



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

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

Trabalho Final de Curso (IGL-U08)

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO CARBONATÍICO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS DE CATALÃO I**

GABRIELA PEREIRA SILVA

Orientadores:

Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila - UFRJ

Dr. Reiner Neumann - CETEM

M. Sc. Felipe Emerson André Alves - UFRJ

**Rio de Janeiro
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

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

Trabalho Final de Curso (IGL-U08)

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO CARBONATÍTICO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS DE CATALÃO I**

GABRIELA PEREIRA SILVA

Orientadores:

Prof. Dr. Ciro Alexandre Ávila - UFRJ

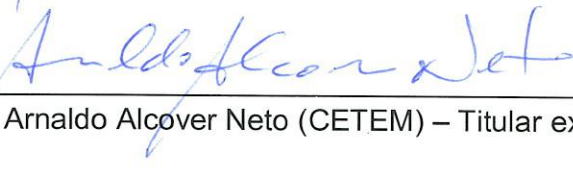
Dr. Reiner Neumann - CETEM

M. Sc. Felipe Emerson André Alves - UFRJ

Aprovada por:



Prof. Dr. José Carlos Sícoli Seoane (UFRJ) – Titular interno



Prof. Dr. Arnaldo Alcover Neto (CETEM) – Titular externo

**Rio de Janeiro
2019**

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA; Gabriela Pereira

Caracterização mineralógica do minério carbonatítico de elementos terras raras de Catalão I / Gabriela Pereira Silva – Rio de Janeiro: UFRJ / IGEO, 2019

XIV, 65p, 29,7 cm

Trabalho Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, 2019.

Orientadores: Ciro Alexandre Ávila, Reiner Neumann, Felipe Emerson André Alves

1. Minerais carreadores de elementos terras raras. 2. Carbonatito. 3. Complexo carbonatítico Catalão I. 4. Província Ígnea do Alto Paranaíba

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Fabio e Fátima por todo apoio, compreensão e confiança.

Ao meu irmão Lucas pelas orientações, incentivos e companheirismo.

Às minhas primas Camila e Carolina e cunhada Mariana pelo carinho e preocupação ao longo dos anos de graduação.

Aos meus orientadores Reiner Neumann, Felipe Emerson André Alves e Ciro Alexandre Ávila pela oportunidade de participar deste projeto, por todo o conhecimento transmitido e pela paciência durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Tecnologia Mineral pela disponibilização da infraestrutura laboratorial, sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

À Niobras pelo fornecimento da amostra a partir da qual o trabalho foi realizado.

Aos amigos Josimar Firmino Lima e Edivaldo da Conceição (Nininho) pelas orientações e companheirismo durante a etapa de preparação das amostras.

À equipe da divisão de Análise Mineral (DIAMI) do Centro de Tecnologia Mineral, em especial à Kátia de Cassia Barbosa Alexandre, Lilian Irene Dias da Silva, Andrey Linhares Bezerra de Oliveira e Jaqueline Veloso pelas análises químicas.

À amiga Vivian, que acompanhou de perto o desenvolvimento deste trabalho e tornou a jornada muito mais divertida.

Às amigas Renata, Lorena, Fernanda e Manuella, pelo companheirismo e momentos de diversão ao longo dos anos de graduação.

Aos colegas de trabalho Taís Proença Cidade, Victor Menezes e Héllisson Nascimento dos Santos, que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

SILVA, Gabriela Pereira. **Caracterização mineralógica do minério carbonatítico de elementos terras raras de Catalão I**. Rio de Janeiro, 2019, 65p. Trabalho Final de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

Catalão I é um complexo alcalino carbonatítico que compõe a Província Ígnea do Alto Paranaíba e possui depósitos de fosfato, vermiculita, titânio, nióbio, bário e elementos terras raras (ETR). O trabalho consistiu na caracterização mineralógica de uma amostra de carbonatito não intemperizado e enriquecido em magnesita deste complexo, com ênfase na identificação, quantificação e caracterização dos minerais carreadores de ETR. A metodologia envolveu etapas de separação granulométrica, gravimétrica e magnética e a realização de estudos por espectrometria por fluorescência de raios X, difratometria de raios X, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, *mineral liberation analysis*, estereomicroscopia binocular, microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de raios X por dispersão de energia e microsonda Raman. A mineralogia do carbonatito é composta por dolomita, magnesita, minerais do grupo da mica, magnetita, fluorapatita, quartzo, barita, lizardita, estroncianita, norsethita, ilmenita, pirita, calcita, perovskita, monazita, esfalerita, galena, minerais do grupo do pirocloro, anatásio e um carbonato de ETR. O minério é enriquecido em ETR, apresentando somatório dos teores de Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd e Sc equivalente a 10.657 ppm na alíquota cabeça. Os minerais carreadores detectados foram fluorapatita, monazita, minerais do grupo do pirocloro e um carbonato de ETR não identificado. A monazita contém teor de 52,9% de TR_2O_3 e é o carreador mais importante, mas apresenta problemas de liberação associados a sua granulação muito fina. A composição mineralógica dos produtos dos diferentes processos de separação não indicou a concentração de novas fases minerais e evidenciou os problemas de liberação dos minerais carreadores de ETR. A porcentagem de massa livre de monazita, pirocloro e fluorapatita corresponde a 31,7%, 38,5% e 56,7%, respectivamente. Isso dificulta a obtenção de concentrados de teor elevado ou pode resultar na perda dos minerais de interesse.

Palavras-chave: Elementos terras raras, carbonatito, Catalão I.

Abstract

SILVA, Gabriela Pereira. **Caracterização mineralógica do minério carbonatítico de elementos terras raras de Catalão I.** [Mineralogical characterization of the Catalão I carbonatitic rare earth elements ore]. Rio de Janeiro, 2019, 65p. Trabalho Final de Curso, Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

Catalão I is an alkaline-carbonatite complex of the Alto Paranaíba Igneous Province and contains phosphate, vermiculite, niobium, barium and rare earth elements (REE) deposits. This work aims at the characterization of a fresh and magnesite-rich carbonatite from this complex, focusing on the identification, quantification and characterization of the REE minerals. The methodology involved granulometric, gravimetric and magnetic separations and studies by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffractometry, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, mineral liberation analysis, optical stereomicroscopy, scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectrometry and Raman microprobe. This carbonatite is composed by dolomite, magnesite, mica group minerals, magnetite, fluorapatite, quartz, barite, lizardite, strontianite, norsethite, ilmenite, pyrite, calcite, perovskite, monazite, sphalerite, galena, pyrochlore group minerals, anatase and a REE carbonate. The ore is enriched in REE and the head sample contains 10.657 ppm REE (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd and Sc). The REE carriers are fluorapatite, monazite, pyrochlore group minerals and a REE carbonate that could not be identified. Monazite contains 52,9% RE₂O₃ and represents the most important carrier but there are liberation problems associated to the small size of its particles. Mineralogical composition of the products of the different separation techniques did not indicate concentration of new minerals and confirmed liberation problems related to the REE carriers. Free weight percentage of monazite, pyrochlore and fluorapatite consist of 31,7%, 38,5% and 56,7%, respectively. Liberation problems increase the difficulty of obtaining concentrates of high content or can result on the loss of these carriers.

Key-words: rare earth element, carbonatite, Catalão I.

SUMÁRIO

CAPA	i
CONTRA-CAPA.....	ii
FICHA CATALOGRÁFICA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
3. LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO	4
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	6
4.1 Difractometria de raios X	11
4.2 Análise química por fluorescência de raios X	13
4.3 Mineral Liberation Analysis (MLA) / Análise de Liberação de Minerais... ..	14
4.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	15
4.5 Estudo por estereomicroscopia binocular e microsonda Raman.....	15
4.6 Estudo por MEV-EDS	16
5. GEOLOGIA REGIONAL.....	17
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
6.1 Alíquota cabeça do minério, frações granulométricas de 1000 a 38 µm e finos (<38 µm).....	20
6.1.1 Análise química por fluorescência de raios X	20
6.1.2 Análise química por ICP-OES.....	22
6.1.3 Mineralogia por difratometria de raios X	25
6.1.4 Mineral Liberation Analysis (MLA) / Análise de Liberação de Minerais	28
6.2 Produtos da separação em meio denso.....	32
6.2.1 Produtos afundados das frações granulométricas.....	32
6.2.1.1 Análise química por fluorescência de raios X.....	32
6.2.1.2 Análise química por ICP-OES	33
6.2.1.3 Mineralogia por difratometria de raios X.....	35
6.2.2 Produtos intermediários das frações granulométricas	39

6.2.2.1	Análise química por fluorescência de raios X	39
6.2.2.2	Análise química por ICP-OES	41
6.2.2.3	Mineralogia por difratometria de raios X	42
6.2.3	Produtos flutuados das frações granulométricas	45
6.2.3.1	Análise química por fluorescência de raios X	45
6.2.3.2	Mineralogia por difratometria de raios X	47
6.3	Produtos da separação por susceptibilidade magnética	51
6.4	Química mineral e descrição dos minerais carreadores de ETR	52
6.4.1	Monazita	52
6.4.2	Apatita.....	55
6.4.3	Mineral do grupo do pirocloro	56
6.4.4	Carbonato carreador de ETR.....	59
7.	CONCLUSÕES	62
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Resumo da quantidade em massa e das técnicas de análise e de preparação realizadas na alíquota cabeça e nos produtos da separação granulométrica. Legenda: X – análise ou preparação realizada; N – análise ou preparação não realizada.....	7
Tabela 2. Resumo das técnicas de análise e de preparação realizadas em cada produto da separação em meio denso. Legenda: X – análise ou preparação realizada; N – análise ou preparação não realizada.	9
Tabela 3. Resumo das estruturas utilizadas na etapa de refinamento.....	12
Tabela 4. Resultados das análises químicas por FRX e das análises termogravimétricas da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). Dados expressos em % de massa. TR ₂ O ₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.....	21
Tabela 5. Resultados das análises químicas por ICP-OES da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). Dados expressos em ppm. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.	23
Tabela 6. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas na alíquota cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm). Dados expressos % de massa. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.	25
Tabela 7. Resultados de associação mineral dos principais minerais da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações de 1000 a 38 μm ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos % de massa.	29
Tabela 8. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa. TR ₂ O ₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras.	33
Tabela 9. Resultados das análises químicas por ICP-OES dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm.	34
Tabela 10. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa.....	35
Tabela 11. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa. TR ₂ O ₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras	40
Tabela 12. Resultados das análises químicas por ICP-OES dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm.	41

Tabela 13. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.	43
Tabela 14. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 106 µm. Dados expressos em % de massa. TR ₂ O ₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras.	46
Tabela 15. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.	47
Tabela 16. Distribuição dos minerais identificados nos produtos da separação por susceptibilidade magnética do produto afundado em iodeto de metileno: produto ferromagnético atraído pelo ímã de ferrite, produtos atraídos pelo campo de atração do separador magnético isodinâmico Frantz nas frações eletromagnéticas 0,3 A, 0,5 A, 0,8 A, 1,0 A, 1,5 A e produto NA.	51
Tabela 17. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de monazita. Dados expressos em % de massa.	53
Tabela 18. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de fluorapatita. Dados expressos em % de massa.	55
Tabela 19. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de pirocloro. Dados expressos em % de massa. Fnp – Fluornatropirocloro; Indet. – Variedade indeterminada.	57
Tabela 20. Composições químicas obtidas por EDS de grãos de carbonato carreador de ETR. Dados expressos em % de massa.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Depósitos do complexo carbonatítico Catalão I. Modificado de Ribeiro (2008).....	2
Figura 2. Localização do complexo carbonatítico Catalão I.	4
Figura 3. Localização e acesso ao complexo carbonatítico Catalão I.	5
Figura 4. Homogeneização e quarteamento pelo método de pilhas: (A) cônicas e longitudinais; e (B) longitudinais.	6
Figura 5. Classificação granulométrica vibratória a úmido.	7
Figura 6. Separação em meio denso utilizando iodeto de metileno ($d = 3,33 \text{ kg/L}$).	8
Figura 7. Separação magnética com ímã de ferrite (A) e com separador isodinâmico Frantz (B).	10
Figura 8. Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Modificado de Barbosa (2009).....	17
Figura 9. Esquema geológico do complexo carbonatítico Catalão I. Modificado de Ribeiro <i>et al.</i> (2014) e Cordeiro <i>et al.</i> (2010).	18
Figura 10. Comparação dos resultados das análises químicas por FRX da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em % de massa.....	21
Figura 11. Teores de TR_2O_3 medidos por espectrometria de FRX na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em % de massa.	22
Figura 12. Comparação dos resultados das análises químicas por ICP-OES da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em ppm.	23
Figura 13. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). Dados expressos em ppm.	24
Figura 14. Teores dos ETR medidos por ICP-OES na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em ppm.	24
Figura 15. Comparação dos resultados das análises por DRX da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em % de massa.....	26
Figura 16. Conciliação entre as composições químicas medidas por FRX na cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm) e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras a partir das	

composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.....	27
Figura 17. Distribuição dos teores de MgO, CaO e Fe ₂ O ₃ medidos por espectrometria de FRX e de seus principais carreadores ao longo das frações granulométricas medidos por DRX, método de Rietveld. Dados expressos em % de massa.....	27
Figura 18. Teores dos minerais carreadores de ETR na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em % de massa.....	28
Figura 19. Conciliação entre as composições químicas medidas nas frações granulométricas de 1000 a 38 µm por espectrometria de FRX e as composições calculadas para essas mesmas amostras a partir das composições mineralógicas obtidas por MLA. Dados expressos em % de massa.	30
Figura 20. Espectro de liberação da monazita, condicional por tamanho. No canto superior direito: detalhe para região do espectro que representa partículas com teor de monazita superior a 50%.....	31
Figura 21. Espectro de liberação da apatita, condicional por tamanho.	32
Figura 22. Teores de TR ₂ O ₃ medidos por espectrometria de FRX nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38µm. Dados expressos em % de massa.....	33
Figura 23. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm.	34
Figura 24. Teores de ETR medidos por ICP-OES nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm.....	35
Figura 25. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.....	36
Figura 26. Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) de partícula em que há associação de dolomita com monazita.....	37
Figuras 27. (A-B) Distribuição dos teores de Fe ₂ O ₃ , SO ₃ , BaO, PPC, MgO e CaO medidos por espectrometria de FRX e de seus principais carreadores ao longo dos produtos afundados medidos por DRX, método de Rietveld. Dados expressos em % de massa.	39
Figura 28. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.	39
Figura 29. Teores de TR ₂ O ₃ medidos por espectrometria de FRX nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.....	41

Figura 30. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm.....	42
Figura 31. Teores de ETR nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm	42
Figura 32. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.....	44
Figura 33. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.....	45
Figura 34. Teores de TR ₂ O ₃ medidos por espectrometria de FRX nos produtos fluviados das frações granulométricas de 1000 a 106 µm. Dados expressos em % de massa.....	46
Figura 35. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos fluviados das frações granulométricas de 1000 a 106 µm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.....	48
Figura 36. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos fluviados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.	49
Figura 37. Imagem BSE de partícula em que ocorre associação de dolomita e monazita.....	49
Figura 38. Comparação dos resultados da análise por FRX das frações granulométricas analisadas e das frações granulométricas compostas, calculadas a partir da distribuição de massa e das composições dos produtos da separação em meio denso. Dados expressos em % de massa.	50
Figura 39. Comparação dos resultados da análise por DRX das frações granulométricas analisadas e das frações granulométricas compostas, calculadas a partir da distribuição de massa e das composições dos produtos da separação em meio denso. Dados expressos em % de massa.	50
Figura 40. Imagens BSE de monazita: (A) Monazita com alta porosidade em associação com magnesita; (B) Monazita com alta porosidade em associação com dolomita; (C) Partícula de monazita liberada que apresenta menor porosidade; (D-E) Monazita com zonamento composicional na forma de esferoides concêntricos. As imagens A e C ilustram os grãos 2 e 1, cujas análises foram apresentadas na tabela 17.....	54
Figura 41. Imagens BSE de fluorapatita: (A-B) Grãos de fluorapatita homogêneos e livres de inclusões e fraturas; (C) Fluorapatita em associação com dolomita. As	

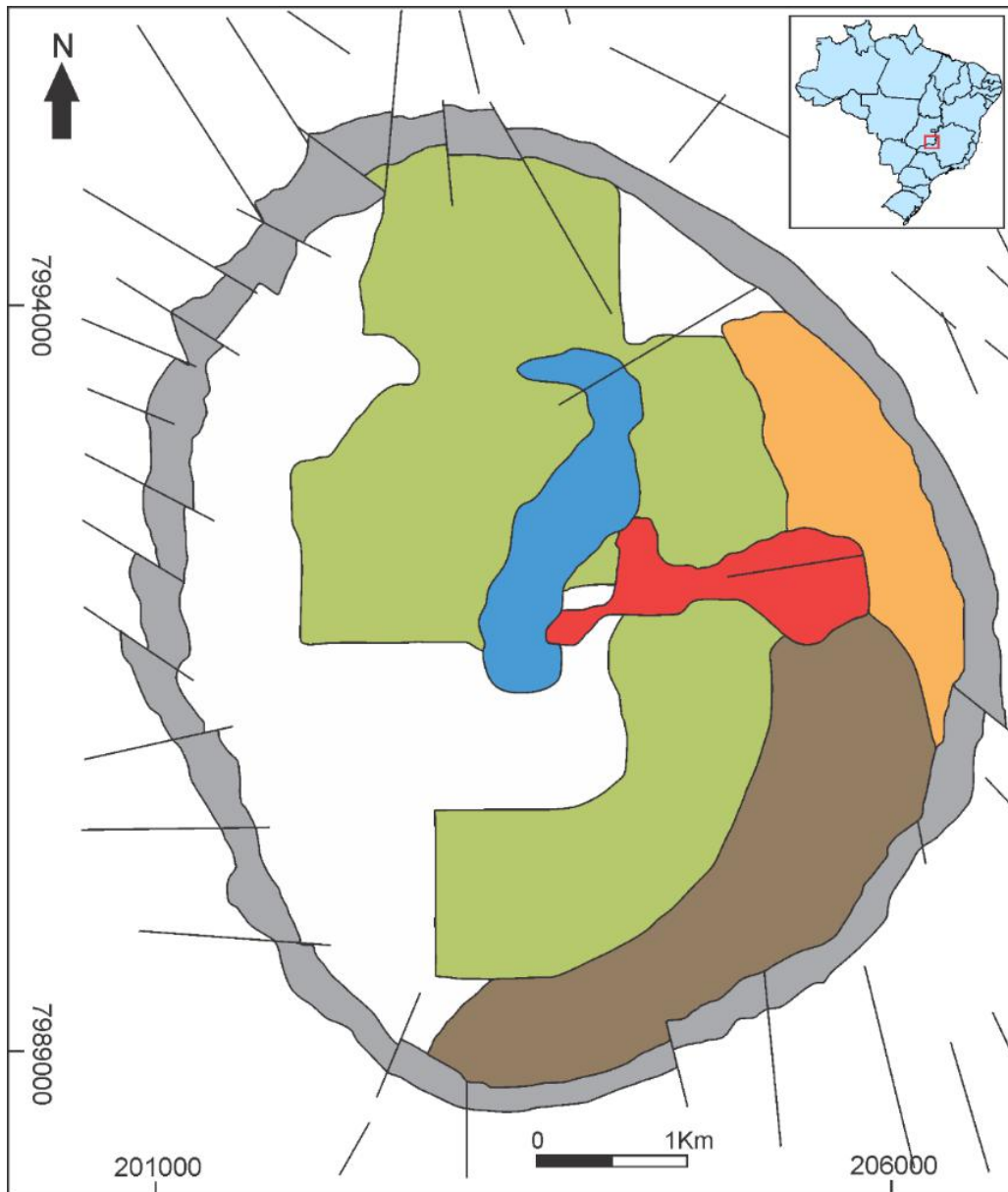
imagens A e B ilustram os grãos 3 e 4, cujas análises foram apresentadas na tabela 18.....	56
Figura 42. Imagens BSE de minerais do grupo do pirocloro: (A-B) Pirocloro livre e com zonamento composicional; (C) Pirocloro em associação com fluorapatita. As imagens A, B e C ilustram os grãos 1, 2 e 3, cujas análises foram apresentadas na tabela 19.....	58
Figura 43. Imagens BSE: (A) Carbonato incluído em partículas de dolomita; (B-C-D) Grãos de carbonato com zonamento composicional. As imagens B e C ilustram os grãos 3 e 4, cujas análises foram apresentadas na tabela 20.	60
Figura 44. Espectros Raman do carbonato carreador de ETR.....	61
Figura 45. Espectros Raman de partículas de dolomita.....	61

1. INTRODUÇÃO

O grupo dos elementos terras raras (ETR) é composto pelos 15 metais da série dos lantanóides mais o Y e o Sc (IUPAC 2005). De acordo com o número atômico e o raio iônico, os ETR podem ser agrupados em elementos terras raras leves (ETRL – La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu) e elementos terras raras pesados (ETRP – Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Devido ao raio iônico pequeno e ao comportamento geoquímico distinto, o Sc não costuma compor nenhum dos dois grupos. A maior parte dos recursos atuais dos ETR são dominados por ETRL, sendo a razão óxidos de terras raras leves (OTRL) por óxidos de terras raras pesados (OTRP) igual a 13:1 (Weng *et al.* 2015).

Os ETR são amplamente utilizados na fabricação de produtos de alta tecnologia, comuns na indústria de energia renovável (Goodenough *et al.* 2018). Aproximadamente 51,4% dos recursos globais de óxidos de terras raras (OTR) encontram-se em depósitos carbonatíticos. Cerca de 122.591 kt desses recursos pertencem à China, que domina o mercado mundial, enquanto o Brasil detém 47.111 kt (Weng *et al.* 2015). A demanda por estes elementos cresceu de 75.500 t de OTR em 2000 para 123.100 t em 2016 (Goodenough *et al.* 2018), o que levou diversas nações a um esforço para reduzir a necessidade de importações desse recurso.

A Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), localizada no sul do estado de Goiás e oeste do estado de Minas Gerais, é um importante distrito mineral brasileiro que apresenta diversos depósitos relacionados a seus complexos carbonatíticos. Catalão I corresponde a um dos complexos carbonatíticos pertencentes à PIAP e apresenta depósitos de fosfato (P_2O_5), vermiculita, titânio (Ti), nióbio (Nb), bário (Ba) e ETR (Ribeiro 2008) (Figura 1). Considerando a aplicabilidade e o aumento da demanda por ETR, o presente trabalho tem por objetivo caracterizar o minério carbonatítico (rocha fresca) de Catalão I, com enfoque nos minerais carreadores de ETR. Espera-se que os dados gerados nesse trabalho possam subsidiar a otimização dos processos de beneficiamento do minério e, possivelmente, uma avaliação futura da possibilidade de recuperação de ETR.



Legenda


- | | |
|--|---|
|  Quartzitos fenitizados |  Depósito de vermiculita |
|  Depósito de ETR |  Depósito de titânio |
|  Depósito de nióbio e bário |  Regiões sem informação |
|  Depósito de fosfato |  Falhas e fraturas |

Figura 1. Depósitos do complexo carbonatítico Catalão I. Modificado de Ribeiro (2008).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho é a caracterização mineralógica de uma amostra de carbonatito não alterado e enriquecido em magnesita do complexo carbonatítico Catalão I. A ênfase do estudo é a identificação, quantificação e caracterização dos minerais carreadores de elementos terras raras.

3. LOCALIZAÇÃO E VIAS DE ACESSO

O complexo carbonatítico Catalão I localiza-se no limite entre os municípios de Catalão e do Ouvidor, na região sudeste do estado de Goiás (Figura 2).

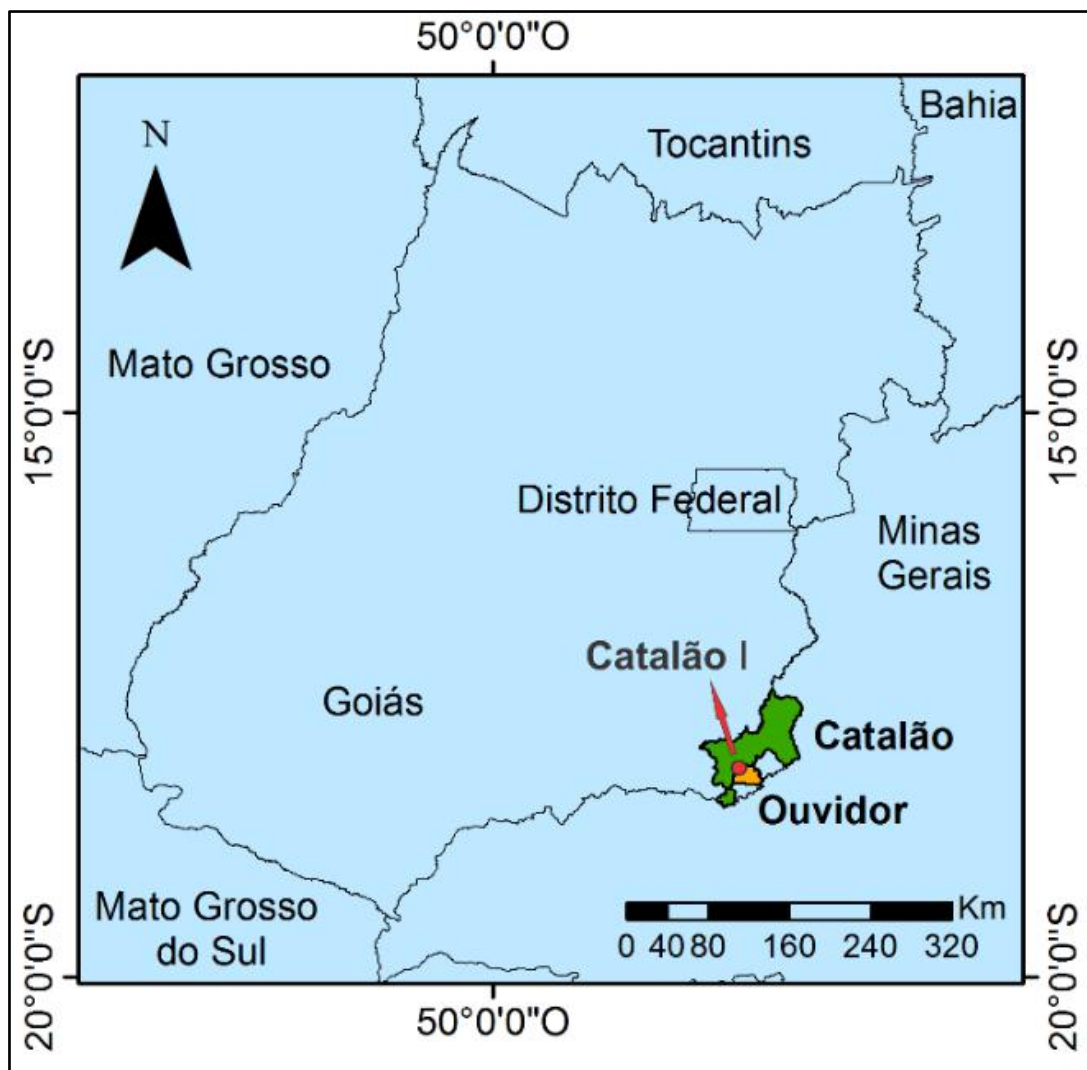


Figura 2. Localização do complexo carbonatítico Catalão I.

Para acessar o complexo carbonatítico Catalão I a partir do município do Rio de Janeiro, utilizam-se as rodovias BR-040 e BR-365 em direção ao município de Belo Horizonte. Em seguida, utiliza-se a BR-040 para acessar as rodovias BR-262 e BR-354 em direção ao município de Uberaba. De Uberaba para o município de Catalão, são utilizadas as rodovias BR-464 e BR-050. No município de Catalão, o acesso ao complexo carbonatítico Catalão I ocorre por meio da rodovia estadual GO-504 (Figura 3).

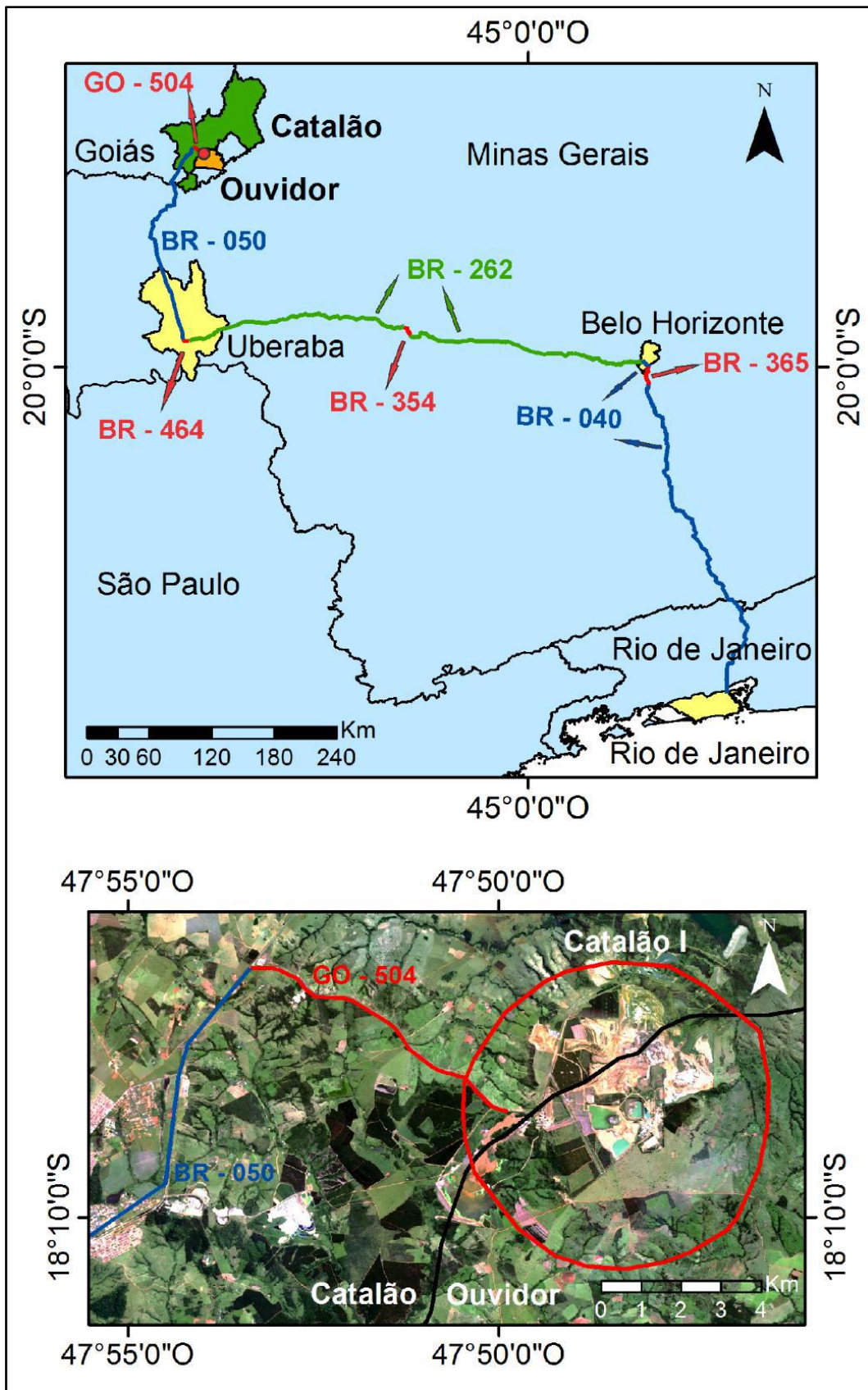


Figura 3. Localização e acesso ao complexo carbonatítico Catalão I.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra analisada neste trabalho é composta por material obtido em furos de sondagem de um carbonatito não intemperizado e enriquecido em magnesita do complexo carbonatítico Catalão I.

A amostra inicial, que continha cerca de 475 kg de massa, foi britada para atingir uma granulometria inferior a 5 mm. Em seguida, foi homogeneizada e quarteada pelo método de pilhas cônicas e longitudinais (Figuras 4A e 4B) (Góes *et al.* 2010). Nesta etapa, foram coletadas duas alíquotas cabeça, que totalizam cerca de 2,3 kg e correspondem a frações representativas da amostra inicial. Uma delas foi preservada e a outra foi classificada a úmido com a utilização de peneiras com abertura de 1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38 μm (Figura 5). O material retido na peneira com abertura de 1000 μm foi moído para atingir um tamanho de partícula inferior a este e, em seguida, foi reclassificado nas peneiras anteriormente citadas. Portanto, a etapa de classificação granulométrica gerou frações de 1000 a 38 μm e os finos (<38 μm), a partir de uma das alíquotas cabeça.

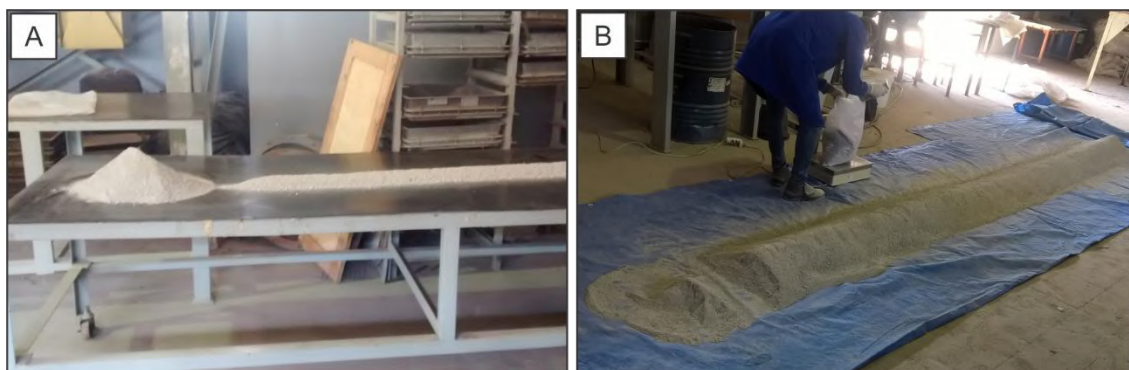


Figura 4. Homogeneização e quarteamento pelo método de pilhas: (A) cônicas e longitudinais; e (B) longitudinais.

A alíquota cabeça preservada, as frações granulométricas de 1000 a 38 μm e os finos (<38 μm) foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As frações granulométricas de 1000 a 38 μm também foram analisadas por *mineral liberation analysis* (MLA) e separadas em meio denso com iodeto de metileno ($d = 3,33 \text{ kg/L}$) e bromofórmio ($d = 2,89 \text{ kg/L}$). A Tabela 1 sintetiza a quantidade em massa e as técnicas de análise e de preparação realizadas na alíquota cabeça e em cada um dos produtos da separação granulométrica.



Figura 5. Classificação granulométrica vibratória a úmido.

Tabela 1. Resumo da quantidade em massa e das técnicas de análise e de preparação realizadas na alíquota cabeça e nos produtos da separação granulométrica. Legenda: X – análise ou preparação realizada; N – análise ou preparação não realizada.

Amostra	Massa (g)	DRX	FRX	ICP	MLA	Separação em meio denso
Cabeça	231,5	X	X	X	N	N
1000x850 μm	175,4	X	X	X	X	X
850x600 μm	267,1	X	X	X	X	X
600x420 μm	230,4	X	X	X	X	X
420x300 μm	223,8	X	X	X	X	X
300x212 μm	193,6	X	X	X	X	X
212x150 μm	182,7	X	X	X	X	X
150x106 μm	168,0	X	X	X	X	X
106x75 μm	105,9	X	X	X	X	X
75x53 μm	84,5	X	X	X	X	X
53x38 μm	91,9	X	X	X	X	X
< 38 μm	279,7	X	X	X	N	N

As composições químicas e mineralógicas obtidas para as frações de 1000 a 38 μm e para os finos (< 38 μm) foram normalizados de acordo com a distribuição de massa nas frações granulométricas. Os teores obtidos na

normalização foram somados para o cálculo de uma cabeça composta, que foi comparada com os resultados medidos na cabeça analisada.

A separação em meio denso gerou três produtos diferentes para cada uma das frações granulométricas: um produto afundado (composto por partículas com densidade superior à do iodeto de metileno), um produto intermediário (composto por partículas com densidade inferior à do iodeto de metileno e superior à do bromofórmio) e um produto flutuado (composto por partículas com densidade inferior à do bromofórmio) (Figura 6). Detalhes sobre a técnica de separação em meio denso são expostos por Campos *et al.* (2010). Tendo em vista que a densidade dos minerais carreadores de ETR normalmente é superior ou próxima à densidade do iodeto de metileno, a separação em meio denso foi utilizada para concentrar partículas compostas pelos minerais de interesse. Este processo de concentração dos minerais carreadores de ETR facilita as etapas de identificação e quantificação.

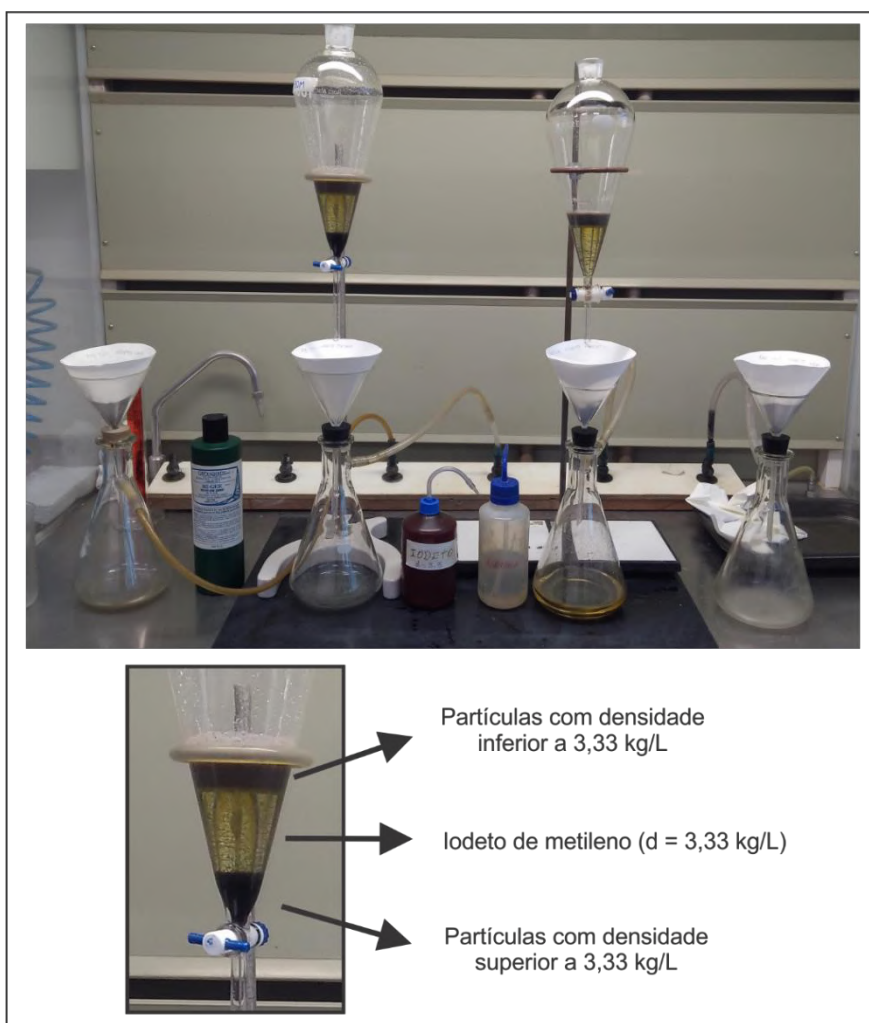


Figura 6. Separação em meio denso utilizando iodeto de metileno ($d = 3,33 \text{ kg/L}$).

Todos os produtos da separação em meio denso foram analisados por DRX. Com relação à análise química por FRX, foram analisados os produtos afundados, os produtos intermediários e, devido à restrição na quantidade de massa disponível, somente os produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 106 μm . Apenas os produtos afundados e intermediários foram analisados por ICP-OES. Os produtos afundados também foram separados por susceptibilidade magnética com ímã de ferrite e com o separador isodinâmico Frantz. A Tabela 2 sintetiza as técnicas de análise e de preparação realizadas em cada produto da separação em meio denso.

Tabela 2. Resumo das técnicas de análise e de preparação realizadas em cada produto da separação em meio denso. Legenda: X – análise ou preparação realizada; N – análise ou preparação não realizada.

Amostra		DRX	FRX	ICP	Ímã de ferrite/ Frantz
1000x850 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
850x600 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
600x420 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
420x300 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
300x212 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
212x150 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
150x106 μm	Flutuado	X	X	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
106x75 μm	Flutuado	X	N	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
75x53 μm	Flutuado	X	N	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X
53x38 μm	Flutuado	X	N	N	N
	Intermediário	X	X	X	N
	Afundado	X	X	X	X

As composições químicas e mineralógicas obtidas para cada produto da separação em meio denso de cada fração granulométrica foi normalizada para a distribuição de massa obtida nesta separação. Os teores de cada produto

foram somados para o cálculo de frações granulométricas compostas, que foram comparadas com os resultados das frações granulométricas analisadas.

O separador isodinâmico Frantz é composto por uma calha vibratória localizada entre dois eletroímãs que possuem corrente regulável. A separação das partículas que chegam à calha é produto do campo magnético gerado pelos eletroímãs, da intensidade de vibração, das inclinações laterais e longitudinais da calha e da quantidade de material que chega à calha por meio do funil (Neumann *et al.* 2010). As inclinações longitudinal e lateral utilizadas foram, respectivamente, 25° e 15°. Tendo em vista que os minerais apresentam propriedades magnéticas distintas, cada um deles apresentará uma distribuição preferencial em frações de amperagem específicas do Frantz (Parfenoff *et al.* 1970). Desta forma, a etapa de separação magnética foi realizada nos produtos afundados para concentrar os minerais de interesse nas crescentes intensidades de campo magnético para facilitar o processo de identificação e quantificação dos carreadores de ETR.

A etapa de separação magnética (Figuras 7A e 7B) gerou sete produtos para cada produto afundado das diferentes frações granulométricas: um produto ferromagnético atraído pelo campo magnético de um ímã de ferrite; diferentes produtos atraídos pelo campo magnético gerado pelo separador Frantz nas correntes nas bobinas de 0,3 A, 0,5 A, 0,8 A, 1,0 A e 1,5 A, e um produto que não foi atraído (NA) pelo campo magnético do separador Frantz até 1,5 A.

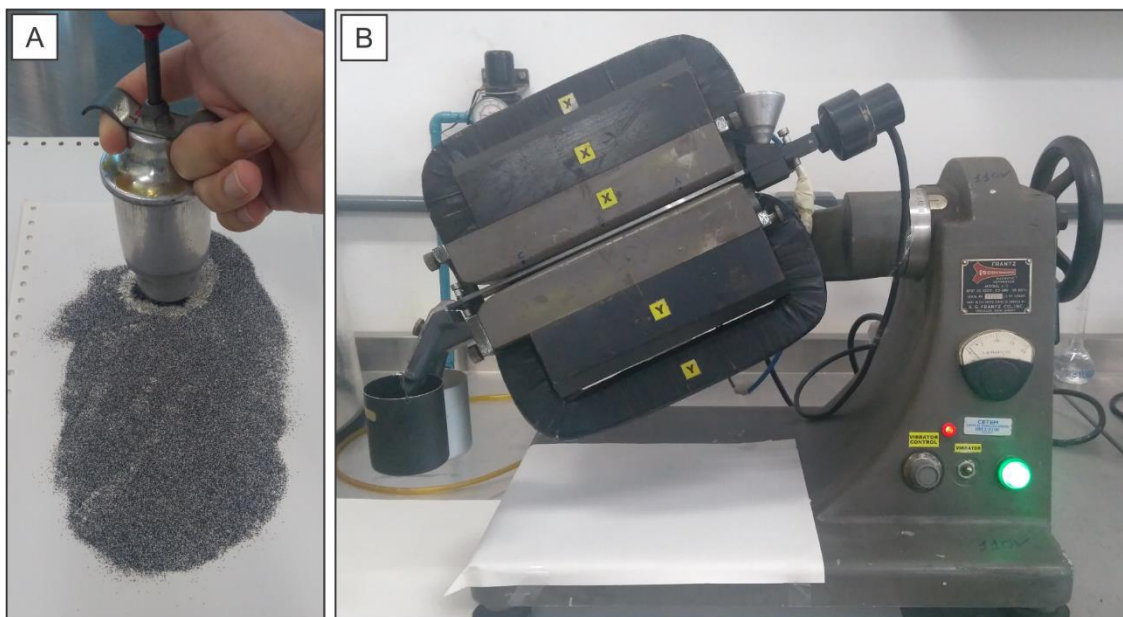


Figura 7. Separação magnética com ímã de ferrite (A) e com separador isodinâmico Frantz (B).

Todos os produtos da separação magnética que continham massa superior a 0,19 g foram analisados por DRX. Todavia, a restrição na quantidade de massa destes produtos teve forte influência no processo de preparação dessas amostras. Os difratogramas adquiridos nem sempre eram os mais adequados para quantificação por refinamento pelo método de Rietveld. Por esse motivo, as composições mineralógicas obtidas para os produtos da separação por susceptibilidade magnética serão apresentadas de forma semi-quantitativa. A composição mineralógica medida para cada produto foi normalizada de acordo com a distribuição de massa dos produtos da separação magnética de cada produto afundado. Em seguida, os resultados foram ponderados pela distribuição granulométrica, possibilitando o cálculo de produtos da separação magnética compostos. Os resultados obtidos foram utilizados para compor uma tabela que distingue ocorrência <1% e >1%.

Alguns dos produtos da separação magnética foram analisados em um estereomicroscópio binocular para a seleção de grãos de possíveis minerais carreadores de ETR. A identificação desses minerais em estereomicroscópio foi auxiliada por análises em microsonda Raman. Os grãos foram então embutidos em resina epoxi para confecção de seções polidas, para análise por microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS).

4.1 Difractometria de raios X

O método de preparação das alíquotas destinadas à análise por difratometria de raios X variou em função da quantidade de material disponível. A maior parte das alíquotas foi pulverizada em moinho McCrone com 15 ml de água deionizada em um jarro plástico com cilindros de ágata. Nos casos em que a massa de amostra fosse restrita, como na maior parte dos produtos da separação magnética, a pulverização foi feita manualmente em um gral de ágata. As amostras pulverizadas em moinho McCrone foram secas em estufa à temperatura de 40°C. Posteriormente, todas as amostras foram prensadas em suporte *backload* ou *zero background*, a depender da quantidade disponível de amostra.

Os difratogramas foram adquiridos em um equipamento Bruker AXS D8 Advance Eco com radiação Cu α ($\lambda = 0,154056$ nm), gerador operado a 40 kV e

25 mA, velocidade do goniômetro de 0,02° por passo e aquisição de 4 a 105° 2 θ com um detector sensível à posição com discriminação de energia LynxEye XE. A interpretação qualitativa dos espectros foi realizada com o *software* Bruker Diffrac.EVA 5.0 por meio da comparação com os padrões contidos no banco de dados PDF-04+ 2018 do ICDD-*International Centre for Diffraction Data* (ICDD 2018).

A quantificação das fases minerais interpretadas foi realizada a partir do método de Rietveld (Rietveld 1967; Rietveld 1969) em *software* Bruker AXS Topas 5.0. O detalhamento de como este método é utilizado na quantificação de fases minerais pode ser encontrado em Neumann *et al.* (2010). Na etapa de refinamento, foram utilizadas estruturas dos bancos de dados da Bruker AXS, do COD-*Crystallography Open Database* (COD 2018) e do ICSD-*Inorganic Crystal Structure Database* (FIZ-Karlsruhe 2011) (Tabela 3). O background foi ajustado utilizando funções polinomiais de sexta ou oitava ordem.

Tabela 3. Resumo das estruturas utilizadas na etapa de refinamento.

	Nome da estrutura	Banco de dados	Referência bibliográfica
Anatásio	Anatase	Bruker AXS	-
Barita	Barite	Bruker AXS	-
Calcita	Calcite	Bruker AXS	-
	Calcite magnesian		dos Santos <i>et al.</i> (2017)
Dolomita	Dolomite	Bruker AXS	-
	Dolomite_I_nonstoich		dos Santos <i>et al.</i> (2017)
	Dolomite_II_nonstoich		dos Santos <i>et al.</i> (2017)
Esfalerita	Sphalerite iron	Bruker AXS	-
Estroncianita	Strontianite	Bruker AXS	-
Apatita	Fluorapatite	Bruker AXS	-
	Carbonate_fluorapatite_9010506	COD	Fleet <i>et al.</i> (2008)
Galena	Galena	Bruker AXS	-
Ilmenita	Ilmenite	Bruker AXS	-
Lizardita	Lizardite-1T_9004508	COD	Guggenheim <i>et al.</i> (1998)
Magnesita	Magnesite	Bruker AXS	-
Magnetita	Magnetite	Bruker AXS	-
Monazita	Monazite	Bruker AXS	-
Norsethita	Norsethite	Bruker AXS	-
Perovskita	Perovskite	Bruker AXS	-
Pirita	Pyrite	Bruker AXS	-
Grupo do pirocloro	Pyrochlore_27818	ICSD	FIZ-Karlsruhe (2011)
Quartzo	Quartz	Bruker AXS	-
Grupo da mica	Tetraferriphlogopite-1M	ICSD	FIZ-Karlsruhe (2011)
	Biotite 1M Mica	Bruker AXS	-

Na comparação dos resultados obtidos por DRX e por espectrometria de FRX, as composições mineralógicas foram convertidas em química, utilizando a composição química teórica de cada mineral ou a composição química medida

por MEV-EDS. Um exemplo desse procedimento é ilustrado a seguir. A composição teórica de uma magnesita indica que este mineral é composto por 47,8% de MgO e 52,2% de CO₂. Se o resultado da análise por DRX indica que a alíquota cabeça do minério (fração representativa da amostra de carbonatito inicial) é composta por 14,6% de magnesita, é possível converter esse teor em química utilizando as equações 1 e 2. O resultado obtido nos cálculos mostra que, por conter 14,6% de magnesita, essa alíquota cabeça do minério seria composta por 7,0% de MgO e 7,6% de CO₂. O mesmo deve ser feito para todos os outros minerais que possuem MgO e CO₂ em sua estrutura. Os teores obtidos para cada mineral devem ser somados para a definição do teor total de MgO e CO₂ na amostra. Esse resultado pode ser comparado com outros dados obtidos a partir de técnicas analíticas independentes para checar a confiabilidade de ambos. No entanto, é necessário compreender as limitações das técnicas utilizadas na comparação.

$$\text{Equação 1. } MgO = \frac{(47,8 \times 14,6)}{100} = 7,0\%$$

$$\text{Equação 2. } CO_2 = \frac{(52,25 \times 14,6)}{100} = 7,6\%$$

4.2 Análise química por fluorescência de raios X

A preparação das alíquotas para a análise química por FRX consistiu na moagem abaixo de 106 µm para a confecção de pastilhas prensadas ou fundidas. No entanto, com relação aos produtos da separação em meio denso, as mesmas alíquotas analisadas por DRX foram utilizadas nas análises químicas. As análises da alíquota cabeça, das frações granulométricas e dos produtos da separação em meio denso foram realizadas em pastilhas prensadas. As análises dos produtos afundados também foram complementadas com medidas obtidas em pastilhas fundidas.

A confecção das pastilhas envolveu diluição de cada alíquota em uma razão de 1 g de amostra para 0,3 g de ácido bórico (H₃BO₃), seguida de homogeneização em gral de ágata. Posteriormente, a mistura foi prensada em uma prensa modelo VANEON da marca Fluxana. A prensagem foi realizada em três estágios, nos quais a prensa aplica uma força equivalente ao peso de 10, 15 e 20 t, durante 10 segundos cada. A confecção dos vidros das alíquotas dos produtos afundados envolveu a diluição do material segundo razão de 0,5 g de

amostra para 5 g de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). A mistura foi fundida em uma fusora modelo *Vulcan* da marca *Fluxana* em cadinhos de liga Au-Pt. Após a fusão, o líquido foi automaticamente vertido em pires de liga Au-Pt para solidificação por resfriamento.

As análises químicas foram realizadas no modo semi-quantitativo sem padrões em um espectrômetro de fluorescência de raios X modelo *Axios Max* da marca *Panalytical*. Materiais certificados de referência foram analisados entre as amostras para checar a estabilidade das condições de análise das amostras.

A aquisição dos dados de perda por calcinação (PPC) da alíquota cabeça, das frações granulométricas e dos produtos afundados foi realizada em um equipamento LECO TGA-701 por meio de um ensaio com 3 pesagens. Os dados de PPC dos produtos intermediários e flutuados na separação em meio denso foram obtidos a partir de ensaio em mufla com 2 pesagens. No LECO, a rampa de aquecimento foi de 10°C/min entre 25 e 107°C e de 40°C/min entre 107 e 1000°C. Nos ensaios em mufla, as amostras foram mantidas a uma temperatura de 1000°C por 1 hora. Foram considerados satisfatórios os resultados obtidos com desvio padrão relativo inferior a 0,5%.

A análise de carbono elementar na alíquota cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm) foi executada pelo analisador elementar LECO SC-632.

4.3 Mineral Liberation Analysis (MLA) / Análise de Liberação de Minerais

As alíquotas selecionadas para análise por MLA foram embutidas em uma mistura de resina epoxi com catalisador (Struers Epofix) para a confecção de seções polidas que, após desbaste e polimento usando-se exclusivamente diamante, foram recobertas por carbono. As análises por MLA foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 acoplado a um espectrômetro de raios X por dispersão de energia Bruker Quantax 800, com detectores de energia dispersiva Bruker XFlash 6 | 60 e tecnologia *silicon drift detector* (SSD). As condições de análise foram alto vácuo e tensão de aceleração de elétrons de 25 kV com spot size 6,4, nas quais é possível adquirir espectros com resolução satisfatória em intervalo de tempo relativamente curto.

4.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi realizada para quantificação de Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd. Nesta etapa, foi utilizada parte do material já reduzido abaixo de 10 μm que havia sido analisado por DRX e FRX.

A preparação das alíquotas envolveu a fusão de 0,1500 g de amostra com 0,75 g de tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). As amostras foram mantidas em mufla a uma temperatura de 1000°C por 1 hora. Depois do resfriamento, foram redissolvidas em uma solução com 5% de HNO_3 . As análises foram realizadas em um equipamento ICP-OES (Horiba Jovin Yvon), com curvas de calibração geradas com soluções-padrão comerciais dos diversos analitos.

4.5 Estudo por estereomicroscopia binocular e microsonda Raman

Os produtos 0,5 A, 0,8 A e NA do produto afundado da fração granulométrica de 212 a 150 μm foram analisados em estereomicroscópio. O objetivo do estudo foi a identificação dos minerais carreadores de ETR e a seleção de grãos para posterior análise por MEV-EDS. A identificação dos grãos selecionados foi auxiliada por análises pontuais em uma microsonda Raman dispersiva modelo LabRAM 800HR da Horiba Jobin Yvon, equipada com um detector CCD refrigerado termo-eletronicamente a -70°C (efeito Peltier), grade de difração de 600 linhas/mm com resolução espectral de cerca de 1 cm^{-1} , acoplada a um microscópio petrográfico Olympus BX41. Os parâmetros utilizados foram fonte de excitação com laser He-Ne com $\lambda = 632,8 \text{ nm}$; abertura confocal de 100 a 300 μm ; objetiva de 100x; região espectral entre 100 e 1200 cm^{-1} e 5 segundos de exposição com 2 repetições por janela espectral. Nessa etapa, foram identificados e coletados grãos de pirocloro e de apatita a partir dos produtos 0,8 A e NA, respectivamente. A mesma microsonda Raman foi utilizada para a caracterização de micro inclusões de carbonatos de ETR associadas à dolomita. No entanto, tais análises foram realizadas em grãos presentes nas seções polidas que foram analisadas por MLA. A análise do carbonato carreador de ETR foi precedida por uma calibração espectral utilizando o deslocamento Raman em 520 cm^{-1} de um cristal de Si.

4.6 Estudo por MEV-EDS

Os grãos dos minerais selecionados em estereomicroscópio binocular foram embutidos em resina epoxi como descrito anteriormente.

O estudo por MEV-EDS foi realizado para caracterização de textura, inclusões sólidas e química mineral dos principais minerais carreadores de ETR presentes na amostra. Essa etapa foi realizada utilizando-se o mesmo sistema de MEV-EDS da análise por MLA. As análises químicas foram adquiridas em alto vácuo e com spot size 5,0. A tensão de aceleração de elétrons foi de 20 kV para monazita, pirocloro e apatita. Os carbonatos de ETR foram analisados com tensão de 10 kV, para evitar a volatilização de CO₂, diminuir o volume de excitação e, conseqüentemente, diminuir a influência dos minerais hospedeiros na composição química medida.

As análises químicas foram realizadas em modo semi-quantitativo, com auto-calibração a partir da radiação de fundo e sem padrões. Foi empregada a rotina de correção de dados PB-ZAF pelo software Bruker Nano Analytics Esprit 2.1. A energia do Cu K α 1 foi utilizada para calibração espectral dos canais do detector.

Os resultados de composição química apresentados neste trabalho são os resultados medidos pelo EDS. No entanto, a normalização de átomos por fórmula unitária, recalculados para a base do número de átomos de oxigênio ou carbono na fórmula estrutural de cada mineral, envolveu a normalização dos resultados medidos para um total de 100%.

5. GEOLOGIA REGIONAL

A Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP) corresponde a um conjunto de rochas alcalinas que ocorrem sob a forma de diques, *pipes*, *plugs*, diatremas, derrames de lava, depósitos piroclásticos e complexos alcalino-carbonatíticos plutônicos no sul do estado de Goiás e oeste do estado de Minas Gerais (Gibson *et al.* 1995). Esta província está localizada entre a margem nordeste da Bacia do Paraná e a margem sudoeste da Cráton do São Francisco. Suas rochas ocorrem encaixadas nas unidades neoproterozoicas da Faixa Brasília (Figura 8).

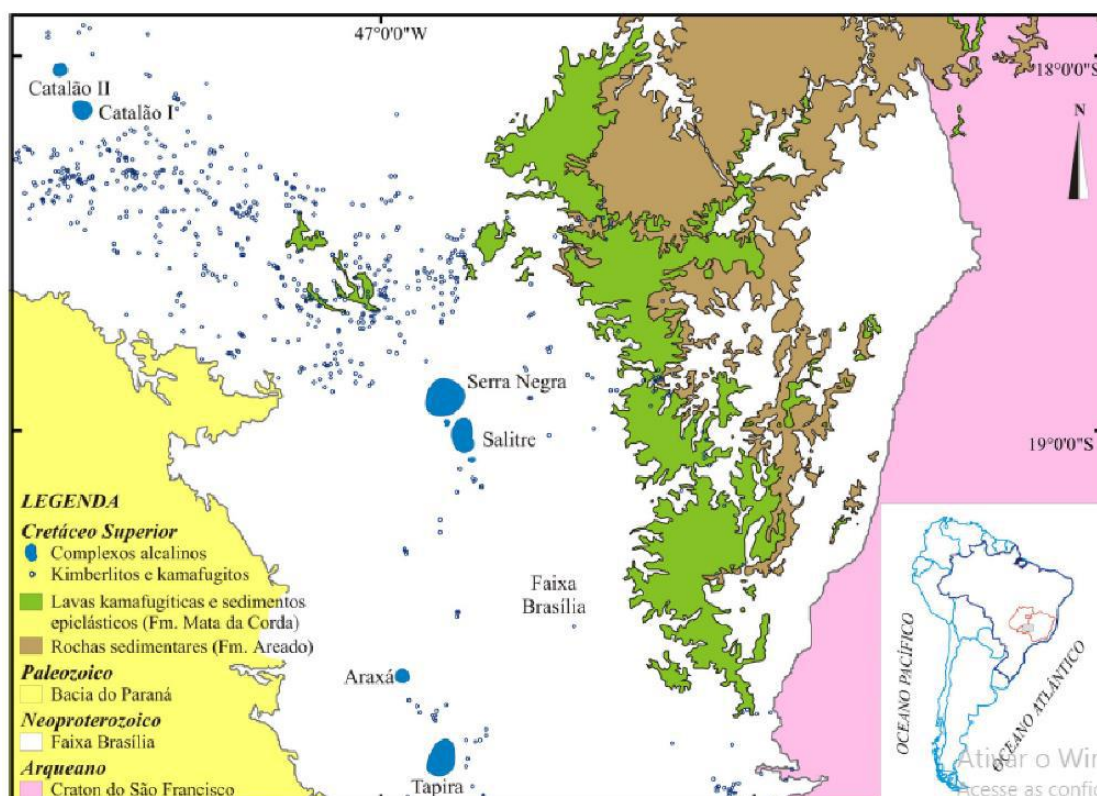


Figura 8. Mapa geológico da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Modificado de Barbosa (2009).

Segundo Gibson *et al.* (1995), o intenso magmatismo que gerou a província é resultado do impacto da pluma mantélica de Trindade na base do manto litosférico subcontinental há cerca de 85 Ma. A PIAP é uma das maiores províncias de magmatismo máfico potássico do mundo e os derrames e rochas piroclásticas kamafugíticas do Grupo Mata da Corda representam a maior manifestação superficial deste magmatismo (Figura 8).

Os complexos alcalino-carbonatíticos da PIAP são Catalão I e Catalão II, localizados no estado de Goiás, e Serra Negra, Salitre, Araxá e Tapira, em Minas Gerais. Estes complexos apresentam afinidade ultrapotássica, formando a associação carbonatito-kamafugito observada na província (Brod *et al.* 2000), e

são compostos pelas séries petrogenéticas bebedourítica, foscorítica e carbonatítica (Brod *et al.* 2004). Os mecanismos responsáveis pela geração destas séries são multifásicos e envolvem processos de cristalização fracionada, imiscibilidade de líquidos, metassomatismo e degaseificação (Ribeiro 2008; Ribeiro *et al.* 2014; Brod *et al.* 1999).

O complexo carbonatítico Catalão I é uma intrusão dômica, de aproximadamente 30 km², envolta por um anel de rochas encaixantes fenitizadas. A intrusão apresenta zonamento composicional, em que rochas ultramáficas alcalinas da série bebedourítica localizam-se na borda, enquanto rochas das séries carbonatítica e foscorítica, no centro (Figura 9). Dunitos e bebedeouritos, ambos extremamente convertidos em flogopititos metassomáticos, assim como foscoritos e diques e veios tardios de carbonatitos e nelsonitos são as principais rochas identificadas em Catalão I (Ribeiro 2008).

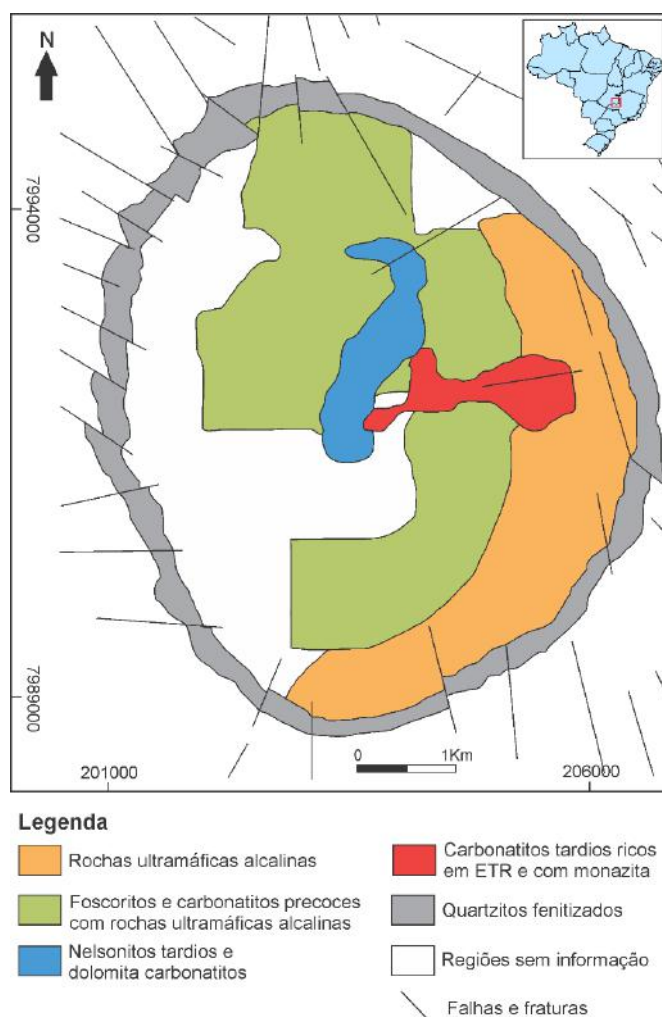


Figura 9. Esquema geológico do complexo carbonatítico Catalão I. Modificado de Ribeiro *et al.* (2014) e Cordeiro *et al.* (2010).

Os depósitos de fosfato e Nb de Catalão I estão relacionados aos foscritos e nelsonitos tardios da série foscorítica, enquanto os depósitos de ETR estão relacionados aos carbonatitos tardios (Ribeiro 2008; Ribeiro *et al.* 2014).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, os resultados adquiridos serão divididos em quatro seções. A seção 6.1 é referente aos resultados relacionados à alíquota cabeça do minério, às frações granulométricas de 1000 a 38 μm e aos finos (<38 μm). A seção 6.2 apresentará os resultados dos produtos da separação em meio denso e a seção 6.3, os resultados referentes aos produtos da separação por susceptibilidade magnética. Os dados de química mineral dos carreadores de ETR encontram-se na seção 6.4.

6.1 Alíquota cabeça do minério, frações granulométricas de 1000 a 38 μm e finos (<38 μm)

6.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

A tabela 4 apresenta as composições químicas obtidas nas análises por FRX e os resultados das análises termogravimétricas da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). A comparação entre as composições químicas da cabeça analisada e da cabeça composta (Figura 10) apresenta resultados coincidentes, que validam tanto as análises químicas, quanto o manuseio das amostras nas etapas precedentes.

Na análise termogravimétrica, carbono foi calculado a partir dos dados da PPC e foi medido pelo analisador elementar. No cálculo do carbono, assumiu-se que toda a PPC correspondia a CO_2 . Os resultados de carbono calculado são semelhantes aos de carbono medido, indicando que a PPC de fato corresponde majoritariamente a CO_2 .

As amostras caracterizadas nessa etapa inicial são compostas predominantemente por CO_2 , MgO , CaO , Fe_2O_3 e SiO_2 . CO_2 ocorre em menores concentrações nas frações granulométricas abaixo de 75 μm . Os teores mais elevados de MgO e CaO são observados nas frações de 1000 a 300 μm e de 300 a 75 μm , respectivamente. SiO_2 apresenta maiores concentrações nas frações granulométricas abaixo de 106 μm , enquanto Fe_2O_3 ocorre em menores concentrações neste mesmo intervalo.

Tabela 4. Resultados das análises químicas por FRX e das análises termogravimétricas da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). Dados expressos em % de massa. TR₂O₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.

	CA	1000 x 850 μm	850 x 600 μm	600 x 420 μm	420 x 300 μm	300 x 212 μm	212 x 150 μm	150 x 106 μm	106 x 75 μm	75 x 53 μm	53 x 38 μm	<38 μm	CC
SiO ₂	8.0	7.0	6.6	6.4	6.3	5.9	6.0	6.5	8.4	9.5	10.7	11.7	7.8
TiO ₂	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2	1.0	1.0	0.8	1.0
Al ₂ O ₃	0.1	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7	0.7	0.4	0.4
MgO	24.4	25.4	25.6	25.3	25.4	24.5	24.1	23.7	22.7	22.6	22.6	24.9	24.6
MnO	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
Fe ₂ O ₃	9.5	10.2	11.0	10.3	11.1	11.4	11.6	11.1	9.4	8.9	8.6	7.1	10.0
CaO	17.9	17.8	17.9	17.9	18.7	19.2	19.5	19.8	19.4	18.8	18.7	15.5	18.1
Na ₂ O	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
K ₂ O	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1.1	1.3	1.4	1.1	0.9
P ₂ O ₅	2.2	1.9	1.8	1.8	1.9	1.9	2.0	2.2	2.0	2.0	2.1	3.2	2.2
SO ₃	1.9	2.4	2.6	2.3	2.3	2.3	2.2	2.0	1.1	1.0	1.0	1.5	2.0
SrO	1.4	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.4	1.5	1.5	1.7	1.4
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PbO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Nb ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
BaO	1.7	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.5	1.6	1.8	1.9	1.9	2.4	1.7
La ₂ O ₃	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	1.0	0.4
Ce ₂ O ₃	0.5	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	1.1	0.5
Nd ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2
PPC	30.3	31.3	30.8	31.8	31.2	30.9	30.6	30.1	30.1	29.3	29.1	28.4	30.3
Soma	101.3	102.7	102.9	102.1	103.5	102.5	102.7	102.3	100.9	100.3	101.1	101.9	102.3
TR ₂ O ₃	1.2	0.9	0.8	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	1.0	1.0	1.0	2.4	1.1
Carbono Calculado	8.3	8.5	8.4	8.7	8.5	8.4	8.3	8.2	8.2	8.0	7.9	7.7	
Carbono Medido	8.4	8.7	8.7	8.9	8.8	8.8	8.7	8.5	8.1	7.9	7.8	7.7	

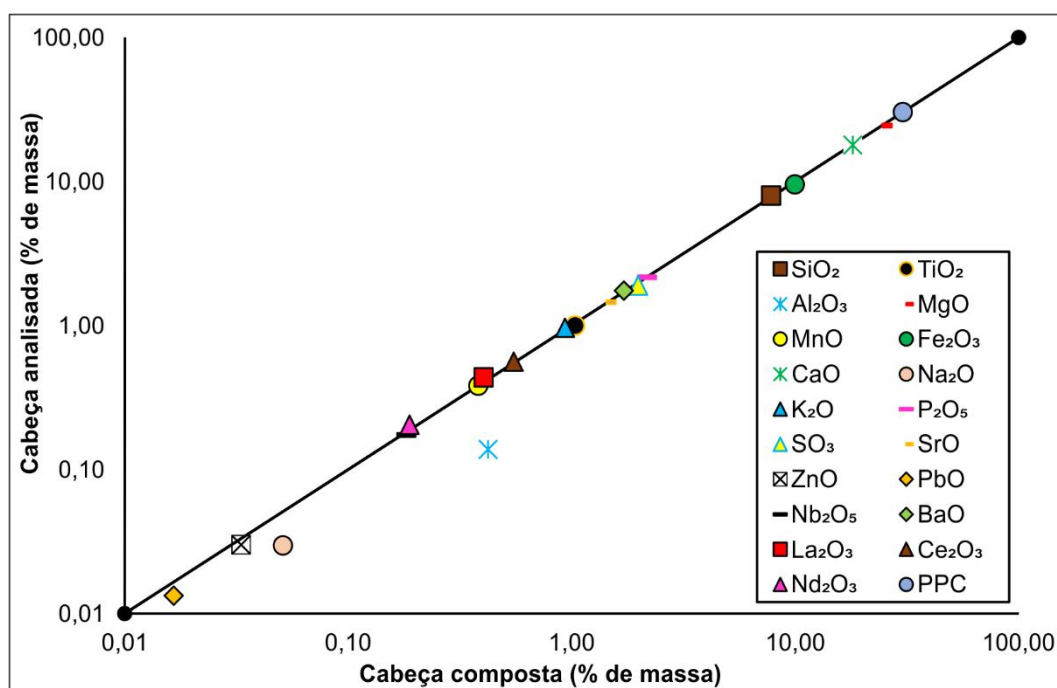


Figura 10. Comparação dos resultados das análises químicas por FRX da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em % de massa.

Ce, La e Nd são os principais ETR nas amostras analisadas. O somatório de TR₂O₃ equivale a 1,2% na cabeça do minério e varia de 0,7 a 2,4% nas frações granulométricas. Os ETR concentram-se principalmente nas frações abaixo de 106 μm (Figura 11) e o maior somatório de óxidos de terras raras (TR₂O₃) é verificado na fração de granulometria mais fina (<38 μm)

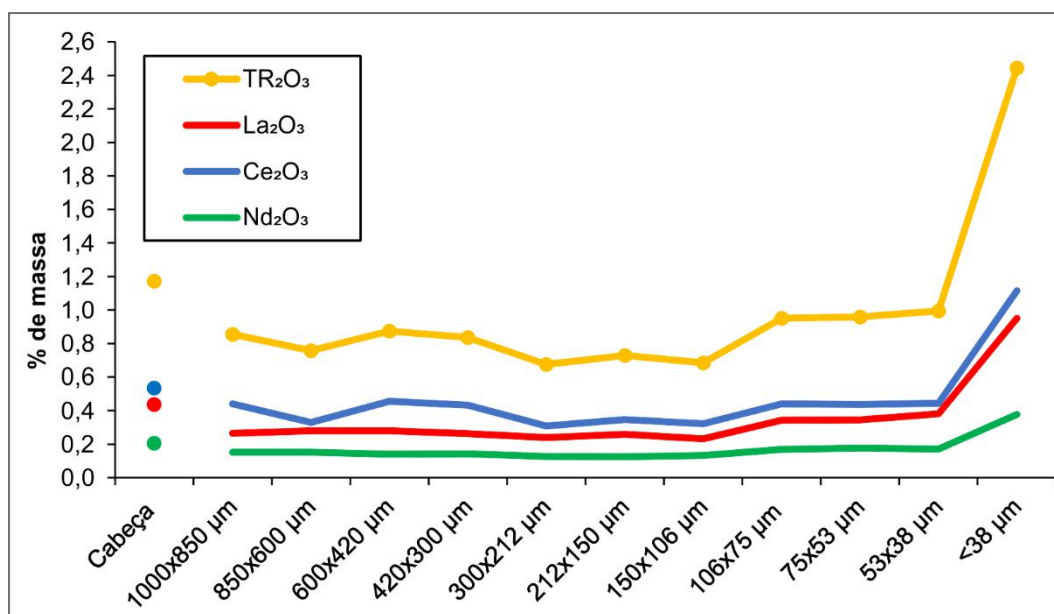


Figura 11. Teores de TR₂O₃ medidos por espectrometria de FRX na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em % de massa.

6.1.2 Análise química por ICP-OES

A tabela 5 apresenta os resultados das análises químicas por ICP-OES das alíquotas cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). A comparação entre os resultados da alíquota cabeça analisada e da cabeça composta (Figura 12) mostra que os teores medidos dos ETR coincidem. A figura 13 mostra a comparação entre os teores de ETR medidos nas análises químicas por FRX e ICP-OES, indicando que os dados conciliam e que há concordância entre as diferentes técnicas de análise.

Além de La, Ce e Nd, que são os ETR mais abundantes, a cabeça do minério e as frações granulométricas também contém teores detectados de Sc, Pr, Sm e Gd. O somatório dos teores de ETR (que inclui o Sc, além dos lantanóides) aumenta nas frações abaixo de 75 μm, apresentando um padrão de distribuição semelhante ao observado anteriormente nos resultados obtidos por espectrometria de FRX (Figura 14). O somatório de ETR é igual a 10.657 ppm

na cabeça do minério e varia de 6379 a 22.764 ppm nas frações, sendo que a maior soma é observada nos finos (<38 µm).

Tabela 5. Resultados das análises químicas por ICP-OES da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 µm e dos finos (<38 µm). Dados expressos em ppm. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.

	CA	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm	106 x 75 µm	75 x 53 µm	53 x 38 µm	<38 µm	CC
Sc	22	22	23	22	22	21	20	20	21	22	22	28	23
La	3197	2370	2009	2127	2113	1978	1885	1941	2041	2458	3297	7237	3104
Ce	5382	4211	3574	3751	3700	3432	3180	3237	3311	3936	5293	11325	5118
Pr	494	413	360	363	353	311	308	320	346	393	457	1072	490
Nd	1316	1105	971	974	948	842	811	831	906	1004	1137	2649	1263
Sm	168	151	138	136	128	117	111	112	119	130	146	324	165
Gd	77	72	71	69	69	76	64	63	66	77	79	129	81
Σ ETR	10657	8344	7146	7442	7333	6777	6379	6525	6810	8020	10432	22764	10244

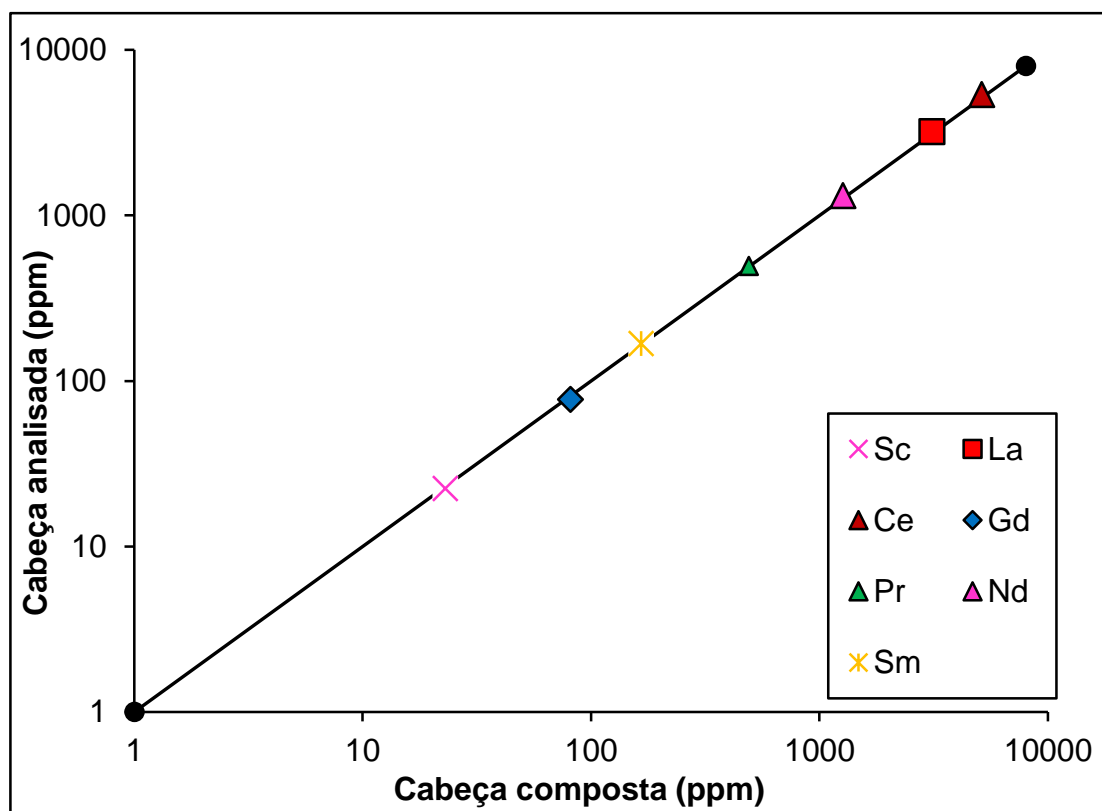


Figura 12. Comparação dos resultados das análises químicas por ICP-OES da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em ppm.

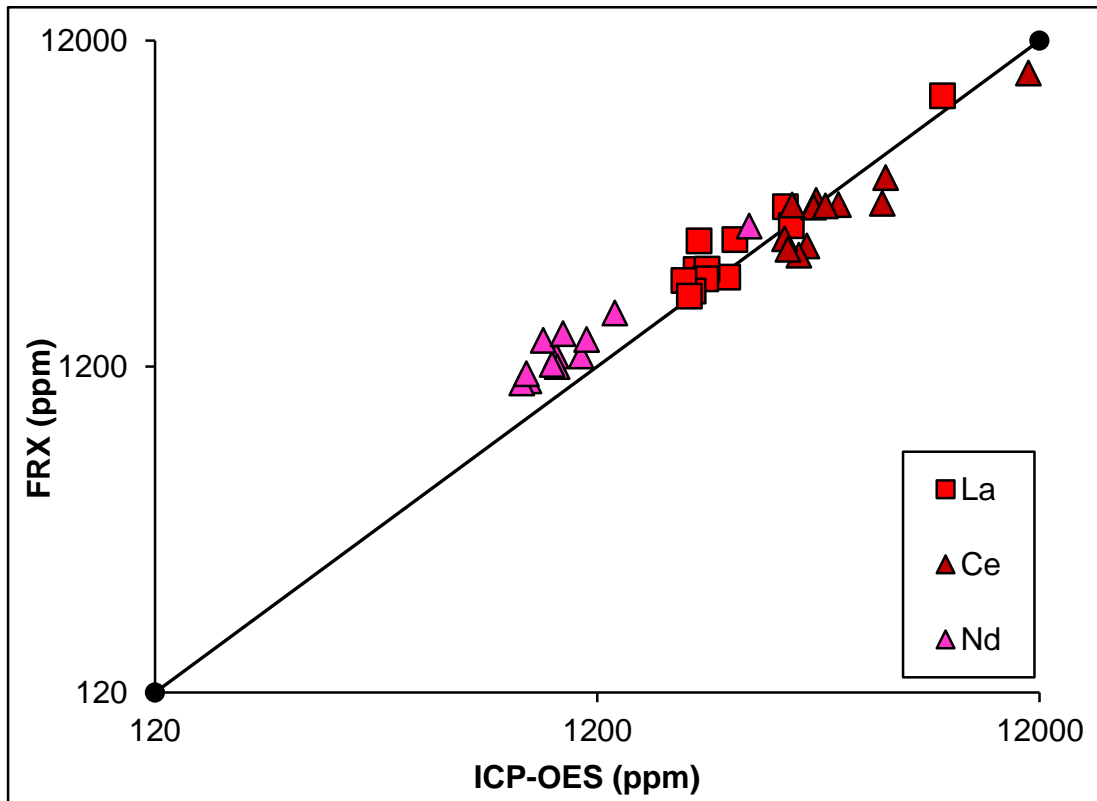


Figura 13. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES da alíquota cabeça, das frações granulométricas de 1000 a 38 μm e dos finos (<38 μm). Dados expressos em ppm.

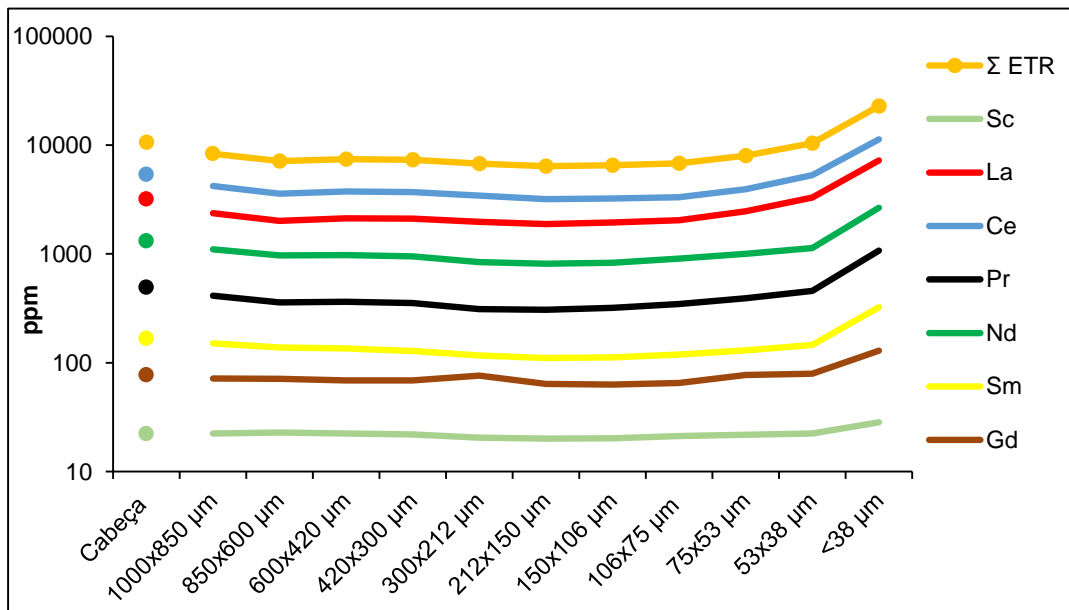


Figura 14. Teores dos ETR medidos por ICP-OES na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em ppm.

6.1.3 Mineralogia por difratometria de raios X

A tabela 6 apresenta os resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas na alíquota cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm).

A comparação entre as composições mineralógicas da cabeça analisada e da cabeça composta (Figura 15) apresenta resultados coincidentes, validando as análises, o manuseio das amostras nas etapas precedentes e o processo de interpretação e quantificação dos espectros.

Tabela 6. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas na alíquota cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm). Dados expressos % de massa. Legenda: CA – Cabeça analisada; CC – Cabeça composta.

	CA	1000 x 850 μm	850 x 600 μm	600 x 420 μm	420 x 300 μm	300 x 212 μm	212 x 150 μm	150 x 106 μm	106 x 75 μm	75 x 53 μm	53 x 38 μm	<38 μm	CC
Anatásio	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1
Apatita	4.2	4.1	3.7	3.3	4.3	4.2	3.9	5.1	5.1	5.5	5.1	4.3	4.2
Barita	2.8	1.8	2.3	2.8	2.4	2.4	2.6	2.6	3.1	3.2	3.5	5.0	3.0
Calcita	1.0	1.0	0.8	0.7	0.8	0.7	1.0	0.8	1.2	0.9	1.1	0.9	0.9
Dolomita	46.4	47.1	46.6	48.2	51.1	51.7	51.2	53.4	51.6	50.4	50.7	39.7	48.0
Esfalerita	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3
Estroncianita	2.0	2.0	1.8	1.8	1.6	1.7	1.5	1.7	1.9	2.1	2.1	2.7	2.0
Galena	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.1	0.2
Grupo da mica	10.7	10.2	10.4	10.6	6.7	7.5	9.7	7.2	7.1	8.9	9.6	14.9	10.0
Grupo do pirocloro	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2
Ilmenita	1.7	1.5	1.9	1.3	1.1	1.1	2.1	1.6	2.0	2.0	1.8	1.4	1.6
Lizardita	2.4	2.4	2.1	2.5	1.8	1.9	2.0	2.1	1.9	2.7	2.2	3.0	2.3
Magnesita	14.6	17.5	16.2	16.0	15.6	13.3	12.5	11.3	11.0	10.3	11.2	16.8	14.6
Magnetita	5.2	4.9	6.5	5.8	5.8	6.4	6.8	6.2	6.2	5.3	4.1	2.5	5.3
Monazita	0.7	0.6	0.7	0.4	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5	0.5	0.7	2.1	0.8
Norsethita	2.0	1.8	2.3	2.1	1.8	1.9	2.2	2.1	2.1	2.3	2.4	2.5	2.2
Perovskita	1.0	0.2	0.1	0.4	1.1	1.3	0.1	0.1	1.0	1.4	0.9	0.6	0.6
Pirita	1.3	1.7	1.9	1.7	1.6	1.7	1.5	1.3	1.3	1.2	1.0	0.5	1.4
Quartzo	3.4	2.6	1.8	1.7	3.1	2.9	1.8	3.2	3.1	2.4	2.7	2.1	2.4
Soma	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

A figura 16 mostra a comparação entre as composições químicas medidas por FRX na cabeça do minério, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm) e as composições químicas dessas mesmas amostras calculadas a partir das composições mineralógicas quantificadas por DRX. Os teores de PPC, MgO, CaO, Fe₂O₃, SiO₂, P₂O₅, TiO₂, SrO e K₂O apresentam boa conciliação. Nb₂O₅ e TR₂O₃ divergem ligeiramente, no entanto as técnicas analíticas utilizadas nessa comparação não são as mais adequadas para a quantificação de teores tão baixos. A dispersão observada em alguns teores de BaO e SO₃ pode ser causada pela utilização de composições químicas teóricas

dos minerais no cálculo de composição química a partir dos dados de Rietveld. Essas composições teóricas não necessariamente representam as composições químicas dos minerais carreadores destes elementos na amostra.

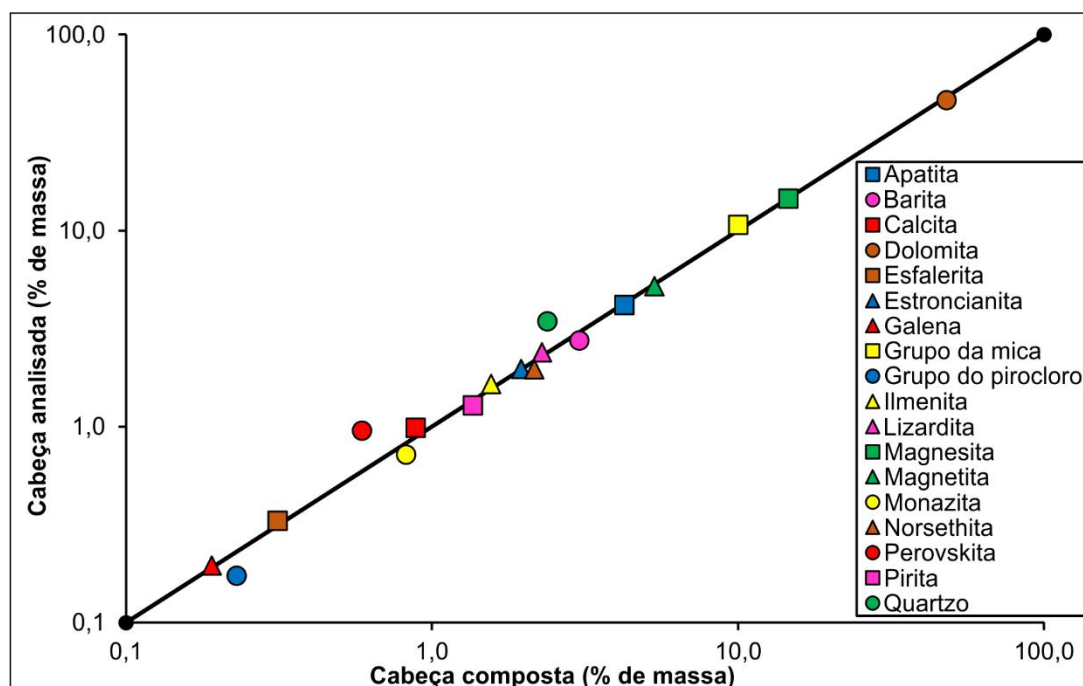


Figura 15. Comparação dos resultados das análises por DRX da cabeça analisada e da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos em % de massa.

As amostras analisadas nessa etapa são compostas predominantemente por dolomita, magnesita e minerais do grupo da mica. Dolomita ocorre em maiores concentrações nas frações granulométricas de 420 a 38 μm e seu menor teor é observado nos finos (<38 μm). Os teores de magnesita diminuem progressivamente da fração mais grossa (1000 μm) até a fração acima de 53 μm , porém os finos (<38 μm) apresentam teor elevado. Os minerais do grupo da mica ocorrem em maiores concentrações na fração mais fina (<38 μm).

Comparações entre os dados obtidos por FRX e DRX indicam que a variação de teores de determinados minerais controla a distribuição de alguns elementos químicos. Dolomita, magnesita e magnetita são os principais carreadores de CaO , MgO e Fe_2O_3 , respectivamente (Figura 17).

Os minerais carreadores de ETR identificados nessas amostras foram apatita, monazita e mineral do grupo do pirocloro, em ordem decrescente de teor. Apatita concentra-se nas frações granulométricas de 150 a 38 μm , enquanto monazita predomina nos finos (<38 μm). Os teores do mineral do grupo do

pirocloro são baixos e não permitem avaliar distribuição preferencial ao longo das frações granulométricas (Figura 18).

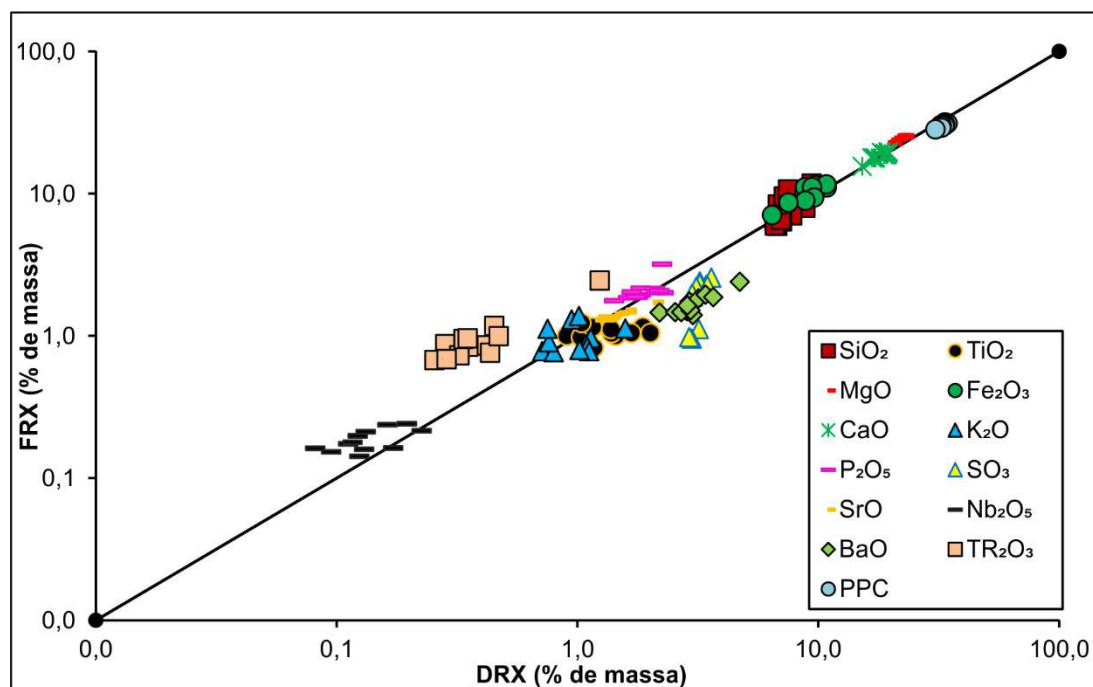


Figura 16. Conciliação entre as composições químicas medidas por FRX na cabeça, nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm e nos finos (<38 μm) e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras a partir das composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.

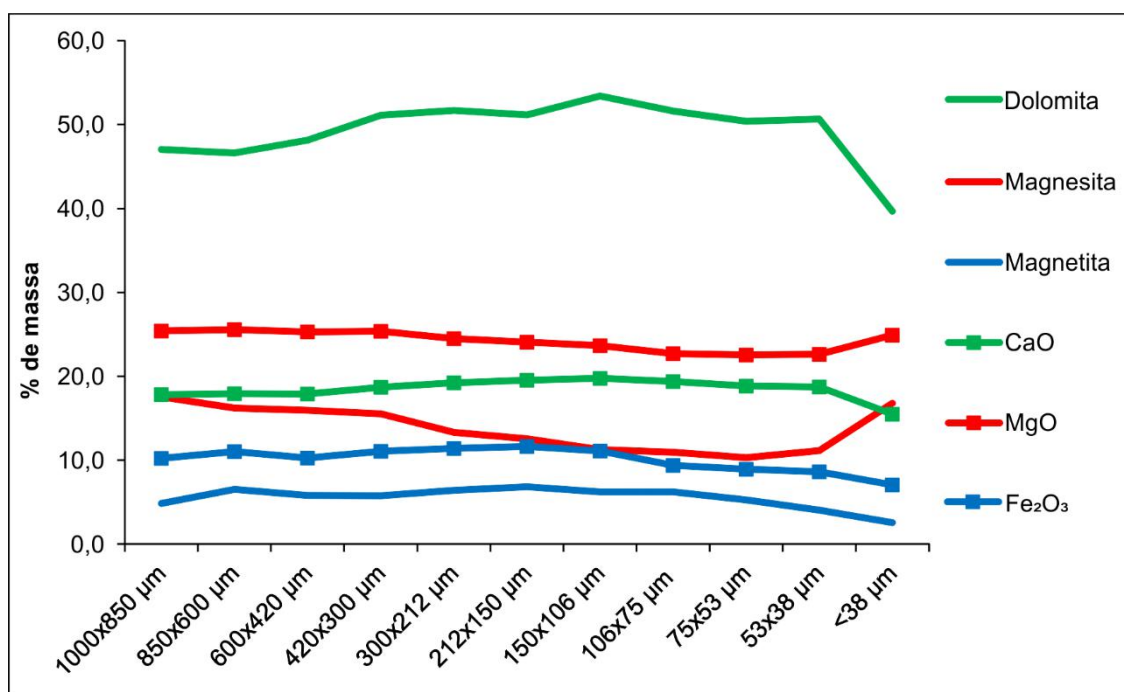


Figura 17. Distribuição dos teores de MgO, CaO e Fe_2O_3 medidos por espectrometria de FRX e de seus principais carreadores ao longo das frações granulométricas medidos por DRX, método de Rietveld. Dados expressos em % de massa.

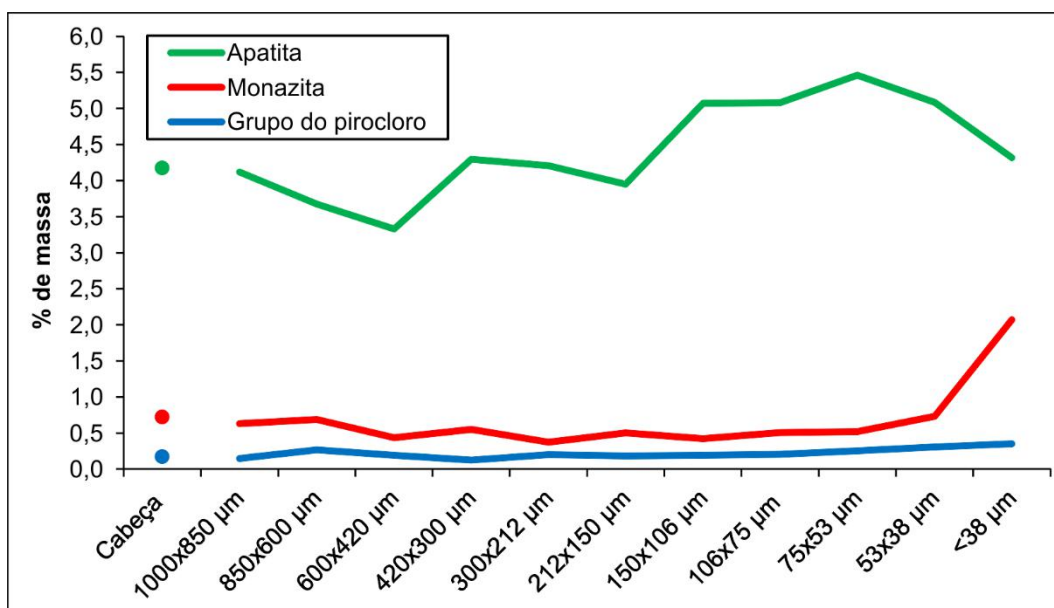


Figura 18. Teores dos minerais carreadores de ETR na cabeça do minério e suas distribuições ao longo das frações granulométricas. Dados expressos em % de massa.

6.1.4 Mineral Liberation Analysis (MLA) / Análise de Liberação de Minerais

Os dados adquiridos a partir das análises por MLA foram utilizados para gerar espectros de liberação dos principais minerais carreadores de ETR (monazita e apatita). Não foi gerado um espectro de liberação do mineral do grupo do pirocloro, pois seus teores são baixos. A partir da análise de liberação de minerais também foi possível obter dados de associação mineral. A tabela 7 mostra as relações de associação, em porcentagem de massa, entre os principais minerais da cabeça composta.

A figura 19 mostra a comparação entre as composições químicas medidas por FRX e as calculadas a partir das composições mineralógicas obtidas por MLA. Os teores de PPC, MgO, CaO, Fe₂O₃, SiO₂, P₂O₅, TiO₂, SrO e K₂O conciliam. Al₂O₃, TR₂O₃ e Nb₂O₅ divergem ligeiramente, no entanto seus teores são baixos e a análise química por FRX não é a técnica analítica mais adequada para estes casos. A discordância observada em alguns teores de BaO e SO₃ pode ser causada pela utilização de composições químicas teóricas, que não necessariamente representam as composições químicas dos minerais carreadores destes elementos.

Tabela 7. Resultados de associação mineral dos principais minerais da cabeça composta, calculada a partir das composições das frações de 1000 a 38 µm ponderadas pela análise granulométrica. Dados expressos % de massa.

		PRINCIPAIS ASSOCIAÇÕES																		
		Anatásio	Apatita	Barita	Calcita	Dolomita	Esfalerita	Estroncianita	Flogopita	Grupo do pirocloro	Ilmenita	Lizardita	Magnetita	Magnesita	Monazita	Norsethita	Pirita	Quartzo	Tetraferrihogopita	Superfície livre
MINERAL	Anatásio	0.0	0.0	0.0	0.0	10.5	0.0	0.0	15.1	0.1	0.1	4.3	0.0	14.9	3.7	0.0	3.3	0.0	0.0	35.8
	Apatita	0.0	0.0	0.6	0.4	25.0	0.0	0.2	4.9	0.6	0.3	0.8	3.3	2.7	0.4	0.0	0.2	0.0	0.2	56.7
	Barita	0.0	0.5	0.0	0.0	16.6	0.0	1.1	0.5	0.2	0.0	2.2	0.6	9.4	1.0	0.1	2.2	0.1	0.2	61.1
	Calcita	0.0	11.0	0.2	0.0	4.1	0.0	0.2	0.3	0.1	0.0	0.0	2.8	0.2	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	78.9
	Dolomita	0.0	2.3	1.7	0.0	0.0	0.0	1.4	3.8	0.4	0.7	0.8	2.1	10.1	4.3	0.0	0.4	0.0	0.3	69.6
	Esfalerita	0.0	0.0	2.1	0.0	9.3	0.0	1.8	0.2	0.0	0.4	3.9	2.0	8.4	1.6	0.0	0.6	0.0	0.6	67.0
	Estroncianita	0.0	0.2	1.9	0.0	26.8	0.0	0.0	1.2	0.1	0.1	5.2	0.3	13.7	2.4	0.0	2.6	0.3	1.2	40.8
	Flogopita	0.0	1.9	0.2	0.0	14.7	0.0	0.3	0.0	0.4	2.1	1.6	3.3	4.6	0.5	0.0	0.3	0.0	0.7	67.7
	Grupo do pirocloro	0.0	4.9	1.8	0.1	26.8	0.0	0.4	6.6	0.0	1.7	1.1	5.6	5.9	1.2	0.0	1.5	0.1	0.1	38.5
	Ilmenita	0.0	0.8	0.1	0.0	15.9	0.0	0.1	12.5	0.5	0.0	0.5	18.9	1.9	0.4	0.0	0.1	0.0	0.1	46.5
	Lizardita	0.0	0.8	3.1	0.0	10.1	0.0	4.0	6.2	0.2	0.4	0.0	0.7	2.5	7.5	0.0	3.5	0.1	0.9	55.9
	Magnesita	0.0	0.6	2.5	0.0	27.9	0.0	2.3	3.3	0.2	0.2	0.4	0.8	0.0	4.4	0.0	0.4	0.1	0.4	53.6
	Magnetita	0.0	2.7	0.5	0.1	17.3	0.0	0.1	6.9	0.6	6.8	0.4	0.0	2.3	0.1	0.0	0.1	0.1	0.4	58.3
	Monazita	0.0	0.4	1.0	0.1	37.5	0.0	1.2	1.1	0.1	0.2	5.1	0.1	14.1	0.0	0.0	0.4	0.5	1.4	31.7
	Norsethita	0.0	0.0	7.6	0.0	9.9	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0	0.1	0.5	19.3	0.0	0.0	4.1	0.0	0.0	55.5
	Pirita	0.0	0.5	5.7	0.0	11.0	0.0	4.2	2.3	0.4	0.2	6.1	0.2	4.2	1.1	0.2	0.0	0.1	0.7	56.5
	Quartzo	0.0	0.1	1.9	0.0	0.0	0.0	2.3	0.5	0.2	0.0	0.8	2.9	5.0	7.3	0.0	1.5	0.0	0.1	74.9
Tetraferrihogopita	0.0	0.8	1.1	0.0	15.1	0.1	2.9	7.8	0.1	0.2	3.2	1.7	7.1	7.0	0.0	1.2	0.0	0.0	47.6	

O espectro de liberação da monazita (Figura 20) indica que os teores de monazita liberada, isto é, partículas compostas por 100% de monazita, aumentam nas frações granulométricas de 75 a 38 μm . O espectro também mostra a ocorrência de partículas com composições intermediárias, ou seja, monazita associada a outros minerais, que podem inviabilizar a obtenção de concentrados economicamente viáveis.

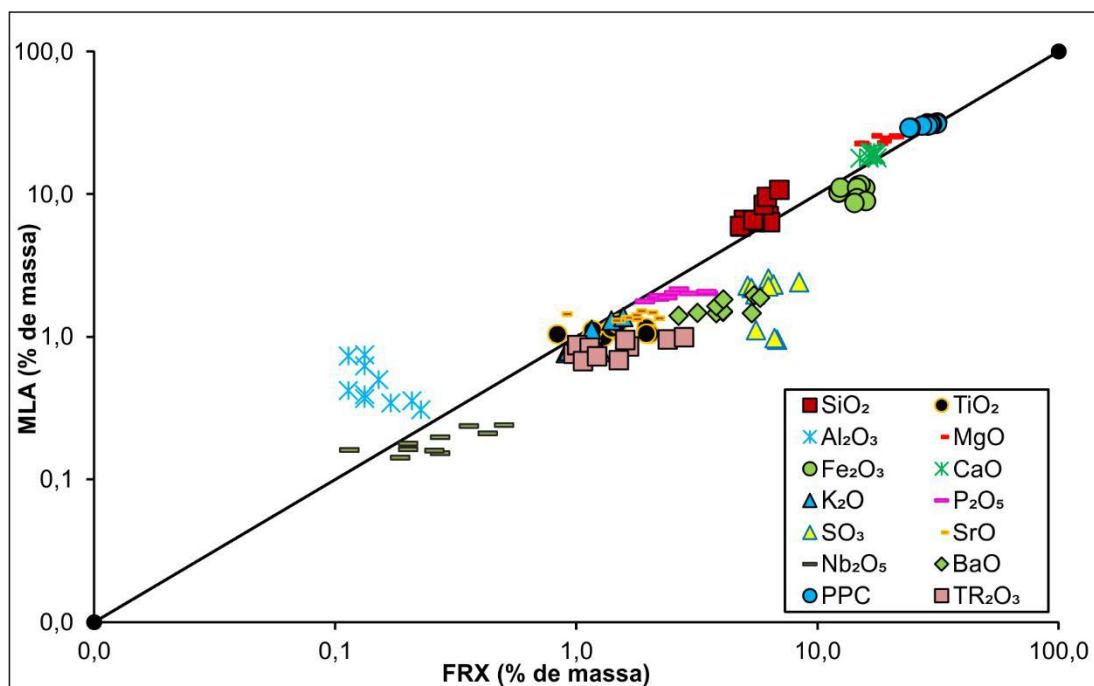


Figura 19. Conciliação entre as composições químicas medidas nas frações granulométricas de 1000 a 38 μm por espectrometria de FRX e as composições calculadas para essas mesmas amostras a partir das composições mineralógicas obtidas por MLA. Dados expressos em % de massa.

A figura 21 apresenta o espectro de liberação da apatita, que indica que os teores de apatita liberada são maiores nas frações granulométricas abaixo de 600 μm . Todavia, a liberação é consideravelmente melhor abaixo de 106 μm , um tamanho de partícula muito apropriado para processamento. Nesse intervalo, a quantidade de partículas de composição intermediária reduz e a de partículas ricas e pobres aumenta, evidenciando o processo de liberação.

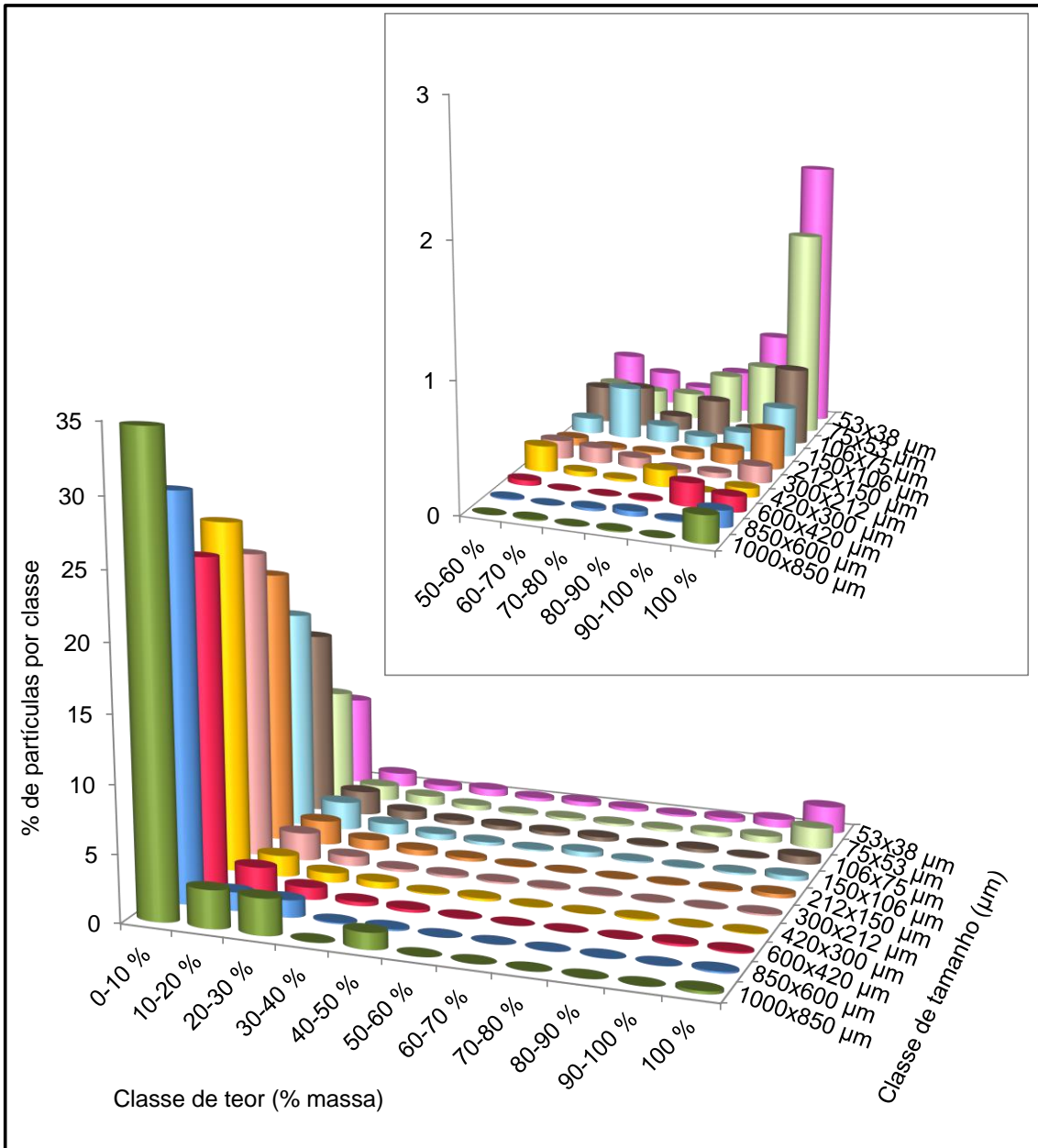


Figura 20. Espectro de liberação da monazita, condicional por tamanho. No canto superior direito: detalhe para região do espectro que representa partículas com teor de monazita superior a 50%.

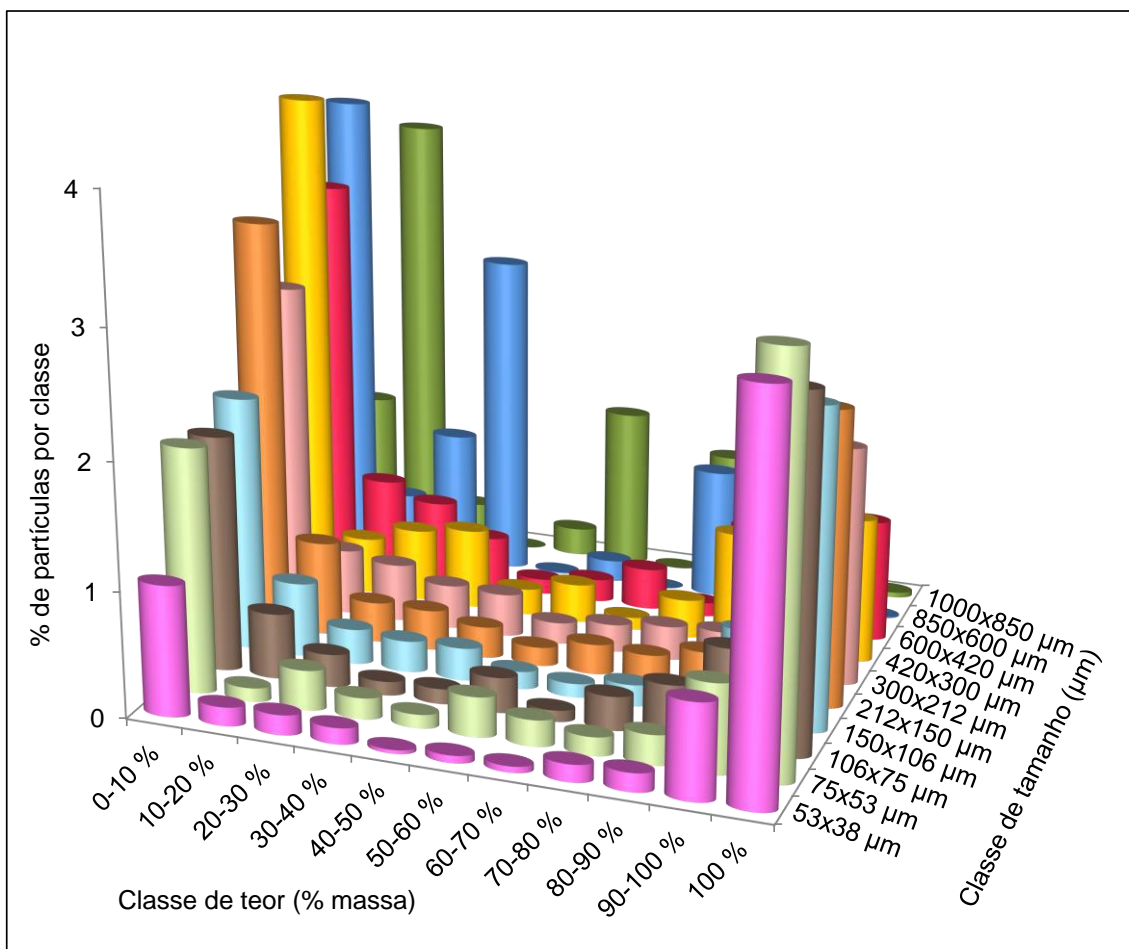


Figura 21. Espectro de liberação da apatita, condicional por tamanho.

6.2 Produtos da separação em meio denso

6.2.1 Produtos afundados das frações granulométricas

6.2.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

Os produtos afundados são compostos predominantemente por Fe_2O_3 , SO_3 , PPC e MgO (Tabela 8). Os maiores teores de Fe_2O_3 ocorrem nas frações granulométricas de 420 a 212 μm e de 150 a 75 μm , enquanto o menor teor é observado na fração de 53 a 38 μm . MgO e PPC ocorrem em maiores concentrações na fração de 53 a 38 μm , enquanto SO_3 ocorre em menores concentrações nesse mesmo intervalo.

Os principais ETR detectados nos produtos afundados são Ce, La, Nd e Gd. O somatório dos teores de TR_2O_3 varia de 0,3 a 0,9% e os maiores teores observados ocorrem nas frações granulométricas de 106 a 75 μm e de 53 a 38 μm (Figura 22). Os TR_2O_3 concentram-se principalmente nas frações menores que 150 μm , mesmo intervalo no qual Gd_2O_3 está presente.

Tabela 8. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa. Tr_2O_3 corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras.

	1000 x 850 μm	850 x 600 μm	600 x 420 μm	420 x 300 μm	300 x 212 μm	212 x 150 μm	150 x 106 μm	106 x 75 μm	75 x 53 μm	53 x 38 μm
SiO₂	4,3	4,4	3,3	3,0	2,7	3,2	2,6	2,5	3,1	5,1
TiO₂	2,8	3,0	3,0	3,2	3,5	3,2	4,0	4,7	4,7	3,4
MgO	8,7	8,5	8,4	7,5	6,9	8,9	7,6	6,8	8,4	12,7
MnO	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3
Fe₂O₃	41,5	42,5	43,4	46,5	47,3	43,8	46,6	46,4	44,7	35,7
CaO	4,8	4,6	4,4	3,6	3,3	5,8	4,4	3,9	5,3	9,0
Na₂O	0,1	0,0	0,0	0,0	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
K₂O	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,6
P₂O₅	1,4	1,3	1,4	1,2	1,3	1,8	1,6	1,8	1,9	2,3
SO₃	14,3	14,2	13,4	14,0	13,9	11,0	11,2	11,4	10,4	7,2
SrO	1,9	1,8	1,9	1,7	1,8	1,7	2,0	2,0	1,7	1,5
ZnO	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PbO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Nb₂O₅	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7	0,7	0,5
BaO	4,6	4,4	5,5	5,6	5,9	4,3	6,0	6,5	5,3	3,6
La₂O₃	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
Ce₂O₃	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4
Nd₂O₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Gd₂O₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1
PPC	14,0	13,9	13,0	10,6	10,3	12,2	10,7	9,3	9,4	15,4
Soma	99,6	99,8	99,0	98,3	99,2	97,7	98,8	97,8	97,4	98,5
Tr₂O₃	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	0,8	0,9

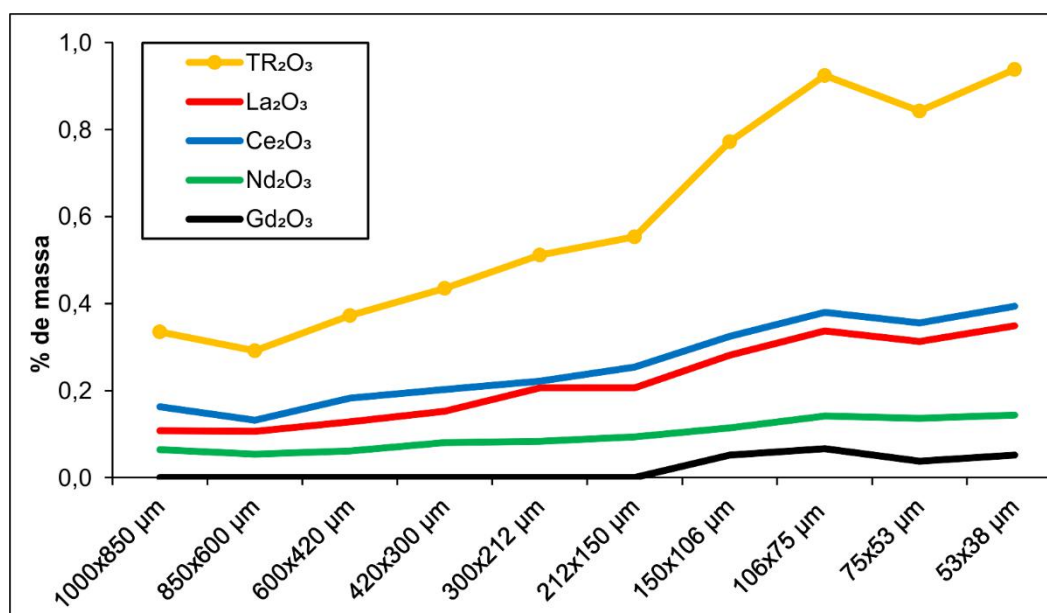


Figura 22. Teores de Tr_2O_3 medidos por espectrometria de FRX nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa.

6.2.1.2 Análise química por ICP-OES

A tabela 9 apresenta as composições químicas obtidas nas análises por ICP-OES dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . A comparação entre os teores de ETR medidos pelas análises químicas por FRX

e ICP-OES (Figura 23) indica que, embora a análise química por FRX não seja a técnica mais adequada para quantificar teores tão baixos, os dados apresentam boa conciliação.

Tabela 9. Resultados das análises químicas por ICP-OES dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm.

Amostras	1000 x 850 μm	850 x 600 μm	600 x 420 μm	420 x 300 μm	300 x 212 μm	212 x 150 μm	150 x 106 μm	106 x 75 μm	75 x 53 μm	53 x 38 μm
Sc	27	27	28	28	28	26	28	28	26	27
La	1357	1364	1660	1833	2096	2500	3026	3588	3099	3466
Ce	2245	2173	2562	2800	3173	3754	4577	5425	4911	5486
Pr	185	174	209	219	239	316	394	455	434	488
Nd	547	515	596	612	657	779	935	1068	1070	1236
Sm	71	66	74	72	75	90	103	118	129	149
Gd	62	71	72	63	81	76	83	82	78	100
Σ ETR	4494	4390	5201	5627	6349	7541	9146	10764	9747	10952

Além de La, Ce, Nd e Gd, os produtos afundados também contém teores detectados de Sc, Pr e Sm. O somatório dos teores de ETR (que inclui o Sc) aumenta nas frações granulométricas abaixo de 150 μm (Figura 24), corroborando o padrão de distribuição observado nos resultados obtidos por espectrometria de FRX. O somatório de ETR varia de 4390 a 10.952 ppm e o maior teor observado ocorre na fração granulométrica de 53 a 38 μm .

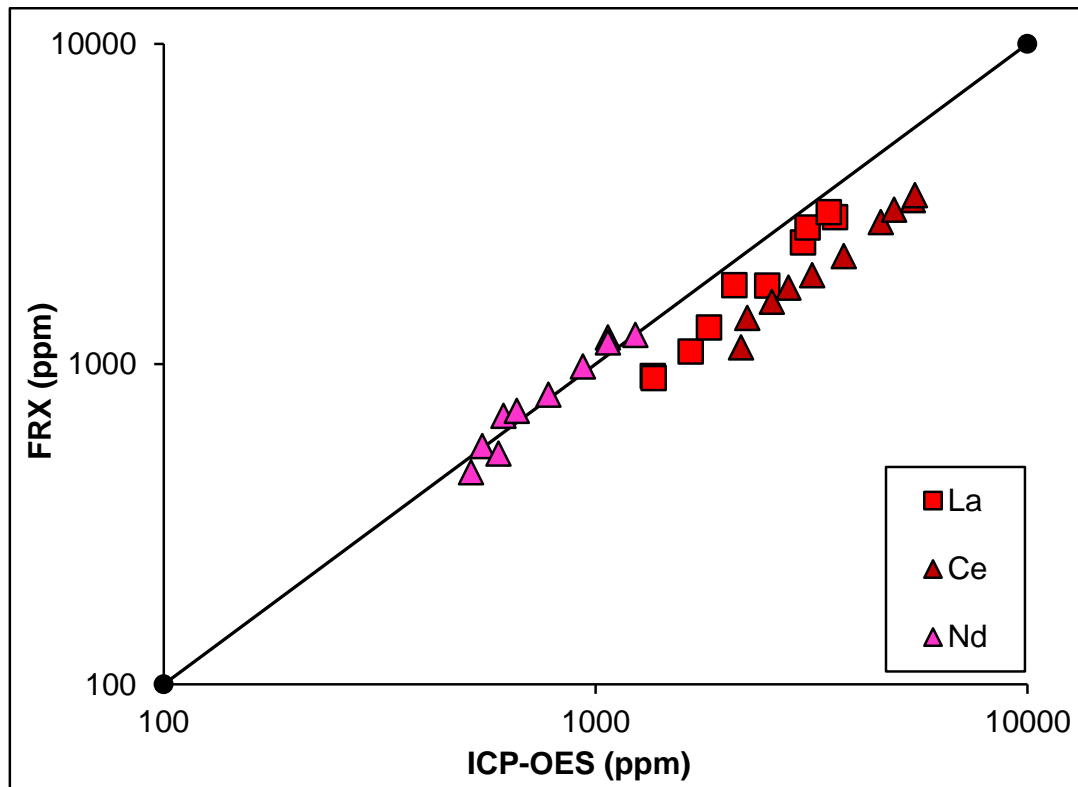


Figura 23. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm.

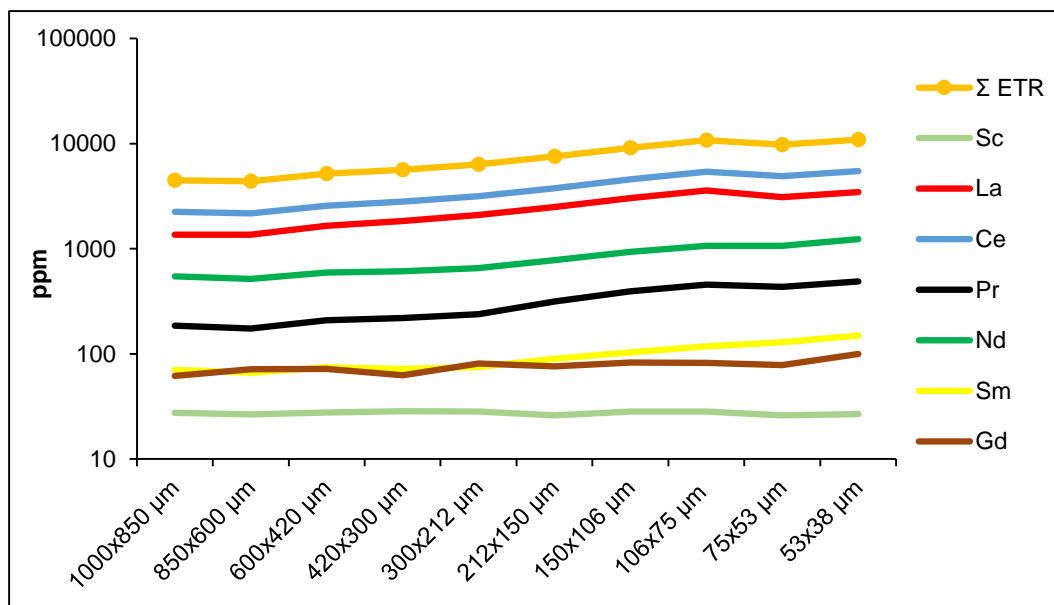


Figura 24. Teores de ETR medidos por ICP-OES nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm.

6.2.1.3 Mineralogia por difratometria de raios X

A tabela 10 apresenta as composições mineralógicas dos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm obtidas por difratometria de raios X, método de Rietveld.

Tabela 10. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa

	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm	106 x 75 µm	75 x 53 µm	53 x 38 µm
Anatásio	0,1	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Apatita	2,8	1,6	2,2	1,5	2,0	2,8	2,3	2,7	2,8	3,8
Barita	7,3	9,0	9,1	9,5	9,9	8,7	10,0	11,0	11,5	8,3
Calcita	1,0	1,5	1,7	1,8	1,3	1,7	1,6	1,8	1,6	1,4
Dolomita	15,0	13,7	13,1	10,5	9,4	17,6	12,2	9,2	14,2	25,2
Esfalerita	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,4
Estroncianita	3,2	3,5	3,3	3,0	3,0	3,1	3,8	3,7	2,8	2,4
Galena	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,0	0,2
Grupo da mica	6,8	6,9	6,7	6,8	7,0	6,9	6,6	7,6	7,2	9,3
Grupo do pirocloro	0,4	0,3	0,4	0,5	0,6	0,4	0,8	0,9	0,9	0,6
Ilmenita	6,9	7,2	6,8	7,6	7,3	7,1	8,5	9,9	9,5	6,0
Lizardita	1,7	1,2	1,6	1,8	1,2	1,3	1,3	1,5	2,1	2,6
Magnesita	6,0	5,4	6,5	5,3	5,7	5,0	4,9	4,6	5,8	8,4
Magnetita	26,6	27,8	27,4	30,1	30,7	27,6	28,8	28,8	27,1	20,8
Monazita	0,2	0,4	0,6	0,7	0,7	0,5	0,9	0,8	0,8	0,9
Norsethita	7,9	7,4	8,4	8,5	9,0	7,3	8,4	7,9	5,5	3,4
Perovskita	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	0,0	0,4	0,0	0,6
Pirita	11,2	11,0	10,1	10,1	10,0	7,9	7,5	7,1	6,3	4,1
Quartzo	2,4	2,3	1,1	1,4	1,1	1,1	1,5	1,2	1,3	1,2
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

A comparação entre as composições químicas medidas por FRX e as composições químicas dessas mesmas amostras calculadas a partir das composições mineralógicas quantificadas por DRX (Figura 25) indica que Fe_2O_3 , PPC, SO_3 , MgO , CaO , SiO_2 , TiO_2 , SrO , P_2O_5 , TR_2O_3 , e Nb_2O_5 conciliam bem. K_2O , ZnO e PbO divergem, no entanto esses elementos ocorrem em concentrações muito baixas e as técnicas analíticas utilizadas não são as mais adequadas para a quantificação de teores tão baixos. BaO apresenta uma ligeira discordância. A disposição de seus teores, paralela à reta $x=y$, indica que a composição teórica de algum mineral carreador de Ba utilizada na conciliação talvez não representa corretamente a composição deste mesmo mineral na amostra. Como os teores de SO_3 conciliam bem, o problema está na composição química utilizada para um carbonato carreador de Ba, neste caso, a norsethita.

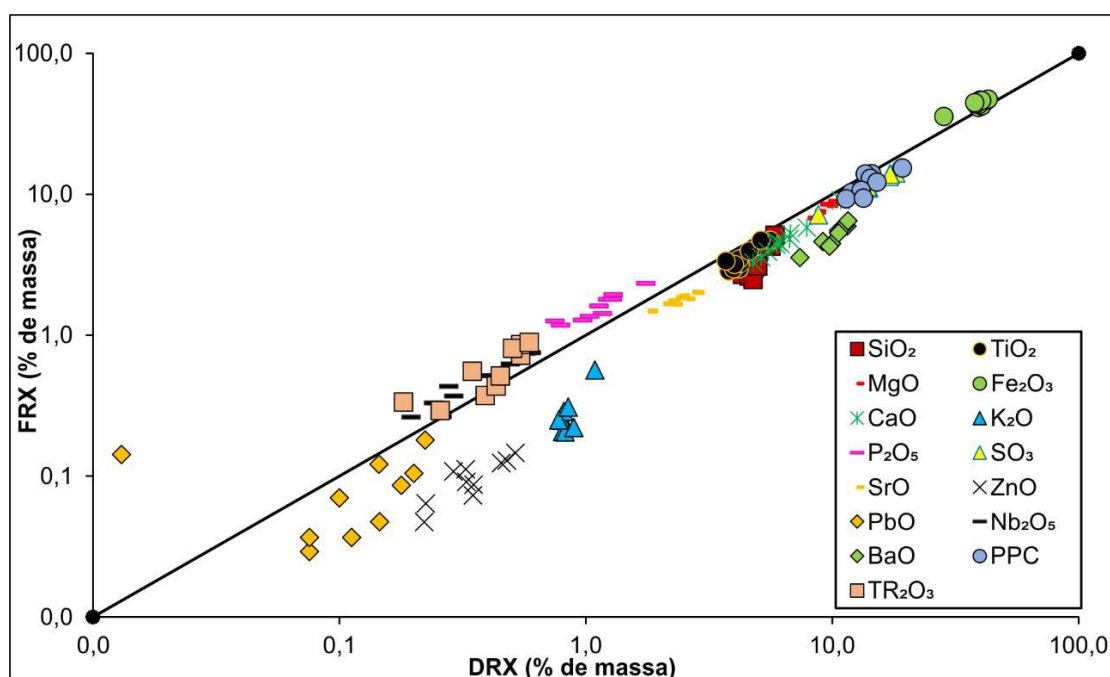


Figura 25. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.

Os produtos afundados são compostos predominantemente por magnetita, pirita, barita, norsethita e ilmenita, que possuem densidade superior a do iodeto de metileno e, por isso, já são esperados nos produtos afundados. No entanto, foram identificados também dolomita, minerais do grupo da mica e magnesita, que possuem densidades menores e normalmente não são esperados nesse produto. A ocorrência desses minerais pode ser explicada por problemas de liberação, que são causados pela existência de partículas em que

há associação entre diferentes minerais. A tabela 7 com os dados de associação mineral obtidos por MLA confirma a existência de partículas em que há associação de dolomita, minerais do grupo da mica e magnesita com monazita, barita, ilmenita, magnetita, estroncianita e pirita, que correspondem a minerais com densidade superior a do iodeto de metileno. Este tipo de associação mineral pode provocar um aumento na densidade média de partículas nas quais minerais menos densos ocorrem. Por exemplo, uma partícula composta por 30% de dolomita (com densidade média igual a 2,84 kg/L) e 70% de monazita (com densidade média igual a 5,15 kg/L) apresentará uma densidade média equivalente a 4,46 kg/L, conforme a equação 3. Essa partícula afundaria no iodeto de metileno, acarretando na ocorrência de dolomita nos produtos afundados. Observações qualitativas ao MEV ilustram situações em que esse tipo de associação ocorre (Figura 26).

$$\text{Equação 3. } d = (0,7 \times 5,15) + (0,3 \times 2,84) = 4,46 \text{ kg/L}$$

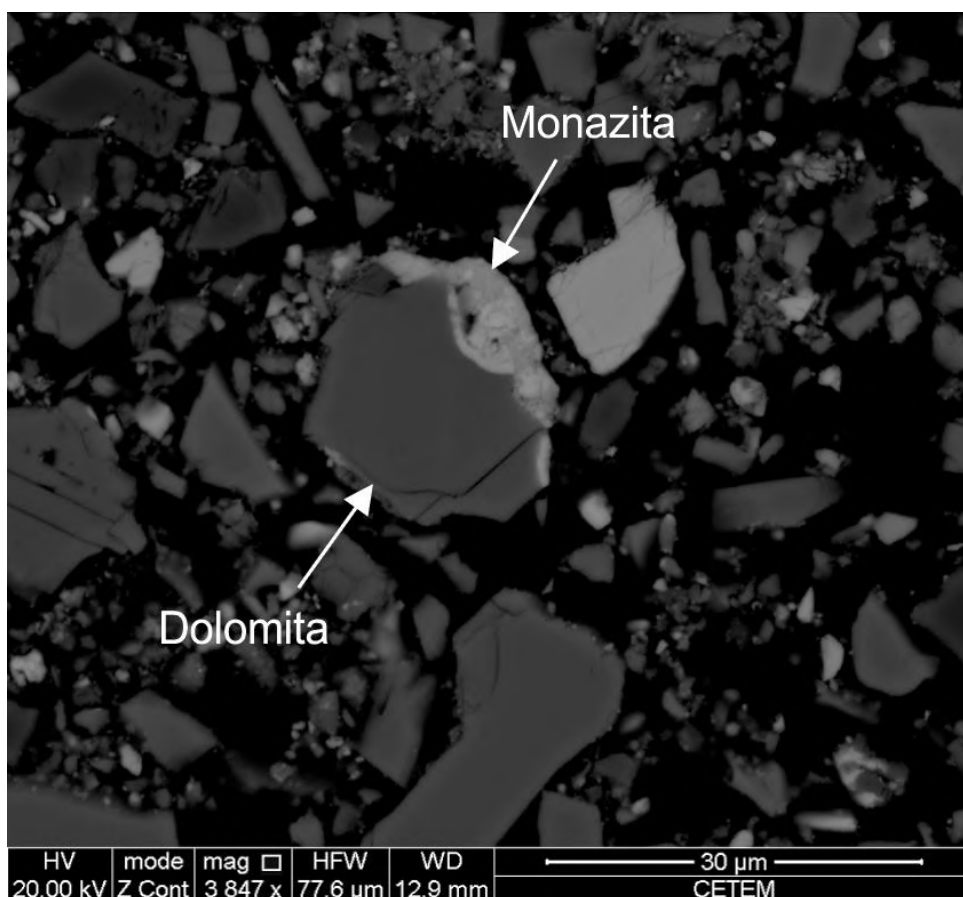


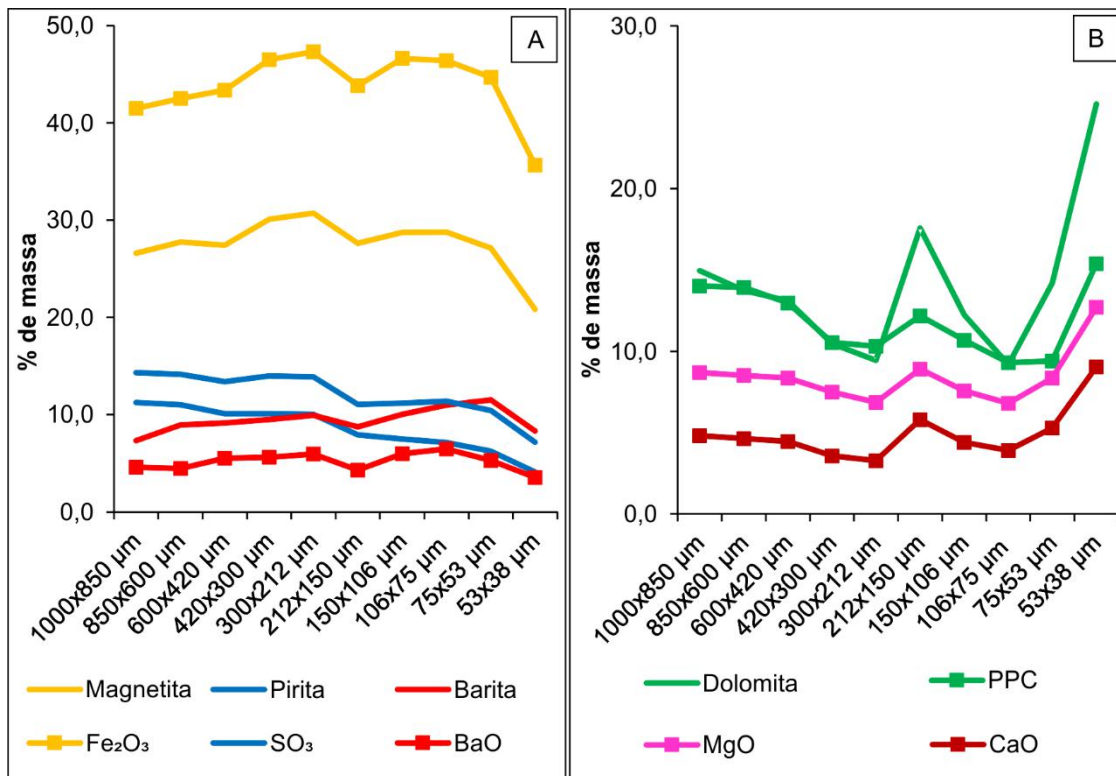
Figura 26. Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) de partícula em que há associação de dolomita com monazita.

Os maiores teores de magnetita ocorrem nas frações granulométricas de 420 a 212 µm, enquanto o menor teor é observado na fração de 53 a 38 µm.

Dolomita ocorre em elevada concentração na fração de 212 a 150 μm , mas seu maior teor é observado na fração de 53 a 38 μm . Os teores de pirita diminuem progressivamente das frações mais grossas (1000 μm) para as mais finas (>38 μm). Os maiores teores de barita e ilmenita ocorrem nas frações de 106 a 53 μm . Magnesita e os minerais do grupo da mica ocorrem em maiores concentrações na fração de 53 a 38 μm , enquanto norsethita ocorre em menor concentração nesse mesmo intervalo.

Variações nos teores de magnetita, pirita e barita controlam a distribuição de Fe_2O_3 , SO_3 e BaO , respectivamente (Figura 27A). Essa relação indica que esses minerais são os principais carreadores desses elementos. Há também correlação entre as variações dos teores de dolomita e de MgO , CaO e PPC (Figura 27B). A ocorrência em baixas concentrações de minerais hidratados, como lizardita e minerais do grupo da mica, e a correlação entre as variações dos teores de MgO e dolomita indicam que os dados de PPC ainda representam majoritariamente CO_2 .

Os minerais carreadores de ETR identificados nessas amostras foram apatita, monazita e mineral do grupo do pirocloro. A densidade da apatita é menor que a do iodeto de metileno. Todavia, o espectro de liberação da apatita indica a ocorrência de partículas com composições intermediárias, ou seja, apatita associada a outros minerais, o que explicaria a presença deste mineral nos produtos afundados. Apatita comumente encontra-se associada com magnetita e em menor proporção com barita, estroncianita, ilmenita, monazita e pirita (Tabela 7). Os maiores teores de apatita estão nas frações abaixo de 212 μm . Monazita ocorre em maiores teores nas frações abaixo de 150 μm , enquanto os maiores teores do mineral do grupo do pirocloro são observados nas frações de 150 a 53 μm (Figura 28).



Figuras 27. (A-B) Distribuição dos teores de Fe_2O_3 , SO_3 , BaO, PPC, MgO e CaO medidos por espectrometria de FRX e de seus principais carreadores ao longo dos produtos afundados medidos por DRX, método de Rietveld. Dados expressos em % de massa.

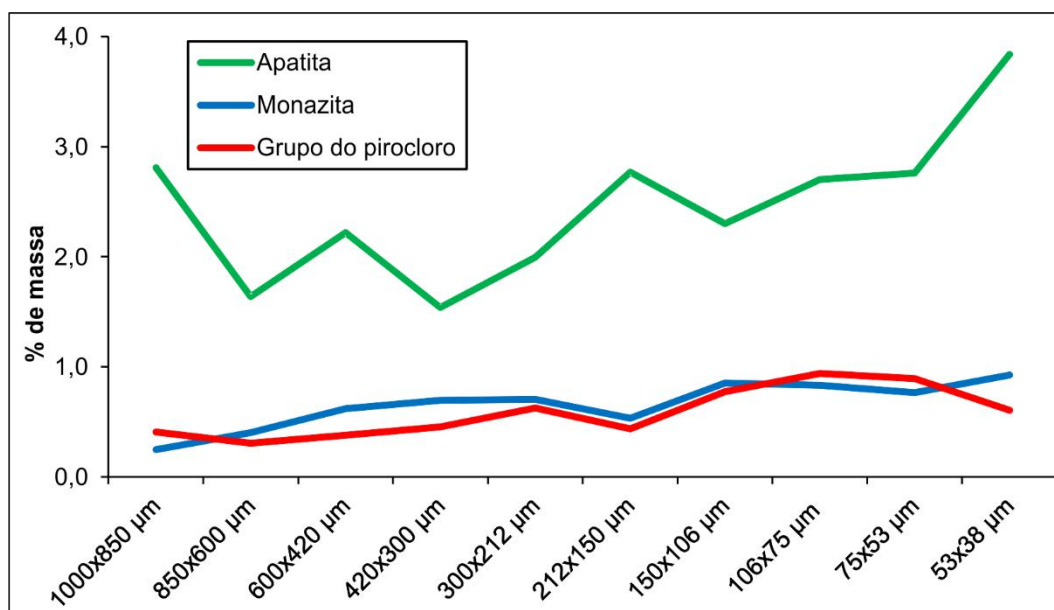


Figura 28. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos afundados das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa.

6.2.2 Produtos intermediários das frações granulométricas

6.2.2.1 Análise química por fluorescência de raios X

Os produtos intermediários são compostos predominantemente por PPC, MgO, CaO e SiO_2 (Tabela 11). Os teores de SiO_2 , MgO, CaO, PPC e P_2O_5

aumentaram em relação aos medidos nos produtos afundados, enquanto os teores de TiO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 e BaO diminuíram. Os maiores teores de PPC ocorrem nas frações granulométricas de 600 a 106 μm , enquanto o menor teor é observado na fração de 53 a 38 μm . MgO apresenta um comportamento homogêneo nos diferentes produtos intermediários, enquanto os maiores teores de CaO e SiO_2 estão nas frações de 300 a 75 μm e abaixo de 106 μm , respectivamente.

Ce, La e Nd foram os principais ETR identificados nos produtos intermediários. O somatório de TR_2O_3 varia de 0,6 a 0,8% e os ETR ocorrem em maiores concentrações nas frações de 1000 a 300 μm e de 75 a 38 μm , apresentando padrão de distribuição diferente do observado nos produtos afundados (Figura 29). Com exceção da apatita, os demais carreadores de ETR identificados até o momento possuem densidade superior ou próxima à do iodeto de metileno, indicando que os teores de TR_2O_3 nos produtos intermediários deveriam ser menores do que os medidos nos produtos afundados.

Tabela 11. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa. TR_2O_3 corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras

	1000 x 850 μm	850 x 600 μm	600 x 420 μm	420 x 300 μm	300 x 212 μm	212 x 150 μm	150 x 106 μm	106 x 75 μm	75 x 53 μm	53 x 38 μm
SiO₂	6,5	6,5	5,4	5,3	5,2	5,3	5,9	7,2	8,1	8,8
TiO₂	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,8
Al₂O₃	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6
MgO	28,6	28,2	28,7	28,3	27,9	27,4	27,5	27,1	27,8	27,2
MnO	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe₂O₃	4,8	4,4	3,9	3,7	3,2	2,9	2,9	3,0	3,5	6,0
CaO	15,8	15,7	16,7	17,5	18,2	19,0	19,1	18,5	17,5	16,0
Na₂O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
K₂O	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6	0,7	0,9	1,0	1,1	1,1
P₂O₅	2,3	2,4	2,3	2,4	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	2,9
SO₃	0,8	0,8	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,7	1,8
SrO	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1	1,4	1,5
ZnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
PbO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nb₂O₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
BaO	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	1,1
La₂O₃	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Ce₂O₃	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
Nd₂O₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PPC	36,5	36,6	37,9	38,2	38,7	38,6	37,9	36,7	34,8	31,0
Soma	100,0	99,2	99,7	100,2	100,0	100,1	100,3	99,7	100,3	100,4
Tr₂O₃	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8

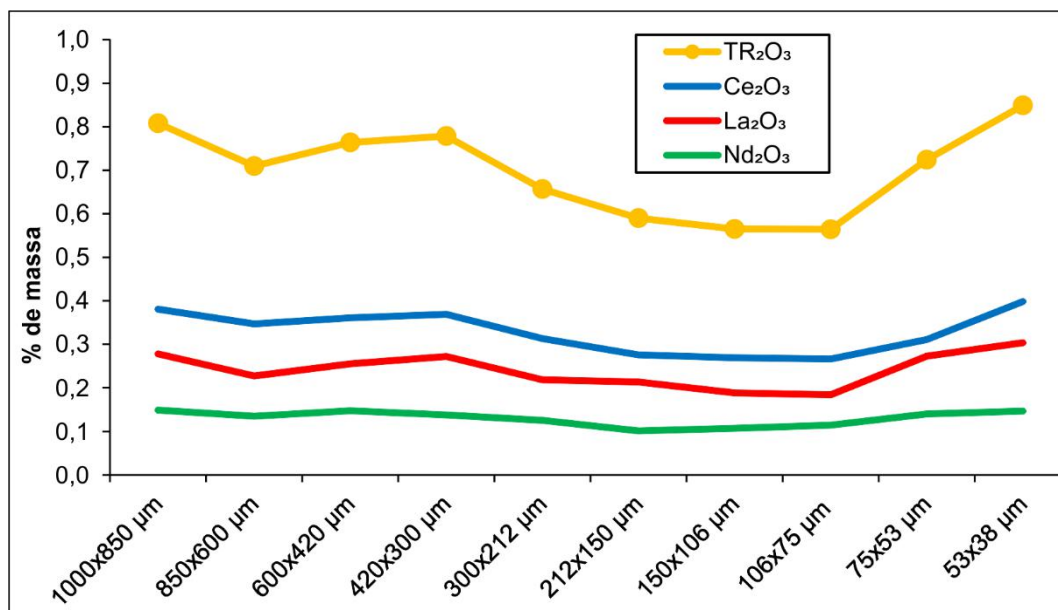


Figura 29. Teores de TR₂O₃ medidos por espectrometria de FRX nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.

6.2.2.2 Análise química por ICP-OES

A tabela 12 apresenta as composições químicas obtidas nas análises por ICP-OES dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. A comparação entre os teores de ETR medidos pelas análises químicas por FRX e ICP-OES (Figura 30) mostra concordância entre os teores medidos. Além de La, Ce e Nd, os produtos intermediários também contém teores detectados de Sc, Pr, Sm e Gd. O somatório dos teores de ETR (que inclui o Sc) são mais elevados nas frações de 1000 a 420 µm e de 53 a 38 µm, apresentando padrão de distribuição similar ao observado anteriormente nos resultados obtidos por espectrometria de FRX (Figura 31). O somatório de ETR varia de 5526 a 9945 ppm e o maior teor observado ocorre na fração de 1000 a 850 µm.

Tabela 12. Resultados das análises químicas por ICP-OES dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em ppm.

Amostras	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm	106 x 75 µm	75 x 53 µm	53 x 38 µm
Sc	24	23	20	19	18	18	18	18	19	21
La	2985	2374	2340	2200	1983	1799	1497	1750	2270	2632
Ce	5098	4157	4167	3877	3537	3231	2671	3065	3827	4301
Pr	432	401	381	351	318	292	274	277	324	387
Nd	1163	1089	1163	1065	989	910	870	858	972	1110
Sm	157	146	160	151	139	129	123	120	132	144
Gd	87	89	77	80	76	77	73	70	76	79
Σ ETR	9945	8279	8308	7742	7060	6456	5526	6158	7621	8674

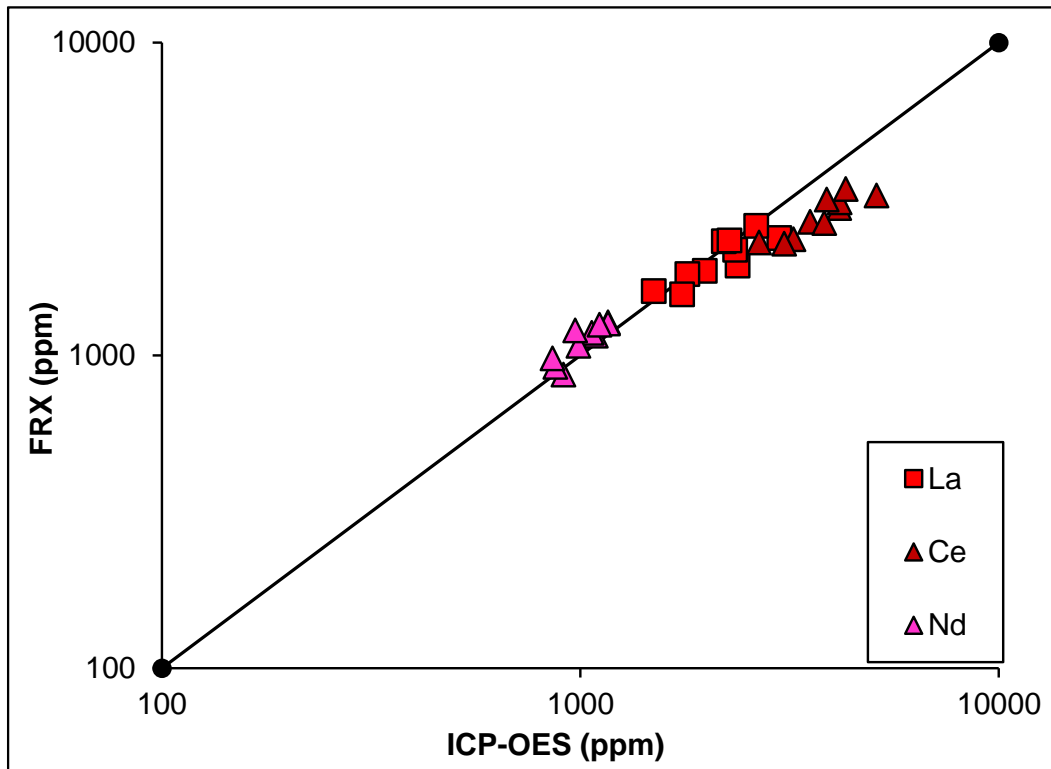


Figura 30. Conciliação dos resultados das análises químicas por FRX e ICP-OES dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm.

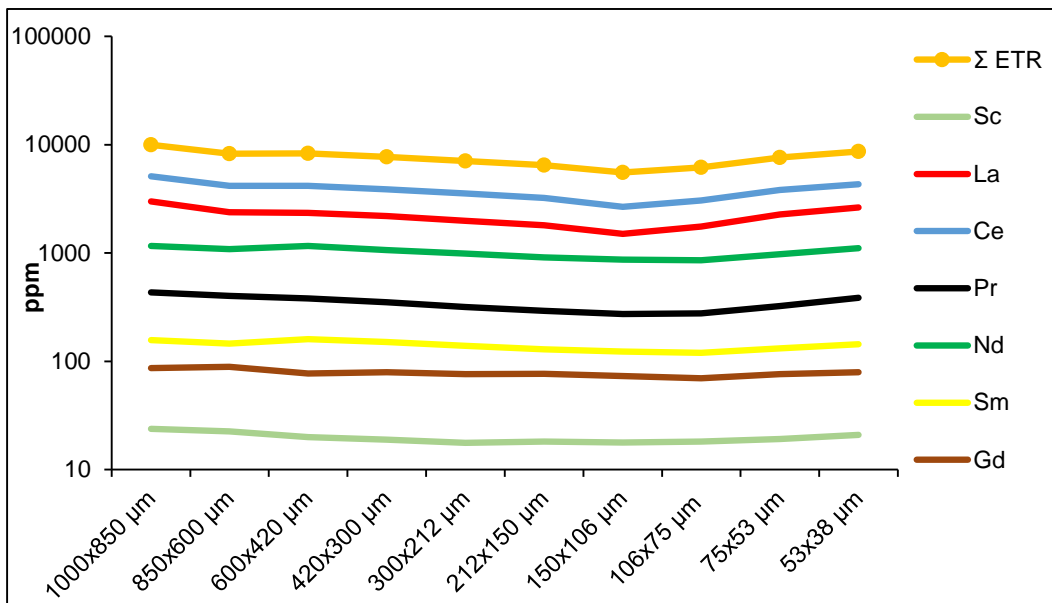


Figura 31. Teores de ETR nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em ppm

6.2.2.3 Mineralogia por difratometria de raios X

A tabela 13 apresenta a composição mineralógica dos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm obtidos por difratometria de raios X, método de Rietveld.

A comparação entre as composições químicas medidas por FRX e as composições químicas dessas mesmas amostras calculadas a partir das composições mineralógicas quantificadas por DRX (Figura 32) apresenta boa conciliação entre os teores de PPC, MgO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, SrO, P₂O₅, SO₃ e K₂O. TiO₂, TR₂O₃ e Nb₂O₅ divergem, no entanto esses elementos ocorrem em concentrações muito baixas e as técnicas analíticas utilizadas não são as mais adequadas para a quantificação desses teores. Alguns teores de BaO discordam, apresentando o mesmo padrão paralelo à reta x=y observado na conciliação dos resultados obtidos para os produtos afundados.

Tabela 13. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.

	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm	106 x 75 µm	75 x 53 µm	53 x 38 µm
Anatásio	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0
Apatita	4,9	5,2	5,2	5,3	5,6	5,9	5,8	5,9	6,0	5,0
Barita	1,2	0,9	0,8	0,8	1,0	0,7	0,6	0,5	1,2	2,7
Calcita	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,7	0,7	0,9	0,7
Dolomita	52,8	51,0	55,9	56,3	58,5	60,8	60,4	60,1	57,1	50,9
Esfalerita	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Estroncianita	1,5	1,4	1,2	1,3	1,0	1,0	1,0	1,1	1,6	2,0
Galena	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2
Grupo da mica	9,0	11,4	8,8	9,7	9,0	8,8	12,1	12,4	12,9	14,7
Grupo do pirocloro	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,3
Ilmenita	0,5	0,9	0,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	1,7
Lizardita	1,5	1,7	1,4	1,5	1,1	1,0	1,3	1,3	1,6	2,1
Magnesita	21,5	20,3	20,9	19,9	18,2	17,3	14,5	13,8	12,8	11,4
Magnetita	1,7	1,1	1,1	0,8	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	1,8
Monazita	0,7	0,8	0,7	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,8
Norsethita	1,1	1,0	0,7	0,7	0,6	0,6	0,4	0,7	1,8	2,4
Perovskita	0,3	0,5	0,4	0,3	0,7	0,3	0,1	0,4	0,5	0,1
Pirita	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Quartzo	2,2	2,6	1,8	1,5	1,9	1,7	1,6	1,8	2,1	2,3
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Os produtos intermediários são compostos predominantemente por dolomita, magnesita, minerais do grupo da mica e apatita. Magnesita e apatita apresentam densidades teóricas superiores à do bromofórmio e inferiores à do iodeto de metileno. Por isso, a ocorrência destes minerais nos produtos intermediários já é esperada. Os resultados de MLA confirmaram a presença de dois minerais do grupo da mica: flogopita e tetraferroflogopita. Os dados de associação mineral obtidos por esta mesma técnica (Tabela 7) mostram que dolomita, flogopita e tetraferroflogopita encontram-se comumente em associação com minerais mais densos, como magnesita, apatita, barita, estroncianita,

ilmenita, magnetita, monazita e pirita. Como descrito anteriormente, a associação de dolomita, flogopita e tetraferroflogopita com minerais mais densos que o bromofórmio pode formar uma partícula com densidade média inferior à do iodeto de metileno e superior à do bromofórmio. Isso justificaria a ocorrência desses minerais no produto intermediário.

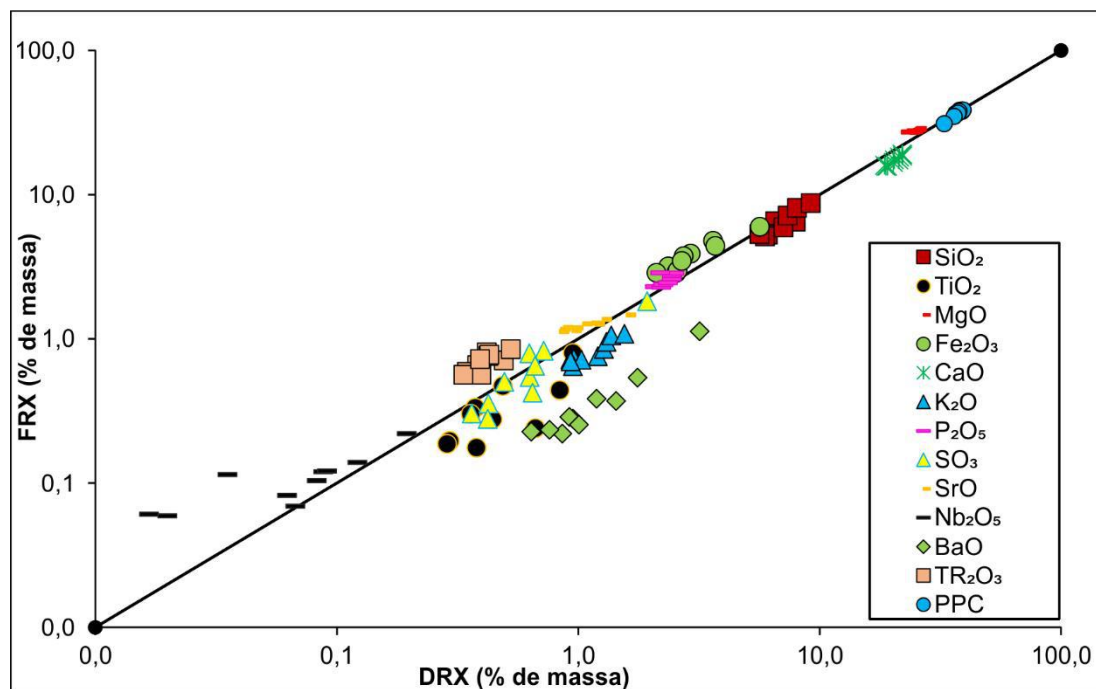


Figura 32. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 µm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.

Os maiores teores de dolomita ocorrem nas frações de 212 a 75 µm, enquanto o menor teor é observado na fração de 53 a 38 µm. Os teores de magnesita diminuem das frações granulométricas mais grossas (1000 µm) para as mais finas (>38 µm). Os minerais do grupo da mica ocorrem em maiores concentrações nas frações de 150 a 38 µm.

O aumento dos teores de minerais hidratados, como lizardita e minerais do grupo da mica, nos produtos intermediários indica que os teores de PPC passam a ter forte contribuição da hidroxila (OH) presente nesses minerais, não podendo mais ser interpretados como majoritariamente CO₂.

Além de apatita, os minerais carreadores de ETR identificados nesses produtos foram monazita e mineral do grupo do pirocloro, em ordem decrescente de teor. Apatita concentra-se principalmente nas frações de 212 a 53 µm. Os maiores teores de monazita ocorrem nas frações de 850 a 600 µm e de 53 a 38

μm , porém a variação dos teores é pequena. Os teores do mineral do grupo do pirocloro são pequenos e não permitem avaliar distribuição preferencial ao longo das frações granulométricas (Figura 33). A ocorrência de monazita nos produtos intermediários é causada por problemas de liberação. Segundo o espectro de liberação da monazita, a quantidade de partículas que contém teores baixos deste mineral é elevada, principalmente nas frações mais grossas. Isso explica a ocorrência de monazita e de teores elevados de ETR nos produtos intermediários, quando comparados com os produtos afundados, principalmente nas frações mais grossas.

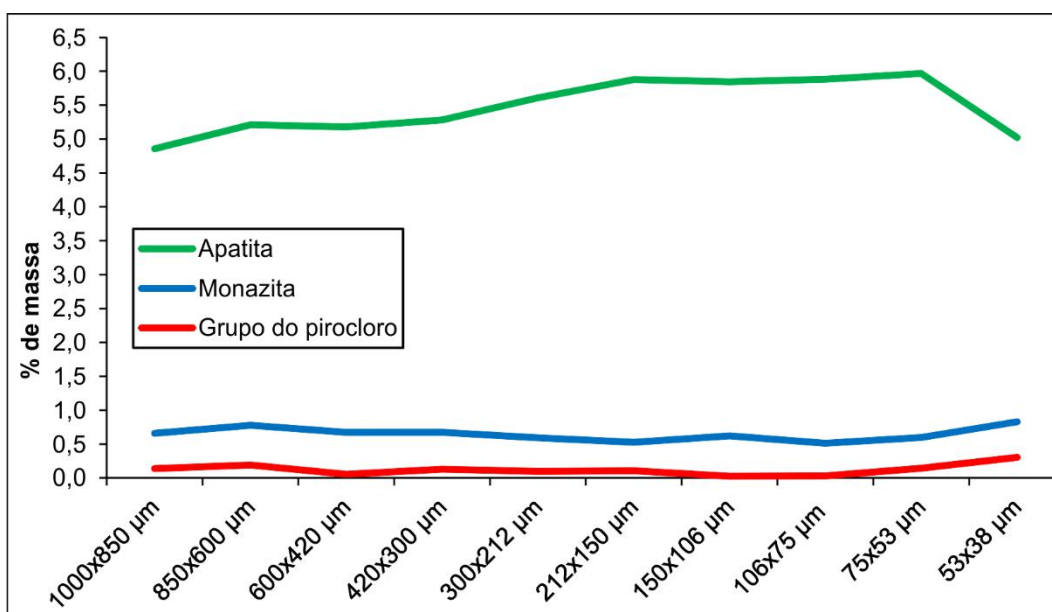


Figura 33. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos intermediários das frações granulométricas de 1000 a 38 μm . Dados expressos em % de massa.

6.2.3 Produtos flutuados das frações granulométricas

6.2.3.1 Análise química por fluorescência de raios X

Os produtos flutuados apresentam elevados teores de PPC, MgO, CaO e SiO₂ (Tabela 14). Os teores de SiO₂ aumentaram em relação aos medidos nos produtos intermediários, enquanto os teores de Fe₂O₃, K₂O e P₂O₅ diminuíram. O teor de PPC é maior nas frações de 1000 a 850 μm e de 212 a 150 μm . CaO e MgO apresentam distribuição homogênea ao longo das frações granulométricas. SiO₂ ocorre em maior concentração na fração de 150 a 106 μm , menores concentrações nas frações de 1000 a 850 μm e de 212 a 150 μm , e apresenta distribuição homogênea nas frações entre 850 e 212 μm .

Os resultados indicam que Ce, La e Nd foram os principais ETR identificados nos produtos flutuados. O somatório de TR₂O₃ varia de 0,3 a 0,6%, sendo que os maiores teores ocorrem nas frações de 1000 a 850, 600 a 420 e 212 a 150 µm (Figura 34).

Tabela 14. Resultados das análises químicas por FRX dos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 106 µm. Dados expressos em % de massa. TR₂O₃ corresponde ao somatório dos óxidos de elementos terras raras.

	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm
SiO ₂	7,4	11,1	11,4	10,1	11,7	8,5	13,0
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,3	0,8	0,5	0,6	0,8	0,4	0,7
MgO	28,9	28,3	27,3	28,1	29,2	27,1	27,5
MnO	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3
Fe ₂ O ₃	3,0	3,1	3,2	3,0	3,1	3,0	3,2
CaO	18,7	19,4	18,2	18,6	19,0	19,6	17,9
Na ₂ O	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
K ₂ O	0,1	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	0,4
P ₂ O ₅	0,9	0,3	0,5	0,4	0,4	0,8	0,4
SO ₃	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1
SrO	0,9	0,7	0,8	0,8	0,7	0,9	0,6
ZnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nb ₂ O ₅	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
BaO	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,4
La ₂ O ₃	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Ce ₂ O ₃	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
Nd ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PPC	38,4	35,9	35,7	36,5	35,7	38,1	34,5
Soma	100,7	101,3	99,6	100,0	102,5	100,6	99,8
TR ₂ O ₃	0,6	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4

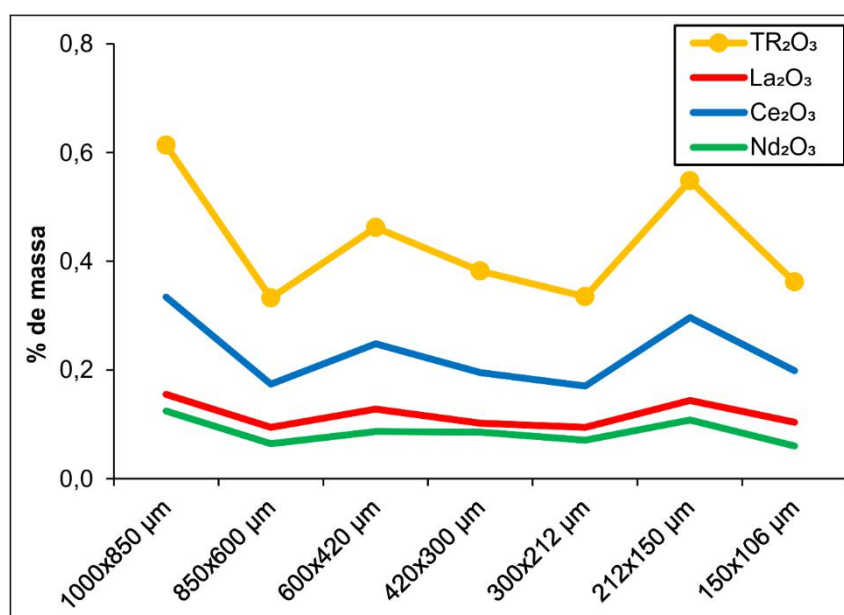


Figura 34. Teores de TR₂O₃ medidos por espectrometria de FRX nos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 106 µm. Dados expressos em % de massa.

6.2.3.2 Mineralogia por difratometria de raios X

A tabela 15 apresenta a composição mineralógica dos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm obtidas por difratometria de raios X, método de Rietveld.

A comparação entre as composições químicas medidas por FRX e as composições químicas calculadas a partir das composições mineralógicas quantificadas por DRX (Figura 35) indicam conciliação entre os teores de PPC, MgO, CaO, SiO₂, Fe₂O₃, SrO e TR₂O₃. P₂O₅, TiO₂, Nb₂O₅, SO₃ e BaO discordam ligeiramente, no entanto estes elementos ocorrem em teores baixos. K₂O apresenta dispersão provavelmente porque a composição teórica da mica, utilizada para o cálculo da conciliação, não corresponde exatamente à composição química do mineral do grupo da mica presente na amostra.

Tabela 15. Resultados da quantificação por difratometria de raios X, método de Rietveld, das fases minerais identificadas nos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.

	1000 x 850 µm	850 x 600 µm	600 x 420 µm	420 x 300 µm	300 x 212 µm	212 x 150 µm	150 x 106 µm	106 x 75 µm	75 x 53 µm	53 x 38 µm
Anatásio	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
Apatita	1,3	1,3	0,8	0,6	0,7	0,8	0,4	0,3	2,0	3,9
Barita	0,5	0,5	0,1	0,4	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	1,0
Calcita	1,4	1,4	1,4	1,6	1,5	2,0	2,8	2,3	1,1	1,4
Dolomita	64,9	69,4	65,9	67,6	65,3	68,2	63,8	59,2	57,4	52,6
Esfalerita	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Estroncianita	1,3	1,1	1,4	1,1	1,3	1,2	1,2	1,1	1,2	1,3
Galena	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Grupo da mica	11,1	10,9	15,8	16,3	19,3	17,0	18,2	18,7	17,7	19,2
Grupo do pirocloro	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ilmenita	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1
Lizardita	1,8	1,9	2,8	2,3	2,9	2,2	3,5	4,4	2,2	2,3
Magnesita	13,8	9,3	6,3	5,7	4,3	4,0	4,7	6,2	9,0	10,9
Magnetita	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	0,9
Monazita	0,5	0,5	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,7	0,8
Norsethita	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,7
Perovskita	0,8	0,7	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,5	0,3
Pirita	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
Quartzo	2,0	2,5	3,5	2,9	3,0	2,9	3,5	5,5	6,5	3,9
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

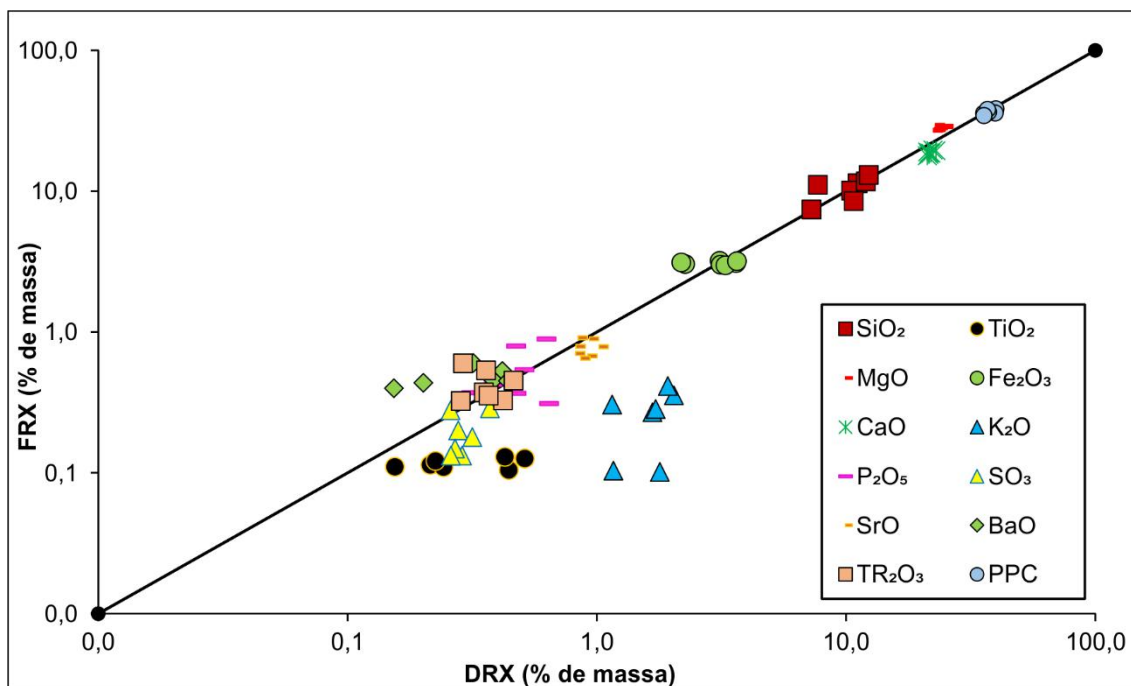


Figura 35. Conciliação entre as composições químicas medidas nos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 106 μm por FRX e as composições químicas calculadas para essas mesmas amostras usando as composições mineralógicas quantificadas por DRX. Dados expressos em % de massa.

Os produtos flutuados são compostos predominantemente por dolomita, minerais do grupo da mica e magnesita. Os dados de associação mineral (Tabela 7) indicam que magnesita encontra-se associada com dolomita e lizardita, minerais que possuem densidade inferior à do bromofórmio. Isso explica a ocorrência deste mineral nos produtos flutuados. O conteúdo de minerais do grupo da mica e lizardita aumenta nos produtos flutuados, quando comparados aos teores observados nos produtos intermediários e afundados. Por isso, os teores de PPC, que passam a ter forte contribuição da hidroxila (OH), não podem mais ser interpretados como majoritariamente CO_2 .

Dolomita ocorre em menores teores nas frações abaixo de 106 μm . Os teores mais elevados de minerais do grupo da mica são observados nas frações de 300 a 38 μm , enquanto magnesita ocorre em maiores concentrações nas frações de 1000 a 850 μm e de 53 a 38 μm .

Os minerais carreadores de ETR identificados nesses produtos, assim como nos demais produtos da separação em meio denso, foram apatita, monazita e mineral do grupo do pirocloro. Apatita concentra-se nas frações abaixo de 75 μm . Os maiores teores de monazita ocorrem nas frações de 600 a 420 μm e de 53 a 38 μm . Os teores do mineral do grupo do pirocloro são

pequenos e não permitem avaliar distribuição preferencial ao longo das frações granulométricas (Figura 36).

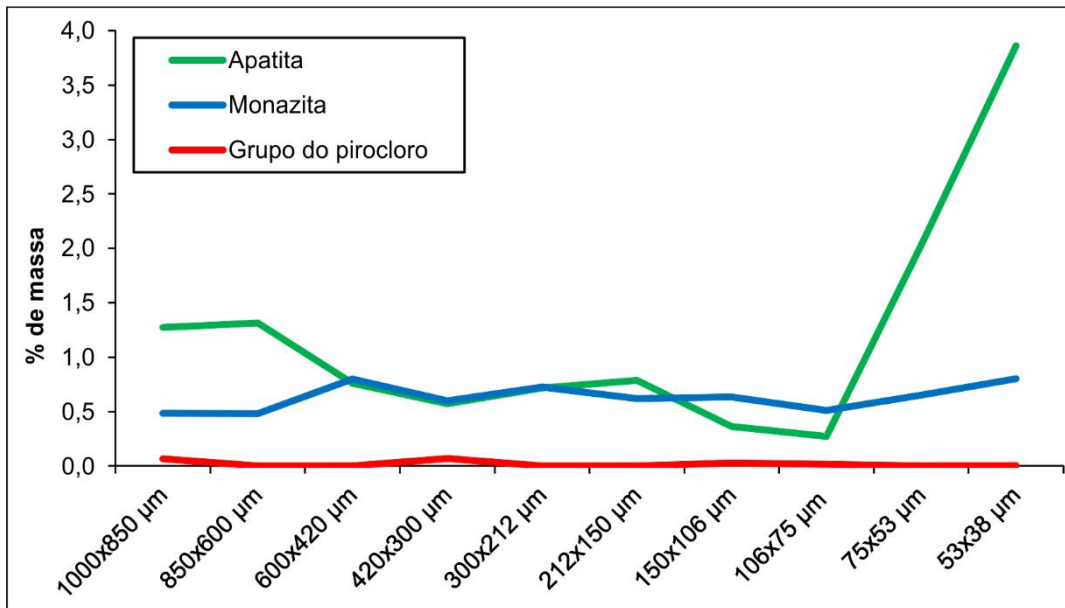


Figura 36. Teores dos minerais carreadores de ETR nos produtos flutuados das frações granulométricas de 1000 a 38 µm. Dados expressos em % de massa.

Monazita, apatita e mineral do grupo do pirocloro frequentemente ocorrem em associação com dolomita (Tabela 7), como ilustrado na Figura 37. Essa associação, dependendo da proporção destes minerais em uma partícula, pode acarretar na ocorrência destes minerais nos produtos flutuados.

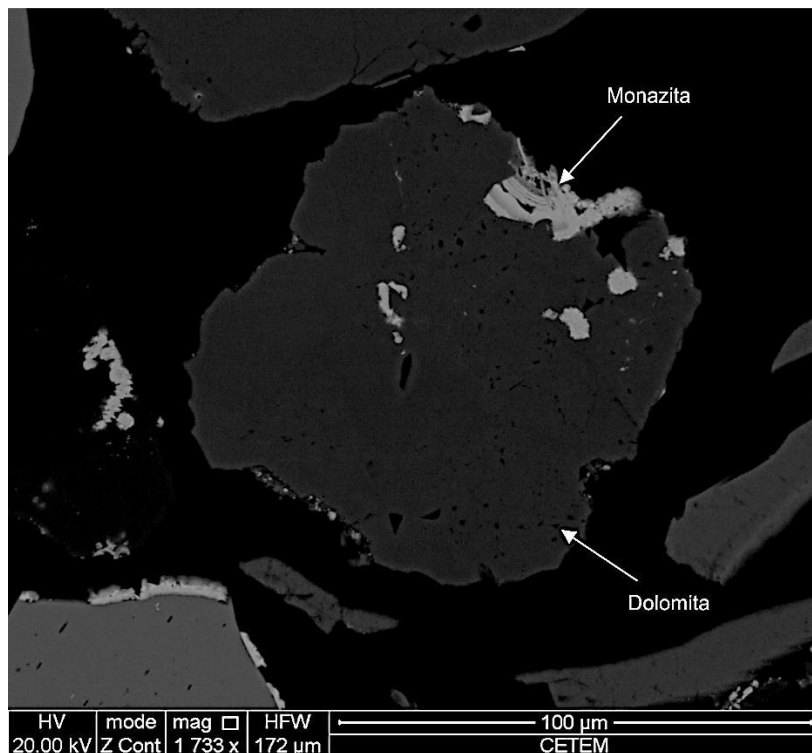


Figura 37. Imagem BSE de partícula em que ocorre associação de dolomita e monazita.

As figuras 38 e 39 apresentam as comparações entre os resultados obtidos nas análises por FRX e DRX das frações granulométricas medidas e compostas, calculadas a partir dos resultados gerados para os produtos da separação em meio denso. PPC, MgO, CaO, Fe₂O₃, SiO₂, P₂O₅, BaO, K₂O, TR₂O₃, SrO, TiO₂, Al₂O₃ e Nb₂O₅ apresentam boa conciliação. Alguns teores de Na₂O e SO₃ divergem ligeiramente. Na conciliação dos resultados mineralógicos, foi observada dispersão apenas nos teores de perovskita, anatásio e galena.

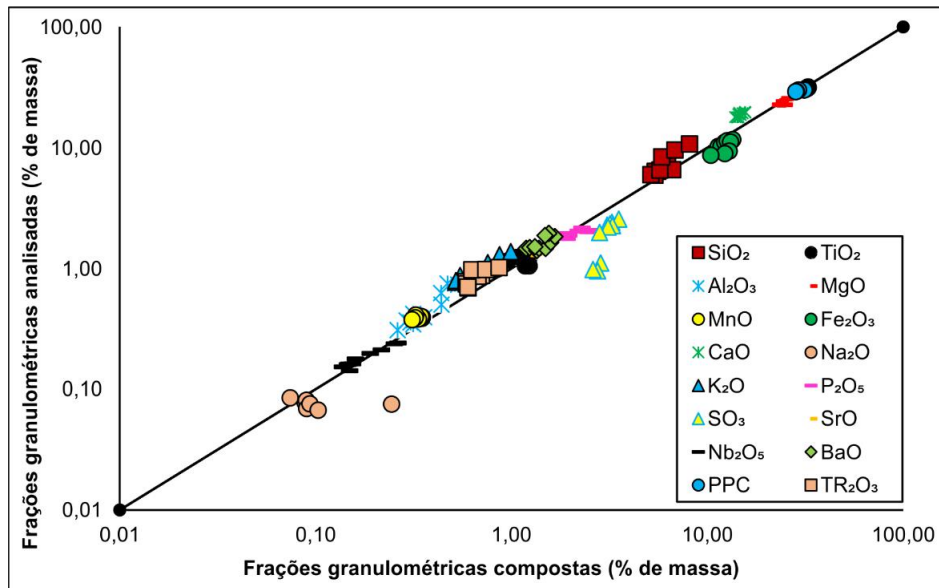


Figura 38. Comparação dos resultados da análise por FRX das frações granulométricas analisadas e das frações granulométricas compostas, calculadas a partir da distribuição de massa e das composições dos produtos da separação em meio denso. Dados expressos em % de massa.

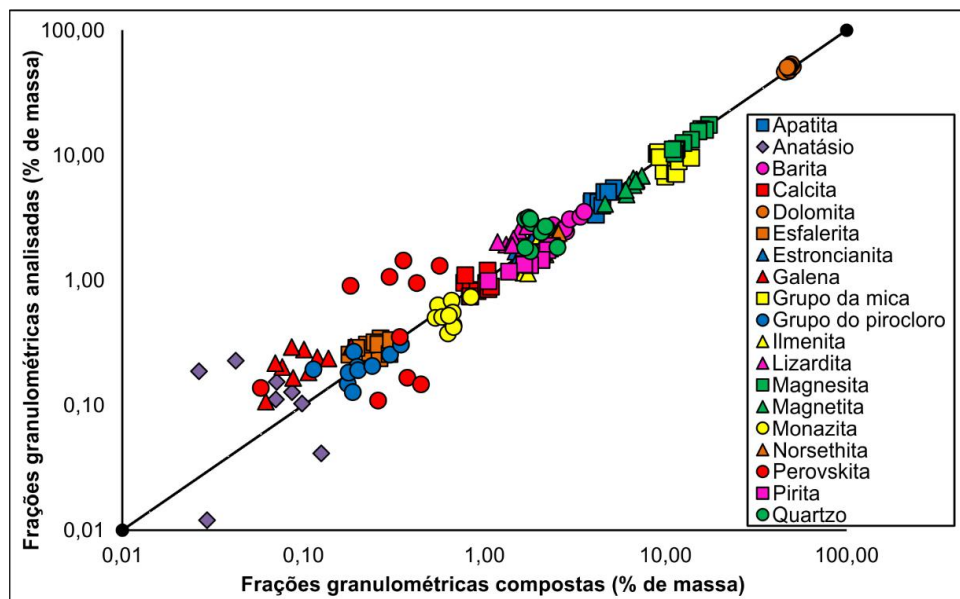


Figura 39. Comparação dos resultados da análise por DRX das frações granulométricas analisadas e das frações granulométricas compostas, calculadas a partir da distribuição de massa e das composições dos produtos da separação em meio denso. Dados expressos em % de massa.

6.3 Produtos da separação por susceptibilidade magnética

A tabela 16 apresenta a distribuição dos minerais identificados no produto ferromagnético atraído pelo ímã de ferrite e nos produtos da separação magnética realizada no separador isodinâmico Frantz (0,3 A, 0,5 A, 0,8 A, 1,0 A, 1,5 A e NA). Valores menores que 1,0% foram representados por barras de menor espessura, enquanto as barras mais espessas representam valores maiores que 1,0%.

Tabela 16. Distribuição dos minerais identificados nos produtos da separação por susceptibilidade magnética do produto afundado em iodeto de metileno: produto ferromagnético atraído pelo ímã de ferrite, produtos atraídos pelo campo de atração do separador magnético isodinâmico Frantz nas frações eletromagnéticas 0,3 A, 0,5 A, 0,8 A, 1,0 A, 1,5 A e produto NA.

	Ímã de ferrite	0,3 A	0,5 A	0,8 A	1,0 A	1,5 A	Não atraível
Anatásio							██████████
Barita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Calcita	██████████					██████████	██████████
Dolomita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Esfalerita				██████████		██████████	██████████
Estroncianita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Apatita	██████████	██████████		██████████		██████████	██████████
Galena							██████████
Grupo da mica	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Grupo do pirocloro	██████████						██████████
Ilmenita	██████████	██████████	██████████				
Lizardita							██████████
Magnesita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Magnetita	██████████						
Monazita	██████████				██████████	██████████	██████████
Norsethita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Perovskita	██████████						██████████
Pirita	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
Quartzo	██████████	██████████			██████████	██████████	

A composição mineralógica dos produtos da separação magnética mostrou que além de apatita, monazita e mineral do grupo do pirocloro, não foram identificados novos minerais carreadores de ETR.

Apatita deveria predominar no produto NA e ocorrer em menores concentrações no magnético a 1,5 A, no entanto ela também é observada no atraído por ímã de ferrite e nos produtos retidos em 0,3 A e 0,8 A. A ocorrência de apatita no atraído por ímã de ferrite é causada pela sua associação com magnetita, enquanto sua ocorrência em 0,3 A e 0,8 A é resultado da sua associação com, respectivamente, ilmenita e pirita, que quando oxidada pode ocorrer em todos os produtos.

Monazita normalmente é observada nos produtos de 0,5 A a 1,5 A, mas, além disso, também ocorre no atraído por ímã de ferrite e no NA. A comum associação entre monazita e dolomita (Tabela 7), explica a ocorrência deste mineral no produto NA. Por outro lado, sua associação com magnetita exemplifica porque este mineral é observado no produto atraído por ímã de ferrite.

Pirocloro deveria ser observado nos produtos de 0,8 A a 1,5 A, mas só ocorre no produto atraído por ímã de ferrite e no produto NA. A associação deste mineral com dolomita, magnesita e magnetita, respectivamente, explica a sua ocorrência no NA e no atraído pelo ímã de ferrite.

6.4 Química mineral e descrição dos minerais carreadores de ETR

6.4.1 Monazita

A monazita presente na amostra estudada é composta predominantemente por Ce_2O_3 , La_2O_3 e menores teores de Nd_2O_3 , Pr_2O_3 , Eu_2O_3 , Y_2O_3 e Gd_2O_3 (Tabela 17), além do P_2O_5 . Isso a classifica como uma monazita-(Ce). ThO_2 não foi detectado na maior parte das análises. A fórmula química da monazita, calculada a partir das análises da tabela 17, é $(\text{ETR}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{1,134}(\text{P}, \text{Si}, \text{S})_{0,963}\text{O}_4$.

A monazita ocorre associada principalmente à magnesita (Figura 40A) e à dolomita (Figura 40B) com tamanhos que variam de 10 a 50 μm . Quando associada a esses minerais, ela normalmente apresenta alta porosidade. Partículas livres de monazita são raras e podem apresentar menor porosidade (Figura 40C). A monazita também pode apresentar zonamento composicional na forma de esferoides concêntricos (Figura 40D e 40E).

Tabela 17. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de monazita. Dados expressos em % de massa.

Análises	GRÃO 1						GRÃO 2				GRÃO 3			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.2	0.6	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	5.2	0.8	0.1
CaO	2.6	2.7	2.4	2.3	2.5	2.4	2.0	2.1	2.0	2.1	2.4	2.1	2.3	2.6
P ₂ O ₅	27.8	27.5	27.2	27.1	27.6	26.7	27.4	28.4	27.6	27.6	25.4	24.2	25.4	25.2
SO ₃	0.4	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.3	0.6
SrO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.6	0.7	0.6	0.7	3.5	3.5	3.4	3.4
BaO	0.9	0.8	0.8	1.0	1.0	1.1	2.5	2.3	2.6	2.4	2.8	2.6	2.9	3.4
La ₂ O ₃	22.6	22.2	22.6	21.9	21.5	21.7	27.4	27.4	27.9	27.6	21.0	18.4	20.5	23.6
Ce ₂ O ₃	33.1	32.2	32.6	31.5	31.5	31.5	30.8	30.6	30.9	30.9	27.6	24.8	27.3	31.0
Pr ₂ O ₃	2.2	2.2	2.1	1.9	2.2	2.0	1.7	1.6	1.6	1.6	1.8	1.6	1.9	2.2
Nd ₂ O ₃	5.3	5.1	5.4	5.3	5.2	5.2	4.6	4.4	4.3	4.5	4.7	4.3	4.4	5.2
Eu ₂ O ₃	0.4	0.4	0.2	0.5	0.3	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Gd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	0.3	0.4	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.0	0.2	0.3	0.4	0.0
ThO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	1.2	0.9	0.5
Soma	96.5	94.3	94.5	93.1	92.8	92.6	97.6	98.3	98.4	98.0	90.8	93.0	91.2	97.9
F=O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.5	0.4	0.2
Cátions calculados para base de 4 átomos de oxigênio														
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.171	0.028	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.314	0.053	0.005
Ca	0.114	0.121	0.109	0.104	0.114	0.109	0.087	0.089	0.088	0.092	0.113	0.091	0.106	0.117
P	0.952	0.964	0.958	0.960	0.976	0.954	0.951	0.966	0.950	0.953	0.949	0.825	0.940	0.901
S	0.011	0.000	0.000	0.011	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.010	0.011	0.021
Sr	0.019	0.019	0.019	0.020	0.021	0.020	0.015	0.016	0.015	0.015	0.091	0.081	0.087	0.084
Ba	0.014	0.014	0.014	0.017	0.017	0.018	0.040	0.037	0.041	0.039	0.049	0.042	0.049	0.056
La	0.338	0.339	0.348	0.339	0.331	0.338	0.415	0.407	0.420	0.416	0.342	0.274	0.330	0.367
Ce	0.490	0.488	0.498	0.483	0.482	0.487	0.464	0.451	0.461	0.462	0.447	0.366	0.436	0.480
Pr	0.031	0.032	0.031	0.028	0.032	0.030	0.025	0.022	0.024	0.023	0.028	0.023	0.029	0.032
Nd	0.076	0.076	0.080	0.079	0.078	0.079	0.067	0.064	0.063	0.066	0.073	0.061	0.069	0.079
Eu	0.006	0.005	0.003	0.007	0.004	0.008	0.006	0.005	0.006	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000
Gd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000
Y	0.007	0.008	0.007	0.008	0.003	0.006	0.005	0.007	0.008	0.000	0.005	0.007	0.009	0.000
Th	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
F	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.090	0.154	0.123	0.062
Sítio do P	0.964	0.964	0.958	0.970	0.976	0.964	0.951	0.966	0.950	0.953	0.958	1.006	0.979	0.922
Sítio dos ETR	1.097	1.102	1.109	1.085	1.082	1.097	1.123	1.098	1.124	1.121	1.182	1.260	1.169	1.222

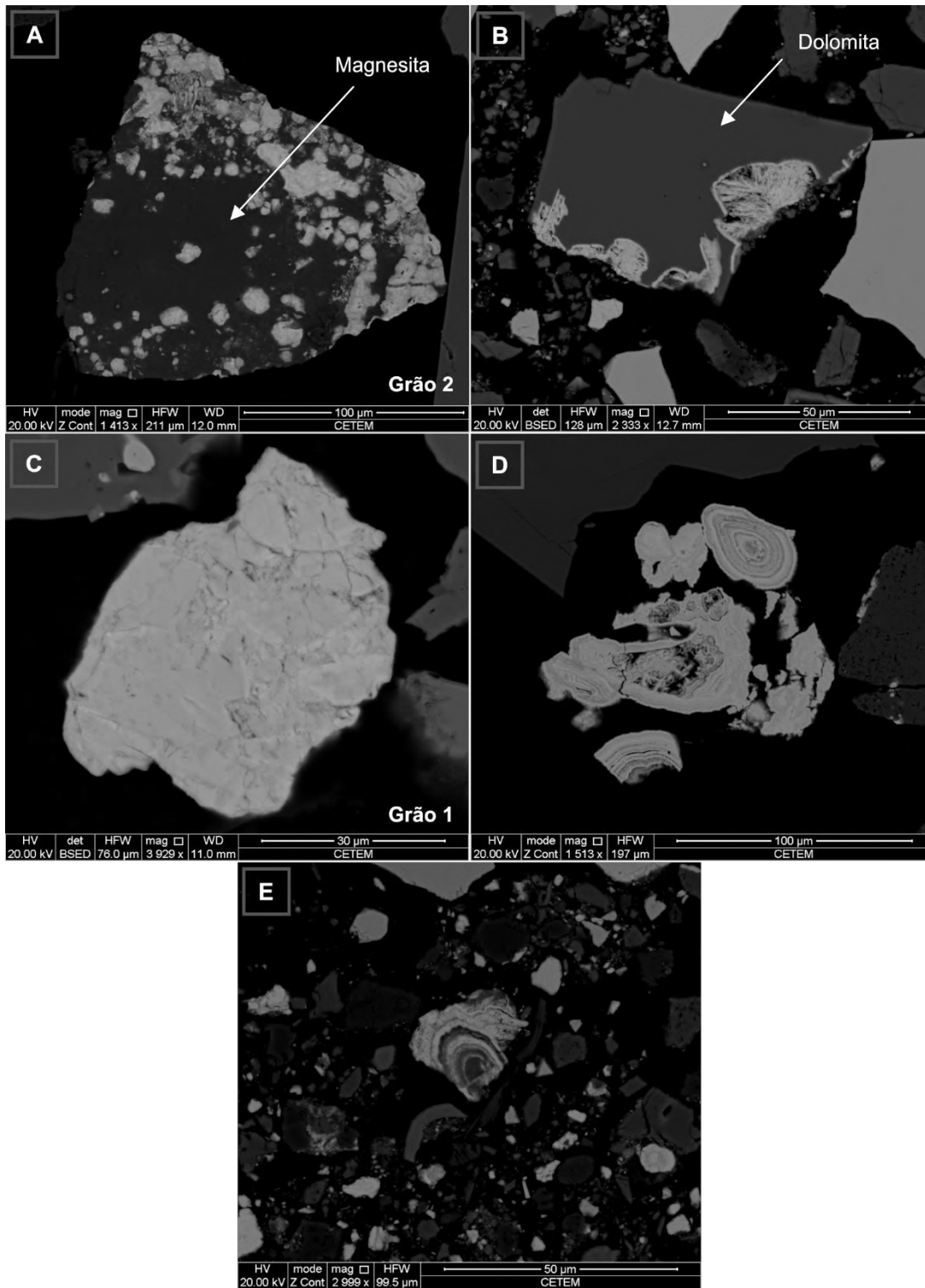


Figura 40. Imagens BSE de monazita: (A) Monazita com alta porosidade em associação com magnesita; (B) Monazita com alta porosidade em associação com dolomita; (C) Partícula de monazita liberada que apresenta menor porosidade; (D-E) Monazita com zonamento composicional na forma de esferoides concêntricos. As imagens A e C ilustram os grãos 2 e 1, cujas análises foram apresentadas na tabela 17.

6.4.2 Apatita

A tabela 18 apresenta as composições químicas obtidas por análises por MEV-EDS em grãos de apatita. A apatita é representada pela fórmula química $A_5(XO_4)_3Z$. O sítio A pode ser ocupado por cátions, como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , ETR^{3+} , U^{4+} e Th^{4+} ; o sítio X é comumente ocupado por P^{5+} e pode conter As^{5+} e V^{5+} ; e o sítio Z pode ser ocupado por F^- , Cl^- e OH^- (Sommerauer & Katz-Lehnert 1985; Hughes e Rakovan 2015).

A fórmula química média da apatita, calculada a partir dos dados composicionais da tabela 18, é $(Ca, Sr, Na, ETR)_{4,941}(P, Si)_{2,980}O_{12}(F_{0,777}OH_{0,223})$, na qual OH foi calculada para $F + Cl + OH = 1$. Cl não foi detectado, enquanto F predomina sobre OH. Isso classifica a apatita presente nesse minério como uma fluorapatita. Os resultados indicam que Ce é o principal ETR identificado nesse mineral. Foram observados também teores menores de Y_2O_3 , Nd_2O_3 e La_2O_3 .

Tabela 18. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de fluorapatita. Dados expressos em % de massa.

Análises	GRÃO 1					GRÃO 2	GRÃO 3	GRÃO 4	GRÃO 5
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0
CaO	53.1	53.2	53.8	53.6	50.2	51.6	56.9	56.3	52.0
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.3	0.7	0.5	0.0	0.2	0.5
P ₂ O ₅	43.1	43.7	42.7	43.6	42.0	41.7	40.1	40.1	39.2
SrO	0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.5	1.3	1.6	3.7
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.6
Ce ₂ O ₃	0.3	0.3	0.3	0.3	0.8	0.4	0.7	0.6	1.6
Nd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.6
Y ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.7	0.6
F	2.9	2.7	2.9	3.0	3.1	2.6	2.4	2.8	4.0
Soma	99.7	100.1	99.9	101.0	97.3	97.2	102.9	102.8	102.8
F=O	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.1	1.0	1.2	1.7
Cátions calculados para base de 12 átomos de oxigênio									
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
Ca	4.75	4.71	4.81	4.73	4.63	4.72	5.05	5.07	4.89
Na	0.00	0.00	0.00	0.05	0.11	0.07	0.00	0.04	0.09
P	3.04	3.05	3.01	3.04	3.06	3.01	2.81	2.85	2.91
Sr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.06	0.08	0.19
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
Ce	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02	0.05
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Y	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.03
F	0.76	0.71	0.76	0.77	0.83	0.69	0.62	0.75	1.10
Sítio A	4.77	4.73	4.83	4.80	4.80	4.83	5.18	5.25	5.28
Sítio X	3.04	3.05	3.01	3.04	3.06	3.01	2.85	2.85	2.91
Sítio Z (exceto OH)	0.76	0.71	0.76	0.77	0.83	0.69	0.62	0.75	1.10

Os grãos de fluorapatita podem ser homogêneos e livres de inclusões e fraturas (Figuras 41A e 41B). Grãos com estas características, em um processo de separação em meio denso, afundam no bromofórmio e são detectados nos produtos intermediários. Grãos de fluorapatita também podem ocorrer em associação com outros minerais, como dolomita (Figura 41C) e pirocloro (Figura 42C), indicando o motivo pelo qual fluorapatita também pode ser observada nos produtos flutuados e afundados, respectivamente.

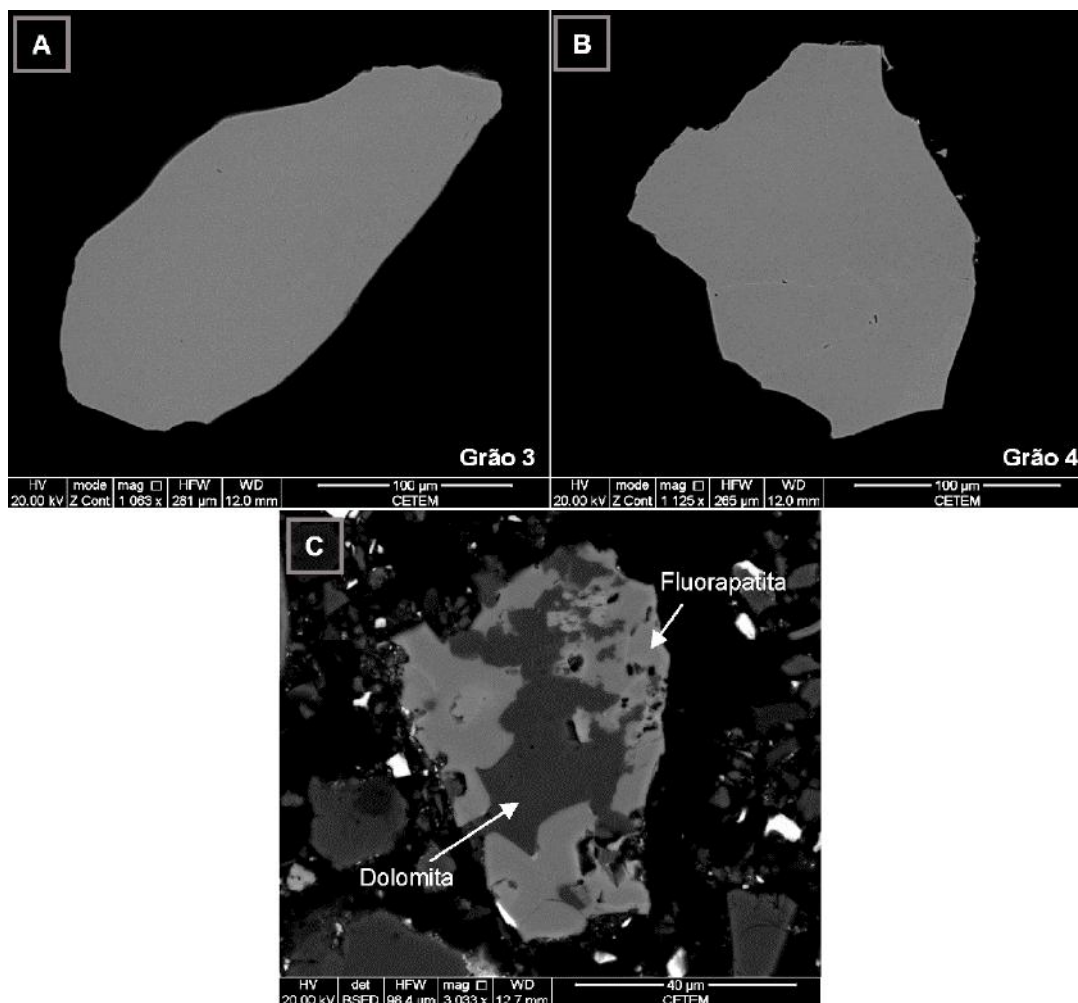


Figura 41. Imagens BSE de fluorapatita: (A-B) Grãos de fluorapatita homogêneos e livres de inclusões e fraturas; (C) Fluorapatita em associação com dolomita. As imagens A e B ilustram os grãos 3 e 4, cujas análises foram apresentadas na tabela 18.

6.4.3 Mineral do grupo do pirocloro

A tabela 19 apresenta as composições químicas obtidas por análises por MEV-EDS em grãos de minerais do grupo do pirocloro. Os minerais do supergrupo do pirocloro são representados pela fórmula química $A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_{1-n}$. Nessa fórmula: o sítio A pode ser ocupado por Na, Ca, Ag, Mn, Sr, Ba, Fe^{2+} ,

Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺, Y, ETR, Sc, U, Th, □ (permanecer vacante), ou H₂O; o sítio B pode ser ocupado por Ta, Nb, Ti, Sb⁵⁺, W, V⁵⁺, Sn⁴⁺, Zr, Hf, Fe³⁺, Mg, Al e Si; o sítio X é preenchido por O e pode conter OH⁻ e F⁻; e o sítio Y é normalmente ocupado por OH⁻, F⁻ e O²⁻ e pode conter □, H₂O, K, Cs e Rb. Os símbolos m, w e n indicam que pode haver ocupação incompleta dos sítios A, X e Y, respectivamente (Atencio *et al.* 2010).

Tabela 19. Composições químicas obtidas por análise por EDS em grãos de pirocloro. Dados expressos em % de massa. Fnp – Fluornatropirocloro; Indet. – Variedade indeterminada.

Análises	GRÃO 1				GRÃO 2		GRÃO 3
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
TiO ₂	4.3	4.0	4.0	3.8	5.4	4.6	4.5
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
CaO	8.3	7.9	7.9	10.6	10.9	9.9	8.5
Na ₂ O	2.0	12.4	12.0	4.9	11.1	11.5	0.5
K ₂ O	0.3	0.1	0.0	0.3	0.3	0.3	0.2
SrO	0.6	0.5	0.5	0.8	0.6	0.6	0.5
Nb ₂ O ₅	71.1	65.6	65.4	75.3	66.0	67.7	66.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8
La ₂ O ₃	2.7	2.4	2.3	1.1	1.8	1.3	1.7
Ce ₂ O ₃	5.3	4.6	4.6	2.2	2.9	2.3	6.8
Nd ₂ O ₃	1.1	1.0	0.8	0.3	0.3	0.3	0.8
Eu ₂ O ₃	0.3	0.3	0.4	0.3	0.1	0.3	0.0
Y ₂ O ₃	0.5	0.4	0.4	0.7	0.4	0.6	0.3
ThO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2
F	1.3	2.8	2.8	2.1	3.1	3.1	0.5
Soma	97.9	102.0	101.2	102.4	102.8	102.5	98.0
F=O	0.6	1.2	1.2	0.9	1.3	1.3	0.2
Cátions calculados para base de 2 átomos no sítio B							
Si	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.036
Ti	0.182	0.185	0.187	0.157	0.240	0.202	0.202
Fe	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040
Ca	0.504	0.517	0.520	0.612	0.688	0.626	0.536
Na	0.225	1.468	1.430	0.519	1.274	1.311	0.060
K	0.020	0.007	0.000	0.019	0.022	0.019	0.018
Sr	0.019	0.018	0.018	0.024	0.019	0.021	0.016
Nb	1.818	1.815	1.813	1.843	1.760	1.798	1.762
Ba	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.089
La	0.056	0.054	0.052	0.021	0.039	0.028	0.038
Ce	0.110	0.103	0.103	0.044	0.062	0.049	0.148
Nd	0.022	0.022	0.018	0.006	0.006	0.006	0.018
Eu	0.006	0.007	0.008	0.005	0.003	0.006	0.000
Y	0.016	0.014	0.015	0.019	0.011	0.018	0.010
Th	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030
F	0.238	0.540	0.541	0.361	0.584	0.582	0.089
O	5.753	6.205	6.178	5.785	6.114	6.073	6.003
Variedade	Indet.	Fnp	Fnp	Indet.	Fnp	Fnp	Indet.
Sítio A	0.958	2.204	2.164	1.251	2.101	2.065	0.986
Sítio X	5.753	6.205	6.178	5.785	6.114	6.073	6.003
Sítio Y	0.258	0.547	0.541	0.380	0.606	0.601	0.108

Nos grãos analisados, foram observadas duas variedades: o fluornatropirocloro e uma variedade que não pôde ser nomeada devido à

indeterminação dos íons majoritários que ocupam os sítios A e Y. As fórmulas químicas destas duas variedades, calculadas a partir dos dados composicionais da tabela 19, são $(\text{Na, Ca, ETR, Sr, Y})_{2,13}(\text{Nb, Ti})_2\text{O}_{6,14}(\text{F, K})_{0,57}$ e $(\text{Ca, Sr, Ba, ETR, Na, Th, U, Y})_{1,05}(\text{Nb, Ti, Si})_2\text{O}_{5,85}(\text{F, K})_{0,25}$, respectivamente.

O pirocloro ocorre livre (Figuras 42A e 42B) ou em partículas com associação com outros minerais, como fluorapatita (Figura 42C). Os grãos analisados apresentam zonamento composicional, caracterizado por variações nos teores de Nb. As análises apresentadas foram feitas nas regiões com maior teor de Nb e as duas variedades de pirocloro foram observadas em um mesmo grão, indicando que a mudança composicional não apresenta relação direta com variações nos teores desse elemento.

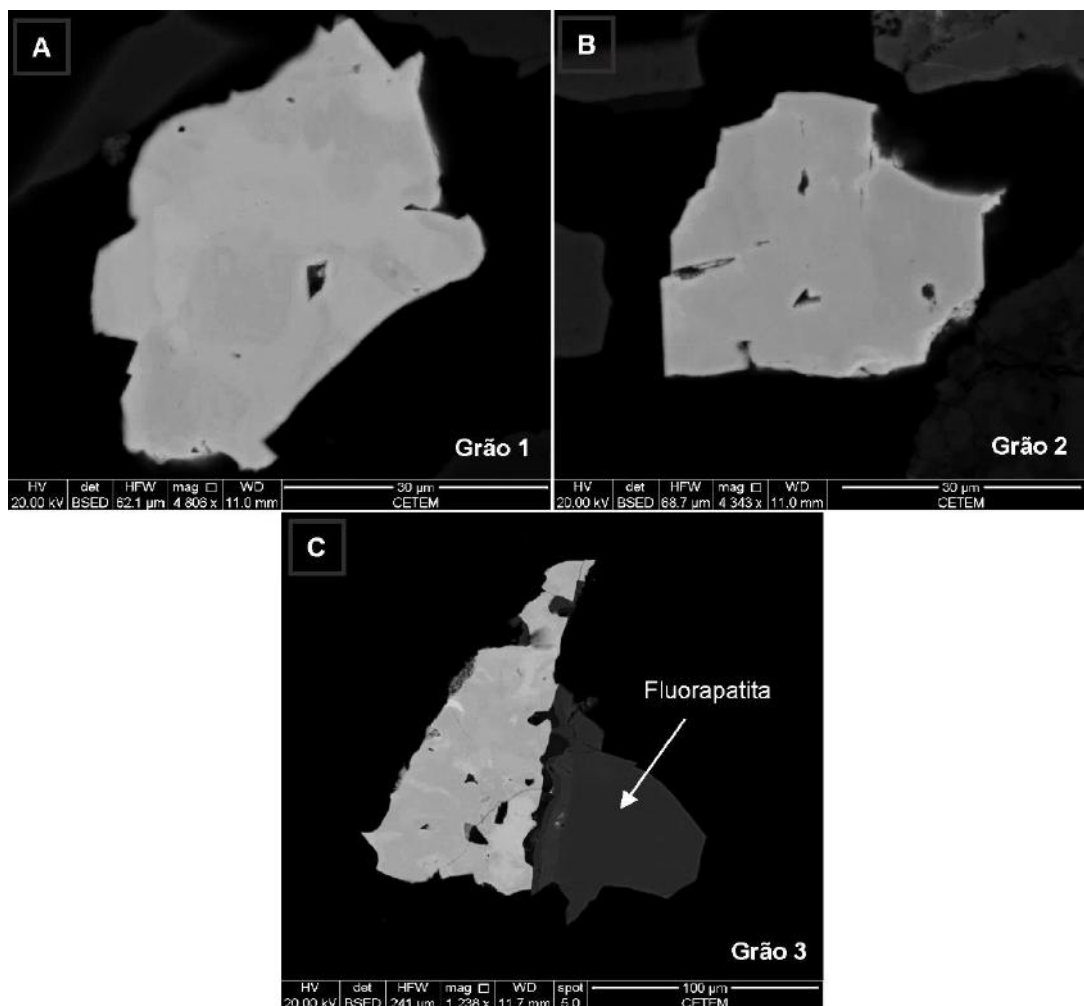


Figura 42. Imagens BSE de minerais do grupo do pirocloro: (A-B) Pirocloro livre e com zonamento composicional; (C) Pirocloro em associação com fluorapatita. As imagens A, B e C ilustram os grãos 1, 2 e 3, cujas análises foram apresentadas na tabela 19.

6.4.4 Carbonato carreador de ETR

A tabela 20 apresenta as composições químicas obtidas por análises por MEV-EDS em grãos de um carbonato de ETR. Os resultados indicam que este mineral é composto majoritariamente por SrO, Ce₂O₃, CaO, La₂O₃, Na₂O e BaO. Também foram observados teores menores de Nd₂O₃, Pr₂O₃, K₂O, Sm₂O₃ e Gd₂O₃. Sua fórmula química média, calculada a partir das análises da tabela 20, é [(Na, Ca, Sr, ETR, Ba, K)_{1,6}CO_{3,6}], mas ela não se assemelha às composições de burbankita (Zaitsev *et al.* 2002) e carbocernaita (Chakhmouradian *et al.* 2017; Wall *et al.* 1993), que eram, a princípio, as opções mais prováveis para este carbonato.

O carbonato ocorre como inclusões euédricas a subédricas de cerca de 10 µm em partículas de dolomita (Figura 43A). Os grãos analisados apresentam zonamento composicional (Figuras 43B, 43C e 43D), caracterizado por variações nos teores de Sr, Ce e La. As análises apresentadas foram obtidas nas regiões com os maiores teores de Ce e La.

Tabela 20. Composições químicas obtidas por EDS de grãos de carbonato carreador de ETR. Dados expressos em % de massa.

	GRÃO 1	GRÃO 2	GRÃO 3	GRÃO 4	GRÃO 5	GRÃO 6
Análises	1	2	3	4	5	6
CaO	6.5	7.6	11.5	12.5	10.0	6.4
Na ₂ O	6.1	6.2	4.2	4.8	4.8	6.0
K ₂ O	0.2	0.7	0.7	0.6	0.9	0.7
SrO	45.2	29.6	37.0	38.3	34.6	31.3
BaO	2.4	5.6	6.5	6.5	6.4	5.4
La ₂ O ₃	6.8	8.1	6.1	4.1	8.4	8.7
Ce ₂ O ₃	10.1	12.4	8.3	7.3	12.0	11.6
Pr ₂ O ₃	0.7	0.8	0.3	0.4	0.7	0.7
Nd ₂ O ₃	1.7	2.2	1.5	1.9	2.0	1.8
Gd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
Sm ₂ O ₃	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
CO ₂	21.3	26.4	22.7	24.5	18.2	29.1
Soma	100.9	99.8	98.8	101.1	98.0	101.9
Cátions calculados para base de 1 átomo de carbono						
Ca	0.240	0.227	0.399	0.401	0.434	0.172
Na	0.409	0.335	0.262	0.278	0.377	0.291
K	0.010	0.026	0.028	0.024	0.046	0.023
Sr	0.900	0.477	0.693	0.664	0.809	0.457
Ba	0.032	0.061	0.082	0.076	0.101	0.053
La	0.086	0.083	0.072	0.045	0.125	0.080
Ce	0.127	0.126	0.098	0.080	0.176	0.107
Pr	0.008	0.008	0.003	0.004	0.010	0.006
Nd	0.020	0.022	0.017	0.021	0.028	0.016
Sm	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
Gd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
O	3.741	3.303	3.606	3.513	4.062	3.156
Cátions	1.822	1.339	1.629	1.568	2.060	1.185

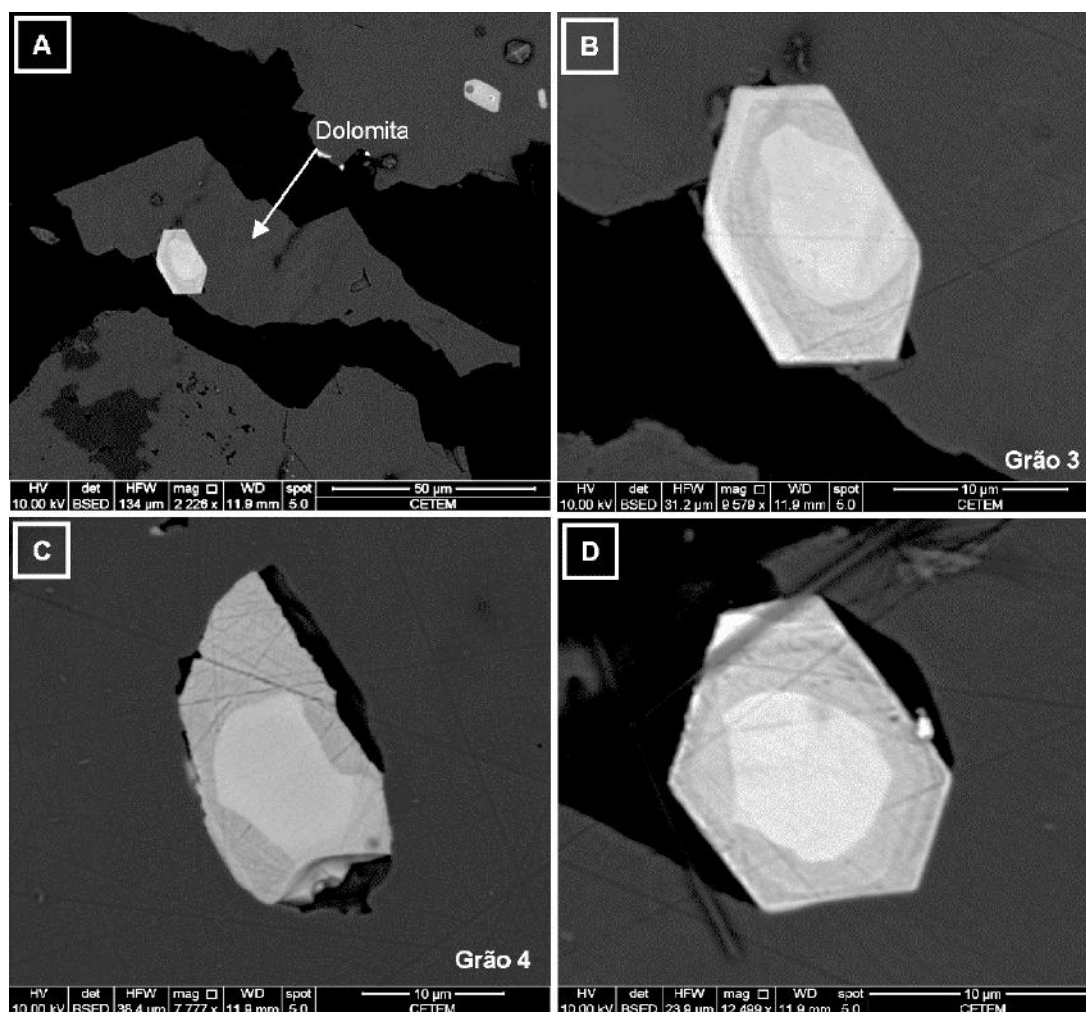


Figura 43. Imagens BSE: (A) Carbonato incluído em partículas de dolomita; (B-C-D) Grãos de carbonato com zonamento composicional. As imagens B e C ilustram os grãos 3 e 4, cujas análises foram apresentadas na tabela 20.

Os espectros mostram que as principais vibrações de deslocamento Raman apresentados por este carbonato ocorrem nas posições 174-175, 297-300, 1075, 1095-1097 cm^{-1} e eventualmente nas posições 148, 152, 228, 276, 297, 1057 cm^{-1} (Figura 44). A resposta medida para esse carbonato é diferente das obtidas para burbankita, ancilita e carbocernaita (Chakhmouradian *et al.* 2017).

A vibração principal em 1075 cm^{-1} , que corresponde à ligação C–O, é semelhante à resposta principal observada para estroncianita. No entanto, nos espectros medidos é possível observar a presença de uma outra raia em 1096-1097 cm^{-1} , que não é comum nesse mineral.

A figura 45 mostra espectros adquiridos em partículas de dolomita, mineral que hospeda essas micro inclusões. A ausência da vibração na posição

1075 cm^{-1} indica que os espectros foram adquiridos no carbonato e não na dolomita hospedeira.

A composição química e os espectros Raman deste mineral não se assemelham a de nenhum dos carbonatos de ETR comuns em carbonatito. Por isso, a classificação deste mineral não pôde ser realizada.

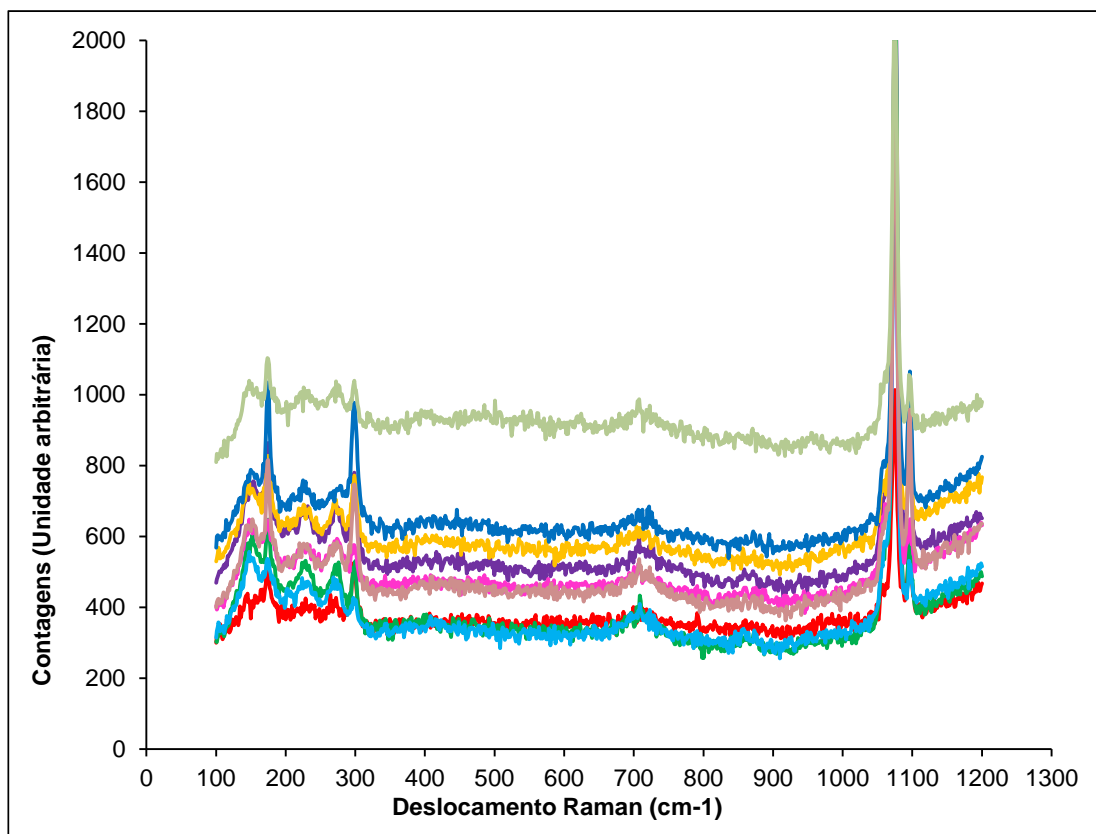


Figura 44. Espectros Raman do carbonato carreador de ETR.

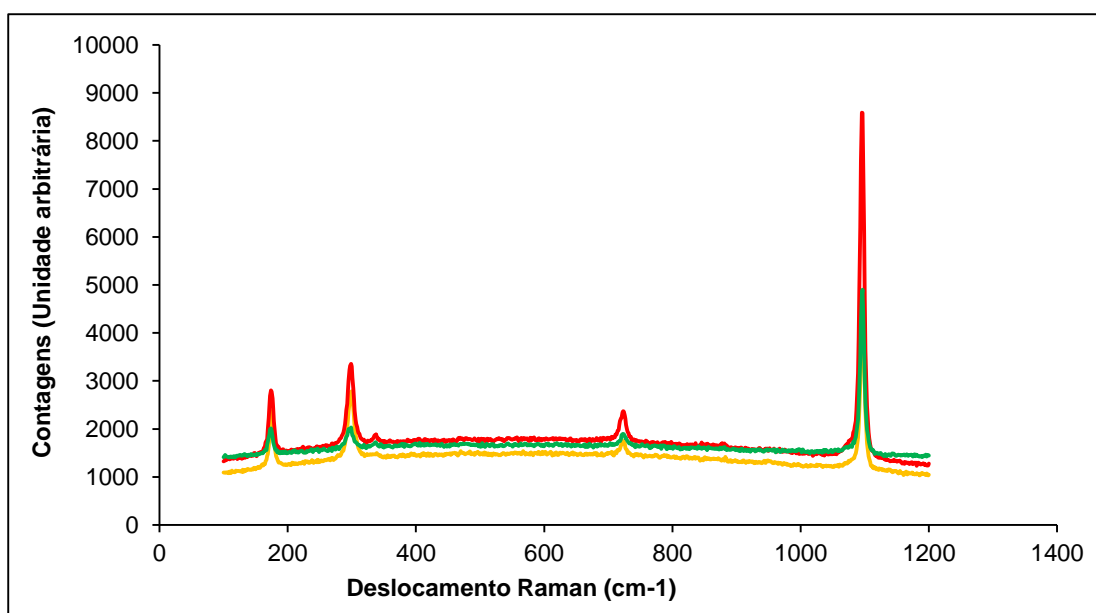


Figura 45. Espectros Raman de partículas de dolomita.

7. CONCLUSÕES

A amostra do minério carbonatítico do complexo Catalão I é composta por dolomita, magnesita, minerais do grupo da mica, magnetita, fluorapatita, quartzo, barita, lizardita, estroncianita, norsethita, ilmenita, pirita, calcita, perovskita, monazita, esfalerita, galena, minerais do grupo do pirocloro, anatásio e um carbonato de ETR não identificado. O minério é enriquecido em ETR, apresentando teores de Ce, La, Nd, Pr, Sm, Gd e Sc que somam 10.657 ppm na alíquota cabeça. Os minerais carreadores identificados foram fluorapatita, monazita, minerais do grupo do pirocloro e um carbonato de ETR não identificado.

A fluorapatita é o carreador de ETR mais abundante, todavia, assim como o pirocloro, não é um mineral essencialmente composto por estes elementos. Por isso, ambos apresentam baixos teores médios de TR_2O_3 . O carbonato de ETR apresenta um teor de 19,2% de TR_2O_3 , no entanto esse mineral ocorre em baixas concentrações e só foi detectado como micro inclusões em dolomita. A monazita, que contém um teor de 52,9% de TR_2O_3 , corresponde ao carreador mais importante. Todavia, esse mineral ocorre com uma granulação muito fina, dificultando sua liberação.

Diferentes processos de separação foram utilizados com o objetivo de detalhar a composição do minério e identificar novos minerais carreadores de ETR. No entanto, as diferenças composicionais existentes entre os produtos das separações consistiram apenas em mudanças de teores e não no destaque de novas fases minerais concentradas em algum deles.

As etapas de concentração confirmaram os problemas de liberação dos minerais de ETR. Apesar das densidades distintas, fluorapatita, monazita e pirocloro ocorrem nos três produtos da separação em meio denso. De forma análoga, esses três minerais foram identificados também em produtos magnéticos nos quais eles não eram esperados. Apenas 31,7%, 38,5% e 56,7% correspondem às porcentagens de massa livre de monazita, pirocloro e fluorapatita, respectivamente. O restante representa partículas com composições intermediárias, que podem inviabilizar a obtenção de concentrados de elevado teor, ou acarretar na perda do mineral de interesse, quando este não está liberado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atencio, D.; Andrade, M. B.; Christy, A. G.; Gieré, R. & Kartashov, P. M. 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48 (3): 673-698.
- Barbosa, E. S. R. 2009. *Mineralogia e petrologia do complexo carbonatítico-foscorítico de Salitre, MG*. Universidade de Brasília, Tese de Doutorado, 258 p.
- Brod, J. A. 1999. *Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil*. Durham University, Tese de Doutorado, 486 pp.
- Brod, J. A.; Gibson, S. A.; Thompson, R. N.; Junqueira-Brod, T. C.; Seer, H. J.; de Moraes, L. C. & Boaventura, G. R. 2000. The kamafugite-carbonatite association in the Alto Paranaíba Igneous Province (APIP) southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30 (3): 408 - 412.
- Brod, J.A.; Ribeiro, C.C.; Gaspar, J.C.; Junqueira-Brod, T.C.; Barbosa, E.S.R.; Riffel, B.F.; Silva, J.F.; Chaban, N. & Ferrari, A.J.D. 2004. Excursão 1. Geologia e mineralizações dos complexos alcalino-carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. Congresso Brasileiro de Geologia, XLII, Araxá, MG. p. 1-29.
- Campos, A. R.; Luz, A. B. & Braga, P. F. A. 2010. Separação em meio denso. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A. & FRANÇA, S.C.A. (ed.). *Tratamento de minérios*. 5. ed. CETEM/MCTIC, p.303 - 338.
- Chakhmouradian, A. R.; Cooper, M. A.; Reguir, E. P. & Moore, M. A. 2017. Carbocernaite from Bear Lodge, Wyoming: Crystal chemistry, paragenesis, and rare-earth fractionation on a microscale. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 102 (6): 1340-1352.
- COD. 2018. Crystallography Open Database. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/index.php>>. Acesso em: 10 jan. 2019.
- Cordeiro, P.F.O.; Brod, J.A.; Dantas, E.L. & Barbosa, E.S.R. 2010. Mineral chemistry, isotope geochemistry and petrogenesis of niobium-rich rocks from the Catalão I carbonatite-phoscorite complex, Central Brazil. *Lithos*, 118: 223 -237.
- dos Santos, H. N.; Neumann, R. & Ávila, C. A. 2017. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. *Minerals*, 7 (9): 164.

- FIZ-Karlsruhe. 2011. ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.
- Fleet, M. E. & Liu, X. 2008. Accommodation of the carbonate ion in fluorapatite synthesized at high pressure. *American Mineralogist*, 93: 1460 – 1469.
- Gibson, S. A.; Thompson, R. N.; Leonardos, O. H.; Dickin, A. P. & Mitchell, J. G. 1995. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume: evidence from large-volume, mafic, potassic magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, 36 (1): 189 - 229.
- Góes, M. A. C.; Luz, A. B. & Possa, M. V. 2010. Amostragem. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A. & FRANÇA, S.C.A. (ed.). *Tratamento de minérios*. 5. ed. CETEM/MCT, p.23 - 44.
- Goodenough, K. M.; Wall, F. & Merriman, D. 2018. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27 (2): 201 - 216.
- Guggenheim, S. & Zhan, W. 1998. Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H1. *The Canadian Mineralogist*, 36: 1587 - 1594.
- Hughes, J.M. & Rakovan, J.F. 2015. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*, 11: 165 - 170.
- ICDD, 2018. International Centre for Diffraction Data - PDF-4+ Relational Powder Diffraction File.
- IUPAC. 2005. Nomenclature of inorganic chemistry IUPAC recommendations. Cambridge, UK, International Union of Pure and Applied Chemistry. 366p.
- Neumann, R.; Schneider, C.L. & Alcover Neto, A. 2010. Parte II: Caracterização tecnológica de minérios. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A. & FRANÇA, S.C.A. (ed.). *Tratamento de minérios*. 5. ed. CETEM/MCT, p.85 - 137.
- Parfenoff, A.; Pomerol, C. & Tourenq, J. 1970. Les minéraux en grains: Méthodes d'études et détermination. Masson et Cie, Paris. 578 p.
- Ribeiro, C. C. 2008. *Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO*. Universidade de Brasília, Tese de Doutorado, 508p.
- Ribeiro, C.C.; Brod, J.A.; Junqueira-Brod, T.C.; Gaspar, J.C.; Palmieri, M.; Cordeiro, P.F.O.; Torres, M.G.; Grasso, C.B.; Barbosa, E.S.R.; Barbosa, P.A.R.; Ferrari, A.J.D. & Gomide, C.S. 2014. Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb em províncias alcalinocarbonatíticas brasileiras. In: SILVA, M.G.; ROCHA NETO, M.B.; JOST, H.; KUYUMJIAN,

- R.M. (Eds.). *Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras*. CPRM, p. 559–58.
- Rietveld, H.M. 1967. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22: 151-152.
- Rietveld, H.M. 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2: 65-71.
- Sommerauer, J. & Katz-Lehnert, K. 1985. A new partial substitution mechanism of $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ and SiO_4^{4-} for PO_4^{3-} group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91: 360-368.
- Wall, F.; Le Bas, M. J. & Srivastava, R. K. 1993. Calcite and carbocernaite exsolution and cotectic textures in a Sr, REE-rich carbonatite dyke from Rajasthan, India. *Mineralogical Magazine*, 57: 495-495.
- Weng, Z.; Jowitt, S. M.; Mudd, G. M. & Haque, N. 2015. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. *Economic Geology*, 110 (8): 1925 - 1952.
- Zaitsev, A. N.; Demény, A.; Sindern, S. & Wall, F. 2002. Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites—source of elements and fluids (evidence from C–O and Sr–Nd isotopic data). *Lithos*, 62 (1-2): 15-33.