas (Ávila 2000; Toledo 2002), enquanto a sequência Nazareno localiza-se a sul da zona de cisalhamento do Lenheiro e é representada por metakomatiitos, anfíbolitos, filitos, gonditos e quartzitos (Ávila 2000; Toledo 2002; Ávila *et al.* 2014). A sequência Dores de Campos aflora a sul da cidade de Tiradentes e é representada por anfíbolitos, rochas metaultramáficas e escassos filitos, gonditos e quartzitos (Ávila *et al.* 2014).

Grãos de zircão dos anfíbolitos presentes nessas faixas foram estudados por LA-ICPMS e forneceram idades entre 2231 ± 5 Ma e 2202 ± 11 Ma para faixa Rio das Mortes, de 2267 ± 14 Ma a 2223 ± 4 Ma para faixa Nazareno e de 2255 ± 51 Ma para faixa Dores de Campos (Ávila *et al.* 2012).

4.4 – Província Pegmatítica de São João del Rei

Segundo Pereira *et al.* (2004), a Província Pegmatítica de São João del Rei situa-se na porção sudeste do estado de Minas Gerais, abrangendo os municípios de Nazareno, São Tiago, Cassiterita, São João del Rei, Ritápolis e Coronel Xavier Chaves. Recentemente Faulstich (2016) aumentou a área dessa província prolongando-a para norte, englobando as regiões de São Tiago, Resende Costa e Lagoa Dourada e para oeste/sudoeste, desde a Serra de Bonsucesso até a região de Macuco de Minas (Figura 12).

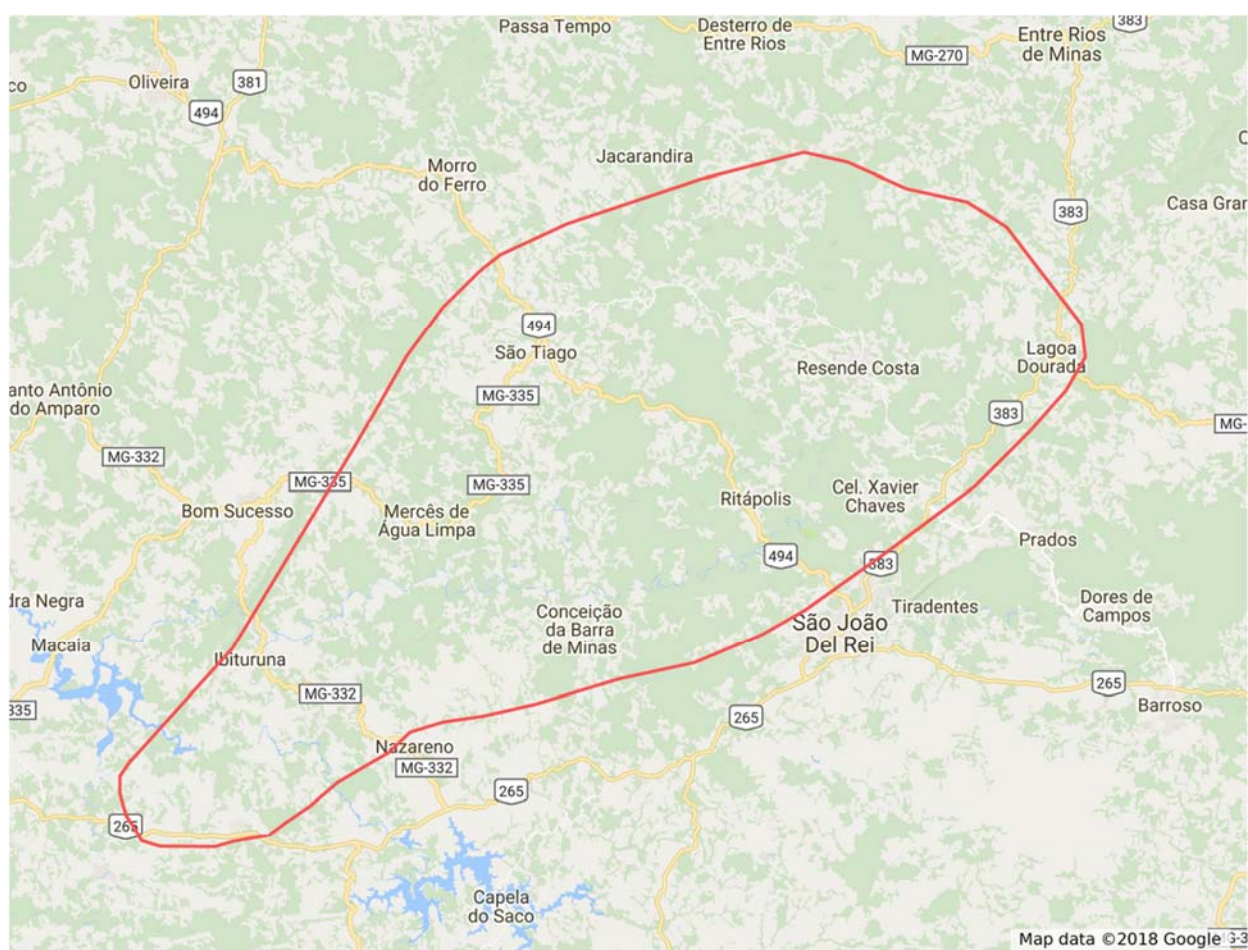


Figura 12. Mapa destacando a área aproximada da Província Pegmatítica de São João Del Rei (Imagem modificada do Google Maps).

A província possui cerca de 2700 km^2 (Faulstich *et al.* 2016) e agrega diversos corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta-Li, sendo comum encontrar minerais como cassiterita, tantalita, columbita e microlita. Os corpos pegmatíticos enriquecidos em Li se

concentram na região de Nazareno e foram denominados de enxame de pegmatitos da Volta Grande, sendo representados por uma série de corpos lenticulares, sub-horizontais, com teores anômalos de Cs – Rb e ricos em espodumênio (Lagache & Quéméneur 1997).

4.4.1 – Histórico da Província Pegmatítica de São João del Rei

Este subitem tem o intuito de destacar as discussões acerca da Província Pegmatítica de São João del Rei com o decorrer dos anos, sendo que as informações mais relevantes foram resumidas e dispostas na Tabela 1.

A primeira descrição referente a corpos mineralizados em cassiterita na região de São João del Rei foi realizada por Coelho (1942), que apontou que esse mineral ocorria em aluviões e em filões pegmatíticos, que cortavam as rochas gnáissicas do embasamento.

Guimarães & Guedes (1944) designaram de Região Estanífera de São João del Rei a área com presença de cassiterita e sugeriram que esse mineral estaria associado às rochas graníticas encontradas nos municípios de São João del Rei, Prados, Bom Sucesso e Resende Costa.

Rolff (1947) sugeriu a designação de Província Estanífera do Rio das Mortes e apontou que essa estaria confinada aos vales do Rio das Mortes e do Rio Carandaí, podendo se estender a norte para os municípios de Resende Costa, Lagoa Dourada e Entre Rios de Minas, bem como desde a leste do Rio Carandaí até Conselheiro Lafaiete. Propôs ainda a subdivisão dos corpos pegmatíticos quanto a sua importância econômica em dois tipos: tipo Santa Rita (pouco mineralizado) e tipo Nazareno (muito mineralizado). Segundo Rolff (1948a) os pegmatitos tipo Santa Rita estariam encaixados em granitos e quartzo-dioritos, enquanto os do tipo Nazareno em biotita gnaisses. Rolff (1948b) sugeriu três tipos de jazidas: filões primários; aluviões de filões primários; e aluviões de ambos.

Guimarães (1950) propôs que os pegmatitos da Mina da Volta Grande teriam se formado em duas fases de granitização, sendo uma calco-sódica, onde se cristalizaram espodumênio, monazita e cassiterita, com cerca de 1064 Ma e outra potássica, onde se formaram microclinio e “djalmaita” (“uraniomicrolita”), com cerca de 375 Ma.

Rolff (1951, 1952) descreveu a presença de minerais carreadores de elementos radioativos na Província Pegmatítica do Rio das Mortes tais como: monazita, xenotímio, fergusonita, “itriotantalita”, “uranomicrolita” e zircão.

Guimarães (1956a) sugeriu a denominação de Província Metalogenética Estano-Tantalífera de São João del Rei, enquanto Guimarães (1957) descreveu a presença de bityita, aluminossilicato de Be, Li e Ca no pegmatito Germinal (atualmente conhecido como Minas Brasil), indicando que esse seria um provável produto de alteração do berilo.

Heinrich (1959) caracterizou os pegmatitos da Mina da Volta Grande como zonados e não-zonados e apontou que esses seriam compostos majoritariamente por albita, microclínio, quartzo, espodumênio e moscovita e, em menores quantidades, por cassiterita, tantalita, “uraniomicrolita”, ilmenita, magnetita, “lepidolita”, turmalina, granada, bityita, xenotímio e zircão. Heinrich (1964) subdividiu os pegmatitos do Distrito de São João del Rei em pré-tectônicos, quando compostos por cassiterita, columbita e microlita; e em pós-tectônicos, quando compostos por cassiterita, tantalita, microlita e espodumênio.

Dirac *et al.* (1967) realizaram datações absolutas nos copos pegmatíticos da Volta Grande através do método K/Ar em moscovita, sendo que as idades fornecidas por este método (1105 ± 39 e 1186 ± 98 Ma) devem ser consideradas como mínimas, devido a possibilidades de perda de argônio pela moscovita durante eventos tectônicos posteriores à sua formação.

Francesconi (1972) classificou os corpos pegmatíticos encontrados na Província Pegmatítica de São João del Rei em dois conjuntos: simples, que são constituídos exclusivamente por quartzo, feldspato e mica (considerados raros na região); e complexos, que além desses minerais, são mineralizados em outros minerais raros (sendo este caso mais comum na área). Para alcançar tal objetivo, descreveu a mineralogia de concentrados de diversos corpos pegmatíticos da região, tais como: Serra, Volta Grande, Minas Brasil, Cavalo do Buraco, Paiol, Cascalho Preto, Socêgo, Fazenda Olaria e Mato Alto. As rochas encaixantes desses pegmatitos seriam predominantemente gnaisses (onde não apresentam orientação preferencial) e anfibólitos (onde a atitude dos pegmatitos é concordante com a da rocha encaixante). Francesconi *et al.* (1975) apontaram, a partir da análise de tendência de superfície, que um dos focos de fluídos pegmatíticos se encontra na região sudoeste da quadrícula de Cassiterita.

Segundo Pires & Pires (1992) o Distrito Pegmatítico de São João del Rei é constituído por cerca de 250 corpos pegmatíticos localizados na região de contato entre o granito Santa Rita e o *greenstone belt* Barbacena. Regionalmente o zoneamento destes pegmatitos é definido pela presença de moscovita, relativas proporções de tantalita, columbita e microlita, além de atitude espacial e tamanho dos corpos pegmatíticos. Sendo assim os corpos foram separados em 4 tipos: 1) Pegmatitos intragraníticos: São escassos, tem até 0,5 m de espessura, com mergulho frequentemente íngreme, não zonados, sem moscovita e com “biotita”. Ocasionalmente com grandes cristais de magnetita em matriz quartzo-feldspática, podendo ter ainda minerais que contenham ETR, tais como monazita, xenotímio, zircão e granada; 2) Pegmatitos proximais (periplutônicos): Localizados entre o exocontato do granito e a superfície sem moscovita. Apresentam espessuras de até 1 m, mergulho íngreme, biotita subordinada e um ligeiro aumento de granada e metais raros. Cassiterita ocorre na forma de finos grãos bem como columbita está presente em pequenos cristais tabulares; 3) Pegmatitos mediais: Se apresentam como corpos

unitários ou vários pequenos corpos na forma de diques paralelos e estão localizados a cerca de 5 km da borda do granito Santa Rita. Apresentam moscovita abundante, são predominantemente não zonados e têm aumento significativo de metais raros. A mineralogia é composta, basicamente, de cassiterita, tantalita-columbita em proporções variadas na relação Nb/Ta, rara microlita e granada em menores quantidades que os do tipo 2; 4) Pegmatitos distais: Se encontram a distâncias de até 15 km da borda do granito, possuem entre 1 e 20 metros de espessura e são concordantes com a foliação principal do *greenstone belt* Barbacena. Apresentam diversas formas, atitudes variando de horizontal a vertical e característico zoneamento interno.

Lagache & Quéméneur (1997) realizaram estudos nos corpos pegmatíticos da mina da Volta Grande e os caracterizaram como enriquecidos em Rb (microclínio, moscovita, “lepidolita” e “zinnwaldita”) e Li (espodumênio e “lepidolita”), bem como subdividiram internamente os corpos em três regiões: de parede, intermediária e núcleo.

Rodrigues (1998) caracterizou os efeitos metassomáticos nos pegmatitos da mina da Volta Grande como variáveis em relação aos teores de K, Na, Li e B, bem como relacionou-os a uma baixa salinidade dos fluidos aquosos.

Pereira *et al.* (2003) caracterizaram a presença de hafnã zirconífero no corpo E da mina da Volta Grande, enquanto Pereira *et al.* (2004) descreveram inclusões sólidas de zircão hafnífero, hafnã zirconífero, microlita e “bariomicrolita” em cassiterita de pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei. Associaram estas inclusões a uma cristalização no estágio hidrotermal de evolução dos corpos. Sugeriram que a cassiterita presente nos corpos da província estaria relacionada a dois estágios: magmático e hidrotermal; e que essa apresentaria um caráter tardio em relação aos niobotantalatos.

Diniz *et al.* (2004) observaram, por meio de catodoluminescência, que os cristais opaco de zircão eram metamíticos ou continham núcleos fragmentados; sendo assim dataram 4 grãos de zircão translúcidos, vermelho-vinho, pelo método Pb-Pb e obtiveram idade de 2207 ± 13 Ma. Com base em observações por microscópio eletrônico e observação de crescimento segundo determinados planos cristalográficos, diferenciaram dois eventos de formação para microlita e utilizaram o método ^{205}Pb - ^{205}Pb de *spike* duplo para datar os grãos. As enriquecidas em Ba obtiveram idades de 1513 e 980 Ma, enquanto a microlita primária, enriquecidas em Na e Ca, com zoneamento concêntrico, se situa sobre a isócrona auxiliar traçada a partir de dados da datação dos grãos de zircão, sendo assim foram interpretadas como de mesma idade (2207 Ma).

Andrade *et al.* (2013) definiram a fluocalciomicrolita, $(Ca,Na, \square)_2Ta_2O_6F$, como uma fase acessória nos pegmatitos da Volta Grande além de ocorrer de forma associada hidrokenomicrolita $(\square, H_2O)_2Ta_2(O, OH)_6(H_2O)$.

Assumpção (2015) propôs um modelo para representar o zonamento do corpo A da mina da Volta Grande onde o pegmatito foi subdividido em 6 zonas: de parede, de borda, do albitito, do K-feldspato, de pegmatito granular, e de espodumênio. Caracterizou a mineralização de Ta em 3 fases: 1) Cristalização da columbita e minerais do grupo da microlita enriquecidos ou não em U; 2) Cristalização de tantalita-(Mn) a partir de minerais do grupo da microlita durante um estágio hidrotermal; 3) Uma geração de minerais do grupo da microlita enriquecidos em Ba e H_2O .

Faulstich (2016) caracterizou concentrados de minerais pesados de 12 corpos da Província Pegmatítica de São João del Rei e determinou que esses eram geralmente compostos por: minerais do grupo da columbita-euxenita, granada e microlita, além de ilmenita, magnetita, zircão, cassiterita, gahnita, monazita e xenotímio. Estabeleceu a existência de dois grupos de pegmatitos: 1) Não mineralizado, intrusivo no ortogneise Cassiterita, com idade de 2489 ± 10 Ma e 2) mineralizado em Sn-Nb-Ta, intrusivo no metadiorito Brumado, metagranitóide Ritópolis e em rochas da sequência metavulcanosedimentar Rio da Morte, com idades entre 2129 ± 33 e 2121 ± 9 Ma. Propôs ainda que a província fosse expandida, chegando a aproximadamente 2700 km^2 .

Melcher *et al.* (2017) dataram concentrados de Ta da Província Pegmatítica de São João del Rei utilizando o método U/Pb através de LA-ICP-MS e obtiveram idade de 2024 ± 7 Ma, assim como idades entre 2050 e 2090 Ma para minerais do grupo da columbita-euxenita e de 2115 Ma para cassiterita. Porém a origem das amostras é desconhecida.

Alves (2017) caracterizou mineralogicamente o corpo A da mina da Volta Grande e determinou que esse é essencialmente composto por albita, quartzo, microclínio, moscovita, espodumênio, anfibólio, holmquistita e sua fase acessória constituída por cassiterita, diopsídio, fluorapatita, fluorcalciomicrolita, goethita, ilmenita, magnetita, pirita, pirrotita, wollastonita, minerais do grupo da clorita, da granada, do epidoto e do subgrupo da columbita. Calcopirita e zircão ocorreriam como minerais traços, enquanto gahnita, monazita e xenotímio são raros. Sugeriu que a fluorapatita encontrada neste corpo registraria um evento metassomático, constatado pela presença de microinclusões de carbonato de cálcio, monazita-(Ce), rodocrosita e xenotímio-(Y) oriundos de processo de dissolução e reprecipitação. Classificou o pegmatito A da mina da Volta Grande como albita-espodumênio da classe elementos raros e família LCT, corroborando para a associação desse pegmatito a um magmatismo do tipo I ou S. Sugeriu que

os pegmatitos da mina da Volta Grande são geneticamente relacionados ao magmatismo responsável pela formação do metagranitóide Ritópolis.

Andrade *et al.* (2017) caracterizou a presença de hidroxicalciomicrolita, $[Ca_{1.5}Ta_2O_6(OH)]$, sob a forma de grãos isolados e bem formados nos pegmatitos da mina da Volta Grande.

Tabela 1. Tabela simplificada do histórico da Província Pegmatítica de São João Del Rei.

Trabalho	Área de Estudo	Descrição
Coelho (1942)	Distrito de Santa Rita	Associou a cassiterita a veios pegmatíticos que cortavam um gnaiss
Guimarães e Guedes (1944)	Região Estanífera de São João del Rei	Presença de cassiterita em São João del Rei, Resende Costa, Prados e Bom Sucesso
Rolff (1947)	Província Estanífera do Rio das Mortes	Expandiu a área da província
Rolff (1948a)	Província Estanífera do Rio das Mortes	Subdividiu os pegmatitos: a) Tipo Santa Rita - pouco mineralizados; e b) Tipo Nazareno - muito mineralizados
Rolff (1948b)	-	Tipos de jazidas: a) filões primários; b) aluviões associados a filões primários; c) aluviões provenientes de ambos
Guimarães (1950)	Mina da Volta Grande	Pegmatitos gerados em dois estágios de granitização: fase calco-sódica; e potássica. Presença de uranomicroлита
Rolff (1951 e 1952)	-	Descreveu zircão, betafita, euxenita, monazita, xenotímio, fergusonita, policrasita, itrotantalita e uraniomicroлита
Guimarães (1956a)	Província Metalogenética Estano-Tantalífera de São João del Rei	Presença de tantalita nos concentrados estudados. Utiliza a denominação Província Metalogenética Estano-Tantalífera de São João del Rei.
Guimarães & Belezkij (1956); Belezkij (1956)	Província Estano-Tantaló-Uranífera de São João del Rei	Determinaram a zonação da província quanto a mineralização de U. "Zona do Oeste" rica em U e "Zona do Nordeste" pobre em U.
Guimarães (1957)	Distrito de Nazareno	Descreveu bityita no pegmatito Germinal.
Heinrich (1959)	Distrito de São João del Rei	Sugeriu a ocorrência de corpos zonados e não zonados.
Heinrich (1964)	Distrito de São João del Rei	Indicou a existência de pegmatitos pré-tectônicos e pós-tectônicos com base em sua mineralogia.
Dirac & Ebert (1967)	Mina da Volta Grande	Idades K/Ar de 1105 ± 39 e 1186 ± 98 Ma.
Francesconi (1972)	Pegmatitos:Serra, Volta Grande, Minas Brasil, Paiol Cavalo do Buraco. Garimpos: Cascalho Preto, Socêgo, Fazenda Olaria e Mato Virgem	Descreveu a mineralogia dos concentrados de diversos corpos e garimpos sugerindo que os pegmatitos são do tipo complexo e que estão encaixados em anfibólio-xistos ou em gnaisses.
Francesconi (1975)	Pegmatitos da região de São João del Rei	Soluções mineralizantes em Sn-Nb-Ta seriam provenientes da mesma fonte.
Pires e Pires (1992)	Distrito Pegmatítico de São João del Rei	Quatro zonas de pegmatitos: 1) Intragraníticos; 2) Proximais; 3) Mediais; e 4) Distais.
Lagache e Quéméneur (1997)	Mina da Volta Grande	Descreveram os corpos da mina da Volta Grande. Presença de zonas (de parede, intermediária e núcleo).
Rodrigues (1998)	Mina da Volta Grande	Inclusões fluídas aquosas de baixa salinidade em quartzo.
Pereira <i>et al.</i> (2003)	Província Pegmatítica São João del Rei	Descrição de hafnó zirconífero e de zircão hafnífero em drenagem que corta o corpo E da mina da Volta Grande.
Pereira <i>et al.</i> (2004)	Província Pegmatítica São João del Rei	Descreveram a cassiterita e suas inclusões sólidas das áreas de Nazareno, São Tiago, Ritápolis, São João del Rei e Coronel Xavier Chaves.
Diniz & Hofmeister (2004)	Mina da Volta Grande	Idades de zircão (2207 ± 13 Ma), microлита rica em Ba (1513 Ma e 980 Ma) e microлита incolor rica em Na e Ca (2207 Ma).
Andrade <i>et al.</i> (2013)	Mina da Volta Grande	Presença de fluorcalciomicroлита e hidrokenomicroлита.
Assumpção (2015)	Mina da Volta Grande	Modelo de zonamento subdividido em 6 zonas: de parede; de borda (ou biotítico); do albitito; do K-feldspato; de pegmatito granular; e de espodumênio.
Faulstich (2016)	Província Pegmatítica São João del Rei	Caracterizou corpos não mineralizados (2489 ± 10 Ma) e mineralizados (2129 ± 33 e 2121 ± 9 Ma)
Melcher <i>et al.</i> (2017)	Província Pegmatítica São João del Rei	Idades de concentrado de Ta (2024 ± 7 Ma), columbita (2050 a 2090 Ma) e cassiterita (2115 Ma).
Alves (2017)	Mina da Volta Grande	Associou o corpo pegmatítico A da mina da Volta Grande com um magmatismo tipo I ou S.
Andrade <i>et al.</i> (2017)	Mina da Volta Grande	Presença de Hidroxicalciomicroлита.

5 – SUPERGRUPO DO PIROCLORO

Segundo Rouse *et al.* (1998), os minerais do supergrupo do pirocloro cristalizam no sistema isométrico (grupo espacial Fd3m ou seus subgrupos) e podem ser representados pela fórmula geral: $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$ (Figura 13).

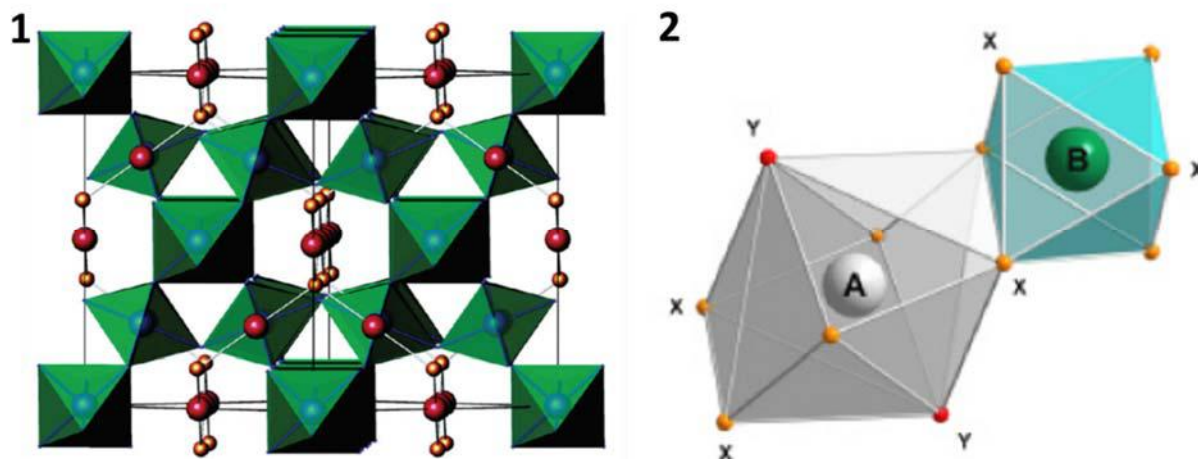


Figura 13. 1) Estrutura ideal de um cristal de pirocloro vista ao longo do eixo [110]. Sítio A em vermelho, sítio Y em laranja e BO_6 representado pelo octaedro verde (Henderson *et al.* 2007); 2) Modelo esquemático representando a estrutura cristalina de um pirocloro (Fonte: webmineral.com).

O sítio A pode comportar Na, Ca, Ag, Mn, Sr, Ba, Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Y, Ce (e outros ETR), Sc, U, Th, \square , ou H_2O . O sítio B é tipicamente ocupado por Ta, Nb, Ti, Sb^{5+} , W e por vezes por V^{5+} , Sn^{4+} , Zr, Hf, Fe^{3+} , Mg, Al e Si. O sítio X normalmente é ocupado por O, mas pode ser também ocupado por OH e F. Por fim, o sítio Y é comumente preenchido por um ânion, mas também pode não ser ocupado (vacância), ou ser ocupado por H_2O ou um cátion monovalente grande (OH, F, \square , H_2O , K, Cs e Rb). Os símbolos m , w e n representam parâmetros de ocupação incompleta dos sítios A, X e Y respectivamente, Atencio *et al.* (2010). Não é identificada presença de vacância no sítio B (Borodin & Nazarenko 1957, Van Wambeke 1970).

5.1 – Classificação dos Minerais do Supergrupo do Pirocloro

Hogarth (1977) apresentou uma proposta de classificação e nomenclatura para o supergrupo do pirocloro (Tabela 2), reduzindo a proliferação dos nomes. Recentemente constatou-se que a proposta de classificação de Hogarth (1977), não seguia as regras atuais da CNMNC-IMA (*Commission of New Minerals Nomenclature and Classification – International Mineralogical Association*) para nomenclatura mineralógica. A classificação de Hogarth (1977) designava prefixos de acordo com a ocupação de 20% ou mais do sítio A por cátions não

convencionais (que não fossem Ca e Na), além de não diferenciar as predominâncias de cálcio e sódio.

Na intenção de sanar as ambiguidades e enquadrar a nomenclatura dos minerais do supergrupo do pirocloro aos requisitos propostos pela CNMNC-IMA, Atencio *et al.* (2010) propuseram uma nova concepção de nomenclatura baseada nos íons que ocupam predominantemente os sítios A, B e Y.

Tabela 2. Tabela de classificação de Hogarth (1977) para classificação de minerais do supergrupo do pirocloro.

Subgrupo definido por 8 átomos (□, Nb, Ta, Ti)			Pirocloro Nb + Ta > 2Ti Nb > Ti	Microlita Nb + Ta > 2Ti Ta ≥ Nb	Betafita 2Ti ≥ Nb + Ta
	Na + Ca, mas nenhum outro átomo do sítio A > 20% do total de átomos desse sítio		pirocloro	microlita	
Espécie definida pela ocupação do sítio A. □, K, Sn, Ba, ETR, Pb, Bi, U	Um ou mais átomos do sítio A com exceção de Na e Ca, > 20% do total desse sítio. Espécies denominadas pelo átomo mais abundante no sítio A, diferente de Na ou Ca	K	kalipirocloro		
		Sn		stannomicrolita	
		Ba	barioprocloro	bariomicrolita	
		ETR*	yttropirocloro ($\sum Y > \sum Ce$)** cerioprocloro ($\sum Ce > \sum Y$)		yttrobetafita ($\sum Y > \sum Ce$)
		Pb	plumboprocloro	plumbomicrolita	plumbobetafita
		Bi		bismutomicrolita	
		U	uranoprocloro	uranomicrolita	betafita

*ETR = Y + (La → Lu), e para fins de definição de espécie ETR conta como um átomo do sítio A

** $\sum Y = Y + (Gd \rightarrow Lu)$; $\sum Ce = La \rightarrow Eu$

O íon predominante no sítio B determina a qual dos cinco grupos, dentro do supergrupo do pirocloro, pertence o mineral, podendo ser: grupo do pirocloro, quando o íon predominante é o Nb (nióbio); grupo da microlita, quando Ta (tântalo) é predominante; grupo da betafita, quando Ti (titânio) é predominante; grupo da roméita, quando Sb (antimônio) é predominante; e grupo da elsmoreita quando W (tungstênio) é predominante. Definido em qual grupo o mineral se encaixa, a nomenclatura dos minerais é tida a partir de um radical que remete ao nome do grupo (ex.: pirocloro) que é precedido por até dois prefixos referentes ao predomínio na ocupação dos sítios Y e A (Tabela 3) (ex.: hidrokenoprocloro). Caso ambos os sítios tenham a mesma dominância, para que não haja ambiguidade um dos prefixos é omitido (ex.: hidropirocloro).

Em teoria o método de classificação é relativamente simples, no entanto há dificuldades quanto à determinação da presença e quantificação da vacância, bem como

dificuldades ainda maiores na distinção entre OH e H₂O na ocupação do sítio Y. No primeiro caso, referente a vacância, é atribuída para completar o sítio quando há ausência de carga na partir da formula estrutural final obtida. No segundo caso, referente a OH e H₂O, evidencia uma incerteza que afeta a classificação destes minerais, sendo necessário recorrer ao equilíbrio de cargas para determinar a quantidade de carga positiva excedente e compensa-la com OH. A massa referente a hidroxila é subtraída do total da perda de massa, atribuindo assim os valores de massa restantes a H₂O. Esse procedimento se dá com a associação dos dados químicos obtidos por microsonda eletrônica além dos dados vibracionais da espectroscopia de infravermelho e de perda de massa das análises termogravimétricas.

Tabela 3. Tabela esquemática para utilização dos prefixos no processo de nomenclatura dos minerais do supergrupo do pirocloro.

Dominante no sítio A	Dominante no sítio Y				
	OH (Hidroxi)	F (Fluor)	O (Oxi)	H ₂ O (Hidro)	□ (Keno)
Na (Natro)					
Ca (Calcio)					
Sn ²⁺ (Stanno)					
Sr (Strontio)					
Pb ²⁺ (Plumbo)					
Sb ³⁺ (Stibio)					
Y (Yttro)					
U ⁴⁺ (Urano)					
H ₂ O (Hidro)					
□ (Keno)					

6 – MÉTODOS APLICADOS AO ESTUDO

O presente capítulo destina-se a explicar e individualizar as diferentes etapas relacionadas à realização deste trabalho. A metodologia utilizada se dividiu em uma etapa pré-campo, coleta de amostras em campo, preparação de amostras e análises em laboratório.

6.1 – Etapa pré-campo

A etapa pré-campo foi destinada à leitura e compilação de dados publicados referentes à região de estudo e ao enxame de pegmatitos da Província Pegmatítica São João del Rei, com foco principal na presença de minerais do supergrupo do pirocloro.

6.2 – Etapa de campo

A campanha de campo se desenvolveu com o apoio da empresa AMG Mineração, que designou o técnico em geologia André Ferreira e o geólogo Caymon Assumpção para acompanhar a equipe do projeto e indicar os locais com a presença de pegmatitos conhecidos pela empresa.

Foram coletadas 16 amostras de material saprolítico provenientes da alteração intempérica de corpos pegmatíticos que afloram nas proximidades da mina da Volta Grande (amostras VG-01 a VG-12) e da região próxima a Coronel Xavier Chaves (amostras VG-13 a VG-16) (Figura 14 e Tabela 4). Em cada amostra, coletado cerca de 20 a 25 kg de material (Figura 15) que posteriormente foi submetida a deslamagem, peneiramento e concentração de minerais pesados por bateia num leito ativo de drenagem (Figura 16).

A deslamagem foi efetuada em leito ativo de drenagem para remoção do excesso de material argiloso. O material saprolítico foi inicialmente colocado em baldes e lavado com a presença de água corrente (Figura 16A). Durante a lavagem, o material foi agitado em água com o intuito de colocar o material fino em suspensão, que posteriormente é retirado do balde. Essa fase é realizada diversas vezes até que a cor da água esteja bem clara, evidenciando a presença reduzida de material fino em suspensão.

O material resultante foi então peneirado em peneira com malha de 2 mm, visando remover partículas e agregados de partículas com tamanhos superiores ao da malha para o prosseguimento do processo (Figura 16B).

A fração que passa pela peneira é bateada com o objetivo de concentrar os minerais pesados e descartar o excesso de minerais leves como quartzo, feldspato, caolinita e eventualmente mica (Figura 16C e 16D).

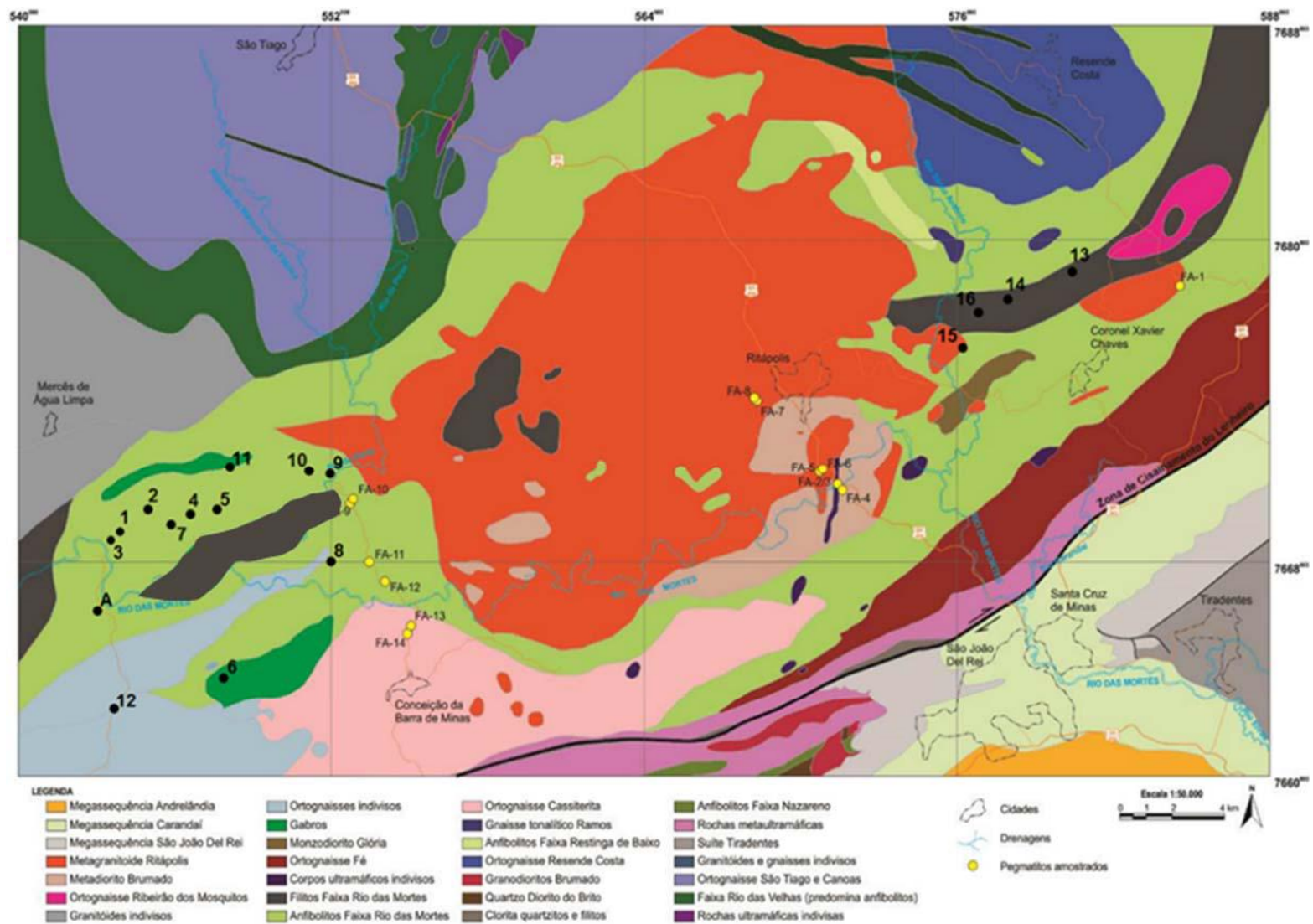


Figura 14. Mapa litológico da porção central da Província Pegmatítica de São João Del Rei. Pontos FA (em amarelo) referentes a tese de doutorado de Faulstich (2016). Na cor preta pontos desse trabalho (Modificado de Faulstich *et al.* 2016).

Tabela 4. Tabela de pontos com nomes dos pontos, coordenadas, nome dos corpos/localidades e rochas encaixantes.

Ponto	GPS		Corpo/Municípios	Rocha Encaixante
	X	Y		
VG-01	543865	7669390	Urubu (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-02	545026	7670160	Fumal (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-03	543493	7668887	Minas Brasil - Urubu (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-04	546445	7669871	Palmital (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-05	547618	7670080	Prata (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-06	547783	7663548	Moinho e Serra (Cassiterita)	Complexo metaultramáfico Manuel Inácio
VG-07	545810	7669760	Lagoinha (São Tiago)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-08	552125	7668016	Congo fino (Cassiterita)	Filitos (Rio das Mortes)
VG-09	552019	7671295	Região Prata 2 – Taís 1 (São Tiago)	Metamáfica e metaultramáfica (Rio das Mortes)
VG-10	551333	7671445	Região Prata 2 - Taís 2 (São Tiago)	Metamáfica e metaultramáfica (Rio das Mortes)
VG-11	548053	7671638	Zizi (São Tiago)	Metamáfica (Rio das Mortes)
VG-12	543991	7662825	Estrada para Mina (Nazareno)	Anfibolito (Rio das Mortes)
VG-13	580315	7678767	Ribeirão dos Mosquitos (Resende Costa)	Filito (Rio das Mortes)
VG-14	577761	7677842	Fazenda Extrema / Cuba (Coronel Xavier Chaves)	Filitos (Rio das Mortes)
VG-15	576178	7676103	Cavalo do buraco (Coronel Chavier Chaves)	Granitoide (Ritápolis)
VG-16	576533	7677411	Penedo (Coronel Xavier Chaves)	Filito (Rio das Mortes)

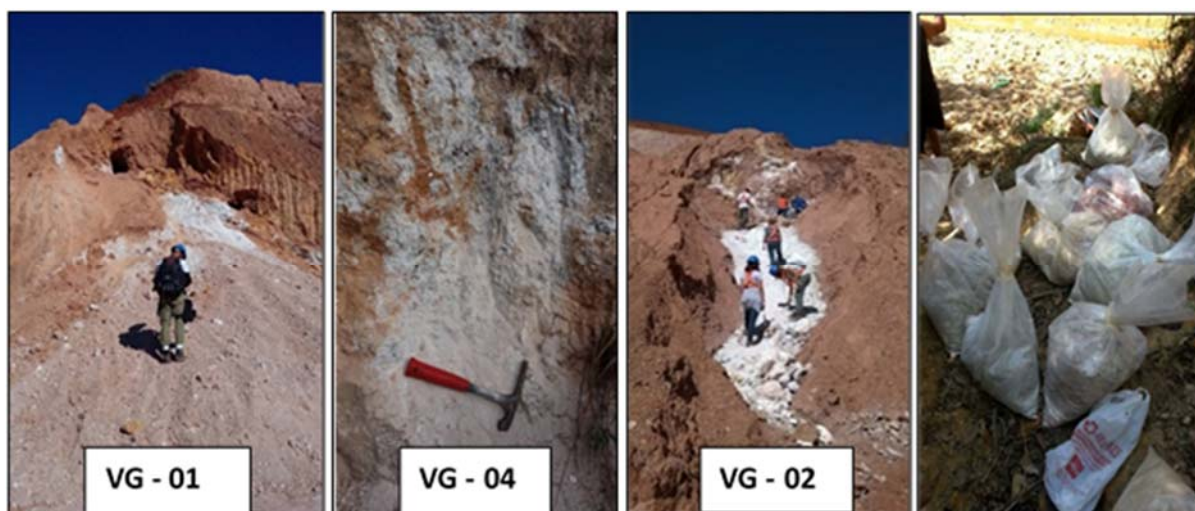


Figura 15. Amostragem de corpos pegmatíticos e produto resultante com cerca de 20 a 25 kg.

Os concentrados de minerais pesados gerados após todas as etapas citadas foram armazenados em sacos plásticos resistentes (Figura 16E) e identificados com as siglas dos pontos (Tabela 4). Em seguida foram encaminhados para o Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) para a preparação das amostras em laboratório para estudo por estereomicroscopia.



Figura 16. Fase realizada para a obtenção do concentrado de minerais pesados a partir de saprólitos de pegmatitos. A: Processo de deslamagem; B: peneiramento; C e D: concentração de minerais pesados em bateia; E: produto final (concentrado de minerais pesados).

6.3 – Etapa de preparação de amostras

Esta fase envolve o tratamento laboratorial realizado para a preparação dos concentrados de minerais pesados, que foram estudados por estereomicroscopia binocular com auxílio de microsonda Raman (Figura 17).

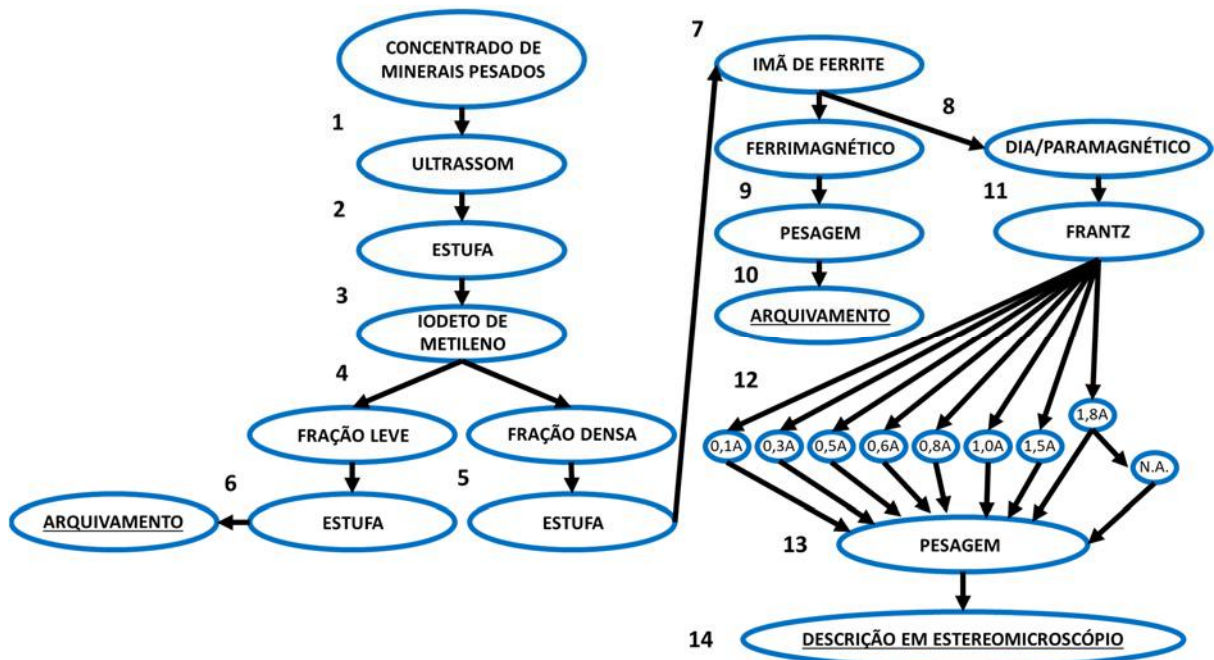


Figura 17. Diagrama esquemático simplificado do tratamento laboratorial dos concentrados de minerais pesados.

O procedimento se inicia com o processamento do concentrado de minerais pesados no ultrassom (Figura 18) para remoção de impurezas e finos remanescentes, bem como para desagregar partículas argilosas ou de óxidos-hidróxidos de Fe e Al que pudessem estar encrustadas nos minerais de interesse. Para atingir este objetivo cada amostra foi colocada em

um béquer com água e introduzida na cuba do equipamento, preenchido com água até um nível semelhante àquele da solução do béquer. O ultrassom cria vórtex por cavitação, submetendo os minerais a fortes vibrações, que fazem com que o material agregado ou encrustado seja liberado, em geral, sem promover danos aos minerais de interesse para o estudo. Como este processo é realizado com água, torna-se necessário que o material seja posteriormente seco em estufa a 40°C.



Figura 18. Ultrassom do Centro de Tecnologia Mineral utilizado para liberação de finos e impurezas dos concentrados de minerais pesados.

Cada amostra, já limpa e desagregada, foi separada em líquido denso, utilizando-se o iodeto de metileno (com densidade $d = 3,32 \text{ kg/L}$), funil de separação, balão *Erlenmeyer*, funis, filtros de papel e bomba de vácuo (Figura 19A). Esse processo origina um produto com densidade menor que a do iodeto de metileno e outro com densidade maior que a do iodeto de metileno (Figura 19B). Ambos os produtos são lavados com acetona para remoção de resíduo de iodeto de metileno e posteriormente são secos em estufa a 60°C.

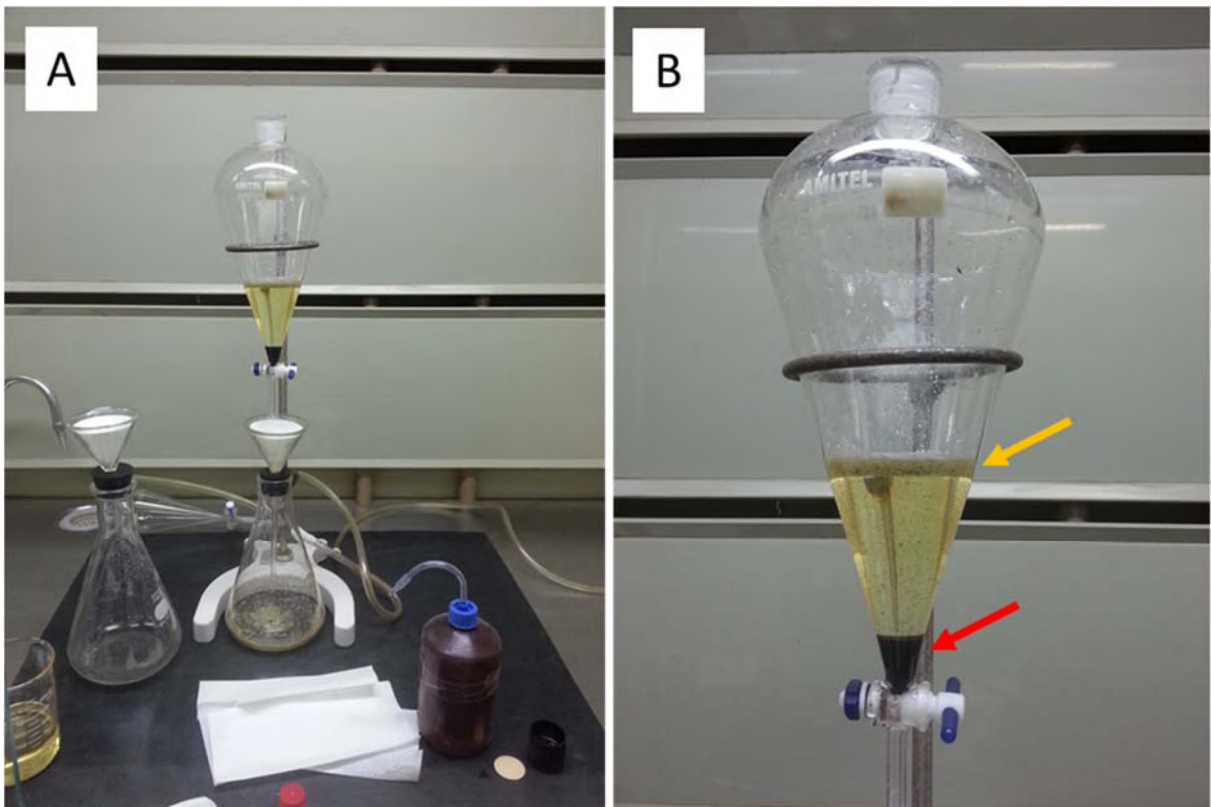


Figura 19. Separação em meio denso e materiais utilizados. A: Iodeto de metileno (3,32 Kg/L), funil de separação, balões Erlenmeyer, funis, filtros de papel e béquer. B: Detalhe do funil de separação, evidenciando a separação de minerais leves (seta amarela) dos pesados (seta vermelha).

O produto de menor densidade é pesado e arquivado, enquanto o produto de maior densidade é pesado e submetido a um processo de separação magnética. Essa etapa tem início com a separação por imã de ferrite para a remoção da fração ferromagnética (Figura 20A), representada por minerais como magnetita e pirrotita.

Em seguida, o material não atraído pelo imã de ferrite é processado no separador magnético isodinâmico *Frantz*, onde os minerais do supergrupo do pirocloro são identificados preferencialmente nas frações acima de 1,5 A. Esse separador corresponde a um eletroímã com controle de corrente nas bobinas, equipado com um funil para introdução de material e com uma calha bipartida em seguimentos que representam um caminho para grãos suscetíveis e outro para grãos não suscetíveis ao campo eletromagnético produzido (Figura 20B). A amostra inserida no funil chega à calha por meio de vibrações de intensidade regulada antes ou durante o processo. Durante as fases de separação, a calha é ajustada para uma inclinação frontal de 15° e lateral de 10°. A combinação de inclinação e corrente nas bobinas resulta em uma melhor separação da amostra. As correntes selecionadas foram 0,1A (para remoção de resquícios de minerais ferromagnéticos remanescentes da separação por imã de ferrite), 0,3A, 0,5A, 0,6A, 0,8A, 1,0A, 1,5A e 1,8A. Nesse processo gera-se um produto do concentrado de minerais pesados designado de não atraível (N.A.), que é composto pelos minerais que não foram

atraídos pelo separador magnético isodinâmico *Frantz*. As frações obtidas foram pesadas, embaladas em papel e, em seguida, introduzidas em sacos plástico resistentes e com lacre. Todas foram identificadas (Figura 20C) e direcionadas ao estudo por estereomicroscópio.

6.4 – Etapa de análises em laboratório

Essa etapa visa a identificação, classificação e análise química dos principais minerais dos concentrados, por diferentes metodologias (Figura 21), com enfoque para os que pertencem ao supergrupo do pirocloro.

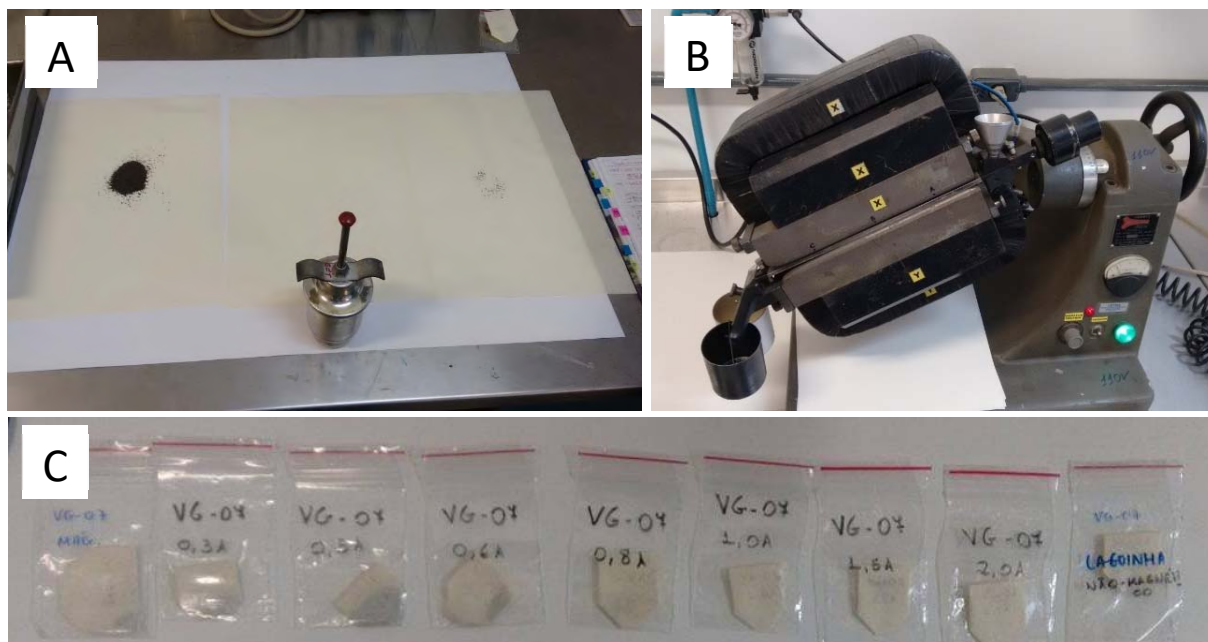


Figura 20. Processo de separação magnética. A: Imã de ferrite; B: Separador isodinâmico Frantz; C: Frações geradas a partir da classificação quanto à corrente no separador Frantz.

6.4.1 – Estereomicroscopia binocular e espectroscopia Raman

O estudo em estereomicroscópio binocular foi realizado para a determinação da composição mineralógica dos concentrados pesados de cada amostra. Nesta etapa, grãos de minerais do supergrupo do pirocloro foram selecionados para as análises subsequentes. Essa etapa foi realizada utilizando-se um microscópio estereoscópio ZEISS Discovery V8 (Figura 22A). A descrição e identificação dos minerais foi realizada com base em propriedades como cor, brilho, hábito, sistema cristalino e clivagem (Figura 22B e 22C). O procedimento envolveu a disposição dos diferentes produtos da separação magnética em uma placa de *Petri*, que foi levada ao estereomicroscópio com fundo branco ou preto. A proporção de cada mineral foi obtida através da estimativa visual de porcentagem em cada fração. Os grãos foram separados e removidos dos concentrados a partir da utilização de uma pinça não magnética. Os mesmos

foram armazenados em suportes, de acordo com a amperagem, o corpo e o grupo mineral em que se encaixavam.

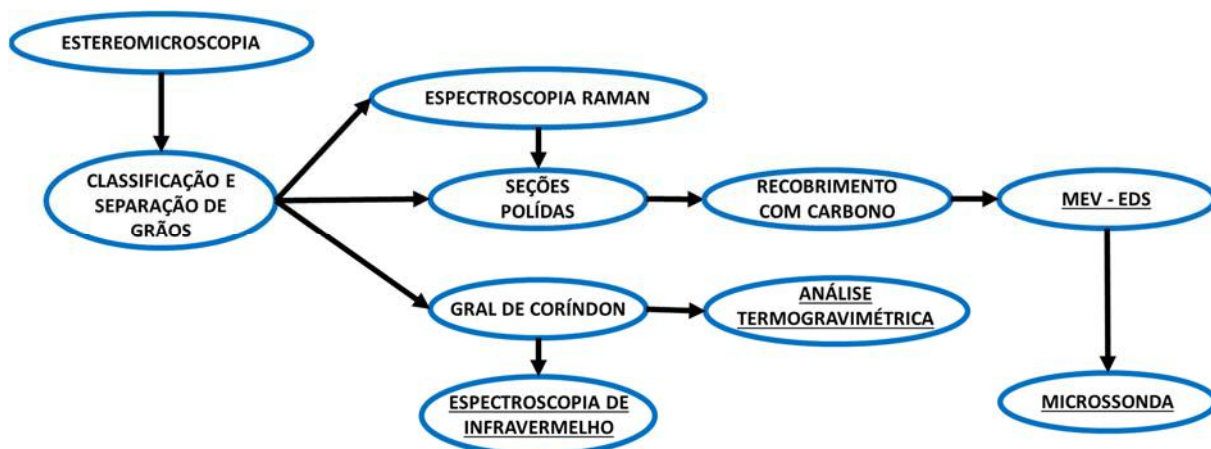


Figura 21. Diagrama esquemático simplificado dos processos analíticos realizados.

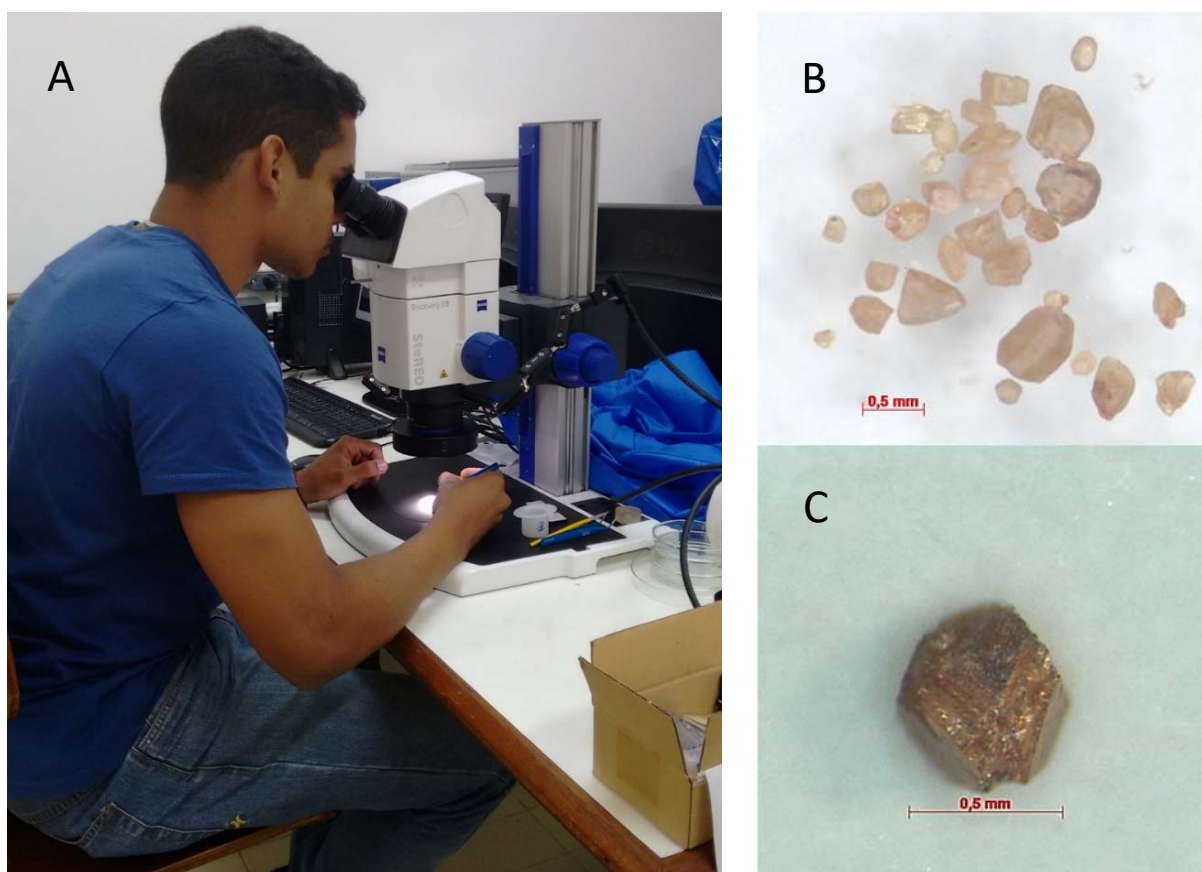


Figura 22. A: Separação de grãos por estereomicroscopia; B: Grãos de microlita de cor bege separados em estereomicroscópio; C: Grão de microlita em detalhe.

Os grãos de minerais que não foram identificados a partir de estereomicroscopia binocular foram encaminhados para análise por microsonda Raman em um equipamento modelo LabRAM800 HR da Horiba Jobin Yvon, com um detector CCD refrigerado termoeletronicamente a -70°C (efeito Peltier), com grade de difração de 1800 linhas/mm, com resolução espectral de aproximadamente $0,5\text{ cm}^{-1}$ que se encontra acoplado a um microscópio petrográfico Olympus BX41 (Neumann *et al.* 2014).

A técnica consiste no estudo da interação de um laser com comprimento de onda conhecido sobre a superfície de uma amostra. Durante este evento o feixe incidente sofre reflexão, refração, absorção e até mesmo uma combinação destas possibilidades. A espectroscopia Raman admite como processo mais importante a refração da radiação emitida.

A mineralogia básica obtida a partir do estudo por estereomicroscopia e espectroscopia Raman foi definida pela compilação de dados de diferentes bolsistas do projeto “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina da Volta Grande em São João del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subprodutos” (Cidade *et al.* 2016; Moutinho *et al.* 2016, 2017; Silva *et al.* 2017).

6.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Os grãos de minerais do supergrupo do pirocloro separados na estereomicroscopia foram embutidos em resina epóxi para a confecção de seções polidas (Figura 23).



Figura 23. Grãos embutidos em resina epóxi (seções polidas).

A preparação das amostras consistiu em aderir uma fita dupla face ao fundo de um suporte cilíndrico. Com o auxílio de estereomicroscópio binocular e de uma pinça não magnética, foram colados os grãos de minerais selecionados na outra face desta fita.

Uma mistura composta por 5 g de resina Epofix e 0,6 g de catalisador foi preparada, levada à uma câmara de vácuo para remoção de bolhas e despejada no suporte cilíndrico no

qual estavam colados os grãos. Posteriormente, 5 g da mistura foram adicionadas ao suporte e o conjunto levado à cura em temperatura ambiente, por aproximadamente 1 dia. Durante o período de cura, etiquetas de identificação de cada mineral foram confeccionadas em fundo branco. Após a solidificação da resina adicionada no suporte, a etiqueta de cada amostra foi introduzida ao suporte com 1 g da mistura (resina mais catalisador) a fim de que está se prendesse ao sistema, que em seguida foi levado à cura por aproximadamente 3 horas. Cada seção deve atingir cerca de 22 g e para isso recebe complemento com resina sob acompanhamento em balança de precisão. O passo seguinte consistiu em levar as seções à politriz Struers TegraPol 15 para desbaste e polimento. As seções já polidas e prontas para estudo tiveram suas superfícies recobertas com carbono, visando homogeneizar a condução de elétrons pela amostra, para estudo por MEV-EDS.

As análises por MEV-EDS foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT-CETEM) em um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Quanta 400, acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDS Bruker Nano Quantax 800. O equipamento foi operado em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 20 kv e *spot-size* 5. As análises foram precedidas por uma calibração espectral na qual foi utilizado um padrão de cobre com pureza de 99,995%. O tempo de aquisição de espectro para cada análise foi de 60 segundos.

Análises por MEV-EDS foram realizadas para descrição de textura e aquisição de dados de química mineral que foram utilizados na triagem de amostras selecionadas para análise por microsonda eletrônica (ME-WDS). Considerando sua maior precisão, somente os dados de química mineral obtidos por ME-WDS, foram utilizados no cálculo realizado para classificação.

As imagens foram geradas através de um detector de elétrons retroespalhados, *backscatter electrons detector* – BSD, onde a escala de cinza é proporcional ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons. A escala de cinza reflete à variação composicional, onde tons mais claros representam fases de pesos atômicos maiores e tons mais escuros representam fases de pesos atômicos menos elevados.

6.4.3 – Microsonda eletrônica (ME-WDS)

Algumas das seções polidas previamente estudadas por MEV-EDS foram submetidas também a análises por microsonda eletrônica (Tabela 5). Os critérios para seleção das seções foram: morfologia dos cristais, cor, suscetibilidade magnética e composição química previamente observada por EDS.

Tabela 5. Relação de seções analisadas preliminarmente por MEV-EDS e posteriormente por Microsonda Eletrônica (Cidade et al. 2016; Moutinho et al. 2016, 2017; Silva et al. 2017).

Corpo	Amperagem	Cor/Brilho	Nome das Seções
VG-02	Não Atraível	Castanho/Vítreo	VG-02_N.A._Cast.Vítreo
VG-02	Não Atraível	Castanho/Terroso	VG-02_N.A._Cast.Terroso
VG-05	Não Atraível	Bege/Terroso	VG-05_N.A._BegeTerroso
VG-06	2,0 A	Amarelo/Vítreo	VG-06_2,0A_Amarel.Vítreo
VG-06	Não Atraível	Amarelo/Vítreo	VG-06_N.A._Amarel.Vítreo
VG-06	Não Atraível	Castanho/Vítreo	VG-06_N.A._Cast.Vítreo
VG-07	Não Atraível	Rosa/Terroso	VG-07_1,5A_RosaTerroso
VG-12	1,5 A	Preto e Bege/Terroso	VG-12_N.A._PretoBegeTerr.
VG-12	Não Atraível	Amarelo/Terroso	VG-12_N.A._Amarel.Terr.
VG-14	Não Atraível	Rosa/Terroso	VG-14_N.A._RosaTerroso
VG-14	Não Atraível	Amarelo/Vítreo	VG-14_N.A._Amarel.Vítreo

A microsonda eletrônica tem vários detectores de espectroscopia por dispersão de comprimento de onda acoplados, que identificam cada elemento separadamente com a utilização de cristais difratores específicos, culminando em uma maior sensibilidade de detecção e melhor resolução na separação entre as energias.

As análises foram realizadas em um equipamento JEOL JXA-8230 do Centro Regional para Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI, Goiânia). As condições de análise utilizadas envolveram tensão de aceleração de elétrons de 15 Kv e 20 nA, além de *spot size* 3 μm . Os elementos analisados, bem como o nível de energia, cristal analisador utilizado e padrão de calibração estão dispostos no Anexo 1a. O diâmetro dos pontos analisados equivale a aproximadamente 5 μm .

As análises de microsonda eletrônica têm como resultado a porcentagem de massa dos elementos em óxidos e porcentagem de F (flúor) (Anexo 1b). Com esses dados, o número de átomos de cada elemento em cada análise foi calculado utilizando-se fatores de conversão elemento/óxido. Os elementos são alocados, através de seu número de átomos, nos devidos sítios de acordo com as instruções de classificação e nomenclatura sugerida por Atencio *et al.* 2010. Os resultados obtidos foram então normalizados para uma ocupação máxima de 2 átomos no sítio B da fórmula geral do supergrupo do pirocloro (Anexo 1e) (Atencio *et al.* 2010). Uma explicação geral da metodologia do cálculo de fórmulas estruturais a partir de dados de química mineral pode ser encontrada no Manual de Ciência dos Minerais (Klein & Dutrow 2012).

6.4.4 – Espectroscopia de infravermelho

No estudo por espectroscopia de infravermelho os grãos de microlita previamente selecionados (Figura 24A) foram pulverizados em gral de coríndon (Figura 24B), para homogeneizar o material. Devido à pouca quantidade de material obtido, somente algumas amostras foram selecionadas para o estudo, sendo elas as amostras dos corpos VG-02, VG-06 e VG-12 (Figura 24C).

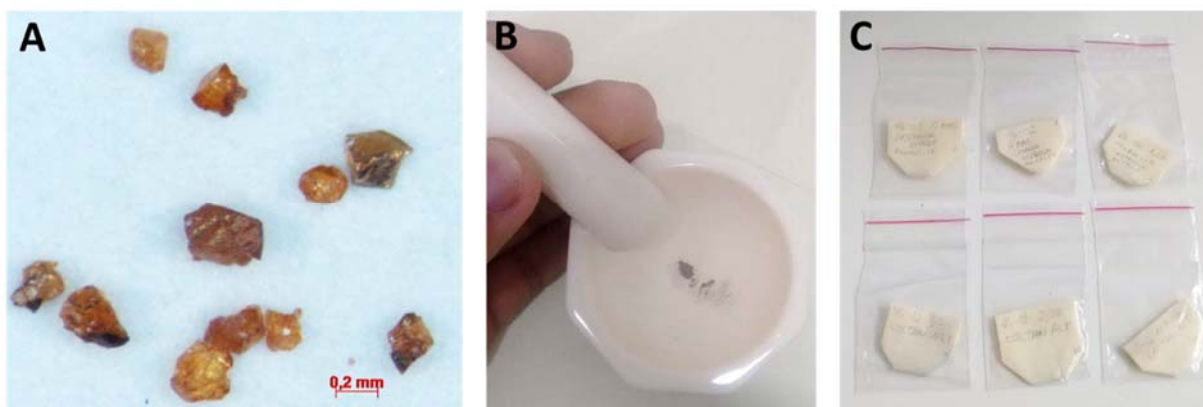


Figura 24. A: Grãos de microlita pré-selecionados; B: Pulverização dos grãos de microlita; C: Materiais gerados e utilizados no preparo das pastilhas de brometo de potássio (KBr).

A confecção das pastilhas de KBr foi realizada no Laboratório de Espectrometria de Fluorescência de Raios X – CETEM e para tal foi utilizada uma balança de precisão (Figura 25A). Foram adicionados 0,300 g de KBr e 0,006 g da amostra em um mesmo recipiente. A mistura foi homogeneizada no gral e por vortex e em seguida submetida a uma prensa automática com uma programação de três etapas de 10 segundos de duração e pressões de 3, 6 e 9 toneladas (Figura 25B). O produto final corresponde às pastilhas de KBr (Figura 25C), com cerca de 1,3 cm de diâmetro. Para obtenção de bons resultados por espectroscopia de infravermelho, as pastilhas precisam ser translúcidas de modo a deixar que o feixe as atravesse e chegue ao detector.

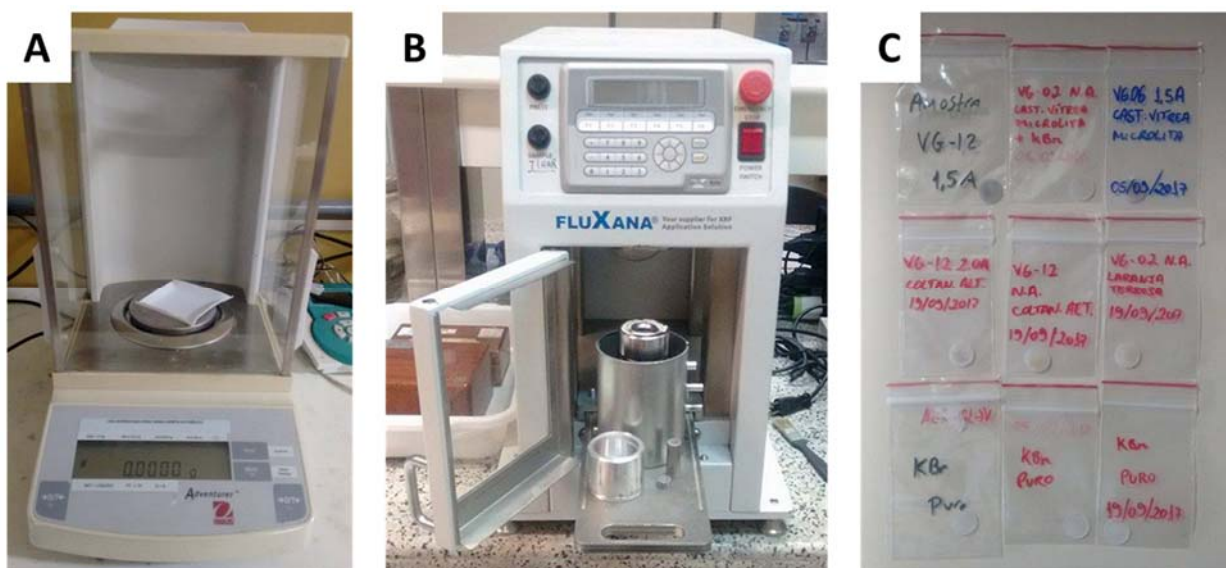


Figura 25. A: Balança de precisão; B: Prensa automática; C: Pastilhas de KBr.

As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE) – CETEM, por meio de um espectrômetro no infravermelho modelo PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR (Figura 26A), onde a pastilha é colocada perpendicularmente à passagem do raio infravermelho e o detector fica posicionado atrás da pastilha. Antes da aquisição de dados é necessário calibrar o *background* a partir de uma aquisição em pastilha de KBr pura (sem mistura com amostra). Terminado este processo troca-se a pastilha pura por uma com amostra e efetua-se a aquisição. Através de um software de aquisição e interpretação, configurado para uma região do espectro entre $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$, já que as bandas de interesse estão compreendidas entre $1640 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ e $3700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ segundo Andrade *et al.* (2013), utilizando resolução de 16 cm^{-1} , intervalo de dados de 1 cm^{-1} e 30 varreduras, foram obtidos espectros referentes às ligações moleculares presentes no material (Figura 26B).

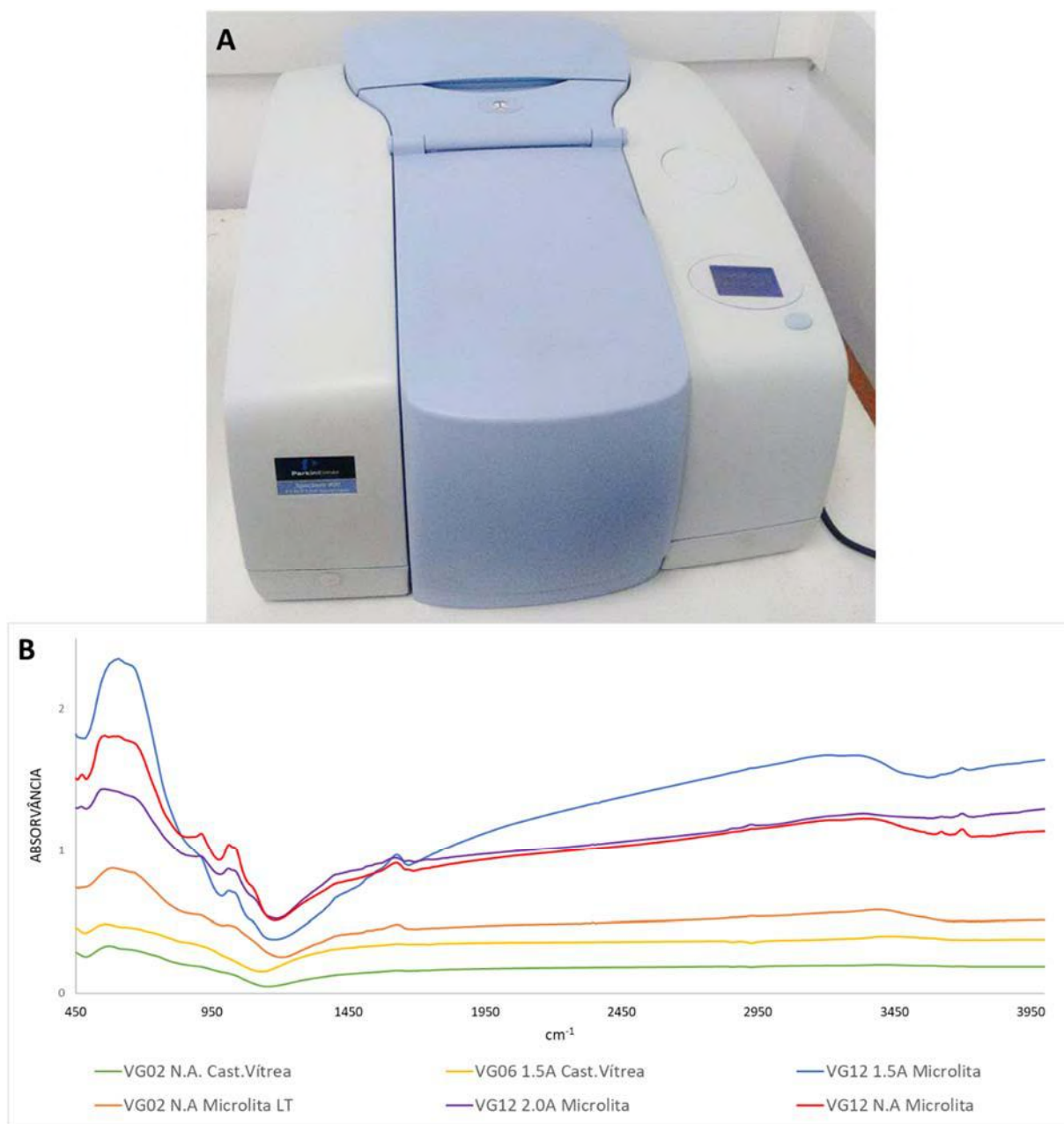


Figura 26. A: Infravermelho PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR; B: Espectros infravermelho das amostras VG-02, VG-06 e VG-12.

6.4.5 – Análise termogravimétrica (ATG)

A partir do material pulverizado e com quantidade suficiente para análise, amostras dos corpos VG-02 e VG-12 foram submetidas a aquecimento programado para quantificar sua perda de massa (possivelmente devido à presença de H₂O e OH). As análises foram realizadas no Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) por meio de um equipamento Mettler Toledo STAR^e System com fluxo de gases regulado por um rotâmetro (Figura 27).



Figura 27. Analisador termogravimétrico modelo Mettler Toledo STAR^c System com fluxo de gases controlado.

Os parâmetros utilizados envolveram atmosfera de N₂ com fluxo controlado de 50 ml min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ em um range de temperatura entre 50°C e 1200°C. N₂ foi utilizado como gás de proteção da balança com fluxo de 20 ml min⁻¹.

As análises foram precedidas pela aquisição da linha de base que corresponde aos valores medidos em duas análises de cadinhos de platina vazios. A primeira para calcinar o cadinho e a segunda para produzir a linha-base, que será subtraída das análises. Posteriormente, com o auxílio de uma balança de precisão o material é pesado e inserido em um cadinho (Tabela 6).

Tabela 6. Pesagem das amostras antes das análises.

Amostra	Peso Inicial (mg)
VG-02 N.A. Cast.Vítrea	13,1 mg
VG-02 N.A. Microlita LT	10,6 mg
VG-12 1,5A Microlita	9,6 mg
VG-12 2,0A Microlita	8,6 mg
VG-12 N.A. Microlita	16,7 mg

Conhecendo a massa de cada amostra, coloca-se as mesmas no equipamento que por sua vez é programado para realizar as análises em sequência. Como resultado temos um gráfico relacionando perda de massa (normalizada à massa inicial = 100%) e fluxo de calor com a temperatura para cada amostra (Figura 28).

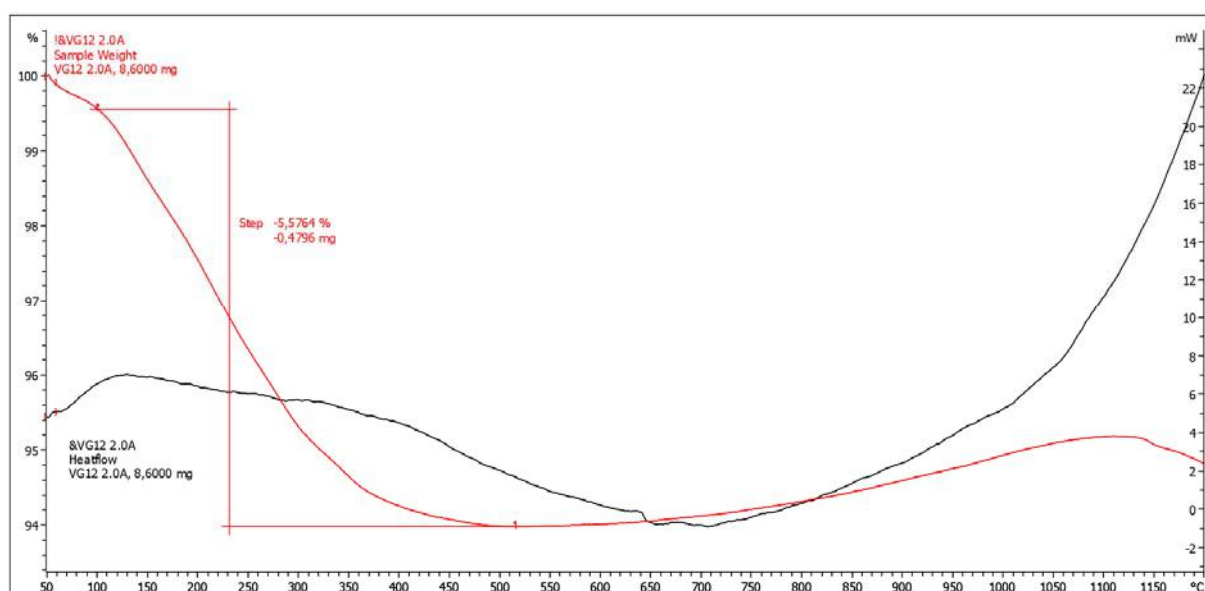


Figura 28. Gráfico de variação de massa e fluxo de calor em função da temperatura da amostra VG-12 2,0A Microlita. Em vermelho o gráfico referente à massa, com destaque para o degrau que evidencia uma perda de massa de 5,6 %.

7 – RESULTADOS

O presente capítulo é destinado a apresentar os resultados encontrados durante o processo de pesquisa. Incluindo o diagnóstico de dois membros ainda não descritos segundo a classificação sugerida por Atencio *et al.* (2010), sendo eles a oxicalciomicrolita e a kenomicrolita.

7.1 – Mineralogia Básica

A partir dos dados obtidos por estereomicroscopia, espectroscopia Raman e estimativa visual de porcentagem, foram confeccionados uma tabela e um gráfico de distribuição da mineralogia básica encontrada em cada corpo pegmatítico (Tabela 7 e Figura 29).

Tabela 7. Composição mineralógica dos pegmatitos, grãos selecionados por estimativa visual (em %, Tr igual a traço e n.d. não determinado) (Neumann *et al.* 2017).

	VG-01	VG-02	VG-03	VG-04	VG-05	VG-06	VG-07	VG-08	VG-09	VG-10	VG-11	VG-12	VG-13	VG-14	VG-15	VG-16
Granada	2,6	4,3	25,0	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	34,8	2,8	19,2	0,2	n.d.	27,0	0,9	1,3
Granada alterada	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,3	43,7	4,8	n.d.	0,2	10,6	n.d.	n.d.
Óxido / Hidróxido de Fe	0,9	9,2	3,8	4,3	2,6	0,2	8,9	8,1	n.d.	8,8	1,1	4,7	n.d.	2,8	n.d.	n.d.
Ilmenita	1,1	0,4	0,8	4,9	21,6	0,1	4,6	5,5	0,7	41,1	67,6	13,3	3,4	0,0	1,0	0,1
Óxido de Mn	n.d.	3,6	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	0,6	3,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Columbita - Euxenita	15,5	22,7	62,5	77,9	60,1	21,1	75,1	48,0	37,9	1,7	0,5	0,9	72,4	27,9	86,9	93,7
Columbita - Euxenita alterada	0,0	13,1	1,7	0,1	n.d.	64,2	n.d.	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	37,0	n.d.	16,7	n.d.	n.d.
Monazita	1,0	3,9	0,1	8,9	0,5	3,5	0,7	2,3	5,0	1,7	0,9	n.d.	1,7	4,4	0,2	n.d.
Epidoto/ Clinozoisita	0,2	0,5	0,1	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	n.d.	0,2	n.d.	n.d.
Xenotímio	n.d.	2,0	n.d.	2,6	1,0	0,1	6,9	n.d.	2,4	n.d.	0,2	n.d.	7,9	0,4	0,9	n.d.
Gahnita	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,4	n.d.	4,6	n.d.	n.d.	n.d.	7,3	n.d.
Cassiterita	75,8	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	1,4	n.d.	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12,0	0,0	n.d.	n.d.
Microlita	n.d.	13,7	0,2	0,3	5,2	6,9	0,1	Tr	Tr	n.d.	0,5	20,1	Tr	3,1	n.d.	Tr
Pirocloro	n.d.	22,6	0,1	n.d.	n.d.	0,5	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0	n.d.	n.d.
Zircão	1,3	4,0	4,8	0,9	5,6	0,6	2,8	3,1	0,4	n.d.	0,3	21,5	2,3	6,9	1,9	4,7
Titanita	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Rutilo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,3	n.d.	n.d.	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Quartzo	1,5	n.d.	n.d.	n.d.	1,1	0,4	n.d.	2,0	n.d.	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	0,0	1,0	0,2
Pirita	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,85	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fragmento de rocha	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Vanadato de Bi	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

7.2 – Minerais do Supergrupo do Pirocloro

O gráfico posterior (Figura 29) explicita a presença de minerais do supergrupo do pirocloro na maioria dos concentrados estudados, ocorrendo em proporção superior a 1% nos corpos VG-02, VG-05, VG-06, VG-12 e VG-14; menor que 1% nos corpos VG-08, VG-09, VG-13 e VG-16 e não ocorrendo nos corpos VG-01, VG-10 e VG-15.

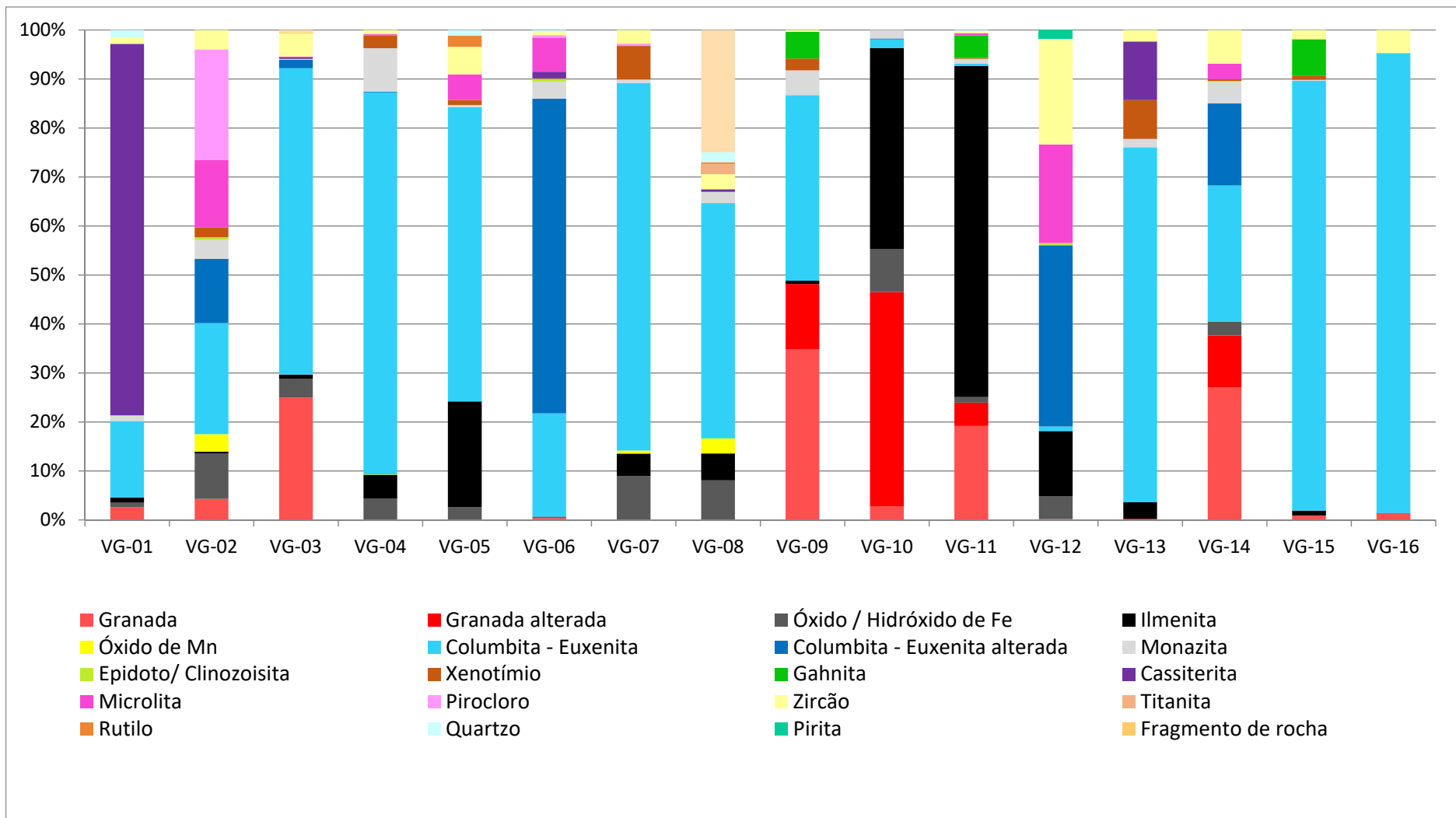


Figura 29. Gráfico de composição mineralógica dos pegmatitos estudados.

Devido às semelhanças químicas e estruturais dentro do supergrupo, não é possível determinar, com as técnicas aplicadas até o momento, com precisão em qual/quais grupo(s) se encaixa cada grão mineral.

Os espécimes do supergrupo do pirocloro se apresentaram com cores variadas (castanha, amarela, rosa, preta e bege), translúcidos a opacos e euédricos a anédricos (Figura 30).

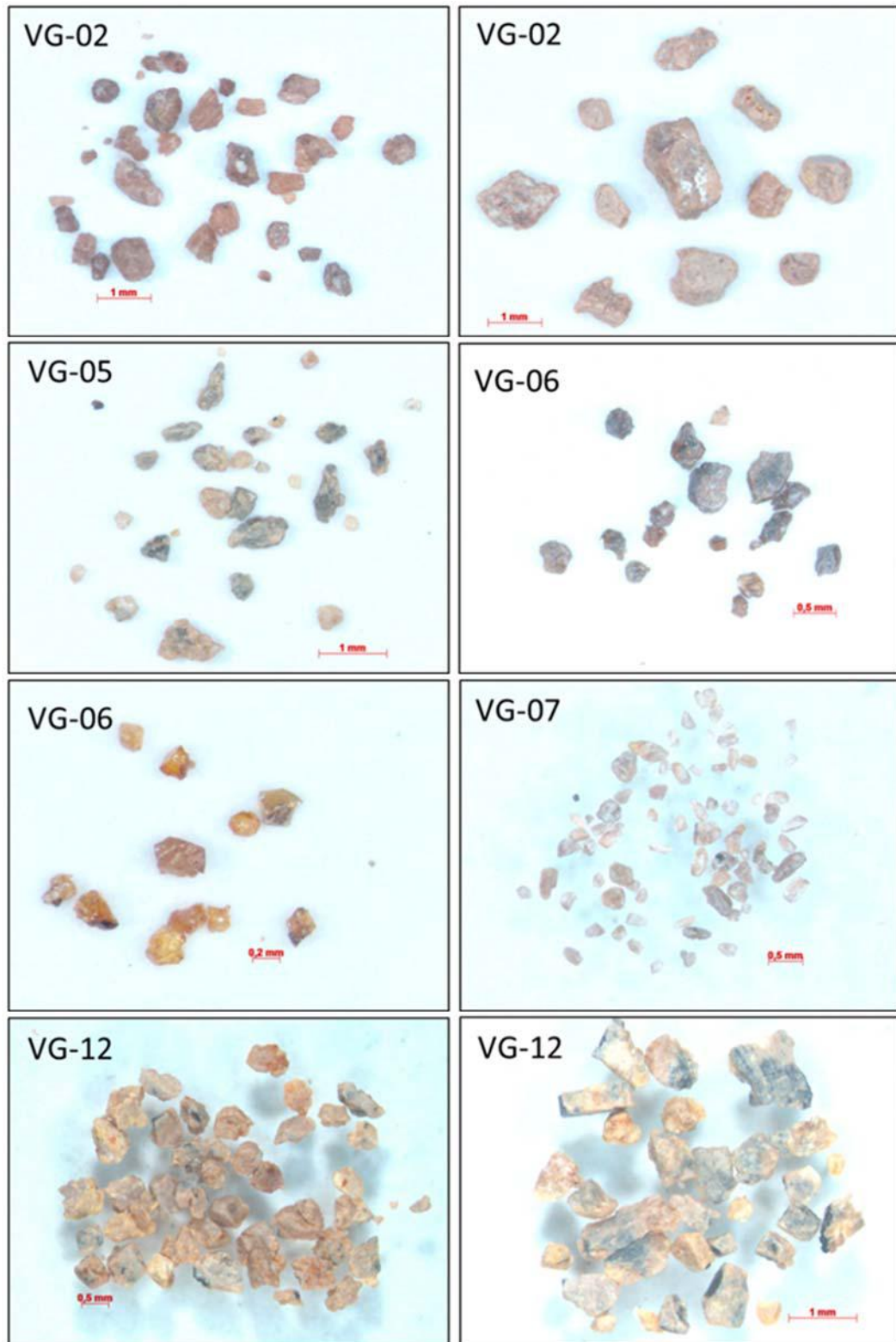


Figura 30. Fotos de grãos de minerais do supergrupo do pirocloro encontrados nos concentrados estudados, que apresentam, cores capacidade de deixar passar a luz e formas diferentes.

7.2.1 – Grupo da Microlita

Foram estudadas 18 seções polidas de minerais do supergrupo do pirocloro por MEV-EDS, sendo elas dos corpos VG-02, VG-05, VG-06, VG-07, VG-12 e VG-14. A partir dos dados de química mineral adquiridos foram identificadas inclusões de columbita-(Fe), columbita-(Mn), tantalita-(Fe), tantalita-(Mn), quartzo, cassiterita e zircão, além de associação com quartzo, biotita, zircão e cassiterita.

As composições químicas obtidas para minerais do supergrupo do pirocloro indicaram que o sítio B é majoritariamente ocupado por Ta, classificando estes como membros do grupo da microlita.

Os minerais do grupo da microlita ocorrem como grãos euédricos (Figura 33A), subédricos (Figura 33B), ou anédricos (Figura 33A). Microlita incrustada ou em relação de pseudomorfismo com minerais do grupo da columbita-euxenita também estão presentes (Figura 33C e 33D).

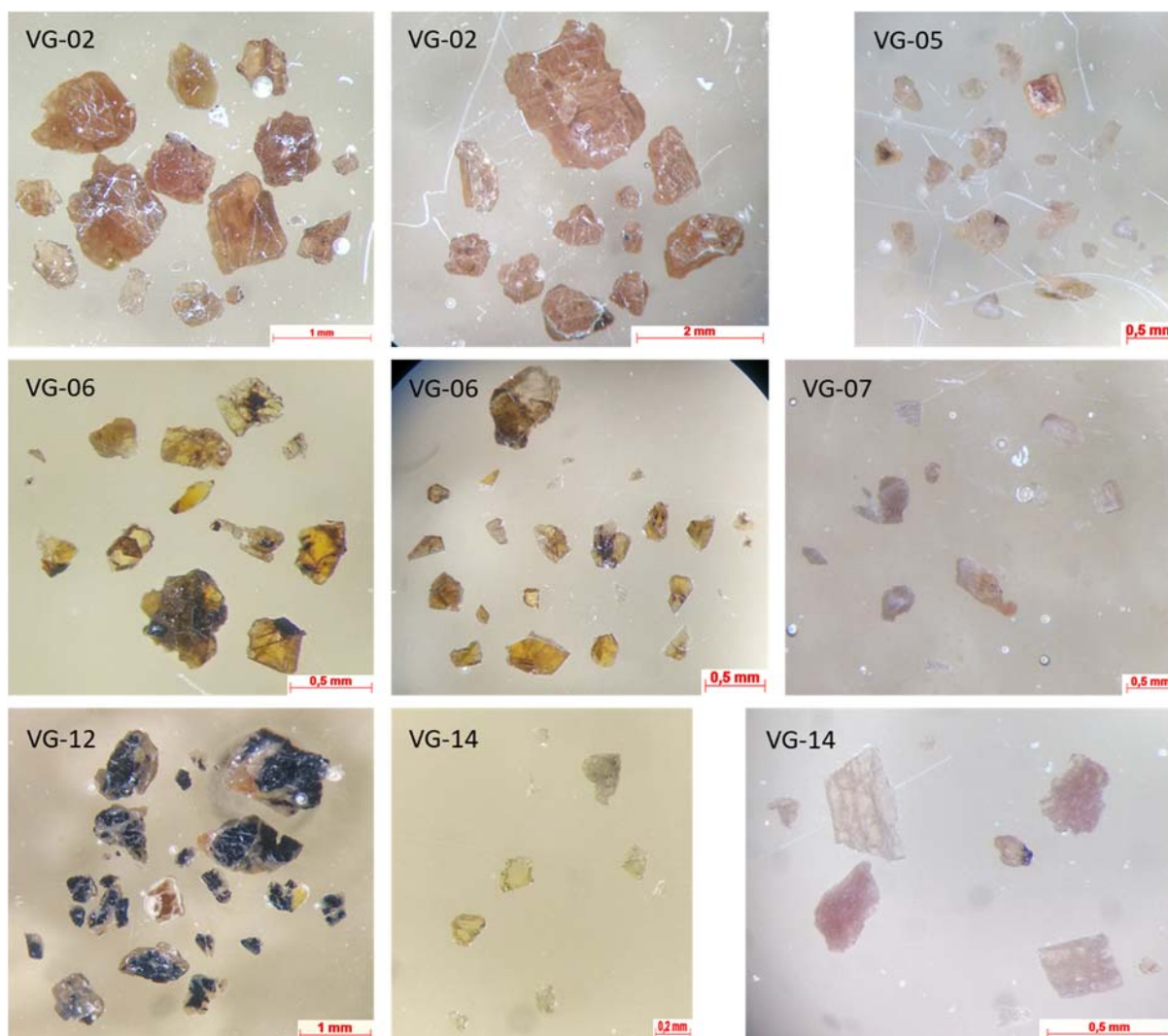


Figura 31. Grãos de minerais do supergrupo do pirocloro já embutidos em resina epóxi, desbastados, polidos e recobertos por carbono.

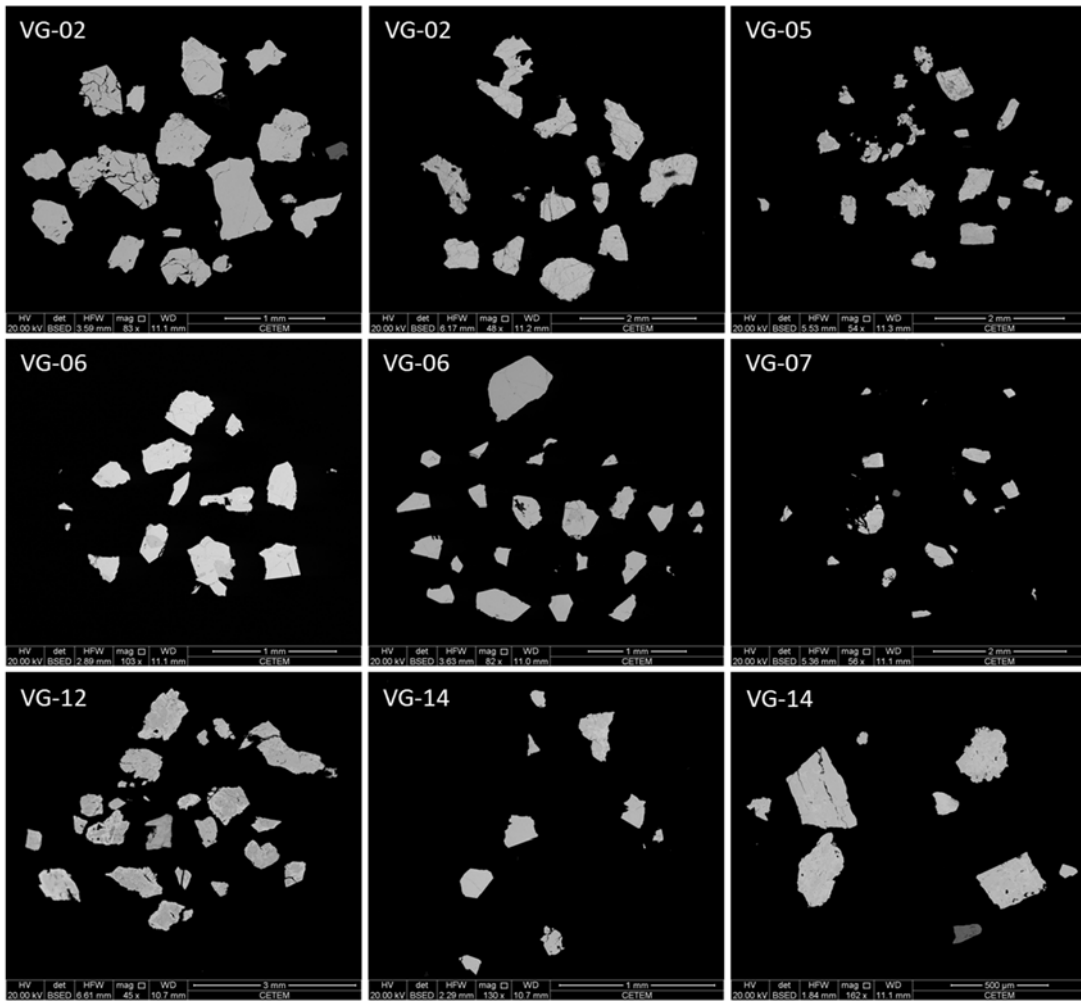


Figura 33. Imagens de elétrons retroespalhados de seções polidas dos mesmos grãos da imagem anterior (obtidas por MEV-EDS).



Figura 32. Grãos de microlita: A – euédricos inteiros; B – subédrico; C – anédricos; D – pseudomorfo de minerais do grupo da columbita-euxenita.

Imagens de elétrons retroespalhados, associadas a análises químicas pontuais, indicaram variações nas composições dentro de um mesmo grão, podendo gerar um zoneamento e destacar zonas de alteração em bordas e fraturas na microlita (Figura 34).

Foram observados inclusões e associações junto à microlita, estes minerais foram listados na Tabela 8 e alguns podem ser observados na Figura 35.

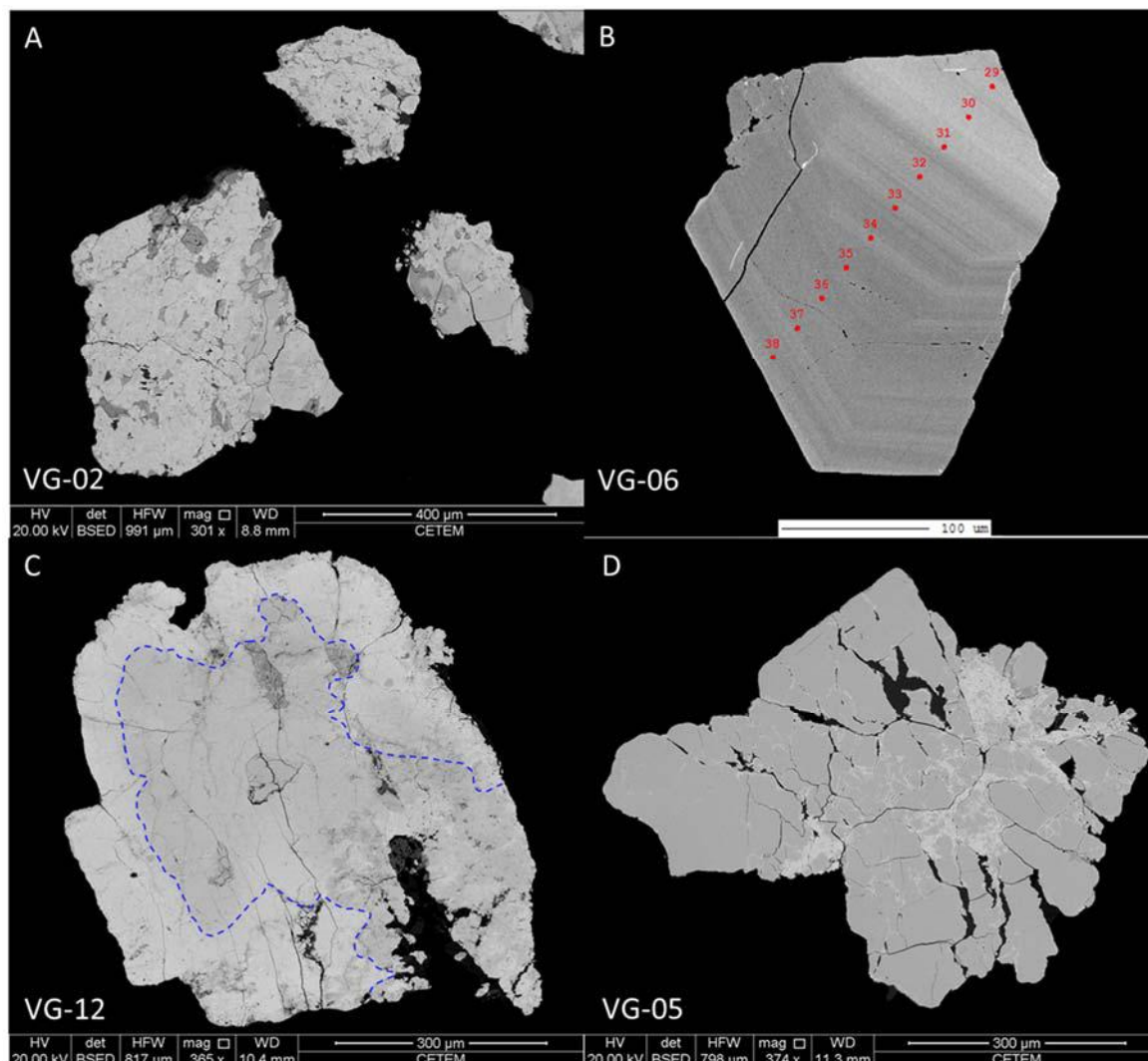


Figura 34. Imagens de elétrons retroespalhados evidenciando: A – zoneamento, B – zoneamento concêntrico em relação as proporções de Ta e Nb, onde a parte mais clara tem mais Ta e menos Nb, C – zonas de alteração em borda e D – zona de alteração em fraturas.

Tabela 8. Inclusões e associações em microlita.

Inclusões	Associações
Columbita-(Fe)	Quartzo
Columbita-(Mn)	“Biotita”
Tantalita-(Fe)	Zircão
Tantalita-(Mn)	Cassiterita
Quartzo	Óxido de Fe
Cassiterita	Óxido de Fe e Ti
Zircão	
Óxido de Fe	

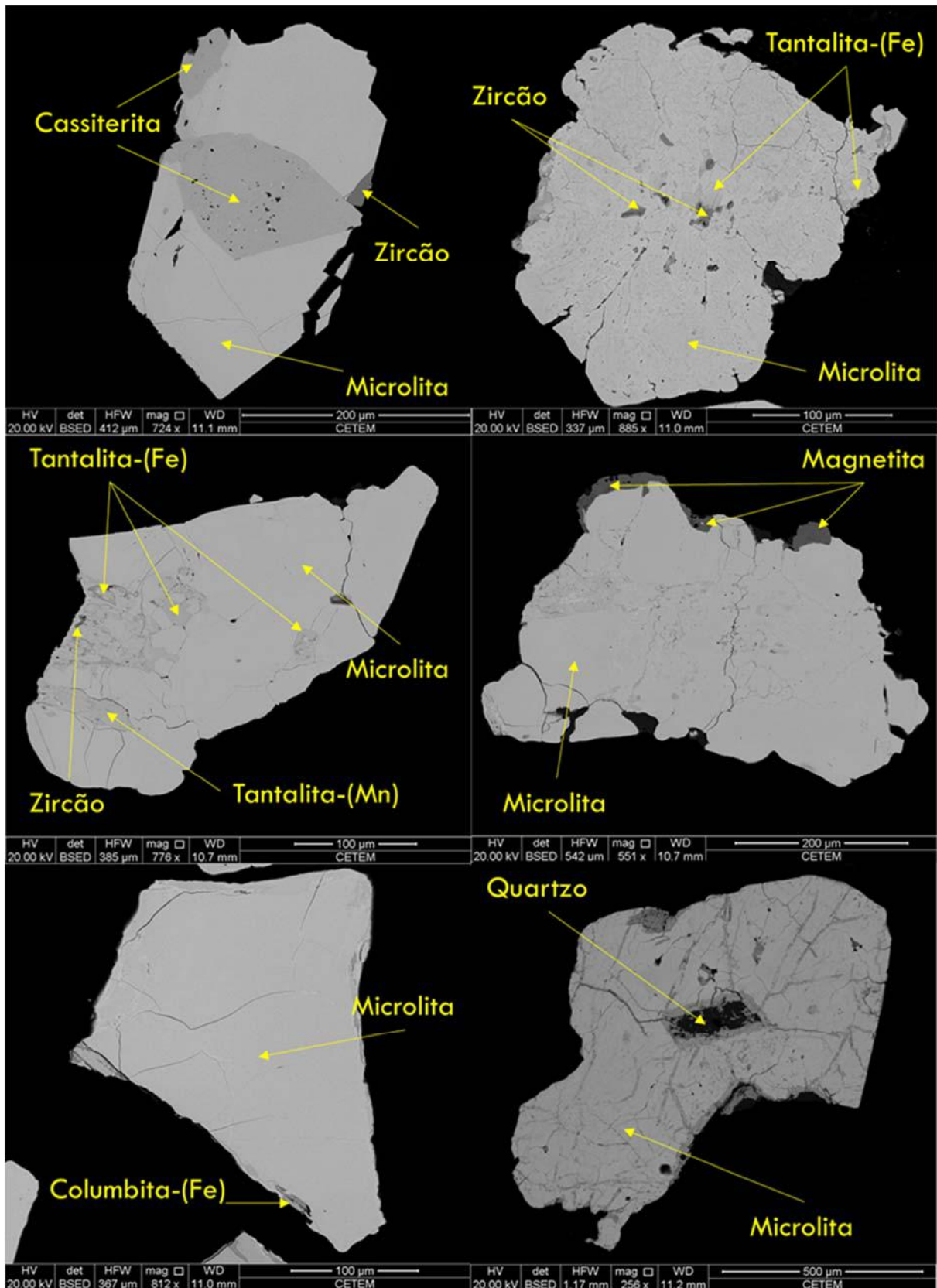


Figura 35. Imagens de elétrons retrospalhados de grãos dos diversos corpos estudados, destacando inclusões e associações encontradas.

A distinção dos membros do grupo da microlita foi dada considerando a química encontrada nos grãos e a ocupação atômica dos sítios A e Y (Tabela 9).

Tabela 9. Tabela de classificação dos minerais do grupo da microlita (Atencio *et al.* 2010).

Dominante no sítio A	Dominante no sítio Y				
	OH (Hidroxi)	F (Fluor)	O (Oxi)	H ₂ O (Hidro)	□ (Keno)
Na (Natro)	*	Fluornatromicrolita	Oxinatromicrolita	*	*
Ca (Calcio)	Hidroxicalciomicrolita	Fluorcalciomicrolita	Oxicalciomicrolita	*	*
Sn ²⁺ (Stanno)	*	*	Oxistannomicrolita	*	*
Sr (Strontio)	*	*	*	*	*
Pb ²⁺ (Plumbo)	*	*	*	*	Kenoplumbomicrolita
Sb ³⁺ (Stíbio)	*	*	Oxistibiomicrolita	*	*
Y (Yttrio)	*	*	*	*	*
U ⁴⁺ (Urano)	*	*	*	*	*
H ₂ O (Hidro)	*	*	*	Hidromicrolita	*
□ (Keno)	Hidroxikenomicrolita	*	Oxikenomicrolita	Hidrokenomicrolita	*

*possibilidades não descritas.

Com base nos aspectos observados por estereomicroscopia e na composição química preliminarmente obtida por MEV-EDS, foram selecionados grãos de seções polidas dos corpos VG-02, VG-05, VG-06, VG-07, VG-12 e VG-14 para serem analisados por microsonda eletrônica (ME-WDS). Tais análises foram realizadas com o objetivo de adquirir dados mais precisos a partir da individualização dos picos de energia que se sobrepõe nas análises por EDS. Foram analisados 99 pontos, 92 eram correspondentes a microlita (Figura 36) e outros 7 inclusões ou resquílios de minerais do grupo da columbita-euxenita.

A química mineral encontrada colabora para a restrição das opções de nomenclatura dos membros do grupo da microlita; no entanto a determinação e quantificação de H₂O, OH e vacância em algumas das amostras é extremamente importante e requer a aplicação de outras técnicas, como a espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica com atmosfera controlada (ATG).

Análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em 6 amostras de 3 corpos distintos (VG-02, VG-06 e VG-12) devido à pouca disponibilidade de material pulverizado. Como resultado foram produzidos gráficos onde as bandas representam as ligações moleculares presentes no material (Figura 37), possibilitando identificar a presença de H₂O e OH. Essa técnica não é quantitativa e por isso não permite determinar a porcentagem de massa desses compostos nos minerais. Análises termogravimétricas com atmosfera controlada (ATG)

foram então realizadas para complementar esses dados (Anexo 2). Somente 5 amostras de 2 corpos distintos foram analisadas por este método (VG-02 e VG-12), devido à pouca disponibilidade de material pulverizado. Os produtos destas análises foram 5 gráficos de perda de massa no intervalo de aquecimento entre 50°C e 1200°C, em atmosfera de N₂. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

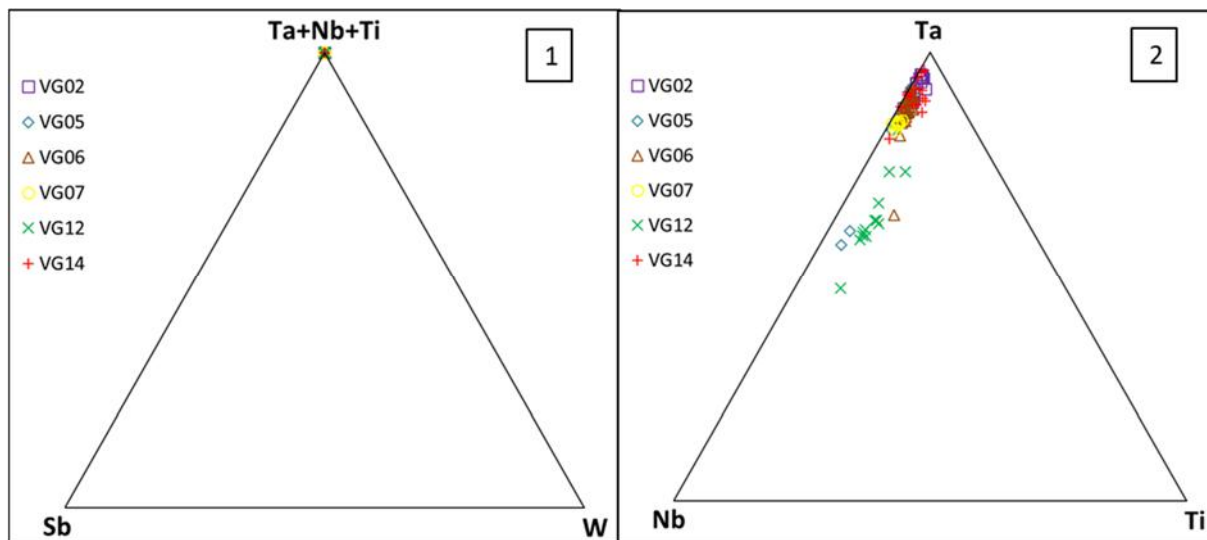


Figura 36. Gráficos de ocupação do sítio B, levando em consideração o número de átomos em análises por ME-WDS, restringindo a classificação ao grupo da microlita. 1) Gráfico (Ti+Ta+Nb) x W x Sb; 2) Gráfico Ta x Ti x Nb.

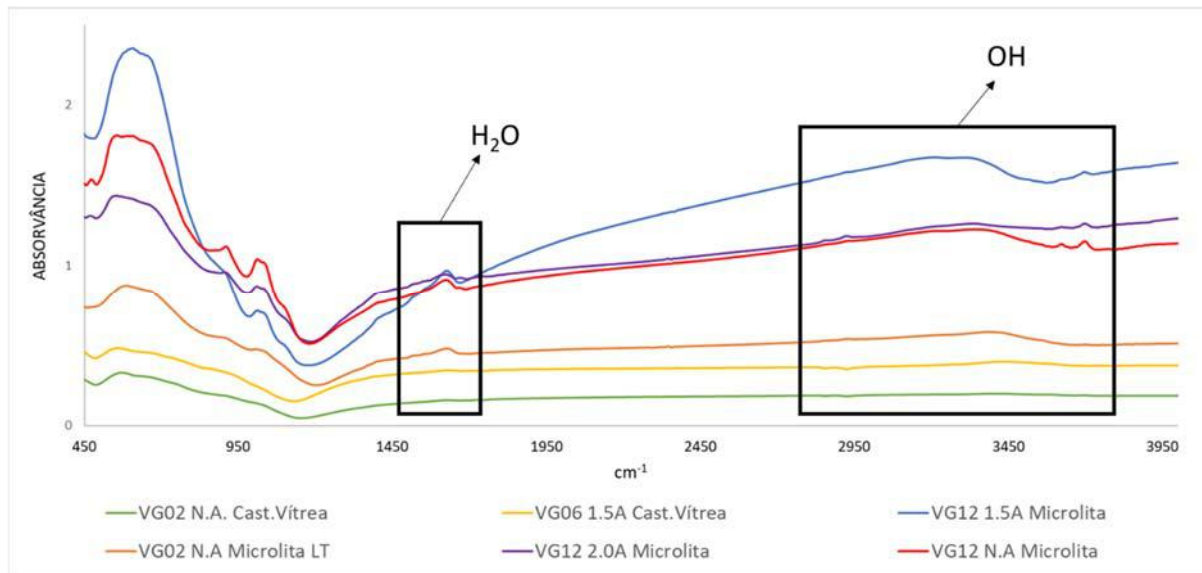


Figura 37. Gráfico Absorbância x comprimento de onda (em cm⁻¹) evidenciando vibrações características atribuíveis à presença de H₂O e OH.

Tabela 10. Perda de massa ao aquecimento.

Amostra	Massa Inicial (mg)	Porcentagem de Perda
VG-12 N.A Microlita	16,7 mg	6 %
VG-12 2,0A Microlita	8,6 mg	5,58 %
VG-12 1,5A Microlita	9,6 mg	4 %
VG-02 N.A Microlita LT	10,6 mg	4,1 %
VG-02 N.A Cast.Vítrea	13,1 mg	Sem perda

A integração dos dados obtidos pelas diferentes técnicas permitiu classificar as amostras estudadas como: fluorcalciomicrolita, oxicalciomicrolita, hidrokenomicrolita, kenomicrolita e devido à falta de material para realização de todos os procedimentos analíticos, em alguns corpos (VG-05, VG-06, VG-07 e VG-14) ocorrem análises pontuais com a possibilidade de nomenclatura entre hidromicrolita, hidrokenomicrolita e kenomicrolita.

7.2.1.1 - Fluorcalciomicrolita

Os grãos identificados como fluorcalciomicrolita, quando observados por estereomicroscopia apresentam cor bege, brilho resinoso à vítreo. Cristais de fluorcalciomicrolita variam de euédricos à anédricos (Figura 38A). Os grãos embutidos em resina epóxi e recobertos com carbono (Figura 38B), quando observados em MEV-EDS evidenciam zonas de alteração em fraturas, onde estas ficam enriquecidas em chumbo (Figuras 38C e 38D), preenchimento de fraturas por quartzo (Figuras 38D), além de inclusões de zircão (Figuras 38C).

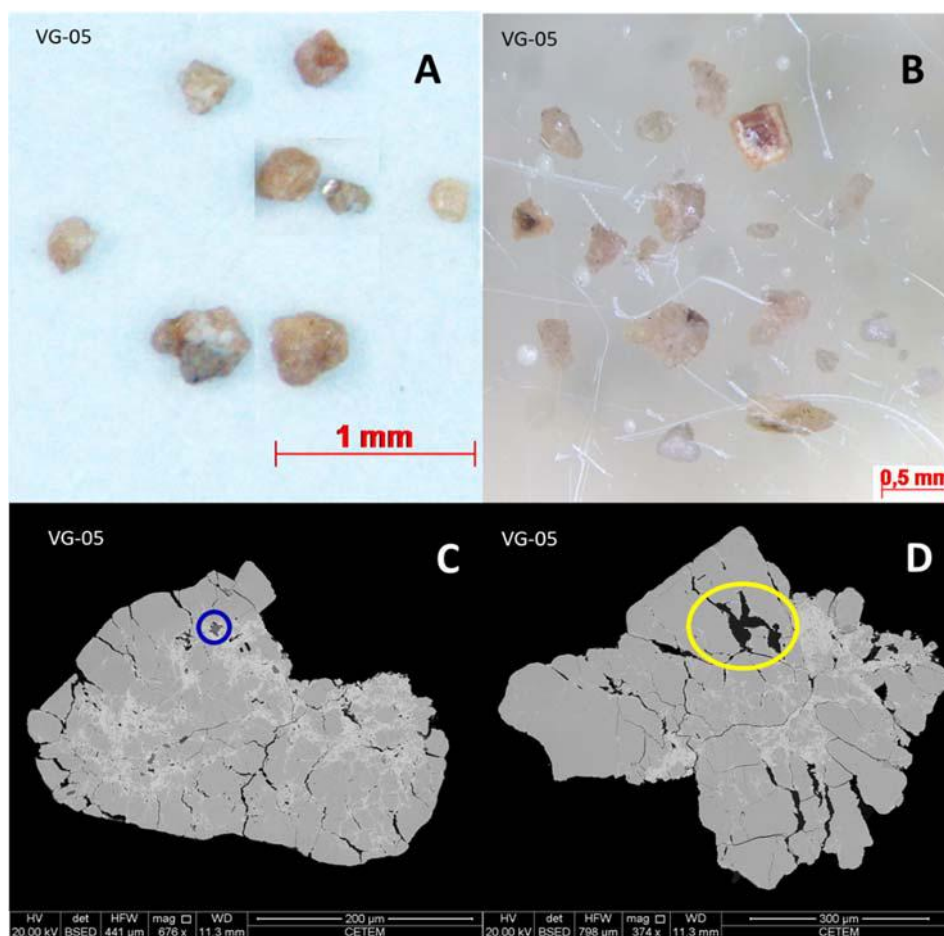


Figura 38. A: Grãos de fluorcalciomicrolita observados por estereomicroscópio; B: Grãos embutidos em resina epóxi e recobertos com carbono; C: Imagem de elétrons retroespalhados evidenciando zonas de alteração em fraturas e, em destaque, inclusão de zircão; D: Imagens de elétrons retroespalhados evidenciando zonas de alteração em fraturas e em destaque preenchimento de fraturas por quartzo.

O membro fluorcalciomicrorolita foi identificado por meio de análises pontuais em grãos dos corpos VG-05 e VG-14, segundo os dados obtidos por ME-WDS (Tabelas 11 e 12). Nessas amostras, F (flúor) é o ânion predominante no sítio *Y*, enquanto Ca (cálcio) prevalece no sítio *A* e Ta (tântalo) no sítio *B*. Este membro predomina nos grãos do corpo VG-05 e em análises pontuais no corpo VG-14 (Figura 39).

Tabela 11. Composição química de fluorcalciomicrorolita (dados de microsonda eletrônica).

Massa %							
Corpo	VG-05	VG-05	VG-05	VG-05	VG-05	VG-14	VG-14
Pontos	17	19	23	24	26	87	94
Na ₂ O	2,24	2,64	1,62	3,17	2,43	1,81	1,53
CaO	14,69	13,49	15,12	13,45	14,35	13,72	14,84
MnO	0,17	0,13	0,16	0,04	0,05	0,12	0,25
SrO	0,59	0,62	0,45	0,58	0,47	0,63	0,50
BaO	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,00	0,00
FeO	0,07	0,00	0,06	0,03	0,00	0,00	0,05
PbO	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
SnO ₂	1,06	0,56	0,78	1,38	0,90	0,45	0,60
Bi ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,16	0,20	0,17	0,15	0,16	0,19	0,16
La ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,00
Nd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Er ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb ₂ O ₃	0,15	0,11	0,09	0,19	0,00	0,05	0,20
UO ₂	0,01	0,00	0,05	0,02	0,05	0,07	0,04
Ta ₂ O ₅	71,77	76,81	73,59	73,65	71,54	79,53	75,04
Nb ₂ O ₅	7,68	3,94	7,26	5,81	8,40	1,61	4,79
TiO ₂	0,31	0,08	0,28	0,40	0,42	0,24	0,76
ZrO ₂	0,00	0,06	0,12	0,12	0,01	0,22	0,04
HfO ₂	0,00	0,00	0,02	0,08	0,00	0,08	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
F	2,22	2,05	1,96	2,46	2,04	1,45	1,58
TOTAL	101,15	100,71	101,93	101,67	101,06	100,33	100,40
F=O	-0,93	-0,86	-0,83	-1,04	-0,86	-0,61	-0,67
TOTAL	100,22	99,85	101,11	100,63	100,20	99,72	99,74

Tabela 12. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B de fluorcalcimicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

Átomos							
Corpo	VG-05	VG-05	VG-05	VG-05	VG-05	VG-14	VG-14
Pontos	17	19	23	24	26	87	94
Sítio A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Na	0,37	0,45	0,27	0,53	0,40	0,31	0,26
Ca	1,36	1,27	1,37	1,25	1,30	1,30	1,37
Mn	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02
Sr	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,04	0,02	0,03	0,05	0,03	0,02	0,02
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
La	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
□	0,18	0,21	0,28	0,12	0,23	0,33	0,29
Sítio B							
Ta	1,68	1,83	1,70	1,74	1,65	1,91	1,76
Nb	0,30	0,16	0,28	0,23	0,32	0,06	0,19
Ti	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sítio X							
O	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Sítio Y							
F	0,60	0,57	0,53	0,68	0,55	0,40	0,43
O	0,40	0,34	0,37	0,33	0,35	0,35	0,38
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
□	0,00	0,09	0,10	0,00	0,10	0,25	0,19

A formula geral encontrada para este membro referente ao corpo VG-05 foi definida como: $[Ca, Na, (H_2O, \square), Sn, Sr, Mn, Ce]_2[Ta, Nb, Ti]_2O_6[O, F, (H_2O, \square)]_1$. Para o corpo VG-14 a formula geral foi estabelecida como: $[Ca, Na, (H_2O, \square), Sr, Sn, Fe, Mn, Ce]_2[Ta, Nb, Ti, Zr]_2O_6[O, F, (H_2O, \square)]_1$. De forma simplificada ambas são representadas por $(Ca,Na)_2Ta_2O_6F$.

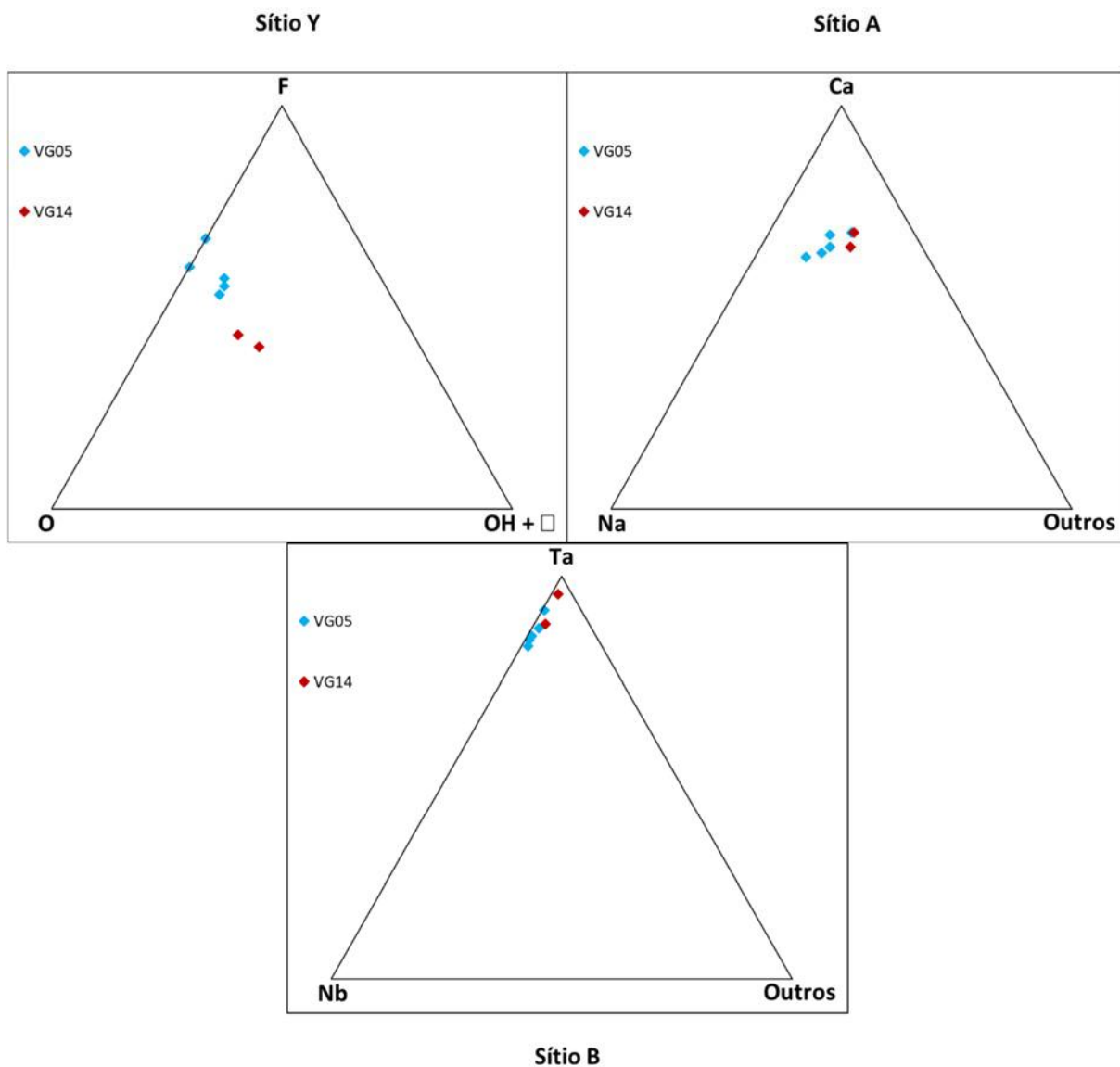


Figura 39. Gráficos ternários de ocupação dos sítios Y, A e B, referentes à fluorcalciomicroclita.

7.2.1.2 – Oxicalciomicroclita

Os grãos identificados como oxicalciomicroclita, quando observados por estereomicroscopia apresentam cores amarela e castanha com brilho vítreo (Figuras 40A, 40B e 40C) ou rosa com brilho terroso (Figura 40D). Oxicalciomicroclita ocorre em cristais anédricos ou fragmentos de cristais com alto grau de alteração, no entanto a variedade com cor amarela e castanha também podem ocorrer como raros cristais euédricos.

Quando estudados por MEV-EDS os grãos vítreos de oxicalciomicroclita apresentam fraturas com pouca ou sem alteração (Figura 41). Inclusões de minerais do subgrupo da columbita, cassiterita, zircão e quartzo são comuns (Figuras 41B e 41C); e associação com cassiterita e quartzo também (Figuras 41B e 41C). Os cristais podem apresentar zoneamento concêntrico (Figura 41A) ou serem homogêneos (Figura 41D).

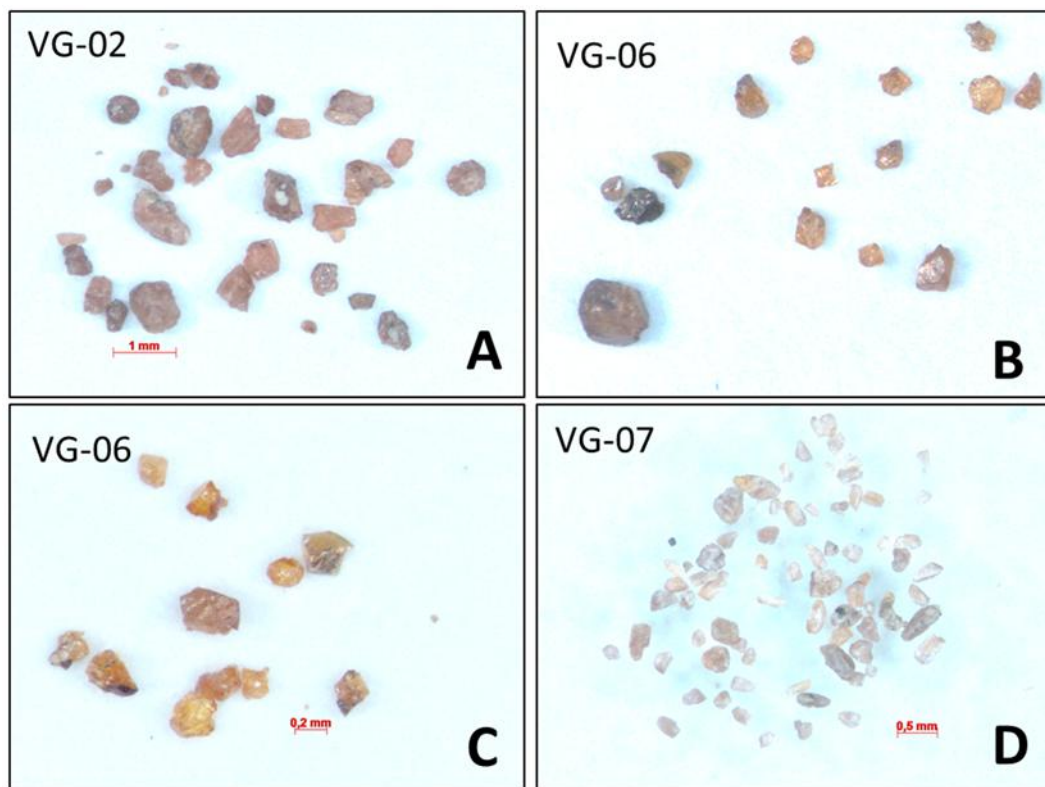


Figura 40. A: Grãos de microlita castanha vítrea; B: Grãos de microlita castanha/amarela vítrea; C: Grãos de microlita amarela vítrea; D: Grãos de microlita rosa terrosa.

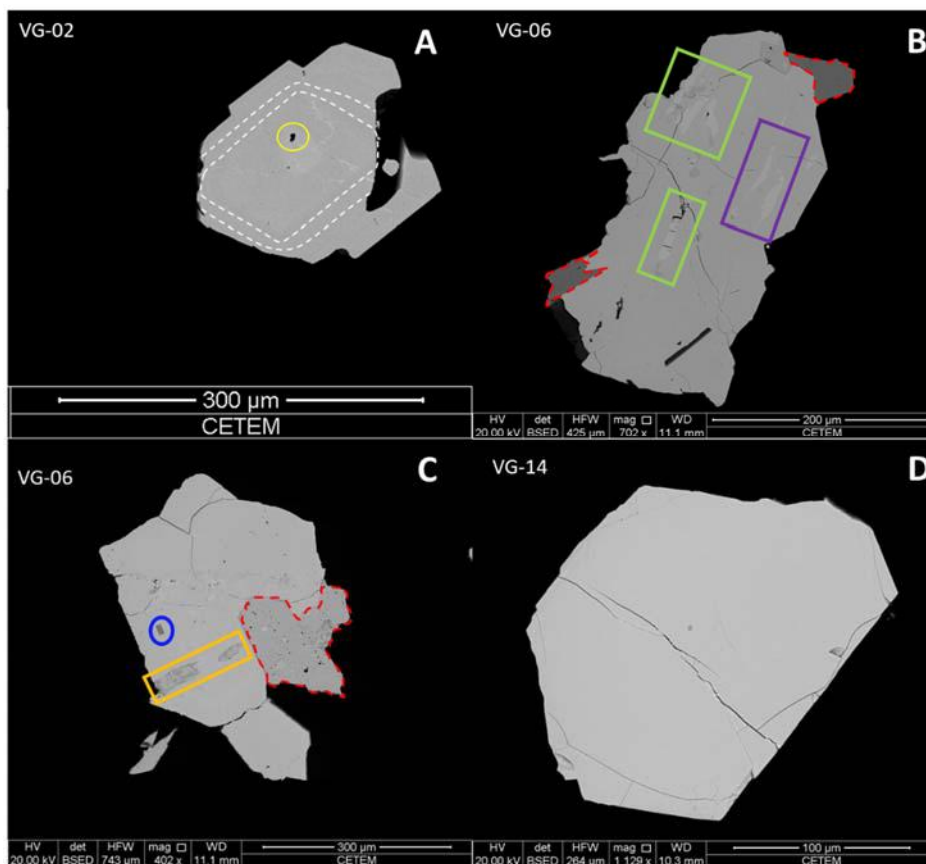


Figura 41. A: Zoneamento concêntrico (tracejado branco) e inclusão de quartzo (círculo amarelo); B: Associação de zircão (tracejado vermelho) e inclusões de tantalita-Mn (retângulos verdes) e tantalita-Fe (retângulo roxo); C: Associação de cassiterita (tracejado vermelho) e inclusões de zircão (círculo azul) e de columbita-Mn (retângulo laranja); D: Grão homogêneo de oxicalciomicrolita.

Os grãos de oxicalciomicrolita com cor rosa e brilho terroso (Figura 40D) são muito fraturados e fortemente alterados nas regiões de borda e fraturas. Regiões alteradas nesses grãos são marcadas pelo enriquecimento em Pb (chumbo) e Ba (bário) (Figura 42).

O membro oxicalciomicrolita foi identificado por análises pontuais de ME-WDS (Tabela 13 e 14) associadas a espectroscopia de infravermelhos e análise termogravimétrica realizadas em amostras *bulk*. Ocorre como grãos nos corpos VG-02, VG-06 e VG-14 (apesar deste apresentar forte alteração), já no corpo VG-05 ocorre como análise pontual.

Neste membro a quantidade de átomos de oxigênio excede o limite de ocupação do sítio X (máximo de 6 átomos), sendo o excedente alocada no sítio Y (Tabela 13). Não foram identificadas, nas amostras testadas, vibrações significativas referentes a H₂O (bandas entre 1620 e 1640 cm⁻¹) ou OH (vibrações entre 2900 e 3700 cm⁻¹) (Figura 43), assim como não foram observadas perdas de massa nos ensaios de perda ao fogo por análise termogravimétrica. Portanto a ocupação dos sítios ficou estabelecida como O (oxigênio) sendo predominante no sítio Y, Ca majoritário no sítio A e o Ta prevalecendo no sítio B (Figura 44).

A fórmula geral encontrada para este membro referente ao corpo VG-02 é dada por: [Ca, □, Na, Sn, Sr, Mn, Fe, Ce]₂[Ta, Nb, Ti]₂O₆[O, F, (OH), □]₁, enquanto no corpo VG-06 é dada por: [Ca, □, Na, Sn, Mn, Sr, Fe, Ce]₂[Ta, Nb, Ti]₂O₆[O, F, (OH), □]₁ e no corpo VG-14 é dada por [Ca, Na, ((H₂O), □), Sr, Sn, Mn, Ce]₂[Ta, Nb, Ti]₂O₆[O, F, ((H₂O), □)]₁. Os pontos analisados no corpo VG-05 têm como fórmula: [Ca, Na, ((H₂O), □), Sn, Sr, Mn, Ce]₂[Ta, Nb, Ti]₂O₆[O, F, ((H₂O), □), (OH)]₁.

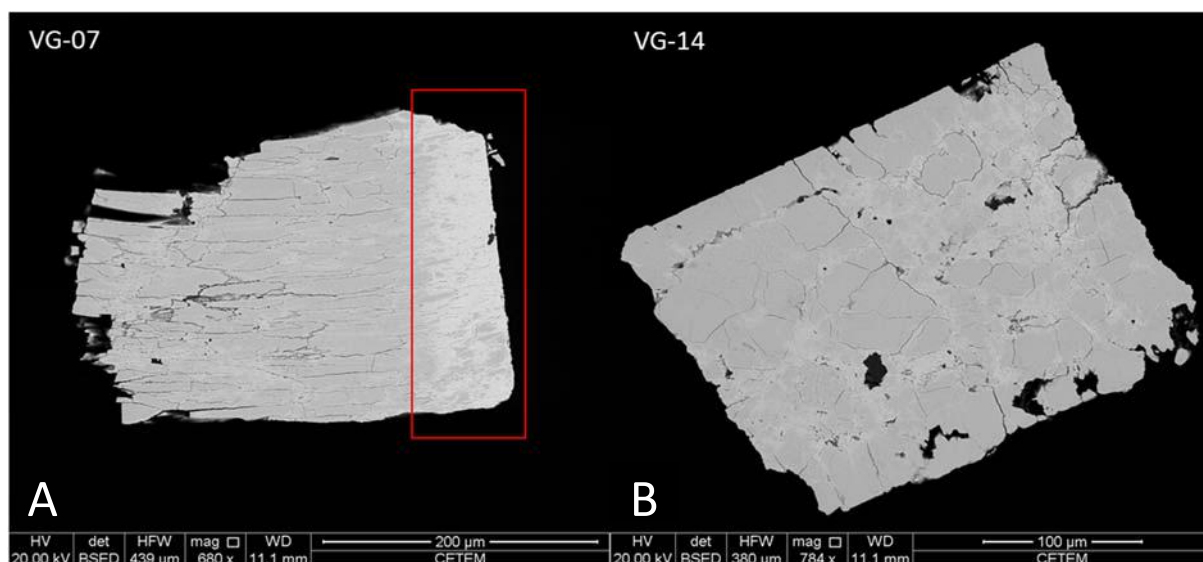


Figura 42. A: Grão de oxicalciomicrolita fortemente alterado, em detalhe a região de borda com tonalidade mais clara devido a entrada de Pb e Ba; B: Grão de oxicalciomicrolita com alteração nas zonas de fratura com tonalidade mais clara devido a entrada de Pb e Ba.

Tabela 13. Composição química de oxicalciomicrolita. Máximo, mínimo e média, análises obtidas por microsonda eletrônica em 54 pontos.

54 Pontos					
Massa (%)	Máximo	Mínimo	Média	Stdv.	Desv.Pad
Na ₂ O	2,94	0,07	0,65	0,55	84,36
CaO	16,50	13,25	15,68	0,66	4,23
MnO	1,33	0,14	0,53	0,27	50,33
SrO	0,74	0,44	0,56	0,06	10,39
BaO	0,11	0,00	0,02	0,03	139,91
FeO	0,29	0,00	0,08	0,05	65,80
PbO	0,35	0,00	0,04	0,06	154,78
SnO ₂	3,12	0,11	1,58	0,93	59,01
Bi ₂ O ₃	0,05	0,00	0,01	0,01	227,84
Ce ₂ O ₃	0,57	0,00	0,22	0,09	40,07
La ₂ O ₃	0,24	0,00	0,05	0,06	127,63
Pr ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,01	517,24
Nd ₂ O ₃	0,10	0,00	0,01	0,02	309,72
Sm ₂ O ₃	0,09	0,00	0,01	0,02	237,48
Dy ₂ O ₃	0,13	0,00	0,00	0,02	392,95
Er ₂ O ₃	0,07	0,00	0,00	0,01	316,35
Yb ₂ O ₃	0,22	0,00	0,10	0,06	66,15
UO ₂	5,67	0,00	0,24	0,81	339,90
ThO ₂	0,13	0,00	0,01	0,03	269,45
Ta ₂ O ₅	79,84	69,80	73,97	2,30	3,11
Nb ₂ O ₅	7,69	1,95	4,76	1,37	28,82
TiO ₂	1,56	0,14	0,53	0,30	57,05
Sb ₂ O ₅	0,02	0,00	0,00	0,00	734,85
ZrO ₂	0,25	0,00	0,06	0,07	100,86
HfO ₂	0,20	0,00	0,02	0,04	173,45
Al ₂ O ₃	0,05	0,00	0,01	0,01	156,42
F	1,58	0,00	0,90	0,39	43,25
K ₂ O	0,02	0,00	0,00	0,01	197,88
TOTAL	101,35	97,92	100,05	0,69	0,69
F=O	0,00	-0,66	-0,38	0,16	-43,25
TOTAL	100,8	97,7	99,7	0,7	0,7

Tabela 14. Máximo, mínimo e média do número de átomos de cada elemento normalizado para 2 átomos ocupando o sítio B de oxicalciomicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

54 Pontos			
Átomos	Máximo	Mínimo	Média
Sítio A			2,00
Na	0,49	0,01	0,11
Ca	1,55	1,23	1,48
Mn	0,10	0,01	0,04
Sr	0,04	0,02	0,03
Ba	0,00	0,00	0,00
Fe	0,02	0,00	0,01
Pb	0,01	0,00	0,00
Sn	0,11	0,00	0,06
Bi	0,00	0,00	0,00
Ce	0,02	0,00	0,01
La	0,01	0,00	0,00
Pr	0,00	0,00	0,00
Nd	0,00	0,00	0,00
Sm	0,00	0,00	0,00
Dy	0,00	0,00	0,00
Er	0,00	0,00	0,00
Yb	0,01	0,00	0,00
U	0,12	0,00	0,00
Th	0,00	0,00	0,00
□	0,40	0,10	0,26
Sítio B			
Ta	1,91	1,67	1,77
Nb	0,29	0,08	0,19
Ti	0,10	0,01	0,03
Sb	0,00	0,00	0,00
Zr	0,01	0,00	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00
Al	0,01	0,00	0,00
Sítio X			6,00
O	6,00	6,00	6,00
Sítio Y			1,03
F	0,45	0,00	0,25
O	0,85	0,43	0,59
OH	0,18	0,00	0,07
K	0,00	0,00	0,00
□	0,38	0,00	0,11

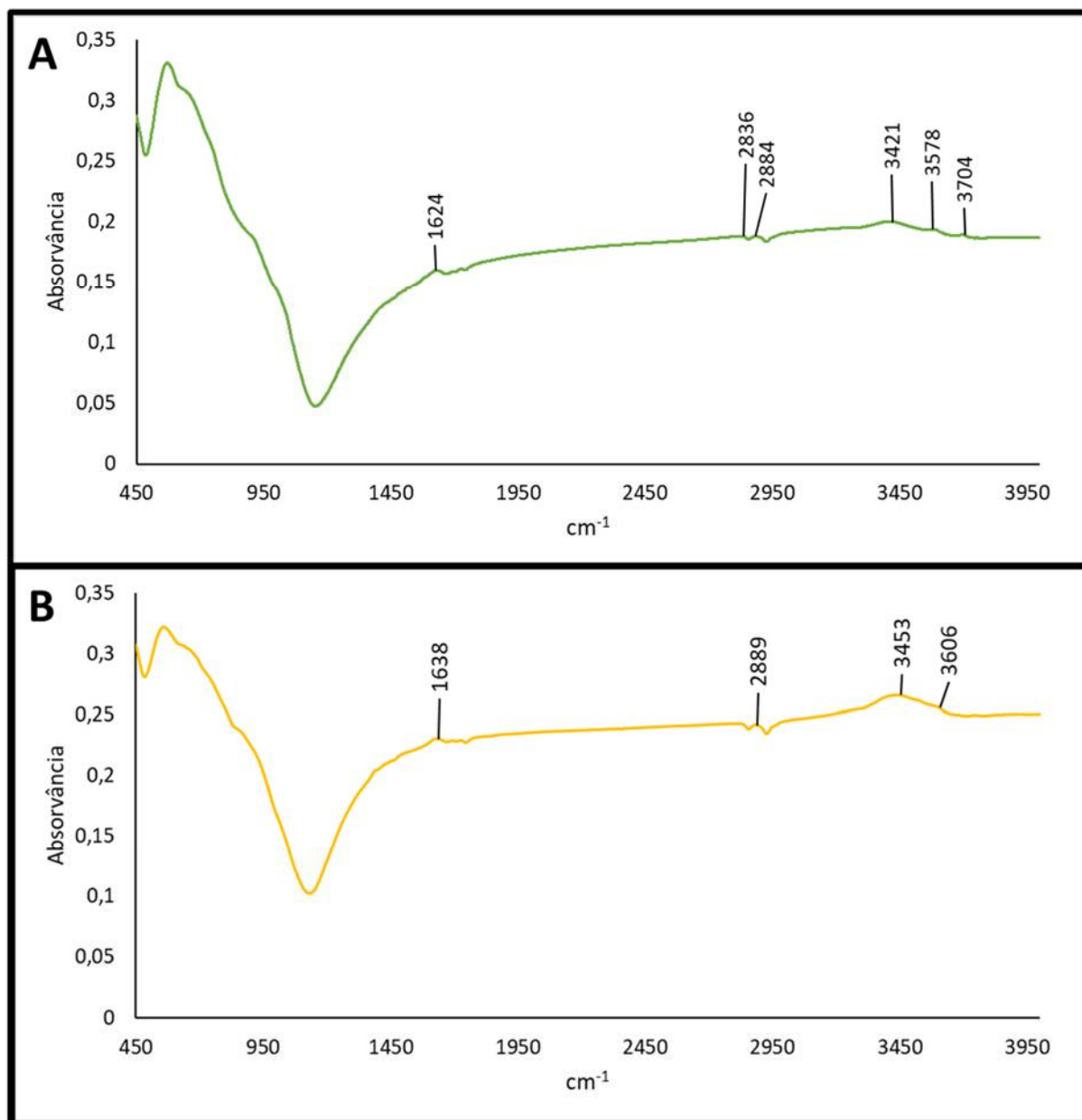


Figura 43. Gráfico de espectroscopia de infravermelho das amostras *bulk* A: VG-02 Microlita Castanha Vítea; B: VG-06 Microlita Castanha Vítea, ambas evidenciando vibrações inexpressivas atribuíveis a H₂O ou OH.

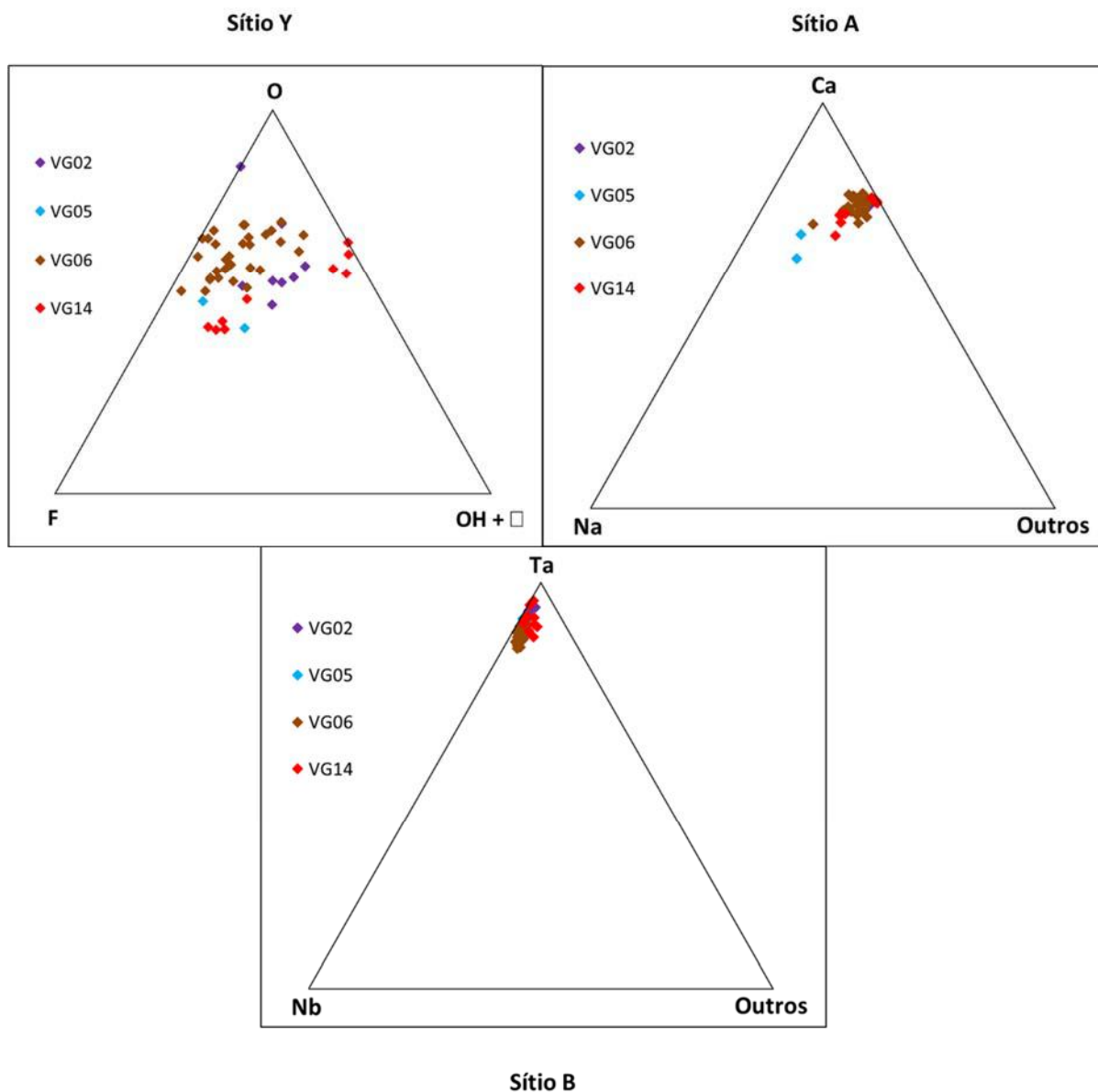


Figura 44. Gráficos ternários de ocupação dos sítios Y, A e B, referentes à oxicalciomicroclita.

7.2.1.3 – Hidrokenomicrolita, Kenomicrolita e Hidromicroclita

Os grãos classificados como estes minerais, quando observados por estereomicroscópio, apresentam cor castanha ou amarela, por vezes com porções pretas, ambas com brilho terroso. Os cristais são predominantemente anédricos alongados ou fragmentos de cristais. Cristais subédricos e euédricos são raros (Figura 45).

Quando estudadas por MEV-EDS são observados grãos com zoneamento textural (Figuras 46A, 46D, 46E, 46F e 46C) ou como pseudomorfos de tantalita (Figura 46B). Foram encontradas inclusões de quartzo, zircão, óxido de Fe, e associação com óxido de Fe e Ti, além de preenchimento de fraturas por quartzo e neoformação de tantalato indefinido em fraturas.

A estrutura química dos membros hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita foi determinada por meio da associação das análises químicas realizadas em microsonda eletrônica (Tabelas 15, 16, 17, 18, 19 e 20 respectivamente), com espectroscopia de infravermelho (Figuras 47 e 48) e análise termogravimétrica (anexo 2, 3, 4, 5....).

As análises por espectroscopia de infravermelho mostraram respostas de vibrações entre 1620 e 1640 cm^{-1} (características da H_2O) e entre 2900 e 3700 cm^{-1} (que indicam a presença de OH) (Figuras 47 e 48).

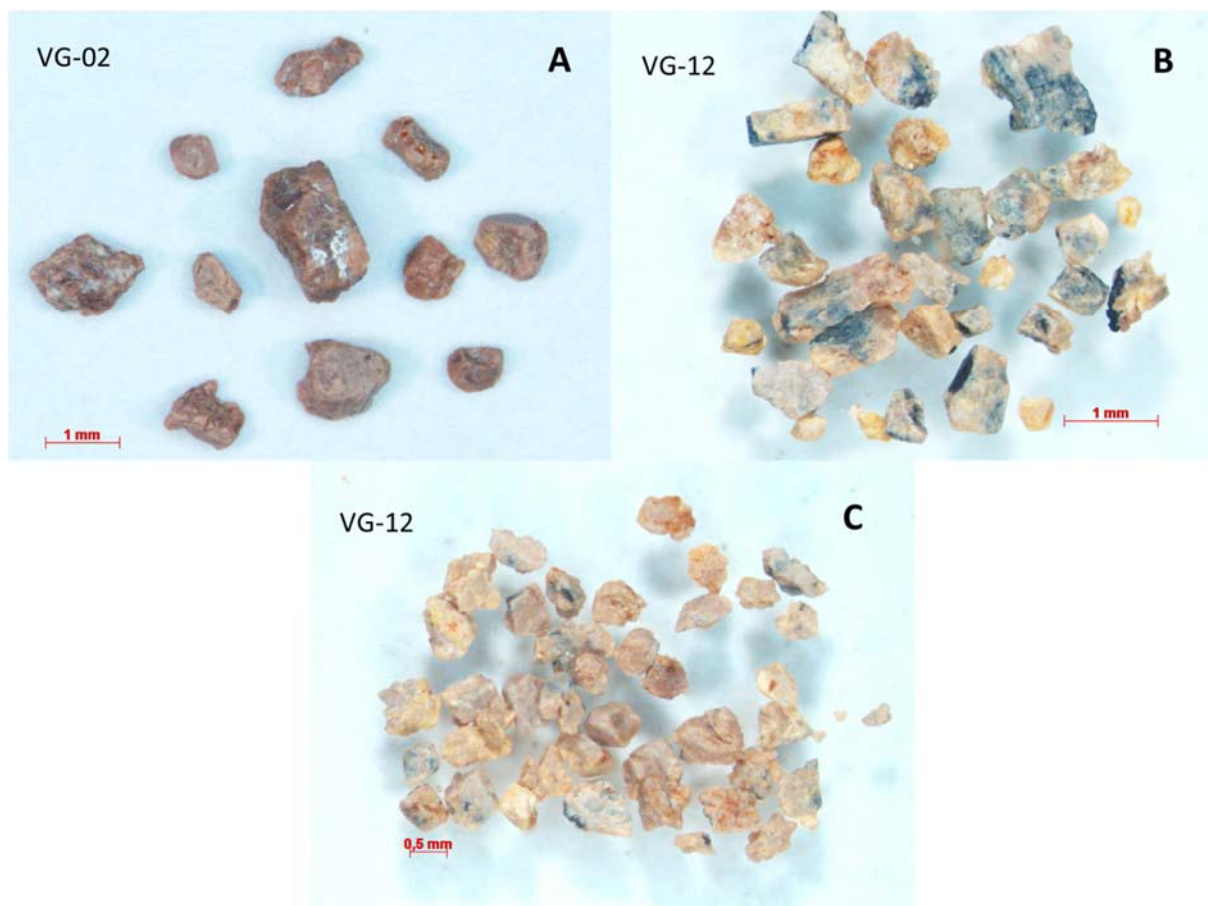


Figura 45. Grãos de microlita de composição variada entre hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita observados em estereomicroscopia. A: Microlita castanha terrosa do corpo VG-02; B: Microlita com feições de alteração observada na variação de cores (de preta a amarelada) do corpo VG-12; C: Microlita amarelada do corpo VG-12.

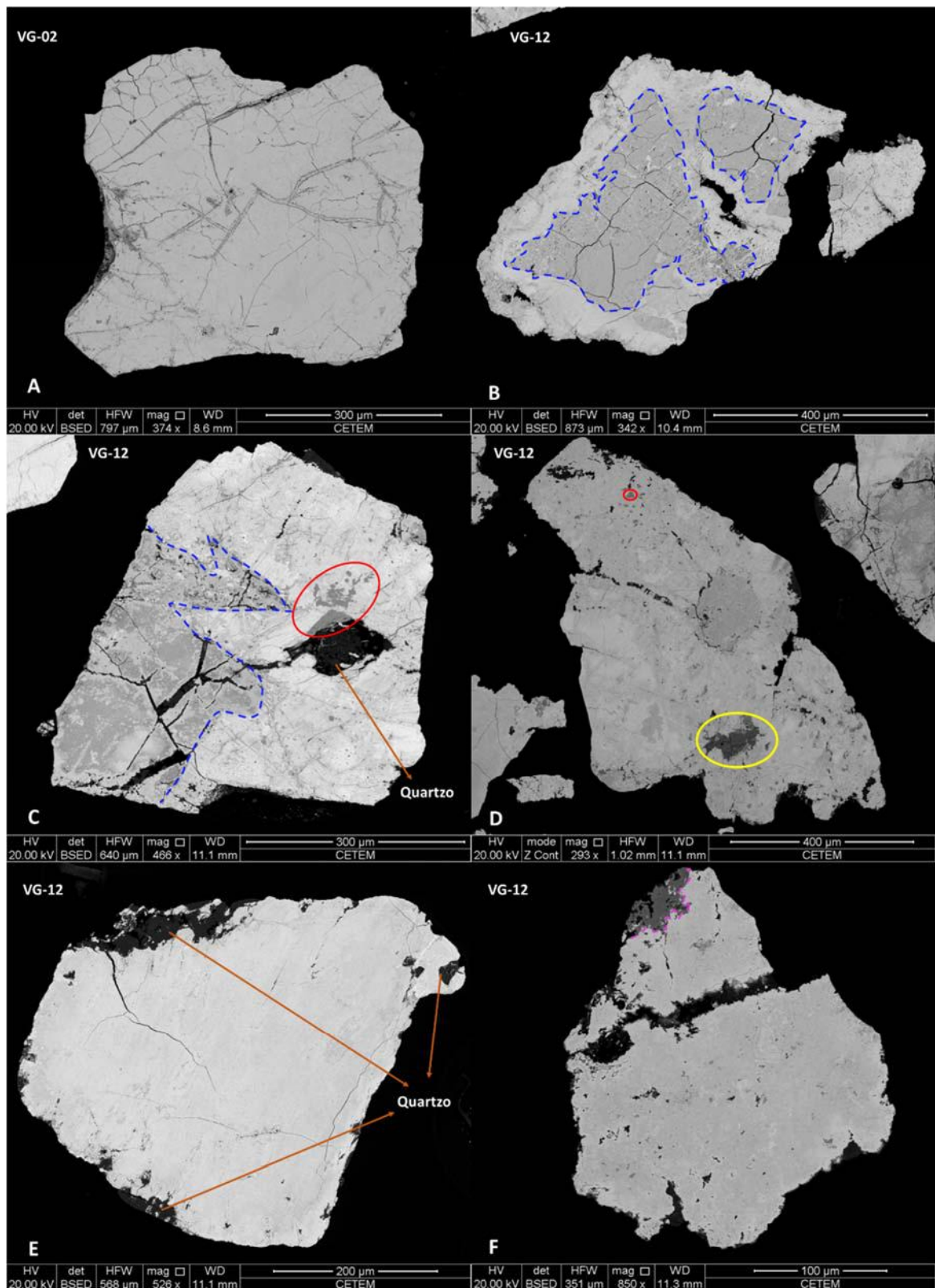


Figura 46. Imagens de elétrons retroespalhados evidenciando variação textural observada como zoneamento, pseudomorfismo de grãos de minerais do grupo da columbita-euxenita, bem como inclusões, associações e preenchimento de fraturas. A: Grão com pouco zoneamento e neoformação de tantalato indefinido nas fraturas; B: Grão pseudomorfo de microlita, onde a região central (tracejado azul) corresponde a tantalita e a região mais clara apresenta microlita com teores de Pb e Ba; C: Grão com zoneamento (tracejado azul), inclusão de zircão (círculo vermelho) e preenchimento de fratura por quartzo (seta laranja); D: Grão com zoneamento e inclusões de zircão (círculo vermelho) e óxido de Fe (círculo amarelo); E: Grão com zoneamento, quartzo preenchendo fraturas e como associação (setas laranjas); F: Grão com zoneamento e associação de óxido de Fe e Ti (tracejado rosa).

Tabela 15. Composição química de hidrokenomicrolita (dados de microsonda eletrônica).

Massa %														
Corpos	VG-02	VG-02	VG-02	VG-02	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12
Ponto	9	13	14	15	70	71	74	75	76	77	80	81	82	84
Na ₂ O	0,04	0,04	0,29	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,02	8,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,45	0,15	0,21	0,28	0,08	0,10	0,05	0,05	0,00	0,09	0,09	0,08	0,15	0,04
SrO	2,61	2,52	0,55	4,13	0,50	0,54	0,50	0,56	0,53	0,47	0,33	0,44	0,35	0,30
BaO	4,00	4,82	0,00	4,12	6,53	5,29	0,19	6,37	0,05	0,22	0,00	3,02	0,07	0,13
FeO	0,16	0,27	0,30	0,37	0,08	0,00	0,12	0,12	0,04	0,14	0,03	0,03	0,03	0,54
PbO	6,35	4,54	0,26	2,93	3,52	5,99	18,93	2,76	22,26	17,80	25,98	10,57	23,04	11,38
SnO ₂	1,59	1,78	1,84	2,16	1,30	1,62	1,41	1,74	1,60	1,20	1,35	1,63	1,52	2,60
Bi ₂ O ₃	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	7,84	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Ce ₂ O ₃	1,94	2,42	0,21	2,00	3,87	3,12	0,17	3,60	0,37	0,65	0,13	1,93	0,24	0,14
La ₂ O ₃	0,36	0,11	0,01	0,00	2,88	3,17	0,50	2,18	0,56	2,68	0,00	2,60	1,98	0,00
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,18	0,00	0,00	0,28	0,00	0,18	0,25	0,00
Nd ₂ O ₃	0,00	0,06	0,00	0,00	0,27	0,31	0,03	0,31	0,19	0,25	0,00	0,28	0,17	0,03
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,05	0,08
Dy ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Yb ₂ O ₃	0,11	0,12	0,08	0,10	0,04	0,17	0,20	0,05	0,08	0,07	0,09	0,08	0,00	0,16
Sc ₂ O ₃	0,00	0,02	0,00	0,02	0,06	0,00	0,07	0,02	0,02	0,01	0,04	0,06	0,00	0,00
UO ₂	3,86	4,04	3,95	3,48	0,10	0,09	0,18	0,39	0,07	0,00	0,07	0,10	0,11	2,02
Ta ₂ O ₅	74,21	74,45	75,09	73,54	55,04	55,33	51,02	64,53	56,98	53,55	45,68	53,74	47,54	46,56
Nb ₂ O ₅	2,47	2,04	4,56	2,35	17,80	15,76	12,44	11,28	8,49	15,19	16,37	15,08	16,27	26,05
TiO ₂	0,94	0,16	0,67	0,25	2,39	2,53	1,90	1,69	2,40	2,85	2,06	2,60	2,14	3,18
ZrO ₂	0,08	0,00	0,00	0,06	1,62	1,48	1,43	1,36	1,16	1,11	1,33	1,73	1,26	0,03
HfO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,17	0,37	0,44	0,29	0,19	0,32	0,29	0,19	0,00
Al ₂ O ₃	0,03	0,05	0,15	0,03	0,03	0,07	0,02	0,06	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,08
F	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
K ₂ O	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00
TOTAL	99,25	97,67	97,14	95,88	96,39	96,23	97,55	97,59	95,70	96,79	93,91	94,53	95,55	93,34
F=O	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,14	0,00	0,00	-0,20	0,00	0,00	0,00	-0,05	0,00
TOTAL	99,25	97,67	97,11	95,88	96,39	96,09	97,55	97,59	95,50	96,79	93,91	94,53	95,50	93,34

Tabela 16. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B de hidrokenomicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

Átomos														
Corpos	VG-02	VG-02	VG-02	VG-02	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12	VG-12
Ponto	9	13	14	15	70	71	74	75	76	77	80	81	82	84
Sítio A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Na	0,01	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Sr	0,14	0,14	0,03	0,22	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Ba	0,14	0,18	0,00	0,15	0,20	0,17	0,01	0,20	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00	0,00
Fe	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03
Pb	0,15	0,11	0,01	0,07	0,07	0,13	0,47	0,06	0,55	0,40	0,63	0,23	0,55	0,23
Sn	0,06	0,07	0,06	0,08	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,04	0,05	0,05	0,05	0,08
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,07	0,09	0,01	0,07	0,12	0,10	0,01	0,11	0,01	0,02	0,00	0,06	0,01	0,00
La	0,01	0,00	0,00	0,00	0,08	0,09	0,02	0,06	0,02	0,08	0,00	0,08	0,06	0,00
Pr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Sm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,08	0,08	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,29	0,24	0,24	0,03
□	1,29	1,28	0,91	1,27	1,43	1,41	1,10	1,44	1,31	1,40	0,99	1,18	1,03	1,57
Sítio B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ta	1,83	1,90	1,76	1,88	1,17	1,21	1,28	1,42	1,42	1,20	1,12	1,20	1,14	0,94
Nb	0,10	0,09	0,18	0,10	0,63	0,57	0,52	0,41	0,35	0,57	0,67	0,56	0,65	0,87
Ti	0,06	0,01	0,04	0,02	0,14	0,15	0,13	0,10	0,17	0,18	0,14	0,16	0,14	0,18
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04	0,06	0,07	0,05	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Al	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Sítio X	5,90	5,97	6,23	5,99	5,64	5,72	5,80	5,68	5,77	5,63	5,73	5,65	5,80	5,50
O	5,79	5,84	6,11	5,83	5,57	5,56	5,80	5,57	5,54	5,55	5,63	5,55	5,66	5,36
F	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
OH	0,11	0,12	0,10	0,16	0,08	0,08	0,00	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,10	0,14
Sítio Y	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,65	0,62	0,67	0,51	0,76	0,76	1,00	0,65	0,71	0,76	1,00	1,00	1,00	1,00
□	0,34	0,38	0,33	0,49	0,24	0,24	0,00	0,34	0,29	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 17. Composição química de kenomicrolita (dados de microsonda eletrônica).

Massa %				
Corpo	VG-02	VG-02	VG-02	VG-02
Ponto	1	10	12	16
Na ₂ O	0,00	0,01	0,04	0,03
MnO	0,11	0,33	0,23	0,23
SrO	0,77	2,61	4,65	2,82
BaO	3,71	2,67	4,34	3,91
FeO	0,13	0,11	0,23	0,36
PbO	10,09	4,25	0,49	3,72
SnO ₂	2,07	2,94	2,13	2,57
Bi ₂ O ₃	0,00	0,06	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	1,82	1,31	2,07	1,90
La ₂ O ₃	0,13	0,00	0,32	0,34
Nd ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00
Sm ₂ O ₃	0,00	0,07	0,00	0,00
Er ₂ O ₃	0,00	0,00	0,04	0,00
Yb ₂ O ₃	0,14	0,00	0,15	0,07
UO ₂	2,05	2,97	4,73	4,11
Ta ₂ O ₅	69,63	76,14	76,24	73,56
Nb ₂ O ₅	5,54	2,13	2,05	2,42
TiO ₂	0,31	0,34	0,24	0,44
ZrO ₂	0,00	0,00	0,06	0,00
HfO ₂	0,00	0,09	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,05	0,02	0,06	0,06
F	0,02	0,34	0,00	0,00
TOTAL	96,59	96,40	98,06	96,54
F=O	-0,01	-0,14	0,00	0,00
TOTAL	96,58	96,26	98,06	96,54

Tabela 18. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B de kenomicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

Átomos				
Corpo	VG-02	VG-02	VG-02	VG-02
Ponto	1	10	12	16
Sítio A	2,00	2,00	2,00	2,00
Na	0,00	0,00	0,01	0,01
Mn	0,01	0,03	0,02	0,02
Sr	0,04	0,14	0,25	0,15
Ba	0,13	0,10	0,16	0,14
Fe	0,01	0,01	0,02	0,03
Pb	0,25	0,10	0,01	0,09
Sn	0,08	0,11	0,08	0,10
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,06	0,05	0,07	0,07
La	0,00	0,00	0,01	0,01
Nd	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm	0,00	0,00	0,00	0,00
Er	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,04	0,06	0,10	0,09
□	1,37	1,41	1,28	1,30
Sítio B	2,00	2,00	2,00	2,00
Ta	1,74	1,88	1,89	1,86
Nb	0,23	0,09	0,08	0,10
Ti	0,02	0,02	0,02	0,03
Zr	0,00	0,00	0,00	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,01	0,00	0,01	0,01
Sítio X	5,85	5,82	5,99	5,99
O	5,71	5,63	5,84	5,81
OH	0,14	0,19	0,15	0,18
Sítio Y	1,00	1,00	1,00	1,00
F	0,01	0,10	0,00	0,00
H ₂ O	0,49	0,27	0,49	0,34
□	0,50	0,63	0,51	0,66

Tabela 19. Composição química de hidromicrolita (dados de microsonda eletrônica).

Massa(%)		
Corpo	VC-12	VG-12
Ponto	79	83
MnO	0,05	0,03
SrO	0,37	0,43
BaO	0,00	0,13
FeO	0,00	0,05
PbO	21,64	21,20
SnO ₂	1,38	1,16
Bi ₂ O ₃	5,27	2,43
Ce ₂ O ₃	0,17	0,27
La ₂ O ₃	0,89	2,44
Pr ₂ O ₃	0,22	0,25
Nd ₂ O ₃	0,23	0,26
Er ₂ O ₃	0,00	0,02
Yb ₂ O ₃	0,00	0,09
Sc ₂ O ₃	0,03	0,06
UO ₂	0,05	0,12
Ta ₂ O ₅	45,96	46,38
Nb ₂ O ₅	15,34	15,69
TiO ₂	1,97	2,31
ZrO ₂	1,10	1,64
HfO ₂	0,16	0,24
Al ₂ O ₃	0,04	0,03
K ₂ O	0,00	0,01
TOTAL	94,88	95,24

Tabela 20. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B de hidromicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

Átomos		
Corpo	VC-12	VG-12
Ponto	79	83
Sítio A	2,00	2,00
Mn	0,00	0,00
Sr	0,02	0,02
Ba	0,00	0,00
Fe	0,00	0,00
Pb	0,54	0,51
Sn	0,05	0,04
Bi	0,12	0,05
Ce	0,01	0,01
La	0,03	0,08
Pr	0,01	0,01
Nd	0,01	0,01
Er	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00
Sc	0,00	0,00
U	0,00	0,00
H ₂ O	0,70	0,70
□	0,51	0,54
Sítio B	2,00	2,00
Ta	1,16	1,13
Nb	0,64	0,63
Ti	0,14	0,16
Zr	0,05	0,07
Hf	0,00	0,01
Al	0,00	0,00
Sítio X	5,79	5,74
O	5,79	5,74
Sítio Y	1,00	1,00
H ₂ O	1,00	1,00
K	0,00	0,00

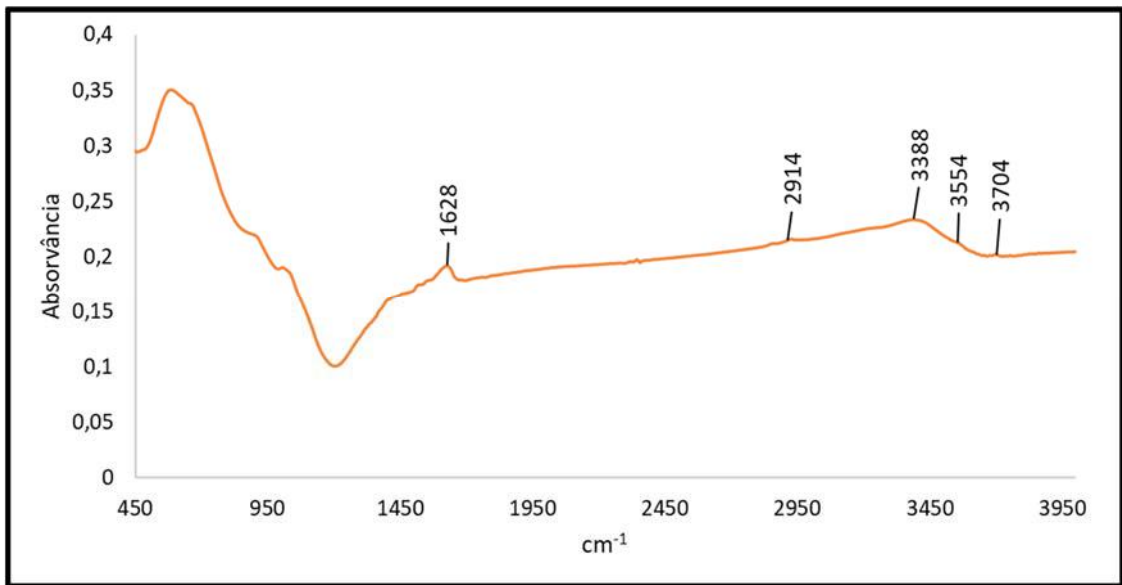


Figura 47. Gráfico de espectroscopia no infravermelho que mostra ligações para a amostra VG-02, evidenciando presença de H₂O (bandas entre 1620 e 1640 cm⁻¹) e OH (bandas entre 2900 e 3700 cm⁻¹).

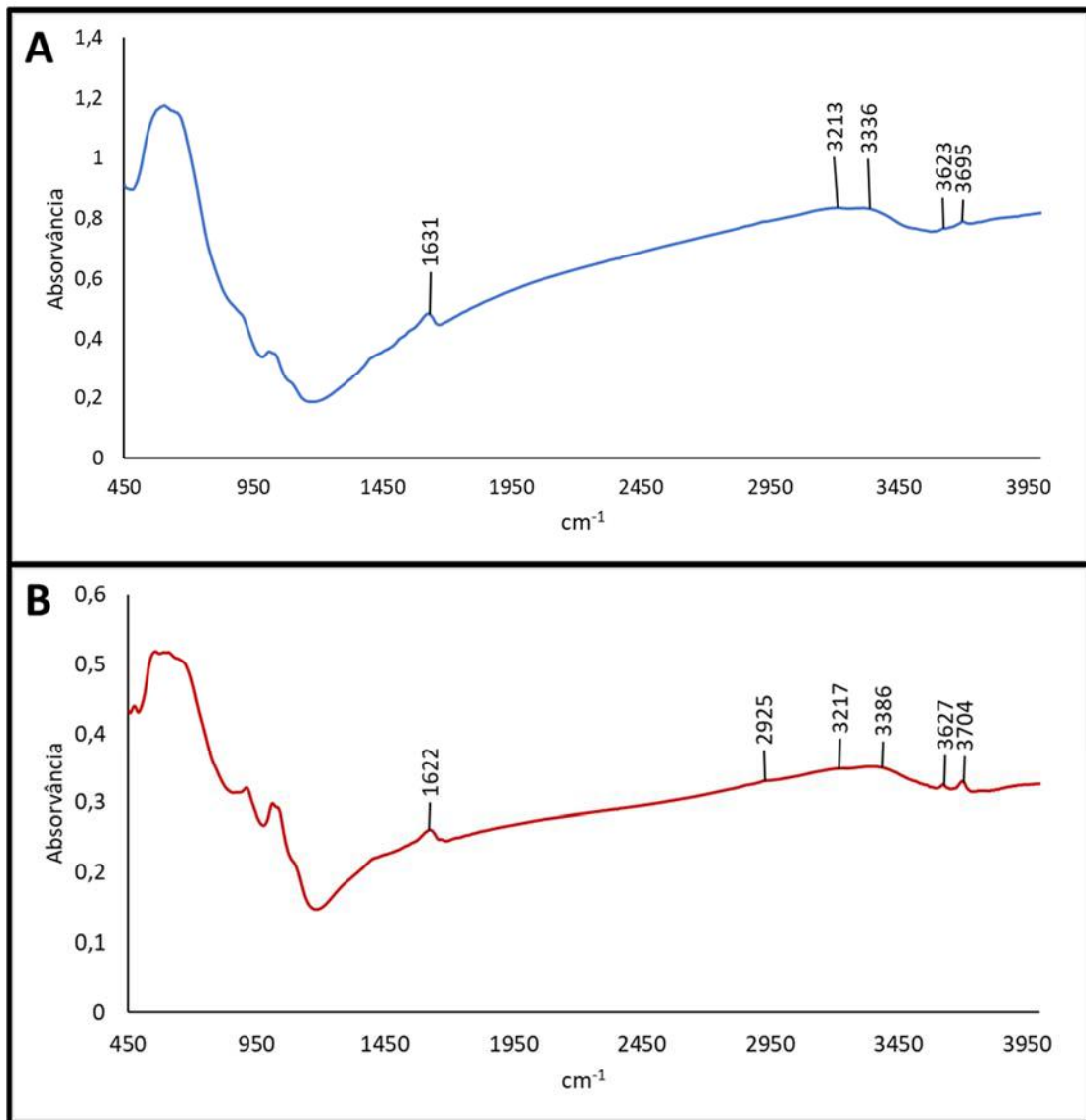


Figura 48. Gráficos de espectroscopia no infravermelho com as vibrações para as amostras VG-12, evidenciando presença de H₂O (bandas entre 1620 e 1640 cm⁻¹) e OH (bandas entre 2900 e 3700 cm⁻¹).

A ocupação dos sítios ficou definida para hidrokenomicrolita como: sítio *Y* com predomínio de H₂O, no sítio *A*, em sua maior parte é representado pela ausência de cátions (vacância) e o sítio *B* é majoritariamente ocupado por Ta. Para kenomicrolita a ocupação dos sítios obtida foi: sítios *Y* e *A* representados em sua maioria pela ausência de cátions e sítio *B* preponderantemente ocupado por Ta. Para hidromicrolita temos H₂O predominando nos sítios *Y* e *A* enquanto o sítio *B* é ocupado por Ta (Figura 49).

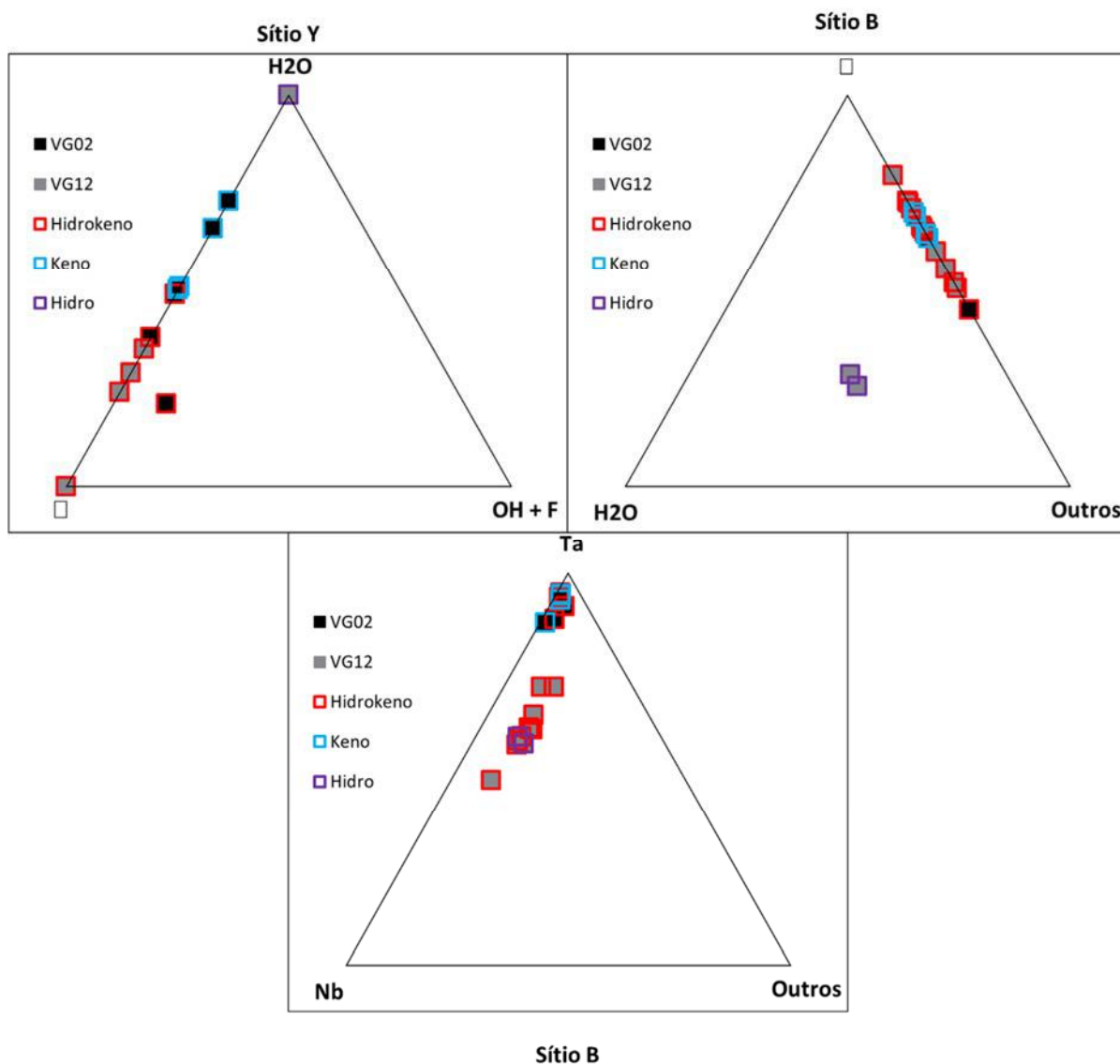


Figura 49. Gráficos de ocupação dos sítios Y, A e B para os membros hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita.

A fórmula geral encontrada para hidrokenomicrolita no corpo VG-02 foi: $[\square, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{U}, \text{Sn}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mn}]_2[\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{Al}]_2[\text{O}, (\text{OH}), \text{F}]_6[(\text{H}_2\text{O}), \square]_1$. A kenomicrolita no mesmo corpo apresenta a fórmula estrutural: $[\square, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{U}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{La}]_2[\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}]_2[\text{O}, (\text{OH}), \text{F}]_{5,94}[\square, (\text{H}_2\text{O})]_1$. Para o corpo VG-12 foram determinadas fórmulas para hidrokenomicrolita com 4 e 6% de perda de massa sendo elas respectivamente: $[\square, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{La},$

Ce, Sn, Sr, Bi, Na, Fe, Nd]₂[Ta, Nb, Ti, Zr, Hf]₂[O, (OH), F]_{5,68}[□, (H₂O)]₁ e [□, (H₂O), Pb, Sn, La, Bi, Ba, Ce, Sr, U, Na, Fe, Mn, Nd,]₂[Ta, Nb, Ti, Zr, Hf]₂[O, (OH), F]_{5,69}(H₂O)₁. Para a amostra com perda de massa de 6% foi obtida uma fórmula geral para hidromicrolita dada por: [(H₂O), Pb, □, Bi, La, Sn, Sr, Ce, Pr, Nd]₂[Ta, Nb, Ti, Zr, Hf]₂O_{5,77}(H₂O)₁.

A análise termogravimétrica de amostras *bulk* mostrou uma perda de massa de 4,1% na amostra VG-02 além de 4,0 e 6,0% nas amostras do ponto VG-12. Essa perda de massa foi assumida como devido a presença de H₂O e OH, sendo que a quantidade de OH foi calculada a partir da compensação do excesso de carga positiva em OH⁻. H₂O foi calculado a partir da diferença entre perda de massa total e OH.

Análises pontuais dos corpos VG-05, VG-06, VG-07 e VG-14 foram restritas às possibilidades de serem classificadas como hidromicrolita, hidrokenomicrolita ou kenomicrolita. No entanto a ausência de material suficiente para realização do ensaio termogravimétrico e espectroscopia de infravermelhos impossibilita a identificação de predominância nos sítios Y e A (Tabela 21 e 22).

Tabela 21. Composição química de hidrokenomicrolita, kenomicrolita ou hidromicrolita (dados de microsonda eletrônica).

Massa %											
Corpo	VG-05	VG-05	VG-06	VG-06	VG-07	VG-07	VG-07	VG-14	VG-14	VG-14	VG-14
Ponto	20	22	27	29	61	63	68	86	89	92	95
Na ₂ O	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	0,5	0,0	7,8	1,0	4,8	0,0	0,1	1,5	0,6	0,0	0,0
MnO	0,0	0,3	0,0	0,6	0,2	0,1	0,0	0,2	0,3	0,1	0,1
SrO	0,4	0,3	0,3	0,8	0,8	0,5	1,0	0,9	0,8	0,6	0,5
BaO	0,1	0,0	0,0	0,2	3,1	0,8	11,4	8,2	9,2	5,0	2,5
FeO	0,2	1,0	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,4	0,1
PbO	1,2	21,5	0,0	18,9	6,4	16,9	0,0	1,7	2,8	8,9	12,6
SnO ₂	5,5	4,6	4,4	1,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	1,1	1,3
Bi ₂ O ₃	0,0	0,0	0,1	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Y ₂ O ₃	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ce ₂ O ₃	0,1	0,2	2,8	0,4	1,5	0,7	5,6	3,7	4,2	2,4	1,4
La ₂ O ₃	0,0	0,0	0,5	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Pr ₂ O ₃	0,0	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nd ₂ O ₃	0,0	0,2	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dy ₂ O ₃	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Yb ₂ O ₃	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Sc ₂ O ₃	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
UO ₂	6,4	4,8	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,4	0,5
ThO ₂	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Ta ₂ O ₅	56,5	43,3	55,8	59,9	70,6	67,9	72,8	76,1	75,1	71,1	66,1
Nb ₂ O ₅	20,2	17,8	13,3	6,7	6,9	7,6	8,0	4,5	4,6	5,8	8,8
TiO ₂	1,5	1,2	3,5	0,9	0,5	0,6	0,1	0,0	0,1	0,1	0,5
ZrO ₂	0,1	0,0	0,1	1,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
HfO ₂	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Al ₂ O ₃	0,1	0,1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
TOTAL	92,9	95,4	92,9	95,6	95,8	95,8	99,8	97,4	98,4	96,2	94,6

Tabela 22. Número de átomos de cada elemento, normalizados para ocupação por 2 átomos do sítio B de hidrokenomicrolita, kenomicrolita ou hidromicrolita. Átomos e vacância separados por sítios de ocupação.

Átomos											
Corpo	VG-05	VG-05	VG-06	VG-06	VG-07	VG-07	VG-07	VG-14	VG-14	VG-14	VG-14
Ponto	20	22	27	29	61	63	68	86	89	92	95
Sítio A	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,04	0,00	0,69	0,10	0,46	0,00	0,01	0,14	0,06	0,00	0,00
Mn	0,00	0,02	0,00	0,05	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01
Sr	0,02	0,02	0,01	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Ba	0,00	0,00	0,00	0,01	0,11	0,03	0,38	0,28	0,32	0,18	0,09
Fe	0,01	0,08	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
Pb	0,03	0,56	0,00	0,49	0,15	0,41	0,00	0,04	0,07	0,22	0,30
Sn	0,17	0,18	0,15	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,05
Bi	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,00	0,01	0,09	0,01	0,05	0,02	0,18	0,13	0,14	0,08	0,05
La	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pr	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd	0,00	0,01	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dy	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Sc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,11	0,10	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Th	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O + □	1,61	1,02	0,91	1,13	1,14	1,47	1,35	1,34	1,33	1,40	1,45
Sítio B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Ta	1,19	1,13	1,25	1,56	1,69	1,65	1,68	1,82	1,81	1,75	1,61
Nb	0,71	0,77	0,50	0,29	0,28	0,31	0,31	0,18	0,18	0,24	0,35
Ti	0,09	0,08	0,22	0,07	0,03	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03
Zr	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hf	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,01	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Sítio X	5,45	6,05	6,09	5,83	5,87	5,53	5,74	5,74	5,74	5,65	5,56
O	5,45	6,05	6,09	5,83	5,87	5,53	5,74	5,74	5,74	5,65	5,56
Sítio Y	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
OH	0,33	0,34	0,25	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,07	0,09
H ₂ O + □	0,67	0,66	0,75	1,00	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,93	0,91

8 – DISCUSSÕES

O presente trabalho levanta algumas questões quanto à mineralização dos corpos pegmatíticos em minerais do supergrupo do pirocloro e à distribuição espacial desses corpos (Tabela 23).

Tabela 23. Tabela relacionando corpos, ocorrência de minerais do grupo da microlita, rochas encaixantes e posicionamento em relação ao metagranitoide Ritápolis.

Corpo	Ocorrência de microlita (%)	Corpo Encaixante / Município	Posição (Ritápolis)
VG-01	0,0%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-02	36,3%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-03	0,3%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-04	0,3%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-05	5,2%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-06	7,4%	Complexo Metaultramáfico / Manuel Inácio	SW
VG-07	0,5%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-08	Tr	Filitos / Rio das Mortes	SW
VG-09	Tr	Metamáfica e Metaultramáfica / Rio das Mortes	SW
VG-10	0,0%	Metamáfica e Metaultramáfica / Rio das Mortes	SW
VG-11	0,5%	Metamáfica / Rio das Mortes	SW
VG-12	20,1%	Anfibolito / Rio das Mortes	SW
VG-13	Tr	Filitos / Rio das Mortes	NE
VG-14	3,1%	Filitos / Rio das Mortes	NE
VG-15	0,0%	Granitoide / Ritápolis	NE
VG-16	Tr	Filitos / Rio das Mortes	NE

Não há um padrão de distribuição espacial para a ocorrência de minerais do grupo da microlita em proporções superiores a 1%. No entanto, a nordeste do metagranitoide Ritápolis observa-se que dos quatro corpos estudados apenas um apresentava microlita, enquanto a sudoeste, dos doze corpos estudados nove apresentam microlita.

Quanto à gênese e evolução dos grãos de microlita foi possível identificar que os grãos referentes a fluorcalcimicrolita (Figura 38C e 38D), que ocorrem no corpo VG-05 a cerca de 5,2 km de distância do metagranitoide Ritápolis, e oxicalcimicrolita (Figura 41), presentes como grãos livres nos corpos VG-02, VG-06 e VG-14 localizados a cerca de 6,4 km, 9,6 km e 3,5 km, respectivamente, do metagranitoide Ritápolis, apresentam feições primárias bem definidas.

As variedades hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita são predominantes somente nos grãos dos corpos VG-02 e VG-12, que se encontram à sudoeste do metagranitoide Ritápolis, o primeiro corpo se encontra a cerca de 6,4 km enquanto o segundo se encontra a

cerca de 14 km de distância do metagranitoide Ritápolis. Em relação a essas variedades temos duas possibilidades de interpretação:

- 1) Entende-se que estes minerais sejam primários, que ocorram por efeito de uma maior diferenciação do líquido que evoluiu para formar os pegmatitos nos quais eles estão presentes e que estariam relacionados a um esquema de evolução da cristalização de nióbio-tantalatos em pegmatitos. Nesse caso os primeiros minerais a se cristalizarem seriam do grupo da columbita-euxenita, posteriormente os minerais do grupo da microlita e por fim cassiterita. Dessa forma, as estruturas observadas para essas três variedades de microlita (Figura 45) seriam resultantes de um estágio de transição do regime de cristalização de columbita para o de cristalização de microlita, podendo assim ocorrer columbita, microlita sem seu hábito característico e ao redor de columbita, além de microlita bem formada.
- 2) A outra possibilidade, que é mais compatível com os resultados encontrados, é de que essas três variedades ocorrem de maneira secundária, como alteração hidrotermal, sendo encontradas em zonas de alteração de fraturas e bordas dos demais exemplares de microlita (Figuras 38C, 38D, 42A e 42B), bem como em bordas e fraturas de columbita, onde culminam em grãos de microlita pseudomórfica (Figuras 45B e 46B). Os grãos predominantemente compostos por esses três espécimes são encontrados em menores proporções no corpo VG-02 e são predominantes no corpo VG-12, que por sua vez é o mais distante da possível rocha fonte do fluido gerador dos pegmatitos, conseqüentemente pode ser mais evoluído e enriquecido em Pb, Ba e Ce como foi observado na composição encontrada nesses minerais.

A ocorrência de ETR nesses membros se distribui da seguinte maneira:

- 1) Em todos os membros são observadas as entradas de Ce, La e Yb.
- 2) A fluorcalciomicrolita apresenta apenas Ce, La e Yb.
- 3) São encontrados ainda na oxicalciomicrolita Nd, Sm, Dy e Er, na hidrokenomicrolita Pr, Nd, Sm e Sc, na kenomicrolita Sm e na hidromicrolita Pr, Nd e Sc.

9 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho final de curso foi determinado que os minerais do supergrupo do pirocloro encontrados nos corpos pegmatíticos da Província de São João del Rei são restritos ao grupo da microlita. As técnicas analíticas aplicadas, tais como estereomicroscópica, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microsonda eletrônica, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica, permitiram a separação dos grãos de microlita, bem como a identificação da química mineral e classificação dos membros do grupo de acordo com a norma prevista por Atencio *et al.* (2010).

A principal adversidade encontradas durante o processo de classificação se deu pelo fato de a determinação da ocupação dos sítios responsáveis pelos prefixos nominais incluir a predominância de vacância, hidroxila e água estrutural, que são de difícil definição.

Reduzindo essas incertezas através de métodos *bulk* (espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica), o resultado obtido foi a ocorrência de fluorcalciomicrolita, oxicalciomicrolita, hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita.

Em relação à distribuição desses membros pelos corpos temos:

- 1) A fluorcalciomicrolita ocorre como grãos livres no corpo VG-05 e como análises pontuais no corpo VG-14.
- 2) A oxicalciomicrolita ocorre como grãos livres nos corpos VG-02, VG-06 e VG-14 e como análises pontuais no corpo VG-05.
- 3) As variedades hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita ocorrem de forma conjunta como alteração hidrotermal e podem ser observadas como grãos livres nos corpos VG-02 e VG-12, como regiões de alteração em regiões de borda e fraturas em outros membros do grupo da microlita nos corpos VG-05, VG-06, VG-07 e VG-14, além de ocorrerem como alteração de minerais do grupo da columbita-euxenita no corpo VG-12.

Pode-se concluir que no que diz respeito à classificação dos minerais do supergrupo do pirocloro da Província Pegmatítica de São João del Rei, as análises empregadas foram satisfatórias e permitiram determinar que estes minerais se restringem ao grupo da microlita e que por sua vez, são restritos aos membros fluorcalciomicrolita, oxicalciomicrolita, hidrokenomicrolita, kenomicrolita e hidromicrolita.

10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alkmim, F.F.; Brito-Neves, B.B., Alves, J.A.C. 1993. Arcabouço Tectônico do Cráton do São Francisco: uma revisão. In: J.M.L. Dominguez & A. Misi. (org.), O Cráton do São Francisco. Salvador, SBG-BA, 45-62 p.
- Alkmim, F.F.; Marshak, S. 1998. Tranzamazonian Orogeny in the southern São Francisco Craton region, Minas Gerais, Brazil: evidence of Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, 90: p. 29–58.
- Alkmim, F.F.; Martins-Neto, M.A. 2012. Proterozoic first-order sedimentary sequences of the São Francisco Craton, eastern Brazil. *Marine and Petroleum Geology*. 33: p.127–139.
- Alkmim, F.F. & Noce, C.M. 2006. The Paleoproterozoic Record of the São Francisco Craton. IGCP 509 Field workshop, Bahia and Minas Gerais, Brazil. *Field Guide & Abstracts*. 114 p.
- Almeida, F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 7: 349-364.
- Alves, F. E. A. 2017. *Caracterização mineralógica do minério de Sn-Nb-Ta-Li da mina da Volta Grande, com enfoque nos minerais carreadores de elementos terras raras*. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 153 p.
- Andrade, M.B.; Atencio, D., Chukanov, N.V., Ellena, J. 2013. Hydrokenomicrolite, $(\square, \text{H}_2\text{O})_2\text{Ta}_2(\text{O}, \text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})$, a new microlite-group mineral from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 98(2-3): 292-296.
- Andrade, M.B.; Yang, H., Atencio, D., Downs, R.T., Chukanov, N.V., Lemée-Cailleau, M.H., Persiano, A.I.C., Goeta, A.E., Ellena, J. 2017. Hydroxycalciummicrolite, $\text{Ca}_{1.5}\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{OH})$, a new member of the microlite group from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 81(3): 555-564.
- Assumpção, C.S. 2015. *Caracterização Mineralógica E Geoquímica Do Pegmatito Da Mina De Volta Grande, Provincia Pegmatítica De São João Del Rei, Nazareno, Minas Gerais, Nazareno, Minas Gerais*. Universidade Federal de Ouro Preto, Dissertação de Mestrado, 86 p.
- Atencio, D.; Andrade, M.B., Christy A.G., Gieré, R., Kartashov, P.M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48: 673-698.
- Ávila, C.A., 2000. Geologia, petrografia e geocronologia de corpos plutônicos Paleoproterozóicos da borda meridional do Cráton São Francisco, região de São João del Rei, Minas Gerais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 401 pp.
- Ávila, C.A.; Teixeira, W., Cordani, U.G., Moura, C.A.V., Pereira, R.M. 2010. Rhyacian (2.23e2.20 Ga) juvenile accretion in the southern São Francisco Craton, Brazil: geochemical and isotopic evidence from the Serrinha magmatic suite, mineiro belt. *J. S. Am. Earth Sci.* 29, 464-482 pp.

- Ávila, C.A.; Teixeira, W. & Pereira, R.M., 2004. Geologia e petrografia do Quartzo Monzodiorito Glória, Cinturão Mineiro, porção sul do Cráton São Francisco, Minas Gerais. *Arquivos do Museu Nacional*, 62 (1), 83-98 pp.
- Ávila, C.A.; Teixeira, W., Vasques, F.S.G., Dussin, I.A., Mendes, J.C. 2012. Geoquímica e idade U-Pb (LA-ICPMS) da crosta oceânica anfibolíticas riaciana do cinturão Mineiro, borda meridional do cráton São Francisco. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 46, Santos, 2012. *Anais*. Sociedade Brasileira de Geologia, CD-ROM.
- Ávila, C.A.; Teixeira, W., Marques, E., Bongioiolo, E.M., Dussin, I.A., Vieira, T.A.T. 2014. Rhyacian evolution of subvolcanic and metasedimentary rocks of the southern segment of the mineiro belt, Sao Francisco Craton, Brazil. *Precambrian Research*, 243, 221-251p.
- Baltazar, O.F. & Zucchetti, M. 2007. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a review of the setting of gold deposits. *Ore Geology Reviews* 32, 1–2.
- Barbosa, A.L.M. 1968. Contribuições recentes à geologia do Quadrilátero Ferrífero. SBG-MG, reimpressão (1985): Universidade Federal de Minas Geraus, Instituto de Geociências, Departamento Geologia, 44p.
- Barbosa, N.S.; Teixeira, W., Ávila, C.A., Montecinos, P.M., Bongioiolo, E.M. 2015. 2.17 and 2.10 Ga plutonic episodes in the mineiro belt, São Francisco Craton, Brazil: U-Pb ages, geochemical constraints and tectonics. *Precambrian Research*, 270, 204 e 225.
- Borodin, L.S. & Nazarenko, I.I. 1957. Chemical composition of pyrochlore and diadochic substitution in the $A_2B_2X_7$ molecule. *Geokhimiya* 4: 386-400 (In Russian; transl. *Geochemistry International* 4: 330-349, 1957).
- Campos, J.C.S.; Carneiro, M., Basei, M.A.S. 2003. U–Pb evidence for late Neoproterozoic crustal reworking in the Southern São Francisco craton (Minas Gerais, Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 75 (4), 2–17.
- Cidade, T.P.; Neumann, R., Ávila, C.A. 2016. Estudo Químico De Minerais Do Grupo Do Xenotímio Nos Pegmatitos Ao Redor Da Mina Da Volta Grande, Visando Elementos Terras Raras. *In: XXIV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA CETEM*, Rio de Janeiro, 2016. *Série Jornada de Iniciação Científica – JIC*, Rio de Janeiro, CETEM p. 91-95.
- Coelho, I.S. 1942. Ocorrência de cassiterita em São João del Rei, Estado de Minas Gerais. *Mineração e Metalurgia*, 6 (36): 288-289.
- Diniz-Pinto, H.S. & Hofmeister, W. 2004. Datação Pb-Pb em zircões e Microlitas dos Pegmatitos de Volta Grande, Nazareno, MG. *In: Recursos Minerais e Desenvolvimento Socioeconômico*, Araxá, MG. *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Geologia da SBG*. Núcleo Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Geologia, SBG, 2004. p. 622-622.
- Dirac, M. & Ebert, H. 1967. Isotopic ages from the pegmatite province of eastern Brazil. *Nature*, 215: 948-949.
- Dorr, J. V. N. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. U.S. Geological Survey Professional Paper, 641-748 A, p.110.

- Faulstich, F.R.L. 2016. Estudo de minerais pesados dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de doutorado, 200p.
- Faulstich, F.R.L.; Ávila, C.A., Neumann, R., Silveira, V.S.L. 2016. Gahnite From The São João Del Rei Pegmatitic Province, Minas Gerais, Brazil: Chemical Composition And Genetic Implications. *The Canadian Mineralogist*, 54: 1385-1402p.
- Francesconi, R. 1972. Pegmatitos da Região de São João Del Rei, MG. Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, 101p.
- Francesconi, R.; Valarelli, J.V., Amaral, G. 1975. Análise de tendência de superfície aplicada à prospecção de minerais de pegmatitos pelo método do concentrado de bateia na região de Nazareno-Cassiterita - MG. *Boletim IG - USP*, 6: 145-155.
- Guimarães, D. 1950. A jazida de djalmaíta, de Volta Grande Rio das Mortes, Minas Gerais. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 22(1): 51-71.
- Guimarães, D. 1956a. Concentrados estaníferos do município de São João del Rei, Minas Gerais. Avulso do Departamento Nacional da Produção Mineral - Departamento de Fomento à Produção Mineral, Rio de Janeiro, 99:43-72.
- Guimarães, D. 1957. Ocorrência de um mineral raro no pegmatito de Germinal, distrito de Nazareno, Minas Gerais. *Revista da Escola de Minas*, 21(2): 76.
- Guimarães, D. & Belezkij, W. 1956. The Stano-Tantalo-Uraniferous deposits and occurrences in the region of São João del Rei, Minas Gerais, Brazil. *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva)*, 6, 143-146.
- Guimarães, D. & Guedes, S.V. 1944. Nota preliminar sobre a região estanífera de São João Del Rei, Minas Gerais. Avulso do Departamento Nacional Produção Mineral – Departamento de Fomento à Produção Mineral, Rio de Janeiro, 58: 13-26.
- Hartmann, L.A.; Endo, I., Suita, M.T.F., Santos, J.O.S., Frantz, J.C., Carneiro, M.A., McNaughton, N.J., Barley, M.E. 2006. Provenance and age delimitation of Quadrilátero Ferrífero sandstones based on zircon U-Pb isotopes. *Journal of South American Earth Sciences*, 20: 273-285.
- Heilbron, M.; Duarte, B.P., Valeriano, C.d.M., Simonetti, A., Machado, N., Nogueira, J.R. 2010. Evolution of reworked Paleoproterozoic basement rocks within the Ribeira belt (Neoproterozoic), SE-Brazil, based on U-Pb geochronology: Implications for paleogeographic reconstructions of the São Francisco-Congo paleocontinent. *Precambrian Research*, 178(1-4): 136-148.
- Heinrich, E.W. 1959. Lithium tantalum pegmatites of the São João del Rei district, Minas Gerais, Brazil. *Geological Society American Bulletin*, 70 (12): 1617.
- Heinrich, E.W. 1964. Tin-tantalum-lithium pegmatites of the Sao Joao del Rei District, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*. 59 (6): 982-1002.

- Henderson, S.J.; Shebanova, O., Hector, A.L., McMillan, P.F. & Weller, M.T. 2007. Structural variations in pyrochlore-structured $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ solid solutions as a function of composition and temperature by neutron and x-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 19, 1712-1722.
- Hogarth, D.D. 1977. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *American Mineralogist*, 62, 403-410.
- Klein, C. & Dutrow, B. 2012. Composição química dos minerais. In: *Manual de Ciências dos Minerais*, 23, Porto Alegre. Editora Bookman, p. 126-130.
- Lagache, M. & Quéméneur, J. 1997. The Volta Grande pegmatites, Minas Gerais, Brazil: an example of rare-element granitic pegmatites exceptionally enriched in lithium and rubidium. *The Canadian Mineralogist*, 35: 153-165.
- Lana, C.; Alkmim, F.F., Armstrong, R., Scholz, R., Romano, R., Nalini, H.A. 2013. The ancestry and magmatic evolution of Archaean TTG rocks of the Quadrilátero Ferrífero province, southeast Brazil. *Precambrian Research*, 231, 157e173.
- Machado, N. & Carneiro, M.A. 1992. U-Pb evidence of late Archean tectono-thermal activity in the southern São Francisco shield, Brazil. *Can. J. Earth Sci.* 29:2341-2346.
- Melcher, F.; Graupner, T., Gäbler, H.-E., Sitnikova, M., Oberthür, T., Gerdes, A.; Badanina, E., Chudy, T. 2017. Mineralogical and chemical evolution of tantalum–(niobium–tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. *Ore Geology Reviews*, 89: 946-987
- Moutinho, V.F.; Neumann, R., Ávila, C.A. 2016. Caracterização mineralógica e química do zircão dos pegmatitos da Região da Mina do Volta Grande, visando a ocorrência de ETR. In: XXIV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA CETEM, Rio de Janeiro, 2016. *Série Jornada de Iniciação Científica – JIC*, Rio de Janeiro, CETEM, p. 41-45.
- Moutinho, V.F.; Neumann, R.; Ávila, C. A. 2017. Características químicas e texturais dos grãos de zircão de corpos pegmatíticos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. *Anais da Jornada de Iniciação*, 25. Rio de Janeiro, CETEM/MCTIC. 5 p.
- Neumann, R.; Vasques, F. S. G.; Gomes, O. F.M. Simultaneous cathodoluminescence imaging and Raman and cathodoluminescence spectroscopies: applied mineralogy of the REE (Sn, Ta, Zr, F) ore from Pitinga, Brazilian Amazon. In: IMA 2014 - 21st General Meeting of the International Mineralogical Association, 2014, Johannesburg. IMA 2014 Abstract Volume. Johannesburg: Geological Society of South Africa and Mineralogical Association of South Africa, 2014. v. EG1. p. 60-60.
- Neumann, R., Ávila, C.A., Cidade, T.P., Nascimento, L.d.S.d., Alves, F.E.A., Garcia, P.H.V., Vasconcelos, F.F.d., Moutinho, V.F., Silva, V.H.R.M.d., 2017. Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina do Volta Grande em São João del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subprodutos, Projeto edital MCTI/CNPq/CT-Mineral N° 76/2013, APOIO AO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO EM TERRAS RARAS. Inédito.

- Noce, C.M.; Machado, N., Teixeira, W. 1998. U-Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern São Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências* 28: 95-102.
- Noce, C.M.; Pedrosa-Soares, A.C., Silva, L.C., Armstrong, R., Piuzana, D. 2007. Evolution of polycyclic basement complexes in the Araçuaí orogen, based on U-Pb SHRIMP data: Implication of Brazil-Africa links in Paleoproterozoic time. *Precambrian Research*, 159: 60-78.
- Pereira, R.M.; Ávila, C.A., Neumann, R., Netto, A.M., Atencio, D. 2003. Borda de hafnônio zirconífero em zircão hafnífero da mina do Volta Grande, Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Boletim do Museu Nacional, Série geologia*, 69: 1-14.
- Pereira, R. M.; Ávila, C. A., Neumann, R. 2004. Estudo mineralógico e químico da cassiterita e de suas inclusões sólidas: implicação com a paragênese das mineralizações da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Arquivos do Museu Nacional*, 62 (3): 321–336.
- Pereira, R. M.; Ávila, C. A., Neumann, R. 2007. Ocorrências de zircão hafnífero no sudeste brasileiro. *Revista Brasileira de Geociências*, 37: 215-223.
- Pires, F.R.M. & Pires, H.L. 1992. Regional zoning in the São João del Rei Pegmatite District and its relation with the Collisional Santa Rita Granite, Minas Gerais, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, São Paulo, 1992. *Anais*, 1: 269-272.
- Pires, F.R.M. & Porto Júnior, R. 1986. A mineralização de Sn-Ta-Nb-Li e o Granito Santo Rita, São João Del Rey, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34, Goiânia, 1986. *Anais*. 5: 2023-2034.
- Pires, F.R.M.; Ribeiro, A., Barbosa, M.I.M. 1990. Distribuição do greenstone belt Barbacena na região de São João Del Rei, Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36, Natal, 1990. *Anais*. SBG, 1: 449-460.
- Quéméneur, J. J. G. & Baraud, E. R. 1982. Geologia da área pegmatítica de São João Del Rey, Minas Gerais, Brasil. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE GEOLOGIA, 5, Buenos Aires, 1982. *Actas*, Buenos Aires, 1: 39-53.
- Quéméneur, J.J.G. & Baraud, E.R. 1983. Estrutura do embasamento Arqueano e geologia econômica da área pegmatítica de São João del Rei - MG. In: SIMPÓSIO GEOLOGIA MINAS GERAIS, 2, Belo Horizonte, 1983. *Anais*, Belo Horizonte, 1: 449-460.
- Rodrigues, I.J. 1998. Efeitos metassomáticos nos pegmatitos litiníferos de Volta Grande, Nazareno, Minas Gerais – Brasil. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 147p.
- Rolff, P.A.M.A. 1947. A província estanífera do Rio das Mortes, Minas Gerais. *Rem: Revista Escola de Minas*, 12 (3): 25-27.

- Rolff, P.A.M.A. 1948a. A província estanífera do Rio das Mortes. *Rem: Revista Escola de Minas*, 13 (3): 5-10.
- Rolff, P.A.M.A. 1948b. Possibilidades econômicas da monazita de São João del Rei. *Rem: Revista Escola de Minas*, 13 (4): 15-18.
- Rolff, P.A.M.A. 1951a. Notas sobre alguns minerais radioativos em São João del Rei. *Rem: Revista Escola de Minas*, 16 (6): 7-8.
- Rolff, P.A.M.A. 1952b. Urânio e Tório em São João del Rei. *Rem: Revista Escola de Minas*, 17 (2): 11-12.
- Romano, R.; Lana, C., Alkmim, F.F., Stevens, G.S., Armstrong, R. 2013. Stabilization of the southern portion of the São Francisco Craton, SE Brazil, through a long-lived period of potassic magmatism. *Precambrian Research*, 224: 143–159.
- Rouse, R.C.; Dunn, P.J., Peacor, D.R., Wang, L. 1998. Structural studies of the natural antimonian pyrochlores. I. Mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite. *Journal of Solid State Chemistry*, 141: 562-569.
- Seixas, L.A.R.; David, J., Stevenson, R. 2012. Geochemistry, Nd isotopes and U-Pb geochronology of a 2350 Ma TTG suite, Minas Gerais, Brazil: Implications for the crustal evolution of the southern São Francisco craton. *Precambrian Research*, 196-197: 61-80.
- Silva, L.C.; Pedrosa-Soares, A.C., Armstrong, R., Pinto, C.P., Magalhães, J.T.R., Pinheiro, M.A.P., Santos, G.C. 2015. Disclosing the paleoarchean to ediacaran history of the São Francisco craton basement: The Porteirinha domain (northern Araçuaí orogen, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 1-18.
- Silva, V. H. R. M.; Neumann, R., Ávila, C.A., Alves, F.E.A. 2017. Caracterização mineralógica dos minerais do supergrupo do pirocloro de pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. *In: Anais Da Jornada De Iniciação Científica*, 25. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 5p.
- Souza, J.D.; Kosin, M. Melo, R.C., Santos, R.A., Teixeira, L.R., Sampaio, R., Guimarães, J.T, Bento, R.V., Borges, V.P., Martins, A.A.M, Arcanjo, J.B, Loureiro, H.S.C., Angelim, L.A.A. 2003. Mapa Geológico do Estado da Bahia, 1:1.000.000. Progr. Lev. Geol. Bás. Brasil, Projeto GIS do Brasil. CPRM e Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM).
- Souza, A.N. 2009. Evolução petrográfica e geoquímica do granitóide Ritápolis, borda meridional do cráton São Francisco. Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 119p.
- Teixeira, W. 1993. Avaliação do Acervo de Dados Geocronológicos e Isotópicos do Craton do São Francisco - Implicações Tectônicas. O Craton Do São Francisco. 1ed.Salvador: SBG - Núcleo Bahia-Sergipe, 11-34.
- Teixeira, W.; Carneiro, M.A., Noce, C.A., Machado, N., Sato, K., Taylor, P.N. 1996. Pb, Sr and Nd isotope constraints on the archean evolution of gneissic granitoid complexes in the southern Sao Francisco Craton, Brazil. *Precambrian Research*, 78: 151–164.

- Teixeira, W.; Ávila, C.A., Dussin, I.A., Corrêa Neto, A.V., Bongioiolo, E.M., Santos, J.O., Barbosa, N.S. (2015) A juvenile accretion episode (2.35 – 2.32 Ga) in the Mineiro belt and its role to the Minas accretionary orogeny: Zircon U-Pb-Hf and geochemical evidences. *Precambrian Research*, 256: 148-169.
- Toledo, C.L.B., 2002. Evolução geológica das rochas máficas e ultramáficas no Greenstone Belt Barbacena, na região de Nazareno, MG. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 307p.
- Uchoa, J.C.F. 2006. Análise Espacial dos corpos plutônicos do Cinturão Mineiro através da integração de dados geológicos, aerogeofísicos e geoquímicos. Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Dissertação de Mestrado, 176p.
- Van Wambeke, L. 1970. The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences. *Abhandlungen, Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 112: 117-149.

Anexos

Anexo 1 – Tabelas de dados químicos e rotina de análise por microsonda eletrônica.

Anexo 2 – Gráficos termogravimétricos.

Anexo 1a – Tabela de configurações de análise por Microsonda Eletrônica para os dados expostos neste trabalho.

Microlita

Measurement Condition

WDS elements

	Element	X-ray	Crystal	CH	Acc.v	Peak Pos.	Ev	(nm)	BG_L	BG_U	Peak	Back	Standard	Curr.(A)	Spot Size (um)
1	F	Ka	LDE1	1	15	85,164	0,677	1,832	3,25	3,20	10	5.0 (s)	CaF2	2,00E-08	3
2	Na	Ka	TAP	2	15	129,331	1,041	1,19101	4,01	1,48	10	5.0 (s)	Jadeite	2,00E-08	3
3	Mg	Ka	TAP	2	15	107,336	1,254	0,989	5,00	2,60	10	5.0 (s)	Olivina	2,00E-08	3
4	Al	Ka	TAP	2	15	90,462	1,487	0,83393	2,80	1,40	10	5.0 (s)	AN_100	2,00E-08	3
5	Ta	Ma	TAP	2	15	78,649	1,710	0,7252	6,60	1,40	10	5.0 (s)	Ta	2,00E-08	3
6	Si	Kb	TAP	2	15	73,39	1,836	0,6778	1,80	7,00	20	10.0 (s)	SiO2_rose	2,00E-08	3
7	Sr	La	TAP	2	15	74,418	1,807	0,68628	5,00	5,60	20	10.0 (s)	Sr_AN	2,00E-08	3
8	Y	La	TAP	2	15	70,041	1,923	0,64488	6,20	1,50	20	10.0 (s)	YAG	2,00E-08	3
9	P	Ka	TAP	2	15	66,746	2,014	0,6157	3,00	2,50	20	10.0 (s)	Cl_Apatite	2,00E-08	3
10	K	Ka	PETL	3	15	119,882	3,314	0,37414	2,00	2,00	10	5.0 (s)	Ortoclase	2,00E-08	3
11	Ce	La	PETL	3	15	81,755	4,840	0,25615	2,00	2,00	30	15.0 (s)	CeO2	2,00E-08	3
12	Ti	Ka	PETL	3	15	87,768	4,511	0,27485	1,40	1,20	20	10.0 (s)	A-128	2,00E-08	3
13	Ba	La	PETL	3	15	88,577	4,466	0,27759	2,10	1,10	10	5.0 (s)	Celsiana	2,00E-08	3
14	Sc	Ka	PETL	3	15	96,823	4,091	0,30309	1,60	2,50	30	15.0 (s)	Sc_THORT	2,00E-08	3
15	Sb	La	PETL	3	15	109,847	3,605	0,34394	1,40	1,30	30	15.0 (s)	Sb	2,00E-08	3
16	Sn	La	PETL	3	15	115,011	3,444	0,35999	1,40	1,30	30	15.0 (s)	SnO2	2,00E-08	3
17	U	Ma	PETL	3	15	124,892	3,171	0,391	1,60	1,50	30	15.0 (s)	UO2	2,00E-08	3
18	Zr	La	PETL	3	15	194,121	2,042	0,60705	2,60	1,60	20	10.0 (s)	ZrSiO4	2,00E-08	3
19	Ca	Ka	PETL	4	15	107,172	3,692	0,33584	1,60	1,10	10	5.0 (s)	DIOPSIDIO	2,00E-08	3
20	La	La	PETL	4	15	85,383	4,651	0,26657	2,00	1,15	30	15.0 (s)	LaPO4	2,00E-08	3
21	Th	Ma	PETL	4	15	132,116	2,996	0,41381	2,00	2,00	30	15.0 (s)	ThSiO4	2,00E-08	3
22	Bi	Ma	PETL	4	15	163,478	2,423	0,5118	3,01	1,65	30	15.0 (s)	Bi2Te3	2,00E-08	3
23	Pb	Ma	PETL	4	15	168,916	2,346	0,5286	3,65	3,90	30	15.0 (s)	XGLASS	2,00E-08	3
24	S	Ka	PETL	4	15	171,58	2,30784	0,53722	5,00	1,30	10	5.0 (s)	BaSO4	2,002E-08	3
25	Nb	La	PETL	4	15	182,914	2,16589	0,57243	1,70	0,90	10	5.0 (s)	Nb	2,002E-08	3
26	W	Mb	PETL	4	15	216,411	0	0,6757	3,00	2,00	30	15.0 (s)	CaWO4	2,002E-08	3

Microlita

Measurement Condition

WDS elements

	Element	X-ray	Crystal	CH	Acc.v	Peak Pos.	Ev	(nm)	BG_L	BG_U	Peak	Back	Standard	Curr.(A)	Spot Size (um)
27	Rb	La	PETL	4	15	233,981	1,69413	0,73183	1,00	2,00	30	15.0 (s)	Polucita	2,002E-08	3
28	Hf	La	LIFH	5	15	108,97	7,899	0,15696	1,00	1,50	30	15.0 (s)	HfSiO4	2,002E-08	3
29	Yb	La	LIFH	5	15	116,105	7,4156	0,16719	-	1,60	30	15.0 (s)	Yb	2,002E-08	3
30	Dy	Lb	LIFH	5	15	118,786	7,2477	0,17106	0,66	0,55	30	15.0 (s)	Dy	2,002E-08	3
31	Er	La	LIFH	5	15	123,951	6,9487	0,17842	1,00	-	30	15.0 (s)	Er	2,002E-08	3
32	Fe	Ka	LIFH	5	15	134,502	6,40384	0,1936	1,10	1,50	10	5.0 (s)	Fe3O4	2,002E-08	3
33	Sm	Lb	LIFH	5	15	138,825	6,2051	0,19981	1,20	1,30	30	15.0 (s)	SmPO4	2,002E-08	3
34	Mn	Ka	LIFH	5	15	146,044	5,89875	0,21018	2,80	2,20	10	5.0 (s)	Mn_Hort	2,002E-08	3
35	Nd	Lb	LIFH	5	15	150,59	5,7216	0,21669	4,80	1,50	30	15.0 (s)	NdPO4	2,002E-08	3
36	Pr	Lb	LIFH	5	15	156,954	5,4889	0,22588	1,01	0,79	30	15.0 (s)	PrPO4	2,002E-08	3

Measurement Order	Order	Channel 1	2	3	4	5
	1	F_1LDE1_	Na_2TAP_	K_3PETL_	Ca_4PETL	Hf_5LIFH
	2	0	Mg_2TAP_	Ce_3PETL	La_4PETL	Yb_5LIFH
	3	0	Al_2TAP_	Ti_3PETL	Th_4PETL	Dy_5LIFH
	4	0	Ta_CH2_T	Ba_3PETL	Bi_4PETL	Er_5LIFH
	5	0	Si_2TAP_	Sc_3PETL	Pb_4PETL	Fe_5LIFH
	6	0	Sr_2TAP_	Sb_3PETL	S_4PETL_	Sm_5LIFH
	7	0	Y_CH2_TA	Sn_3PETL	Nb_4PETL	Mn_5LIFH
	8	0	P_2TAP_K	U_3PETL_	W_4PETL_	Nd_5LIFH
	9	0	0	Zr_3PETL	Rb_4PETL	Pr_5LIFH

Anexo If – Tabela de conversão, fator elemento e número de massa de cada elemento utilizado nas análises.

<u>Elemento</u>	<u>Fator elemento</u>	<u>Massa</u>	<u>Elemento</u>	<u>Fator elemento</u>	<u>Massa</u>
Si	0,467	28,080	Rb	0,914	85,470
Ti	0,600	47,900	P	0,436	30,973
Zr	0,740	91,224	Nb	0,699	92,906
Hf	0,848	178,490	Sb	0,835	291,520
Th	0,879	232,038	Ta	0,819	180,948
U	0,882	238,029	Sc	0,652	44,956
Sn	0,788	118,710	La	0,853	138,900
Al	0,529	26,980	Ce	0,898	140,116
Bi	0,879	208,980	Pr	0,828	140,900
Fe	0,777	55,850	Nd	0,857	144,240
Mn	0,774	54,940	Sm	0,862	150,360
Mg	0,603	24,300	Dy	0,871	162,500
Ca	0,715	40,080	Er	0,875	167,259
Ba	0,896	137,327	Yb	0,878	173,040
Sr	0,846	87,620	Y	0,787	88,906
Pb	0,928	207,200	S	0,400	32,060
Na	0,742	22,990	W	0,793	183,840
K	0,830	39,100	F	-	18,998

Anexo 2 – Gráficos de perda de massa gerados a partir das análises termogravimétricas, o primeiro referente à VG-02 e os demais à VG-12.

