

Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia de Minas

BT/PMI/026

Caracterização
Mineralógica/Tecnológica das Apatitas
de alguns Depósitos Brasileiros de
Fosfato

Sara Lais Rahal Lenharo
Helmut Born

São Paulo -1994

087/697

O presente trabalho é uma versão abreviada da dissertação de mestrado apresentada pela Geóloga Sara Lais Rahal Lenharo, sob a orientação do Prof. Dr. Helmut Born: "Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato", com defesa realizada em 10 de março de 1994.

A íntegra da dissertação encontra-se à disposição dos interessados com o autor e na Biblioteca do Depto. de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

Lenharo, Sara Lais Rahal

Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato / S.L.R. Lenharo, H. Born. -- São Paulo : EPUSP, 1994.

42p. -- (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/026)

1. Minérios - Caracterização tecnológica 2. Apatitas 3. Jazidas de fosfato I. Born, Helmut II. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas III. Título IV. Série

CDU 622.7
622.75
553.64

RESUMO

Apatitas de sete depósitos de fosfato, associados a complexos alcalino-carbonatíticos, foram estudadas através de diversas técnicas quanto às suas características morfológicas, cristalográficas, químicas e tecnológicas. Amostras representativas dos principais tipos de minérios, incluindo rochas sãs e diferentes níveis do manto de intemperismo, foram submetidas a um procedimento padronizado, resultando em concentrados purificados das apatitas. Todos os ensaios foram executados na fração 0.297 a 0.105 mm (48 a 150 "mesh" Tyler) e incluíram microscopia ótica, análises químicas, DRX, FTIR, catodoluminescência, MEV-EDX, microflotação no tubo de Hallimond e determinação do ponto de carga zero.

As apatitas primárias estão presentes em amostras de rochas sãs e de materiais pouco intemperizados e destacam-se pelos altos índices de cristalinidade e flotabilidade. Nos depósitos de Jacupiranga, Juquiã e Ipanema correspondem a hidróxi-fluor-apatita com contribuição de estrôncio. Nos depósitos de Araxá, Tapira e Catalão, foi identificada estrôncio-hidróxi-fluor-apatita. Em Barra do Itapirapuã a apatita, que sugere ser primária, foi definida como hidróxi-estrôncio-carbonato-fluor-apatita com contribuição variada de ETR, Na, Si e Mg.

As apatitas secundárias são de origem supérgena, restritas ao manto de intemperismo. Elas apresentam composição geral de carbonato-fluor-apatita, ocorrendo em agregados prismáticos finos, microcristalinos e criptocristalinos, geralmente intercrescidos com óxi-hidróxidos de ferro. Múltiplas substituições envolvendo vários elementos foram reconhecidas nos diferentes depósitos. As características químicas e morfológicas, associadas a intercrescimento com produtos ferruginosos resultam em níveis de cristalinidade e flotabilidade baixos.

ABSTRACT

Morphological, crystallographic, chemical and technological characteristics of apatites from seven phosphate deposits of alkaline-carbonatitic origin were studied. Representative samples of several ore types, including fresh rocks and different levels of the weathering mantle, were submitted to a standard preparation procedure to produce pure apatite concentrates. Laboratory testing including optical microscopy, chemical analyses, XRD, FTIR, cathodoluminescence, SEM-EDS, microflotation with the Hallimond tube and PZC determinations were performed on the 0.297 to 0.105 mm (48-150 mesh) fraction.

Primary apatites are present in fresh rocks and as elluvial grains in weathered materials and show high crystallinity and flotability indices. While in the Jacupiranga, Juquiã and Ipanema deposits they correspond to a strontium bearing hydroxy-fluor-apatite, in the Araxá, Tapira and Catalão deposits strontium-hydroxy-fluor-apatite has been identified. At Barra do Itapirapuã the most primary-like apatite has been defined as hydroxy-strontium-carbonate-fluor-apatite with REE, Na, Si and Mg.

Secondary apatites, originated by supergenic processes, are restricted to the weathering mantle. Their overall composition is that of a carbonate-fluor-apatite, occurring as fine prismatic, microcrystalline or cryptocrystalline aggregates, with intergrown iron oxides and hydroxides. Multiple substitutions involving many elements led to the identification of several varieties in the different deposits. Chemical and morphological features, associated with iron oxide/hydroxide intergrowths, result in lower crystallinity and flotability characteristics.

1. Introdução

A maior parte da produção brasileira de concentrados fosfáticos para abastecer a indústria de fertilizantes e outras correlatas provém do aproveitamento de depósitos de apatita associados a complexos alcalino-carbonatíticos. Estes depósitos se caracterizam por baixos teores e complexidade mineralógica, sendo distintos dos grandes depósitos, de origem sedimentar, que abastecem a maior parte do mercado mundial.

As jazidas brasileiras apresentam teores médios de P_2O_5 entre 5 e 15%, como observados no carbonatito de Jacupiranga e no manto de intemperismo de Araxá, respectivamente. Em virtude da complexidade mineralógica, textural e tecnológica, aliada ao baixo teor dos minérios de fosfato brasileiros, torna-se necessário um conhecimento detalhado dos depósitos, a fim de que sejam aproveitados adequadamente, dentro dos padrões desejáveis de eficiência e competitividade.

Apesar da maioria dos depósitos de fosfato ser de origem similar, associados a complexos alcalinos, eles apresentam comportamento tecnológico diferenciado no processamento mineral. Além das diferenças relativas à complexidade mineralógica, a própria constituição e características das apatitas contidas nos minérios também estão relacionadas a esse comportamento diversificado.

Nos processos de beneficiamento, a concentração de apatita é usualmente efetuada através de flotação aniônica, com emprego de uma associação coletor - depressor, em proporções ajustáveis em função dos minerais de ganga presentes e das características de superfície dos grãos de apatita.

A presença de diferentes variedades de apatita (flúor, carbonato, hidróxi - apatita), em um mesmo depósito, de natureza primária, tardia ou reprecipitada no manto de intemperismo, está relacionada às respostas diferenciadas frente ao processo de flotação.

Diferenças aparentemente pequenas na composição e estrutura dos minerais, impurezas causadas por substituições isomórficas ou processos de adsorção de minerais coloidais, determinam variações nas características do minério que interferem na flotação, por exemplo, a solubilidade de minerais tipo sal, como a apatita (Klassen & Mokrousov, 1963).

Os estudos atualmente em desenvolvimento têm por enfoque principal a seletividade da apatita em relação aos minerais de ganga nos processos de flotação. Por um lado abordam a caracterização dos diversos tipos de minérios, definidos a partir de suas assembléias mineralógicas; por outro lado, procuram adequar os processos de concentração, principalmente através da pesquisa de reagentes de flotação mais seletivos.

Neste contexto, visando a otimização do aproveitamento dos minérios, deve ser enfatizada a importância dos estudos de caracterização do principal mineral envolvido em todo o processo, ou seja, a própria apatita.

Este estudo teve por objetivo caracterizar química, morfológica e cristalograficamente as apatitas de um grupo específico de depósitos brasileiros de origem magmática; identificar, através de sua tipologia, assembléias minerais preferenciais e fatores básicos que auxiliem na compreensão de seu comportamento tecnológico diferenciado frente aos processos de concentração; identificar características comuns, correlacionáveis entre os vários depósitos de filiação magmática, auxiliando assim no estabelecimento de um controle tecnológico-geológico para os jazimentos fosfáticos.

Foram selecionados 7 depósitos, de origem magmática, para o desenvolvimento do estudo integrado sobre as características das apatitas. Embora todos os depósitos estejam associados a complexos alcalino-carbonatíticos, eles apresentam feições locais diferenciadas,

tais como nível de exposição da estrutura, grau de fenitização, associação litológica e nível de intemperismo. Os depósitos estudados são: Ipanema, SP; Juquiá, SP; Jacupiranga, SP; Barra de Itapirapuã, SP-PR; Araxá, MG; Tapira, MG; e Catalão, GO.

Para o estudo comparativo das apatitas, foi efetuada a coleta de amostras representativas dos diferentes depósitos, provenientes de minério eluvionar/residual e rocha fresca, num total de 56 amostras. Elas traduzem as variações de cada depósito, relacionáveis aos tipos litológicos, perfil de intemperismo e tipos de minério de maior representatividade, de acordo com o atual nível de conhecimento.

Com o objetivo de obter dados correlacionáveis entre os tipos de apatita, adotou-se como metodologia de trabalho um procedimento padronizado e comparativo para o processamento de todas as amostras coletadas, visando a produção de concentrados purificados de apatita.

Para estudo de caracterização dos concentrados apatíticos purificados foi utilizado um amplo conjunto de técnicas, como microscopia óptica, análises químicas por fluorescência de raios-X, absorção atômica e plasma de acoplamento indutivo, difração de raios-X para parâmetros de cela unitária e cristalinidade, padrão de catodoluminescência, análise por espectrofotometria no infra-vermelho e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, como ensaios de comportamento tecnológico foram feitos testes de microflotação em tubo de Hallimond e determinações de ponto de carga zero.

O trabalho de pesquisa foi conduzido em várias etapas progressivas, através de resultados aditivos, cada vez mais detalhados e, portanto, definitivos, visando definir e correlacionar as várias espécies de apatita com seu comportamento tecnológico. Procurou-se avaliar e salientar, particularmente, os aspectos de maior interesse para a concentração e aproveitamento industrial da apatita.

2. Apatitas

As apatitas, grupo mineral de maior importância como fonte de fósforo, apresentam a fórmula geral $A_{10}(XO_4)_6Z_2$, onde $A = Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, TR, Sc, Mg, Mn, \dots$; $X = P, As, V, S, C, Si, Cr, \dots$ e $Z = F, OH, Cl, Br, \dots$. A estrutura dos membros constituintes do Grupo da Apatita segue a descrição de Náray-Szabó (1930) e Mehmél (1930, 1931).

O mineral apatítico mais frequente na natureza é a flúor-apatita; Deer *et al* (1962), Montel, (1968) e El Faleh (1988) *apud* Walter (1991) citam quatro outras variedades apatíticas provenientes desse mineral, que são: hidróxi-apatita, cloro-apatita, flúor-carbonato-apatita (ou francolita), cuja fórmula aproximada é $(Ca, Na, Mg)_{10}(PO_4, CO_3)_6(F, OH)_2$, além da carbonato-hidróxi-apatita (ou dahlita), de fórmula aproximada $Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(OH)_2$.

Todos os minerais apatíticos típicos são de simetria hexagonal. Apresentam 2 planos de simetria paralelos ao plano (001) e tetraedros de PO_4 associados a agrupamentos de Ca-O, configurando uma estrutura em colméia. Sua característica principal é a presença de dois tipos de túneis perpendiculares ao plano (001). O primeiro (de diâmetro aproximado de 2 Å) corresponde aos eixos ternários da estrutura, que são bordejados pelos íons Ca^{2+} denominados Ca^I , os quais se associam com 9 átomos de oxigênio cada um. O segundo tipo de túnel (diâmetro de 3 a 3,5 Å) (Montel, 1975) é formado pelos eixos helicoidais "c". Os íons Ca a ele associados são denominados Ca^{II} . Estes túneis abrigam os íons Z^- , ou seja, F, OH e Cl.

A malha elementar da flúor-apatita é um prisma reto de base losangular, cujos parâmetros cristalinos são " a "= 9,3684 Å e " c "=6,8841 Å (Ficha ASTM nº. 150876). Cada malha contém 4 íons Ca^{I} , 6 íons Ca^{II} , 6 íons P^{5+} , 2 íons F^- e 24 átomos de oxigênio.

As substituições na rede cristalina da apatita são fáceis, numerosas e variadas; portanto é quase impossível obter variedades "puras", como no caso da francolita ou da dahlita. As possíveis substituições iônicas na rede cristalina da apatita, destacadas na Tabela 1, são consideradas uma regra, antes que uma exceção.

TABELA 1: Substituições iônicas na rede cristalina da apatita

ÍON CONSTITUINTE	ÍON DE SUBSTITUIÇÃO
Ca^{+2}	Na^{+1} , Sr^{+2} , Mn^{+2} , K^{+1} , U^{+4} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , $\text{TR}^{+2,+3}$.
P^{+5}	C^{+4} , S^{+6} , Si^{+4} , As^{+5} , V^{+5} , Cr^{+6} , Al^{+3} .
F^{-1}	OH^{-1} , Cl^{-1} , CO_3^{-2} .
O^{-2}	F^{-1} , OH^{-1} .

McClellan (1980) definiu as relações estequiométricas da flúor-apatita como: $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,089$ e $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,318$, considerando uma constituição teórica pura.

Nas carbonato-apatitas, de acordo com variações químicas observadas, o mecanismo mais frequente é a substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} (Bonel & Montel, 1964; McConnell, 1973; Nathan, 1984). Gulbrandsen *et al* (1966) e Trueman (1966) mostraram que a substituição é acompanhada pela incorporação de F^- ou OH^- na estrutura, ou mesmo por um déficit em íons Ca^{2+} (compensação de cargas). Por outro lado, Lehr *et al* (1967) notaram uma evolução do teor molar em Na e Mg em função da substituição do PO_4 por CO_3 . O mesmo fenômeno existe para o flúor. O íon PO_4^{3-} pode também ser substituído pelos íons HPO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} (McClellan & Lehr, 1969; Gulbrandsen, 1970).

Montel *et al* (1977) classificam as carbonato-apatitas como do tipo A, quando o CO_3 está substituindo o íon F na posição Z, ou do tipo B, quando está substituindo o grupo fosfato, na posição X; as duas variedades apresentam comportamento físico-químico diferenciado. As posições das bandas de absorção do infra-vermelho também são diferentes para os dois casos, 883, 1465 / 1542 cm^{-1} para A e 864, 1430 / 1455 cm^{-1} para B, respectivamente.

Os parâmetros cristalinos variam conforme a composição química da apatita. McClellan & Lehr (1969), concluíram que a correlação matemática entre a constante de cela unitária e a composição química apresenta um resultado efetivamente significativo quando da substituição de carbonato por fosfato. Porém, o parâmetro " a " apresenta-se muito mais sensível a estas mudanças que o parâmetro " c ", quando existem variações também na relação OH^-/F^- (Slansky, 1986).

McClellan & Lehr (*op.cit.*) mostraram que a substituição do íon fosfato pelo íon carbonato produz uma efetiva diminuição do parâmetro " a ", de 9,37 Å para 9,32 Å, respectivamente, com o aumento da razão molar CO_3/PO_4 de 0 para 0,3. A diminuição do valor do parâmetro " a ", quando da substituição do PO_4 por CO_3 , depende também da extensão da substituição do íon F^- pela OH^- , podendo ser ocultada. No entanto, se a razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ não for inferior a 0,089 (fluorapatita ideal), haverá uma boa correlação entre o parâmetro " a " e a proporção de CO_3 .

A avaliação dos efeitos de substituições sobre os valores da cela unitária das apatitas (Kreidler, 1967, *apud* McClellan, 1980) demonstra que substituições de cátions nas posições A têm maior efeito sobre os parâmetros de rede, mas que as dimensões de "a" e "c" variam proporcionalmente. Substituições nas posições X tem menos efeito (60% daqueles em A), porém resultam em variações no parâmetro "a" duas vezes maiores do que em "c", elevando os efeitos de anisotropia. Substituições nas posições Z têm o menor efeito sobre os valores da cela unitária e causam variações anisotrópicas ("a" aumenta e "c" diminui ou vice-versa).

Os parâmetros cristalográficos da flúor-apatita são de 9.37 e 6.88 Å para "a" e "c", respectivamente. A substituição na posição do cátion, por um elemento maior (Sr, Ba, Ce, La), provoca o aumento simultâneo dos parâmetros "a" e "c", como na estrôncio-flúor-apatita (9.72 e 7.28 Å). Já a substituição do ânion, por outro maior, resulta na expansão do eixo "a" e contração do eixo "c", como na hidróxi-apatita (9.43 e 6.88 Å). A fixação dos ânions bivalentes CO₃ na posição do ânion trivalente PO₄ causa uma diminuição do eixo "a" e um aumento do eixo "c", como na carbonato-apatita tipo B (9.36 e 6.89 Å).

Avanços notáveis no conhecimento dos efeitos das substituições na estrutura das apatitas são, atualmente, alcançados através dos estudos realizados em apatitas biológicas. Neste sentido, destaca-se o trabalho de LeGeros & LeGeros (1984), com minerais fosfáticos em tecido ósseo humano, que descreve os efeitos das impurezas na formação e estabilidade da apatita, tomando como base uma hidroxi-apatita:

- A incorporação do CO₃ na apatita afeta suas propriedades, causando: redução do tamanho dos cristais; mudanças na morfologia de forma de agulhas e bastonetes para cristais equi-axiais; contração do eixo "a" e expansão no eixo "c"; estiramento interno; e instabilidade química, ou seja, aumenta a solubilidade e diminui a estabilidade termal.

- Os efeitos da incorporação do flúor são: aumento do tamanho dos cristais; diminuição da tensão interna devido ao aumento da estabilidade da estrutura da apatita; contração do eixo "a" sem nenhuma variação significativa no eixo "c", quando comparado com a hidróxi-apatita; aumento da estabilidade química, com consequente diminuição da solubilidade e aumento da estabilidade termal. O efeito de maior destaque nesta incorporação é o aumento no grau de cristalinidade.

- A substituição do Ca por Sr provoca uma expansão em ambos os eixos "a" e "c". Este efeito pode ser distorcido pela simultânea substituição de F por OH. O Sr pode também estar associado a baixa solubilidade.

- A substituição simultânea de cátions e ânions, como Ca por Sr, Ba, Pb, K, Na; F por Cl, OH; e PO₄ por CO₃, respectivamente, causam efeitos aditivos e conflitantes nas propriedades físico-químicas das apatitas. Tais propriedades incluem: parâmetro de rede, cristalinidade, estabilidade química e termal, entre outras. Em apatitas sintéticas e biológicas, verificou-se que a incorporação do CO₃ é acompanhada pela do Na.

Dentre as variedades de apatita, os minerais de maior importância econômica são flúor-apatita, carbonato-apatita (dahlita), carbonato-flúor-apatita (francolita) e hidróxi-apatita. A flúor-apatita ocorre preferencialmente nas rochas ígneas, enquanto a francolita é mais comum nos depósitos primários de fosfato sedimentar (fosforitos). Uma variedade textural de apatita criptocristalina, constituída geralmente por carbonato-flúor-apatita, é denominada colofana.

De acordo com vários autores, a flúor-apatita é o mineral primário predominante nos depósitos fosfáticos brasileiros de origem ígnea. Além desta, são descritas também as variedades carbonato-flúor-apatita e carbonato-apatita.

Zanin (1989) observou o comportamento do fósforo em ambientes superficiais, onde podem ser identificados dois estágios de alteração: um estágio pré-laterítico com

acúmulo de apatitas nas partes intermediárias do perfil, e um estágio com acúmulo de fosfatos de alumínio (crandalita) nas partes superiores do perfil.

Segundo Gusev *et al* (1976), a desestabilização da apatita primária apresenta uma remoção ordenada de F, Ca, e P, nesta ordem, a partir das suas estruturas, quando atacadas experimentalmente com ácido cítrico.

As apatitas supérgenas têm teores diferenciados de CO_3^{2-} , F^- e Na^+ , entre outros elementos, em relação às primárias. O teor de CO_2 na maioria das vezes diminui (Lucas *et al*, 1980; Flicoteaux & Lucas, 1984), podendo aumentar nos casos de apatitas primárias pobres em CO_3^{2-} (Zanin, 1989). O teor de F^- costuma diminuir; o Na^+ , comum nas apatitas, tem comportamento médio semelhante àquele do CO_3^{2-} , aumentando ou diminuindo dependendo da sua concentração na estrutura primária (Zanin, 1989).

Born & Kahn (1992) discutem o perfil do zonamento vertical nos mantos de alteração dos depósitos relacionados a intrusões alcalinas, que permite correlacionar as variações mineralógicas, texturais e granulométricas dos materiais com tipos de minério e com a distribuição dos diferentes tipos de apatitas. Segundo esses autores, as apatitas primárias distribuem-se ao longo de todo o perfil, exceto nos níveis mais superficiais onde ocorre predominantemente fosfatos secundários como gorceixita, goyazita, crandalita e wavelita. As carbonato-apatitas, secundárias, ocorrem associadas as primárias no perfil, exceto no nível mais inferior, caracterizado como rocha muito pouco ou não-intemperizada.

Os mesmos autores destacam alguns fatores interferentes no processo de concentração das apatitas, geralmente por flotação aniônica. Estes fatores incluem a presença de magnetita, conteúdo de finos no minério, presença de elementos alcalino-terrosos (carbonatos e silicatos), impregnações superficiais nas apatitas, liberação inadequada da apatita, presença de fosfatos não apatíticos e finalmente presença de diversas variedades de apatita, com diferenças morfológicas e químicas.

De acordo com Hogarth (1989), especificamente nas apatitas de carbonatitos, a razão Sr/Mn é indubitavelmente alta, mas pode ser indicativa do estágio de desenvolvimento da cristalização dos magmas; ou seja, a razão Sr/Mn nas apatitas aumenta do estágio inicial em direção ao estágio final de cristalização dos carbonatitos. O Sr entra na calcita nos estágios iniciais, mas nos estágios finais (dolomítico e ankerítico) ele se concentra em apatitas, baritas e estroncianitas. Em apatitas secundárias esta razão é geralmente baixa.

O fracionamento entre ETR leves e pesados também pode ser correlacionado com os diferentes estágios de cristalização dos carbonatitos. A elevada razão entre ETR leves e pesados é característica das apatitas de carbonatitos, enquanto que as apatitas secundárias apresentam um enriquecimento relativo em ETR pesados. A tendência geral do conteúdo total de elementos terras raras nas apatitas de carbonatitos, ainda segundo Hogarth (1989), é crescente do início da cristalização até o estágio final. Já, apatitas secundárias contêm baixos teores totais de elementos terras raras.

Minerais tipo sal são caracterizados por suas ligações iônicas e por sua moderada solubilidade em água. Neste grupo incluem-se os carbonatos, fosfatos, sulfatos, tungstatos e alguns haletos. Estes minerais, como a apatita, são extremamente sensíveis a variações aparentemente pequenas nas suas propriedades superficiais, as quais interferem no seu comportamento na flotação (Hanna & Somasundaran, 1976).

De acordo com Silva & Coelho (1983), embora existam processos adequados ao beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros associados a carbonatitos, as jazidas apresentam uma grande variedade de "tipos" de minérios que se mostram refratários aos processos de flotação adotados.

Em muitos depósitos, estudados em maior detalhe, a flúor-apatita tem mostrado comportamentos tecnológicos diferenciados, que podem ser relacionados às propriedades

superficiais distintas, como rugosidade e outras irregularidades, além do recobrimento mais ou menos intenso por crostas de óxi-hidróxidos de ferro.

Apatitas de diversos depósitos brasileiros foram caracterizadas por Silva *et al.* (1985) e Rodrigues (1992) quanto ao grau de cristalinidade, heterogeneidade, rugosidade e flotabilidade, na presença de oleato de sódio. Rodrigues (*op.cit.*) considerou o grau de cristalinidade como fator de interferência na flotabilidade das apatitas de origem sedimentar, que apresentaram índices inferiores às de origem ígnea; estas últimas apresentaram resultados geralmente similares (Tapira com flotabilidade um pouco superior a Catalão).

Torna-se importante destacar que o grau de cristalinidade, morfologia e solubilidade das apatitas está intimamente relacionado à composição química das mesmas, como descrito por LeGeros & LeGeros (1984).

3. Metodologia utilizada

Além de considerações sobre os tipos de materiais coletados nos diversos depósitos, são apresentadas as técnicas, procedimentos rotineiros e materiais empregados em cada uma das fases do trabalho.

As amostras estudadas traduzem as principais variações de cada depósito, relacionados aos tipos litológicos, perfil de intemperismo e tipos de minério de maior representatividade, de acordo com o atual nível de conhecimento.

A coleta de amostras foi efetuada em frentes de lavra, através de amostras pontuais e de canal, bem como em testemunhos de sondagem, num total de **56 amostras**.

Em **Jacupiranga** foram coletadas 7 amostras de rocha fresca, representativas dos minérios calcítico, dolomítico, calcítico micáceo, calcítico com olivina e calcítico com magnetita, segundo classificação da equipe da Serrana S.A. de Mineração.

No depósito de **Juquiá** foram coletadas 5 amostras, sendo 2 de frente de lavra representativas dos minérios cimentado e friável, e 3 de testemunhos de sondagem, representando os minérios cimentado e micáceo, de profundidade, das áreas carbonatítica externa e glimerítica.

As 2 amostras estudadas do depósito de **Barra do Itapirapuã** foram fornecidas pela Mineropar, sendo representativas, conforme classificação da empresa, do carbonatito hidrotermalizado rico em apatita.

Em **Ipanema**, as 10 amostras coletadas relacionam-se ao corpo glimerítico e à aureóla de fenitização (fenito venulado), sendo de diferentes níveis de alteração e 3 de rochas glimeríticas sãs.

Em **Araxá**, na mina da Arafértil, foram coletadas 9 amostras representando os minérios padrão, cimentado, friável, micáceo e granular, sendo as amostras 6 a 9 de níveis intempéricos mais profundos, apresentando feições reliquias das rochas subjacentes, inclusive eventuais carbonatos.

No depósito de **Tapira** foram coletadas 8 amostras representativas dos minérios friável, semi-compacto, compacto e piroxenítico, que também refletem o grau de alteração decrescente, associados a rochas brechóides e piroxenitos/peridotitos cortados por veios irregulares de carbonatito.

As 14 amostras estudadas do depósito de **Catalão** são provenientes das minas da Copebrás (5 amostras) e da Goiásfertil (9 amostras), também refletindo níveis de alteração decrescente.

3.1. Preparação de Amostras

As amostras foram secas em estufa a 100^o C e cominuídas a granulometria abaixo de 48 "mesh" (0,297 mm) em moinhos de rolo e de disco. Após esta etapa, as amostras foram quarteadas para obtenção de parcelas adequadas para processamento sistemático, bem como para análise química, análise granulométrica por difração a laser e arquivo. A quantidade de cada alíquota retirada para o processamento em laboratório foi determinada em função do teor de P₂O₅ estimado na amostra inicial, com base em canais de amostragem e sondagens, constantes de mapas de mina das diversas empresas.

No processamento sistemático, as amostras foram submetidas a peneiramento a úmido, resultando em 3 frações: retido em 150 "mesh" Tyler (-0,297+0,105mm), passante em 150 e retido em 400 "mesh" (-0,105+0,038mm) e passante em 400 "mesh"(-0,038mm). Nas frações de material retido em 150 "mesh" e passante em 150 e retido em 400 "mesh" foram feitas separações dos minerais magnéticos com ímã de mão. As frações não-magnéticas foram separadas em líquidos densos, utilizando-se tetrabromo-etano e diiodo metano de densidades 2,96 e 3,30 g/cm³, respectivamente.

As frações de densidade intermediária (2,96<d<3,30) sofreram separações eletromagnéticas no separador isodinâmico Frantz, fornecendo concentrados de apatitas nas frações não magnéticas a 1,5 A. Como estas frações ainda continham impurezas de óxidos de ferro, foi adotado um processo intermediário de atrição branda das partículas, em polpa aquosa a 30% de sólidos, em agitador elétrico de laboratório. Nova separação magnética a 1,5 A permitiu eliminar as impurezas magnéticas mais significativas, obtendo-se os concentrados finais de apatita purificada, utilizados para os estudos sistemáticos de caracterização. A Figura 1 ilustra o esquema de processamento experimental.

Concomitantemente ao processamento das amostras, foram efetuados cálculos do balanço de massa das frações geradas, buscando garantir uma quantidade adequada de concentrados para as análises instrumentais, controlar a percentagem de perdas, bem como verificar as características de partição em massa das amostras. Estes controles, além de permitirem uma avaliação dos materiais estudados, em termos granulométricos, forneceram também informações preliminares sobre a distribuição dos principais minerais nas frações, em especial as apatitas. A fração retida em 150 "mesh" foi escolhida para a continuidade dos estudos por conter, em média, mais de 50% do P₂O₅ apatítico.

Os produtos da moagem (abaixo de 48 mesh Tyler) e os concentrados apatíticos purificados (fração retida em 150 "mesh" Tyler) foram submetidos a análises granulométricas por difração a laser, com o objetivo de verificar a uniformidade do processo, a distribuição de finos em função do grau de intemperismo das amostras e as características gerais do produto da moagem e do concentrado apatítico final.

3.2. Microscopia Ótica

Os concentrados finais de apatita foram submetidos a estudo por microscopia ótica, com o objetivo de avaliar o nível de pureza dos concentrados obtidos, a intensidade de impregnação superficial por óxi-hidróxidos de ferro nos grãos apatíticos, sua morfologia, presença de inclusões e, finalmente, indicar possíveis variedades de apatita. Estes estudos forneceram informações básicas para compreensão da variabilidade das apatitas e foram fundamentais e intensamente utilizados na interpretação global dos resultados da pesquisa.

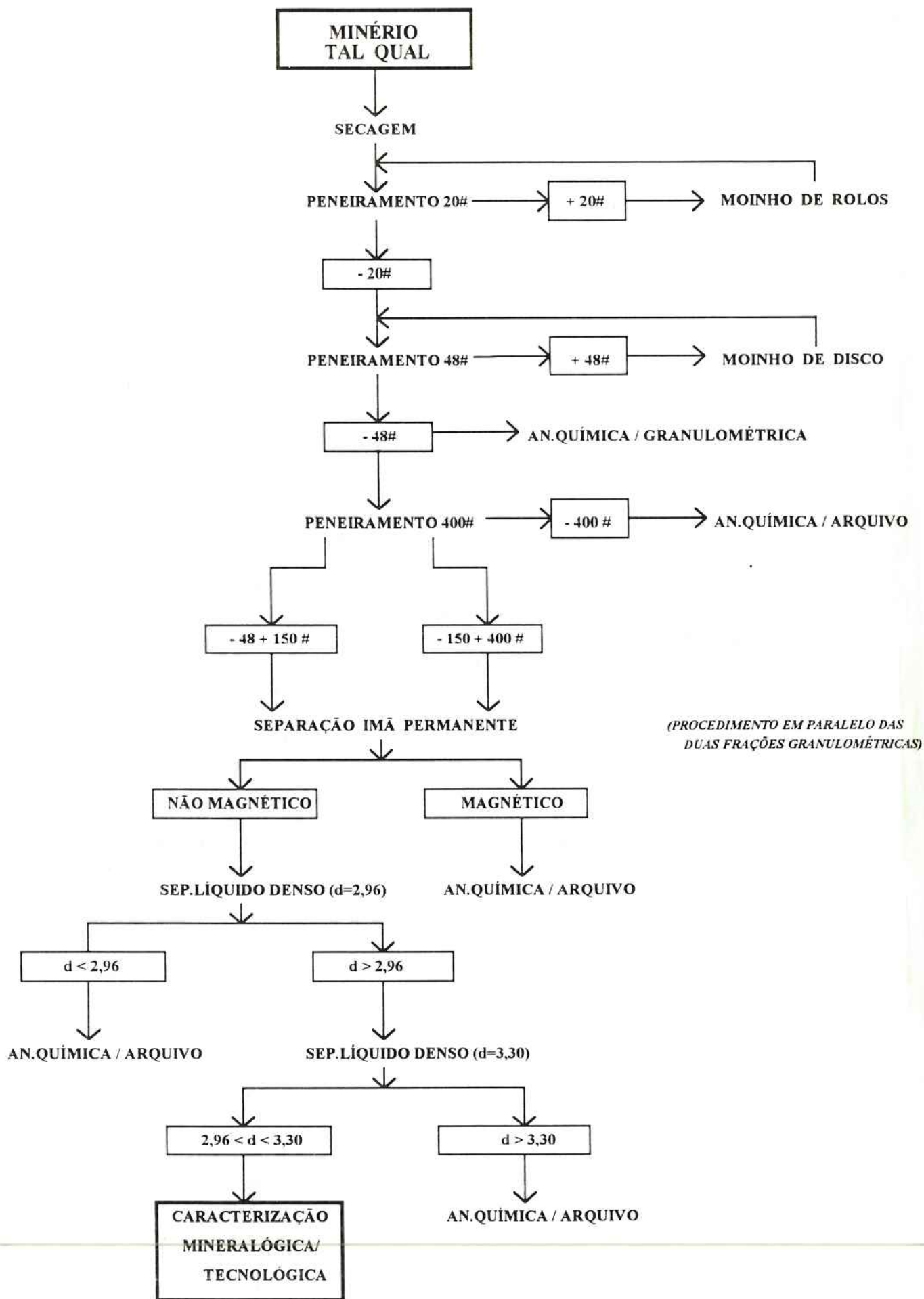


FIGURA 1: Esquema de Processamento de Amostras.

3.3. Análises Químicas

Análises químicas detalhadas de 33 concentrados purificados de apatita foram realizadas na GEOSOL, com determinações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , MnO , TiO_2 , P_2O_5 , SrO , BaO , S, F, CO_2 , V_2O_5 , ThO_2 , U_3O_8 , Cl e As, por fluorescência de raios-X e absorção atômica. Adicionalmente foi determinada a solubilidade em água, ácido cítrico e ácido acético.

Nestes concentrados purificados foram também determinados os elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) por espectrometria de plasma indutivo, com valores normalizados para condritos.

As análises químicas, além de permitirem avaliar a presença e a natureza de impurezas e inclusões, foram essenciais para indicar e corroborar a distribuição de elementos menores incorporados na estrutura das apatitas. Além disso, forneceram dados para comparações tentativas entre: impregnação de óxi-hidróxidos de ferro e teores de Fe_2O_3 , parâmetros cristalográficos e teores de F e CO_2 , razões SrO / MnO e ETR leves / pesados correlacionáveis ao ambiente de formação, entre outros.

3.4. Difração de Raios-X

Para os ensaios de difração de raios-X e espectrofotometria no infra-vermelho, os concentrados purificados foram pulverizados mecanicamente, segundo procedimento padrão. Existem controvérsias sobre a representatividade dos valores de cristalinidade por difração de raios-X e também pela reconhecida interferência nas análises do tamanho dos cristais (Klug & Alexander, 1973; Cullity, 1978). Assim, os produtos da cominuição foram submetidos a análises granulométricas por difração a laser em equipamento MALVERN, para verificar a uniformidade no tamanho dos cristaltos gerados e a curva de distribuição entre as várias amostras. Através destas análises verificou-se que foi mantido um controle granulométrico adequado do material, com 99% das partículas abaixo de 200 "mesh" (0,074 mm) e cerca de 80% abaixo de 400 "mesh" (0,038 mm).

As análises de difração de raios-X foram realizadas no equipamento PHILIPS-PW1880, com controladora PW1710 e "software" PC-APD (Automated Powder Diffraction). As condições de operação, após testes para verificação do grau de resolução adequado, foram padronizadas em: "step scan" $\Rightarrow 0.01^\circ$; "time"/"step" $\Rightarrow 7$ segundos; intervalo de $2\theta \Rightarrow 10$ a 70° ; tempo de análise por amostra $\Rightarrow 12$ horas; radiação \Rightarrow cobre ($K\alpha_1 = 1,5405981 \text{ \AA}$); tensão $\Rightarrow 40 \text{ Kv}$; corrente $\Rightarrow 40 \text{ mA}$; "spinner"; monocromador; padrão interno \Rightarrow alumina a 15%; e retirada automática dos picos relativos à $K\alpha_2$.

Na identificação automática dos picos ("peak search") padronizou-se a largura mínima e máxima de cada pico em $0,05^\circ$ e $1,0^\circ$, respectivamente, pelo "software"; a largura da base em $2,0^\circ$; e significância relativa em 0,5. O padrão interno, Alumina na percentagem de 15%, foi corrigido com padrão internacional de Silício.

Através da determinação dos parâmetros de cela elementar e do nível de cristalinidade, foram investigadas as variedades de apatitas identificadas a partir de algumas de suas propriedades cristalográficas, que, por sua vez, posteriormente foram cotejadas com variações detectadas no comportamento tecnológico do mineral.

Para os cálculos dos parâmetros de rede das variedades de apatitas, além da definição automática dos picos, efetuou-se a mesma leitura manualmente, em 15 amostras, com o objetivo de verificar a precisão dos dados gerados pelo "software". Verificou-se que, em amostras com mais de uma variedade de apatita, a leitura automática dos picos mascara as

espécies e identifica apenas uma "espécie geral" de apatita. Como consequência, os cerca de quarenta picos de cada uma das espécies passaram a ser sistematicamente definidos por processo manual.

Durante a leitura dos picos das amostras mais complexas, numa tentativa de facilitar a definição da posição de picos menores e menos proeminentes, foram utilizados dois difratogramas superpostos, ou seja, o difratograma original (Arquivo - RD) e o difratograma modificado, até então utilizado para leitura dos picos, que apresenta a retirada automática de $K\alpha_2$ (Arquivo - A2). O " $K\alpha_2$ stripping" tem a função de eliminar interferências da espécie primária sobre a secundária. Porém, ao comparar os dois difratogramas, foram observados efeitos distorsivos sobre as segundas espécies, em geral subordinadas. A utilização do " $K\alpha_2$ stripping" causou deslocamento do pico original ou um total desaparecimento da segunda espécie. Em função disso, a determinação dos parâmetros de cela da espécie secundária foi considerada significativa somente em amostras onde esta espécie ocorre de forma predominante.

A partir da leitura dos picos, foram identificados os respectivos planos (h k l), executando-se as correções para o padrão interno de Alumina por regressão linear e fazendo-se, então, a correção dos picos das apatitas. Os valores de 2θ dos picos corrigidos, juntamente com os planos (h k l) definidos, foram utilizados para a indexação e refinamento dos dados, gerando após vários ciclos consecutivos as distâncias inter-planares, ou seja, os parâmetros de cela unitária.

O erro máximo admitido entre os valores de 2θ observado e 2θ calculado foi padronizado em 0,03, acima do qual o pico foi rejeitado e os valores foram novamente indexados. Os erros finais obtidos para os valores de "a", "c" e **volume** foram, portanto, sistematicamente controlados. Os erros também foram controlados através dos valores obtidos para as Figuras de Mérito, desconsiderando as espécies que apresentaram significância inferior a 20.

O método de quantificação da cristalinidade utilizado foi definido por Murata & Norman (1976), adotado para apatitas por Rodrigues (1992), e mede a cristalinidade pela altura e pela área dos picos, utilizando-se:

- Cristalinidade pela altura - a razão entre a altura da raia (112), medida acima do vale, e a altura total, medida acima do "background"; e
- Cristalinidade pela área - a razão entre a somatória das áreas das raia (211) e (112), tomadas acima do vale, e a somatória das áreas totais, tomadas acima do "background".

3.5. Espectrofotometria no Infra-Vermelho

Em relação ao espectro característico de flúor-apatitas puras, a presença do grupo OH, na estrutura das apatitas, causa o aparecimento de duas novas bandas, 3560-3570 cm^{-1} (fundamental) e 630-635 cm^{-1} (de oscilação) (Araújo, 1990).

Para carbonato-apatita, segundo Montel (1977) e LeGeros (1970), as posições de vibração dos íons carbonato são: 860-885 cm^{-1} (V_2 - flexão), 1465-1542 cm^{-1} (V_3 - estiramento = Tipo A) e 1430-1460 cm^{-1} (V_3 - estiramento = Tipo B).

Na análise por infra-vermelho foram utilizadas as mesmas amostras da difração de raios-X, portanto, com idêntica distribuição granulométrica. Para os ensaios, foram utilizadas algumas frações de grama de amostra, em pastilha prensada com brometo de potássio (KBr).

O método para medir a cristalinidade por infra-vermelho, desenvolvido por Termine & Posner (1966), utilizou o desdobramento da banda assimétrica do íon fosfato,

através da delimitação das duas áreas que compõem a banda. As medidas das áreas foram efetuadas com o uso de planímetro e a quantificação do índice de cristalinidade foi dada pela razão entre as duas áreas definida como função desdobramento ou "Splitting Function". Os valores de cristalinidade por infra-vermelho foram comparados àqueles obtidos por difração de raios-X.

O espectro no infra-vermelho de um fosfato de cálcio cristalino apresenta um gradual desdobramento da banda assimétrica do íon fosfato, em 600 cm^{-1} . Esta apresenta-se como uma banda simples e ampla em um sólido amorfo, chegando a dubleto bem definido em um sólido totalmente cristalino. Neste sentido, sendo a "Função Desdobramento" medida e definida através da banda do íon fosfato, pode-se supor que substituições simultâneas e variadas também afetem o comportamento desta banda.

Os estudos por espectrofotometria infravermelha foram realizados com o objetivo de caracterizar definitivamente os grupos iônicos presentes na estrutura das apatitas, mais especificamente, comprovar a presença de OH e CO_3 .

3.6. Catodoluminescência

Variações na emissão de catodoluminescência por diferentes porções de um mesmo grão mineral podem indicar diversas fases ou gerações, originadas em condições distintas. Portanto, a identificação dos elementos ativadores e suas abundâncias relativas serve como um indicador petrogenético.

Em apatitas primárias de carbonatitos, as cores de luminescência mais frequentes são azul e violeta, dependendo da distribuição dos elementos TR ativadores (Portnov & Gorobets, 1969). Nestas apatitas, a distribuição dos lantanídeos ativadores é caracterizada por Sm^{3+} maior que Dy^{3+} e pelo Eu^{2+} . Em apatitas sintéticas o comprimento de onda do pico do Eu^{2+} é de 460 nm, enquanto que em algumas apatitas de carbonatitos é de 410 nm; a diferença no comprimento de onda deste pico é atribuída à substituição do cálcio pelo estrôncio (Nazarova, 1961). A existência de Eu^{2+} e Eu^{3+} (pico em 590 nm) na mesma apatita é particularmente interessante, pois suas intensidades relativas podem representar as condições de oxidação durante a cristalização (Mariano & Ring, 1975).

Nas apatitas de complexos alcalino-carbonatíticos, incluindo fenitos e kimberlitos, observa-se predominância da ativação do Sm^{3+} e do Eu^{2+} . As apatitas das rochas encaixantes - geralmente meta-sedimentos e granitos pré-cambrianos - apresentam cor de luminescência amarela distinta, com a ativação do Mn^{2+} , e menos frequentemente, dos lantanídeos, com Dy^{3+} maior que Sm^{3+} . Veios de apatita em rochas gabróicas apresentam cor de luminescência laranja, com ativação do Dy^{3+} (577 nm) maior que a do Sm^{3+} (600 nm) e ausência de Mn^{2+} .

A luminescência do Mn^{2+} em apatitas produz uma banda de emissão ampla com pico de comprimento de onda variável entre 565 e 580 nm. A cor de luminescência resultante é amarelo a verde. Este tipo de luminescência pode ser observado em apatitas de pegmatitos, de depósitos hidrotermais, de veios tipo alpino, de rochas metamórficas e de rochas geneticamente relacionadas com granitos.

Apatitas cristalizadas em condições supergênicas, em lateritas derivadas de carbonatitos, geralmente mostram somente ativação de Samário e Disprósio; estas bandas são facilmente discriminadas quando da ausência da ativação do Manganês (Marshall, 1988). Neste caso as cores de luminescência da apatita podem ser branca, amarela, salmão a pálida violeta. A luminescência do Sm^{3+} é virtualmente mais forte que a do Dy^{3+} e a do Eu^{2+} pode estar ausente ou ter menor intensidade.

Para os estudos de catodoluminescência e microscopia eletrônica de varredura foram preparadas lâminas dos concentrados apatíticos purificados, com montagem fixa de grãos em araldite, a partir das quais foram preparadas seções delgadas-polidas e polidas.

Análises completas foram efetuadas em cerca de 20 amostras na Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração em Araxá.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Algumas seções delgadas-polidas e montagens de grãos foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura. Esses estudos tiveram como objetivo determinar impurezas presentes nos concentrados e auxiliar na identificação das variedades de apatita, suas morfologias, associações minerais, e zonamento exibido por alguns grãos. Para definir as variações composicionais, porém, estes estudos não foram suficientes, já que os equipamentos utilizados não analisam elementos de número atômico menor que o Sódio, mais especificamente F e C, de particular interesse neste projeto e a serem futuramente investigados.

3.8. Microflotação em Tubo de Hallimond

Um programa inicial de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond foi realizado nas 56 amostras de concentrados de apatita. Para a execução dos testes, as condições de flotação foram padronizadas em: tempo de condicionamento mineral/reagente de 1 minuto, tempo de flotação de 1 minuto, vazão de ar em 60 nm/min. O reagente utilizado foi "tall-oil" saponificado (pH = 11), utilizando-se para trabalho uma solução secundária, obtida por diluição de 3 ml de solução-mãe a 0,1% para um litro (3ppm). Os testes obedeceram às condições gerais utilizadas na flotação industrial, com pH em torno de 10. A quantidade de amostra utilizada em cada teste foi de 1,0 gr, sendo executados 3 testes para compor 1 ensaio, como forma de controlar a representatividade do método.

Os resultados obtidos nesta primeira série de ensaios mostraram dois patamares extremos de resultados, ou seja, Jacupiranga com flotabilidade entre 90 e 100%, e o restante dos depósitos com flotabilidade entre 0 e 10%.

Por esse motivo, duas novas séries de testes de microflotação em tubo de Hallimond foram executadas:

- Série Jacupiranga: Ensaios efetuados exclusivamente com concentrados purificados de Jacupiranga, adotando concentração de "tall-oil" de 0,5 ppm;
- Série Geral: Determinações com todos os concentrados purificados dos 6 depósitos restantes, em condições de concentração de reagente de 5,0 ppm, superior à utilizada anteriormente.

Com os ensaios de microflotação buscou-se identificar comportamento de flotação diferenciado entre as amostras, para tentar estabelecer correlação com as características químicas, morfológicas e cristalográficas das variedades de apatita identificadas.

3.9. Ensaios de Ponto de Carga Zero

Os ensaios de ponto de carga zero tiveram por objetivo identificar variações nas condições físico-químicas de flotação, através das características da interface apatita / água, e correlacionar estas variações com suas características químicas, morfológicas e cristalográficas.

Pela literatura, estes ensaios são usualmente desenvolvidos para minerais não solúveis, como óxidos e silicatos. No caso da apatita, um mineral tipo "sal", problemas de

solubilização podem interferir nos resultados finais, devendo-se tentar controlar esses efeitos através de padronização rigorosa das condições de ensaio, para permitir a comparação dos resultados obtidos.

Para a execução destes ensaios misturou-se 1,0 gr de concentrado apatítico com 70 ml de solução de nitrato de potássio (KNO_3) a 0,101 %, seguido de ajuste do pH inicial desejado com hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl), padronizando-se o tempo desta operação e medida do pH inicial em 2 minutos. Na etapa subsequente, adicionou-se 0.64 gr de KNO_3 sólido, aguardando-se a estabilização da reação, por mais 2 minutos, após os quais foi medido o pH final.

Um conjunto de amostras contendo os tipos básicos de apatita foi selecionado com o objetivo de definir a faixa de pH a ser testada de forma sistemática. A literatura mostra que o PCZ das apatitas situa-se na faixa de pH entre 5,0 e 8,0. Com base nos valores iniciais obtidos, para os ensaios sistemáticos foi analisada a faixa de pH entre 4,0 e 8,0.

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através das diversas técnicas utilizadas são apresentados e concisamente discutidos, segundo a sequência de execução dos trabalhos. As amostras individuais são identificadas por depósito, comparando-se os resultados obtidos através de cada técnica.

Em função do elevado número de depósitos, amostras e técnicas de estudo, sempre que possível, foram utilizadas tabelas e gráficos para apresentar os resultados, com considerações sobre os tipos de apatita presentes em cada depósito.

4.1. Microscopia Ótica

As observações ao microscópio ótico revelaram características óticas e morfológicas variadas nas apatitas de cada depósito, que forneceram a base para a identificação das várias espécies deste mineral.

Nas rochas sãs e nos materiais provenientes de intervalos pouco intemperizados, estão presentes apatitas de granulometria média a grossa, vítreas, com superfícies geralmente lisas, e com inclusões variadas, refletindo tratar-se de apatitas contidas nas rochas originais. Este grupo de apatitas é denominado como **apatitas primárias**.

Já as outras, de granulometria mais fina e constituindo agregados, comumente sobre as apatitas primárias, associadas a produtos ferruginosos gerados por processos de alteração supérgena, e de ocorrência restrita às porções mais intemperizadas, são englobadas entre o grupo das **apatitas reprecipitadas** ou **secundárias**.

As várias feições observadas sugerem estágios na evolução do processo de alteração:

- Apatitas primárias com faces lisas, sem alteração;
- Apatitas em processo inicial de alteração com superfície irregular, formada por fraturas conchoidais a sub-conchoidais, com sulcos e estrias característicos de dissolução;
- Apatitas em processo de alteração, caracterizadas por superfície "rugosa" com sulcos de dissolução e aspecto "turvo", associado à deposição superficial e em fraturas de óxidos de ferro;

- Apatitas neoformadas, caracterizadas por cristais mais finos constituindo massas multicristalinas e agregados. Dentre essas apatitas, de reprecipitação, destacam-se 3 tipos básicos: prismática radial, microcristalina e criptocristalina.

As variedades de **apatitas primárias**, de modo geral, são ovóides ou prismáticas, de granulometria média a grossa, apresentam faces lisas sem alteração superficial, porém, por vezes, mostram aspectos de dissolução parcial da superfície como sulcos, estrias ou "rugosidade"; inclusões ovóides ou em bastões são frequentes. Comumente, apresentam baixo grau de impregnação superficial por óxido-hidróxidos de ferro, faces de cristais bem formadas (euhedrais) e comportamento ótico uniforme.

Naturalmente, por se tratar de apatitas oriundas da rocha sã, ocorrem predominantemente nos depósitos menos ou não alterados, de Jacupiranga, Ipanema e Tapira; já em Araxá, Catalão, Barra de Itapirapuã e Juquiá, distribuem-se de forma mais restrita, essencialmente em amostras pouco intemperizadas.

As apatitas primárias de Araxá apresentam aureólas de alteração que mantêm continuidade ótica. Eventualmente apatitas primárias ocorrem em grãos agregados, cimentados por apatita secundária criptocristalina associada com óxido-hidróxidos de ferro.

As **apatitas secundárias** foram classificadas segundo sua granulometria e forma de ocorrência, que permitem diferenciar os três tipos, acima mencionados:

Apatitas secundárias **prismáticas hexagonais radiais** apresentam comprimento dos prismas em torno de 0,3 mm, ocorrendo em agregados crescidos a partir de núcleos apatíticos ou de óxido-hidróxidos de ferro. Quando os prismas exibem as faces laterais, a extinção dos agregados é ondulante radial concêntrica formando uma estrutura em "leque"; quando apresentam as faces basais a extinção é truncada e local. Este tipo de apatita secundária ocorre em agregados quebrados, geralmente dispersos, sendo frequentes nas amostras intemperizadas de Juquiá, Araxá, Catalão e Barra do Itapirapuã.

As **apatitas secundárias microcristalinas** ocorrem em agregados semi-esféricos com aspecto "rugoso". Estes agregados são formados a partir do crescimento concêntrico de microprismas de dimensões inferiores àquelas dos prismas radiais, com diâmetro da base hexagonal em torno de 0,01 mm e comprimento do prisma de aproximadamente 0,05 mm. A extinção dos agregados é irregular, truncada. Estas apatitas estão presentes na maioria das amostras dos depósitos de Juquiá, Araxá, Catalão e Barra do Itapirapuã, bem como em algumas amostras de Ipanema e Tapira.

As **apatitas secundárias criptocristalinas** ocorrem como massas com aspecto "nebuloso desfocado", por vezes orientadas formando estrias paralelas, sobre grãos de apatita primária e secundária prismática hexagonal. Estes grãos não apresentam extinção ótica, mantendo-se constante o aspecto de "névoa". Comumente ocorrem cimentando agregados de grãos de apatita primária e geralmente associadas a óxido-hidróxidos de ferro. Estão presentes principalmente nas amostras provenientes de níveis mais elevados do perfil de alteração intempérica, em todos os depósitos estudados, exceto em Jacupiranga.

Uma característica marcante nas apatitas de Ipanema é o constante recobrimento superficial dos grãos por óxido-hidróxidos de ferro, geralmente associado às apatitas secundárias criptocristalinas.

As apatitas secundárias em prismas radiais concêntricos de Tapira formam "leques" que se apresentam sobrepostos, sugerindo níveis de reprecipitação; apresentam granulação mais fina que aquelas de Juquiá e Araxá; e as apatitas secundárias criptocristalinas que recobrem os grãos de apatita primária apresentam reprecipitação orientada preferencial, produzindo um aspecto geral em "rede".

Em Barra do Itapirapuã, alguns grãos de apatita com hábito predominantemente prismático apresentam cores de interferência em faixas perpendiculares ao eixo maior do

prisma, sugerindo variações no cristal segundo o eixo (001). As irregularidades observadas nas faces dos prismas sugerem ser um processo secundário de crescimento, porém a aparência de alguns grãos com hábito prismático euhedral torna esta sugestão duvidosa.

Eventualmente, em Catalão, têm-se grãos de apatita primária com aureóla de alteração de apatita secundária, que mantém a continuidade ótica, cortada por veios de apatita secundária prismática hexagonal. Estas relações sugerem o processo de formação secundário dos tipos prismático hexagonal radial.

4.2. Análises Químicas

Os resultados das análises químicas dos concentrados purificados (Tabela 2) confirmam, de forma quantitativa, as informações geradas por microscopia ótica. A identificação de fosfatos secundários não-apatíticos e de carbonatos pode ser efetuada através da relação de referência teórica aproximada $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,32$. Nos concentrados apatíticos onde esta relação é bastante superior ao índice médio aproximado de 1,32, geralmente oriundos de rocha fresca, foram identificados, por microscopia ótica, carbonatos como contaminantes; quando a relação é inferior infere-se a presença de fosfatos secundários não-apatíticos.

Várias correlações, entre F, CO_2 e P_2O_5 , podem ser tentativamente consideradas com respeito às variedades de apatita presentes nas amostras. Correlações mais evidentes são encontradas em concentrados puros, constituídos por uma única variedade de apatita, fato que não ocorre comumente nos materiais estudados. Este fato é ainda agravado pela presença de impurezas livres ou concrescidas à apatita, de diversas naturezas. Considerando, porém, aqueles concentrados nos quais a microscopia ótica indicou manifesta predominância de um tipo de apatita, constatou-se que:

- **APATITAS PRIMÁRIAS** \Leftrightarrow Quando:

$\Rightarrow \text{F/P}_2\text{O}_5 \approx 0,089 \Rightarrow$ Flúor-apatita;

$\Rightarrow \text{F/P}_2\text{O}_5 < 0,089 \Rightarrow$ Hidróxi-flúor-apatita;

- **APATITAS SECUNDÁRIAS** \Leftrightarrow Quando:

$\Rightarrow \text{CO}_2 > \text{e } \text{P}_2\text{O}_5 < \Rightarrow$ Carbonato-apatita;

$\Rightarrow \text{CO}_2, \text{F} > \text{e } \text{P}_2\text{O}_5 < \Rightarrow$ Carbonato-flúor-apatita;

Desta forma, correlacionando-se o grau de intemperismo das amostras coletadas, proximidade da rocha sã, presença de apatita secundária e resultados de análises químicas dos concentrados, conclui-se que alguns elementos e/ou óxidos presentes fazem parte da própria estrutura das apatitas.

Nos concentrados purificados de apatitas essencialmente primárias de Jacupiranga, das amostras IP-GL-6 e IP-GL-7 de Ipanema, TA-CC-3 de Tapira e CA-MM-15 de Catalão, os elevados valores de CO_2 encontrados nas análises químicas, refletem a presença subordinada de impurezas, representadas por calcita e dolomita, intercrescidas com apatita, como inclusões, mas também em grãos livres. Estes concentrados são oriundos de rocha inalteradas (Jacupiranga, IP-GL-6, IP-GL-7 e TA-CC-3) e de porções menos intemperizadas dos depósitos (CA-MM-15). Estudos por microscopia ótica confirmaram a presença muito subordinada de carbonatos nos concentrados acima citados, e também nos concentrados IP-GL-5, TA-MP-4, IT-CA-1, IT-CA-2, CA-MV-10 e CA-MM-13.

TABELA 2: Resultados das análises químicas dos concentrados purificados de apatita

RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS DOS CONCENTRADOS DE APATITA (%)																RESULTADOS EM DLM				
Amostra	CaO	MnO	SrO	Na2O	Fe2O3	P2O5	SiO2	CO2	S	F	Al2O3	HgO	K2O	TiO2	BaO	U2O5	ThO2	U3O8	Cl	As
IT-1	50,6	0,02	1,50	0,42	<0,10	37,8	2,90	1,70	0,140	3,4	0,74	0,26	<0,01	<0,05	0,220	<20	2370	<15	27	2
IT-2	50,7	0,02	1,40	0,41	0,15	37,5	3,90	1,50	0,099	3,3	0,51	0,16	<0,01	<0,05	0,170	<20	1680	<15	31	3
JA-1	55,2	0,02	0,44	0,15	<0,10	40,8	0,18	0,98	0,027	1,5	<0,10	0,34	<0,01	<0,05	0,005	20	<15	<15	33	2
JA-2	54,9	0,02	0,58	0,13	<0,10	40,6	0,17	1,80	0,024	1,5	<0,10	0,9	<0,01	<0,05	0,006	<20	<15	46	<20	2
JA-6	54,6	0,02	0,40	0,14	0,10	41,4	0,37	0,74	0,030	2,0	<0,10	0,43	<0,01	<0,05	0,005	41	<15	<15	50	3
JA-7	54,4	0,02	0,39	0,14	<0,10	41,8	0,33	1,20	0,045	1,6	0,10	0,46	<0,01	<0,05	0,005	46	<15	<15	49	3
JU-1	53,1	0,10	1,00	0,95	0,83	37,5	0,14	3,70	0,082	2,1	0,16	0,22	<0,01	<0,05	0,300	36	<15	<15	<20	1
JU-2	55,0	0,05	0,59	0,29	0,33	40,4	0,10	1,30	0,021	1,9	0,12	0,21	<0,01	<0,05	0,057	<20	<15	<15	29	2
JU-4A	53,4	0,16	0,48	0,09	1,70	35,7	0,74	3,80	0,007	3,4	0,41	0,23	0,02	<0,05	0,093	150	<15	25	<20	1
JU-5	53,5	0,04	0,84	0,13	0,24	42,2	0,30	0,38	0,007	2,5	0,37	0,1	<0,01	<0,05	0,220	57	<15	<15	<20	5
TA-1	54,3	0,02	0,88	0,14	0,19	40,7	0,66	1,20	0,029	1,5	0,10	0,15	<0,01	<0,05	0,017	70	<15	<15	44	12
TA-2	53,3	0,03	0,96	0,15	0,22	41,5	1,30	0,67	0,029	1,2	0,11	0,15	0,02	0,12	0,013	98	<15	<15	<20	12
TA-3	55,1	0,02	0,75	0,13	<0,10	38,9	1,00	2,00	0,011	1,2	<0,10	0,73	<0,01	0,21	0,007	84	<15	<15	88	2
TA-5	54,8	0,02	1,10	0,11	0,22	39,4	1,20	1,30	0,025	1,7	<0,10	0,2	0,02	0,15	0,010	120	<15	<15	40	8
TA-7	54,4	0,02	1,10	0,09	0,33	40,0	1,10	1,20	0,035	1,6	0,26	<0,10	0,01	<0,05	0,012	170	<15	<15	39	10
AR-1	53,9	0,08	1,10	0,28	0,84	40,1	0,46	0,61	0,035	1,9	0,10	0,16	<0,01	<0,05	0,110	<20	110	21	<20	11
AR-2	53,0	0,09	1,20	0,36	1,40	39,6	0,18	1,00	0,065	2,6	0,14	0,14	<0,01	<0,05	0,190	<20	170	27	<20	12
AR-4	52,9	0,06	1,20	0,32	0,79	39,6	1,40	1,20	0,031	2,1	<0,10	0,17	0,02	0,14	0,076	79	150	32	21	14
AR-5	52,2	0,10	0,82	0,18	1,70	37,7	0,96	2,20	0,072	3,1	0,17	0,19	0,02	0,07	0,390	48	59	34	<20	7
AR-8	55,0	0,03	1,10	0,19	0,24	40,6	0,40	0,25	0,012	1,9	0,12	<0,10	<0,01	0,05	0,054	<20	34	<15	<20	10
CA-1	54,0	0,04	1,30	0,16	0,21	42,0	0,41	0,07	0,005	2,1	<0,10	0,13	<0,01	<0,05	0,018	<20	<15	<15	<20	2
CA-2	54,1	0,05	1,20	0,09	0,80	40,5	0,10	0,66	0,008	2,9	<0,10	0,16	<0,01	<0,05	0,034	<20	<15	170	<20	1
CA-5	54,3	0,06	1,20	0,15	0,18	41,0	0,70	0,41	0,011	1,8	<0,10	0,25	<0,01	<0,05	0,049	<20	20	<15	<20	2
CA-6	52,7	0,09	0,84	0,15	1,60	38,0	2,00	1,30	0,007	1,9	0,16	0,27	0,03	0,40	0,075	36	38	160	<20	3
CA-9	54,6	0,02	0,75	0,14	0,69	40,2	0,67	0,28	0,007	1,8	0,17	0,11	0,01	0,22	0,054	<20	65	<15	48	8
CA-10	53,7	0,03	0,73	0,18	0,47	39,6	1,50	0,30	0,047	2,2	0,10	0,24	0,05	0,38	0,120	20	120	<15	55	5
CA-11	53,5	0,04	0,95	0,20	0,96	40,0	0,98	0,50	0,006	1,8	0,28	0,13	0,01	<0,05	0,084	<20	91	<15	<20	6
CA-15	52,0	0,03	0,91	0,31	1,50	38,0	1,60	1,30	0,110	2,5	0,13	0,37	0,06	0,46	0,420	25	25	<15	<20	6
IP-3	54,0	0,03	0,43	0,19	0,59	41,3	0,72	0,40	0,007	1,9	0,23	0,18	0,06	<0,05	0,010	27	<15	<15	28	1
IP-4	54,9	0,03	0,40	0,22	0,39	40,9	0,72	0,50	0,005	1,9	0,15	0,19	0,07	<0,05	0,012	20	<15	<15	51	1
IP-6	54,6	0,05	0,41	0,35	0,33	40,7	0,89	0,70	0,035	1,8	0,20	0,24	0,11	<0,05	0,018	<20	<15	<15	45	1
IP-7	54,2	0,05	0,44	0,33	0,43	40,9	0,92	0,69	0,046	1,6	0,25	0,25	0,14	<0,05	0,019	<20	<15	<15	32	<1
IP-10	53,5	0,03	0,35	0,19	1,10	41,9	0,40	0,45	0,009	2,0	0,10	0,22	0,03	<0,05	0,004	25	<15	<15	31	<1

Excluídas as amostras acima, que representam cerca de 30% do material estudado, constata-se que nos concentrados constituídos essencialmente por apatita primária, sem impurezas de minerais carbonáticos, os teores detectados de CO_2 são os mais baixos, como em JU-MM-5, AR-MG-8, CA-MM-5 e CA-MM-9.

Os concentrados mais ricos em apatita secundária invariavelmente estão associados a níveis superficiais e intermediários dos perfis de intemperismo dos depósitos. Apresentam também teores significativos de CO_2 , desta vez participando da estrutura da carbonato-flúor-apatita reprecipitada. Este fato é constatado nos concentrados de Juquiá (JU-MC-1, JU-MC-4 e subordinadamente JU-MF-2), Araxá (AR-MC-5, AR-MM-4 e subordinadamente AR-MC-2), Catalão (CA-MM-6 e subordinadamente CA-MF-2) e em menor proporção nos de Tapira (TA-FT-1 e TA-SC-7), onde a relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ também é superior ao valor teórico aproximado de 1,32, em consequência do déficit de P_2O_5 substituído por CO_2 .

Em geral, excluída a presença de impurezas, o P_2O_5 apresenta um comportamento inverso ao do CO_2 , encontrando-se teores mais baixos nos concentrados constituídos principalmente por apatita secundária (JU-MC-4, JU-MC-1, AR-MC-5 e CA-MM-6). Nos concentrados JU-MC-4 e AR-MC-5 com predominância de apatita secundária, e portanto com teores mais elevados de CO_2 , observa-se também teores de F e relação $\text{F/P}_2\text{O}_5$ mais altos.

As relações descritas acima indicam a substituição do radical fosfato pelo carbonato, com alto teor de flúor, evidenciada nos concentrados essencialmente constituídos por apatita reprecipitada, sugerindo portanto a classificação desta variedade como carbonato-flúor-apatita.

Em uma flúor-apatita ideal, teórica, a relação $\text{F/P}_2\text{O}_5$ é 0,089. Porém os valores encontrados, na maioria dos concentrados constituídos predominantemente por apatitas primárias, para esta relação são mais baixos (0,040 a 0,060), o que sugere que a variedade primária é na realidade hidróxi-flúor-apatita (todos de Jacupiranga, AR-MG-8, IP-GL-6, IP-GL-7, CA-MM-5, TA-CC-3 e JU-MM-5).

Nos concentrados caracterizados pela mistura das variedades de apatita primária e secundária, como JU-MM-5, AR-MC-2, CA-MF-2 e CA-MM-15, entre outros, embora os valores da relação $\text{F/P}_2\text{O}_5$ sejam baixos, os teores de F são altos.

Teores mais elevados de Fe_2O_3 estão associados aos concentrados apatíticos obtidos de amostras representativas de materiais mais intensamente intemperizados (JU-MC-4, JU-MC-1, AR-MC-5, AR-MC-2, CA-MM-6 e IP-SI-10) ou aos elevados níveis de apatitas com forte impregnação superficial por óxido-hidróxido de ferro (CA-MO-11 e CA-MM-15), como observado pela microscopia ótica.

Teores mais elevados de SiO_2 nos concentrados estão normalmente relacionados às impurezas subordinadas, geralmente intercrescidas com apatita, de minerais silicáticos (IP-GL-6, IP-GL-7, CA-MV-10, CA-MM-15 e TA-MP-5), quartzo (IT-CA-1, IT-CA-2 e TA-CC-3) e sílex - material cimentado- (AR-MM-4, AR-MC-5, CA-MM-6, CA-MO-11, TA-SC-2 e TA-SC-7), segundo a microscopia ótica.

O concentrado JU-MC-4, contendo essencialmente apatitas secundárias, com teor de SiO_2 superior àquele obtido em amostra semelhante (JU-MC-1), pode ser sugestivo de outra variedade de apatita secundária no mesmo depósito, em consequência da ausência de contaminantes significativos. Nas mesmas amostras observa-se comportamento inverso do Na_2O em relação ao do SiO_2 . O Na_2O apresenta valores mais elevados apenas nas amostras JU-MC-1, IT-CA-1 e IT-CA-2. Através dos dados bibliográficos, pode-se supor que a entrada do CO_3 na estrutura seja acompanhada pela incorporação do Na.

Os concentrados de Barra do Itapirapuã apresentam teores de CO_2 , P_2O_5 e F similares àqueles das apatitas reprecipitadas. Por microscopia ótica foram identificadas evidências de processos de alteração, além da presença de carbonatos e de apatitas primárias e reprecipitadas. Estas apatitas apresentam ainda linhas de crescimento orientadas segundo o plano basal (001). As relações $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ se situam em torno de 1,34, mas os elevados teores de CO_2 , podem estar relacionados tanto à presença de carbonatos, como de carbonato-flúor-apatita. A presença desses minerais, carbonatos ou carbonato-apatita, tornam a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ superior a 1,32, indicando excesso de CaO devido aos carbonatos ou déficit de P_2O_5 , em função da substituição por CO_2 , nas carbonato-apatitas. Os índices próximos a 1,32 e os valores mais elevados de ETR e SrO obtidos nos concentrados purificados de Barra do Itapirapuã poderiam ser explicados pela presença de carbonato-apatita com substituição simultânea, do radical fosfato por carbonato e do CaO por alguns cátions, como ETR ou Sr por exemplo, o que causaria o decréscimo tanto do P_2O_5 como do CaO, mantendo a relação aparentemente equilibrada. Destaca-se ainda que nas apatitas de Barra do Itapirapuã foram detectados os maiores teores de ThO_2 , em torno de 0,2%, provavelmente associados também à substituição do cátion Ca.

A presença de carbonato-flúor-apatita como espécie primária é descrita na bibliografia como associada ao estágio final de formação dos carbonatitos, quando ocorre enriquecimento em ETR. Os resultados obtidos para Barra do Itapirapuã sugerem uma variedade de apatita primária específica.

Os teores de SrO nas apatitas dos depósitos de Jacupiranga e Ipanema são baixos, em torno de 0,40%. Nos demais depósitos ocorrem valores próximos a 1,0%, tanto em amostras constituídas essencialmente por apatitas primárias como naquelas com variedades secundárias. Embora os teores de MnO sejam percentualmente baixos, eles apresentam ligeiro incremento nas amostras constituídas principalmente por apatitas secundárias (JU-MC-1, JU-MC-4, AR-MC-5, AR-MC-2 e CA-MM-6).

Os valores mais elevados das razões SrO/MnO pertencem às apatitas de Barra do Itapirapuã (75 e 70), em concordância com as informações bibliográficas e com a variedade sugerida pela análise dos óxidos presentes. Para os concentrados de Araxá, Catalão e Tapira, constituídos principalmente por apatitas primárias, foram obtidas razões similares (AR-MG-8, CA-MM-9 e TA-CC-3) em torno de 37, enquanto que nos concentrados com predominância de apatita secundária, em Araxá e Catalão (AR-MC-5 e CA-MM-6), foram obtidas razões bem inferiores, de 8 e 9, respectivamente. Estes valores são próximos àqueles obtidos para os concentrados de apatitas secundárias de Juquiá (JU-MC-1, JU-MF-2 e JU-MC-4). No concentrado JU-MM-5 os valores obtidos sugerem a presença de vários tipos de apatita, sendo pouco conclusivos face à diversidade de tipos e complexidade das misturas de apatitas encontradas. As apatitas contidas nos concentrados de Jacupiranga apresentam valores relativamente baixos, em torno de 20 a 30, sendo que o maior valor ocorre na amostra representativa do carbonatito dolomítico.

Nos concentrados apatíticos de Tapira foram obtidos resultados inversos à tendência geral observada nos outros depósitos. As razões SrO/MnO, entre 32 e 55, são semelhantes entre as várias amostras estudadas e relativamente elevadas. Porém as amostras com grande contribuição de apatita secundária (TA-FT-1 e TA-SC-7) apresentam valores mais elevados do que aquele referente à apatita de rocha sã (TA-CC-3).

As baixas razões SrO/MnO obtidas para as apatitas primárias de Ipanema, representadas pelas amostras IP-GL-6 e IP-GL-7, podem refletir um ambiente diferenciado de formação das rochas glimeríticas, que, se admite, possam constituir parte de uma cúpula sobre uma possível massa carbonatítica mais extensa situada em profundidade.

A Tabela 3 apresenta o conteúdo total dos elementos terras raras, a somatória de ETR leves e ETR pesados, e as razões ETR leves/pesados e Lantânio (La)/Lutécio (Lu), presentes em amostras de concentrados de apatitas.

TABELA 3: Elementos Terras Raras nas Apatitas

ELEMENTOS TERRAS RARAS NAS APATITAS					
AMOSTRA	ETRL	ETRP	ETR-TOT	ETR-L/P	La/Lu
IT-1	10173,71	1579,76	11753,46	6,44	274,92
IT-2	8274,81	1242,91	9517,71	6,66	303,11
JA-1	1194,85	72,11	1266,95	16,57	1071,36
JA-2	1409,93	98,65	1508,58	14,29	859,52
JA-6	1803,68	74,21	1877,89	24,31	1828,67
JA-7	1461,48	63,76	1525,24	22,92	2558,65
JU-2	1062,82	99,53	1162,35	10,68	379,22
JU-4A	630,24	29,73	659,97	21,21	1223,81
JU-5	2697,54	138,13	2835,67	19,53	1219,29
TA-1	4426,24	178,95	4605,19	24,74	1987,14
TA-2	4974,42	248,89	5223,31	19,99	1491,31
TA-3	1500,54	69,35	1569,89	21,64	2352,94
TA-5	1822,02	110,86	1932,88	16,44	1629,48
TA-7	3221,04	98,22	3319,26	32,79	3609,23
AR-1	6385,99	325,55	6711,54	19,62	428,47
AR-2	4975,36	288,41	5263,77	17,25	901,63
AR-4	5527,57	362,71	5890,28	15,24	1224,94
AR-5	2205,82	119,76	2325,58	18,42	1317,31
AR-8	7098,74	250,85	7349,59	28,31	2798,79
CA-1	5168,45	147,93	5316,38	34,94	3898,78
CA-2	3947,91	106,58	4054,49	37,04	3990,16
CA-5	5423,15	133,52	5556,67	40,62	4421,739
CA-6	2853,39	78,65	2932,04	36,28	4624,68
CA-9	8105,75	216,32	8322,07	37,47	4669,27
CA-10	9714,45	205,53	9919,98	47,27	6023,14
CA-11	9497,19	308,49	9805,68	30,79	3249,57
CA-15	6898,21	225,71	7123,92	30,56	3951,78
IP-3	353,14	36,34	389,48	9,72	205,27
IP-4	352,51	35,32	387,83	9,98	187,29
IP-6	272,37	29,05	301,42	9,38	152,75
IP-7	361,87	30,75	392,62	11,77	230,46
IP-10	232,78	25,39	258,17	9,17	208,21

Nos depósitos estudados, os valores totais dos elementos terras raras nas apatitas situam-se entre dois extremos, representados pelos concentrados de Barra do Itapirapuã, com teores mais elevados em torno de 10.000 ppm, e os concentrados de Ipanema, com valores mais baixos da ordem de 300 ppm. Os valores obtidos para os concentrados de Barra do Itapirapuã são concordantes com as informações bibliográficas (Gomes *et al*, 1990), estando o elevado conteúdo de ETR totais relacionado ao estágio final de cristalização de carbonatitos (ankerítico).

Uma correlação entre os valores de ETR totais nas apatitas de Ipanema e o estágio de desenvolvimento de carbonatitos não é possível, pois as amostras representam rochas glimeríticas, supostamente associadas a um possível corpo carbonatítico em profundidade.

De maneira geral, as apatitas de Catalão e Araxá, onde também ocorrem glimeritos, mas comprovadamente associados a carbonatitos, apresentam valores totais de ETR elevados, da ordem de 5.000 a 9.000 ppm. Em Tapira são observados valores intermediários, em torno de 3.000 ppm. Jacupiranga e Juquiá apresentam os valores totais mais baixos, de 1.000 a 2.000 ppm.

As amostras de Juquiá são constituídas principalmente por apatitas secundárias (JU-MC-4), caracteristicamente com baixos teores de ETR totais. A amostra JU-MM-5, que apresenta maior contribuição de apatita primária apresenta conteúdo de ETR totais de 2836 ppm.

À semelhança de Juquiá, em Araxá e Catalão, os valores de ETR totais mais baixos são encontrados em concentrados constituídos essencialmente por apatita secundária (AR-MC-5 e CA-MM-6).

Uma das características das apatitas de carbonatitos é a elevada razão entre ETR leves e pesados, mostrando curvas de abundância de ETR, normalizadas em relação a condritos, com inclinação negativa, ou seja, com enriquecimento em ETR leves. Este enriquecimento também pode ser evidenciado pelas razões La/Yb ou La/Lu. Já a tendência típica das apatitas secundárias é de apresentar um enriquecimento relativo em ETR pesados, portanto com razões ETR leves/pesados inferiores àquelas das apatitas primárias.

Nos depósitos de Araxá e Catalão os índices mais elevados das razões ETR leves/pesados e La/Lu pertencem aos concentrados com larga predominância de apatita primária (AR-MG-8, CA-MM-5 e CA-MV-10), enquanto que um pequeno enriquecimento relativo em ETR pesados é observado nas amostras com predominância de apatitas reprecipitadas (AR-MC-5 e CA-MM-6).

Novamente, como nas razões SrO/MnO, os concentrados de Tapira apresentam comportamento inverso ou confuso em relação à tendência geral descrita. As apatitas primárias, representadas principalmente na amostra TA-CC-3, exibem razão intermediária em relação às outras amostras deste depósito.

As razões ETR leves/pesados dos concentrados de Jacupiranga e Juquiá não apresentam variações notáveis entre as diversas amostras do mesmo depósito.

A mais baixa razão entre ETR leves/pesados é verificada nas amostras de Barra do Itapirapuã e Ipanema, as quais apresentam curvas de distribuição similares (horizontalizadas), porém com diferentes valores absolutos.

4.3. Difração de Raios-X

As análises por difração de raios-X foram utilizados para avaliar dois parâmetros diferentes na definição dos tipos de apatitas, ou seja, as dimensões de cela unitária e o grau de cristalinidade.

4.3.1. Dimensões da Cella Unitária das Apatitas

Os valores dos parâmetros de rede calculados, associados aos dados bibliográficos, resultados de análises químicas e observações de microscopia ótica permitem uma primeira distinção entre alguns tipos de apatitas dos depósitos estudados.

Tanto as apatitas provenientes do carbonatito calcítico como as do carbonatito dolomítico, de **Jacupiranga**, apresentam dimensões de cela unitária bastante próximas, definindo apenas uma variedade de apatita primária (Tabela 4).

TABELA 4: Apatitas Primárias de Jacupiranga

Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	Erro Vol.	Figura Mérito
JA-CA-1	9,40114	0,00047	6,88566	0,00065	527,0318	0,0602	F(30)= 99 (0,008, 36)
JA-DO-2	9,39822	0,00040	6,88802	0,00057	526,8856	0,0510	F(30)= 109 (0,008,36)
JA-CA-3	9,40106	0,00037	6,88619	0,00052	527,0635	0,0471	F(30)= 106 (0,008,36)
JA-DO-4	9,40098	0,00035	6,88742	0,00049	527,1490	0,0441	F(30)= 110 (0,007,38)
JA-CM-5	9,39901	0,00039	6,88643	0,00050	526,8524	0,0476	F(30)= 105 (0,008,36)
JA-CO-6	9,39873	0,00026	6,88670	0,00034	526,8418	0,0317	F(30)= 152 (0,005,36)
JA-CMt-7	9,39959	0,00038	6,88742	0,00049	526,9933	0,0468	F(30)= 106 (0,008,36)
Média	9,39982	0,00037	6,88683	0,00051	526,9739	0,0469	F(30)= 112 (0,007,36)

A apatita primária de Jacupiranga exhibe valores do eixo "a" distintamente superiores ao da flúor-apatita ideal, enquanto que os do eixo "c" são bastante similares a ele. A maior expansão do eixo "a" em relação "c" sugere a presença do ânion OH na estrutura da apatita, substituindo parcialmente o F.

Os dados de microscopia ótica e análise química reforçam a indicação de hidróxi-flúor-apatita, com contribuição subordinada de Sr, como variedade única, primária, em Jacupiranga.

Em **Ipanema** os valores obtidos de cela unitária (Tabela 5), referem-se principalmente às variedades de apatitas primárias. A presença de apatitas secundárias é inquestionável, porém estas espécies ocorrem somente de forma subordinada, fato que compromete sua identificação exata.

As dimensões da cela unitária das apatitas primárias de Ipanema, tanto provenientes de fenito venulado como de glimeritos, são semelhantes. A maior expansão do eixo "a" é justificada pela presença do íon OH, sugerindo que a variedade primária seja hidróxi-flúor-apatita com contribuição subordinada de Sr.

Somente no concentrado da amostra IP-FV-1, oriunda do fenito venulado, foram definidos dois tipos de apatitas primárias com dimensões de cela unitária próximas, porém suficientemente distintas para sugerir a existência de diferentes gerações.

As apatitas secundárias de Ipanema, essencialmente associadas e subordinadas às espécies primárias, apresentam valores médios, imprecisos. Nos concentrados em que as dimensões de cela unitária para apatitas secundárias foram calculadas, a microscopia ótica permitiu identificar principalmente a variedade microcristalina.

TABELA 5: *Apatitas de Ipanema*

APATITA PRIMÁRIA							
Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
IP-FV-1	9,39378	0,00037	6,88825	0,00047	526,4058	0,0448	F(30)= 107 (0,008,36)
IP-FV-2	9,39032	0,00045	6,88866	0,00059	526,0493	0,0551	F(30)= 88 (0,010, 36)
IP-FV-3	9,39298	0,00036	6,88937	0,00047	526,4017	0,0441	F(30)= 100 (0,008,36)
IP-MM-4	9,39173	0,00032	6,88767	0,00043	526,1312	0,0398	F(30)= 113 (0,007,36)
IP-GL-5	9,39417	0,00035	6,88864	0,00046	526,4793	0,0432	F(30)= 105 (0,008,36)
IP-GL-6	9,39482	0,00040	6,88822	0,00053	526,5200	0,0494	F(30)= 90 (0,009, 38)
IP-GL-7	9,39067	0,00037	6,88845	0,00049	526,0717	0,0454	F(30)= 128 (0,006,38)
IP-GI-8	9,39293	0,00034	6,88891	0,00046	526,3603	0,0427	F(30)= 129 (0,006,36)
IP-GI-9	9,39022	0,00036	6,88875	0,00048	526,0447	0,0449	F(30)= 118 (0,007,36)
IP-SI-10	9,39256	0,00035	6,88920	0,00046	526,3412	0,0433	F(30)= 98 (0,009, 36)
Média	9,39242	0,00037	6,88861	0,00048	526,2805	0,0453	F(30)= 108 (0,008,36)

VARIEDADE DE APATITA PRIMÁRIA

IP-FV-1	9,39193	0,00099	6,88563	0,00099	525,9983	0,1213	F(15)= 25 (0,011, 54)
---------	---------	---------	---------	---------	----------	--------	-----------------------

APATITA SECUNDÁRIA (*)

IP-MM-4	9,36443	0,00117	6,86697	0,00209	521,5050	0,1756	F(12)= 15 (0,014, 57)
IP-GL-5	9,36143	0,00133	6,88774	0,00140	522,7476	0,1547	F(12)= 15 (0,014, 57)
IP-GL-7	9,36256	0,00083	6,86751	0,00142	521,3379	0,1222	F(13)= 24 (0,010, 57)
IP-GI-9	9,36283	0,00129	6,86763	0,00208	521,3764	0,1703	F(11)= 13 (0,014, 57)
IP-SI-10	9,36541	0,00127	6,87427	0,00304	522,1688	0,2085	F(13)= 13 (0,017, 57)
Média	9,36333	0,00118	6,87282	0,00201	521,8271	0,1663	F(12)= 16 (0,014, 57)

(*) Valores pouco precisos

Em **Tapira**, também foram identificados também dois tipos principais de apatitas, primárias e reprecipitadas, conforme Tabela 6. A variedade reprecipitada, como no depósito de Ipanema, ocorre associada e subordinada à espécie primária, resultando em determinações de cela unitária pouco precisas.

A expansão dos eixos das apatitas primárias de Tapira deve ser associada à substituição do Ca por Sr, devido aos teores de SrO relativamente elevados, entre 0,75 e 1,10 %, encontrados nas análises químicas.

Estas análises químicas também indicam, nos concentrados de Tapira, a provável substituição do F por OH, devido à relação F/P₂O₅ bastante inferior ao da fluorapatita ideal. Esta indicação corrobora e justifica os valores de cela unitária, observando-se maior expansão do eixo "a" em relação ao "c". A variedade de apatita primária no depósito de Tapira é definida como estrôncio-hidróxi-fluor-apatita.

Embora as apatitas secundárias de Tapira estejam intimamente associadas e muito subordinadas às apatitas primárias, gerando valores imprecisos de cela unitária, elas apresentam valores do eixo "a", em geral, superiores aos obtidos nos concentrados com "misturas" de Araxá e Ipanema. No entanto, as análises químicas não apresentam qualquer

enriquecimento relativo que identifique as características da espécie secundária. Por microscopia ótica as variedades secundárias micro- e criptocristalina, esta última reprecipitada de forma orientada, são predominantes nestes concentrados.

TABELA 6: *Apatitas de Tapira*

APATITA PRIMÁRIA							
Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
TA-FT-1	9,40687	0,00035	6,88988	0,00050	527,9981	0,0463	F(30)= 128 (0,006,38)
TA-FT-1A	9,40703	0,00045	6,88970	0,00055	528,0023	0,0543	F(30)= 82 (0,009, 40)
TA-SC-2	9,40833	0,00042	6,89042	0,00054	528,2028	0,0525	F(30)= 99 (0,008, 38)
TA-CC-3	9,40593	0,00047	6,89013	0,00067	527,9120	0,0601	F(30)= 72 (0,011, 38)
TA-MP-4	9,40303	0,00052	6,89493	0,00067	527,9546	0,0624	F(30)= 69 (0,011, 38)
TA-MP-5	9,40131	0,00050	6,89146	0,00058	527,4953	0,0583	F(30)= 78 (0,010, 38)
TA-SC-6	9,40817	0,00054	6,89350	0,00070	528,4216	0,0662	F(30)= 64 (0,013, 36)
TA-SC-7	9,40661	0,00049	6,89272	0,00063	528,1874	0,0598	F(30)= 74 (0,010, 40)
Média	9,40591	0,00047	6,89159	0,00061	528,0218	0,0575	F(30)= 83 (0,010, 38)
APATITA SECUNDÁRIA (*)							
TA-FT-1	9,36341	0,00174	6,86933	0,00175	521,5702	0,1924	F(9)= 11 (0,014, 55)
TA-FT-1A	9,37363	0,00118	6,86889	0,00122	522,6760	0,1329	F(7)= 13 (0,009, 57)
TA-SC-2	9,37744	0,00106	6,86839	0,00106	523,0634	0,1211	F(6)= 14 (0,008, 57)
TA-MP-5	9,36938	0,00088	6,87312	0,00127	522,5241	0,1114	F(7)= 15 (0,008, 57)
TA-SC-6	9,36779	0,00158	6,88980	0,00266	523,6145	0,1708	F(9)= 12 (0,013, 56)
TA-SC-7	9,37284	0,00107	6,86943	0,00133	522,6293	0,1205	F(7)= 14 (0,009, 56)
Média	9,37075	0,00125	6,87316	0,00155	522,6796	0,1415	F(7)= 13 (0,010, 56)

(*) Valores pouco precisos

Em **Araxá**, os parâmetros de rede, permitiram identificar dois tipos principais de apatita, primária e reprecipitada (Tabela 7). Na maioria das amostras a variedade reprecipitada é subordinada, gerando também dados de cela unitária pouco precisos, com valores de figura de mérito abaixo ou próximo de 20 (limite inferior de confiabilidade). No entanto, a amostra AR-MC-5 é constituída essencialmente de apatita reprecipitada, permitindo uma definição segura da variedade presente.

Os valores de cela unitária da apatita primária de Araxá são, tanto em relação ao eixo "a" como ao eixo "c", bastante superiores àqueles da flúor-apatita teórica. A expansão dos dois eixos deve estar associada à substituição de Ca por Sr, visto que as análises químicas dos concentrados mostram teores de SrO em geral elevados, da ordem de 1,10 a 1,20 %. A diferença entre a expansão do eixo "a" em relação ao eixo "c" é justificada pela provável presença de OH na posição do F. Estes resultados indicam ser estrôncio-hidróxi-flúor-apatita a variedade primária no depósito de Araxá.

Em relação à variedade de apatita reprecipitada, precisamente definida na amostra AR-MC-5, os valores de cela unitária (9,36 e 6,89 Å) são semelhantes aos das variedades carbonato-apatita (francolita) ou lewistonita (Nriagu, 1984). Os resultados de

análise química apresentam teores relativamente superiores principalmente de CO₂ (2,20 %) e F (3,10 %), sugerindo, portanto, carbonato-flúor-apatita com contribuição de estrôncio como variedade reprecipitada. Nesta amostra as principais variedades morfológicas de apatitas, definidas por microscopia ótica, são prismática radial e microcristalina.

TABELA 7: Apatitas de Araxá

APATITA PRIMÁRIA							
Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
AR-MN-1	9,39986	0,00047	6,89046	0,00058	527,2554	0,0553	F(30)= 93 (0,009, 36)
AR-MC-2	9,39605	0,00057	6,88996	0,00072	526,7913	0,0700	F(30)= 75 (0,010, 40)
AR-MF-3	9,39310	0,00067	6,89195	0,00086	526,6116	0,0832	F(30)= 53 (0,013, 43)
AR-MM-4	9,40052	0,00044	6,88932	0,00055	527,2426	0,0525	F(30)= 91 (0,008, 40)
AR-MM-6	9,40704	0,00035	6,89017	0,00045	528,0399	0,0426	F(30)= 111 (0,007, 36)
AR-MM-7	9,40233	0,00039	6,88971	0,00050	527,4758	0,0473	F(30)= 98 (0,009, 36)
AR-MG-8	9,39810	0,00043	6,89181	0,00055	527,1611	0,0521	F(30)= 88 (0,009, 36)
AR-MG-9	9,40114	0,00046	6,88853	0,00057	527,2521	0,0546	F(30)= 91 (0,009, 38)
Média	9,39977	0,00047	6,89024	0,00060	527,2287	0,0572	F(30)= 88 (0,009, 38)
APATITA SECUNDÁRIA							
AR-MC-2	9,36608	0,00094	6,86788	0,00168	521,7581	0,1412	F(18)= 21 (0,015, 57)
AR-MF-3*	9,36421	0,00091	6,85612	0,00236	520,6562	0,1843	F(15)= 17 (0,016, 57)
AR-MM-4*	9,36613	0,00140	6,87002	0,00216	521,9262	0,1943	F(9)= 13 (0,015, 45)
AR-MC-5	9,35822	0,00048	6,89390	0,00084	522,8560	0,0674	F(30)= 80 (0,008, 45)
AR-MM-6*	9,35517	0,00276	6,86985	0,00246	520,6924	0,2909	F(7)= 13 (0,015, 36)
Média	9,36196	0,00130	6,87155	0,00190	521,5778	0,1756	F(16)= 29 (0,014, 48)

* Valores pouco precisos

Negrito - Amostra representativa da variedade reprecipitada e precisamente definida.

A difração de raios-X permitiu definir em **Catalão**, tal como em Araxá, Tapira e Ipanema, duas variedades de apatita, primária e secundária (Tabela 8). As dimensões de cela unitária das apatitas primárias dos diversos concentrados de Catalão são bastante semelhantes. Exclui-se desta tendência apenas o eixo "a" das apatitas primárias do concentrado CA-MM-12, que exibe um valor de 9,388 Å, inferior aos demais.

Os valores médios dos eixos são próximos daqueles obtidos para as apatitas primárias de Araxá e Tapira, apresentando apenas um ligeiro decréscimo do eixo "a". Também em Catalão, a expansão de ambos os eixos, em relação aos valores para a flúor-apatita ideal, pode estar associada à substituição do Ca por Sr, pois os teores de SrO são relativamente elevados, em torno de 0,73 a 1,30 %. A expansão diferenciada do eixo "a" deve ser relacionada à substituição do F por OH, como indicado pela razão F/P₂O₅, em torno de 0,4 a 0,7. O valor mais baixo do eixo "a", em relação às apatitas primárias dos depósitos de Araxá e Tapira, pode ser indicativo de diferentes proporções de substituição do F por OH. As apatitas primárias presentes nos concentrados de Catalão podem ser definidas como estrôncio-hidróxi-flúor-apatita, como aquelas de Araxá e Tapira.

TABELA 8: Apatitas de Catalão

APATITA PRIMÁRIA							
Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
CA-MC-1	9,39096	0,00032	6,89195	0,00041	526,3715	0,0384	F(30)= 131 (0,006,36)
CA-MF-2	9,39167	0,00037	6,88951	0,00046	526,2645	0,0438	F(30)= 106 (0,007,40)
CA-MS-3*	9,38617	0,00136	6,87459	0,00521	524,5106	0,3226	F(12)= 14 (0,015, 57)
CA-MF-4	9,39678	0,00049	6,89086	0,00056	526,9409	0,0577	F(30)= 89 (0,009, 36)
CA-MM-5	9,39705	0,00045	6,89140	0,00053	527,0132	0,0534	F(30)= 96 (0,008, 40)
CA-MM-6	9,39371	0,00045	6,89250	0,00052	526,7222	0,0530	F(30)= 91 (0,008, 40)
CA-MM-7	9,39646	0,00034	6,89578	0,00039	527,2820	0,0396	F(30)= 133 (0,006,40)
CA-MM-8	9,39374	0,00033	6,89177	0,00042	526,6695	0,0398	F(30)= 123 (0,006,40)
CA-MM-9	9,39643	0,00039	6,89136	0,00051	526,9404	0,0481	F(30)= 110 (0,008,36)
CA-MV-10	9,39617	0,00037	6,89254	0,00048	527,0011	0,0453	F(30)= 110 (0,008,36)
CA-MO-11	9,39406	0,00045	6,89180	0,00058	526,7078	0,0548	F(30)= 96 (0,008, 38)
CA-MM-12	9,38790	0,00037	6,89188	0,00049	526,0239	0,0458	F(30)= 95 (0,008, 40)
CA-MM-13	9,39376	0,00038	6,89280	0,00049	526,7514	0,0458	F(30)= 105 (0,008,36)
CA-MM-15	9,39242	0,00042	6,89179	0,00054	526,5234	0,0507	F(30)= 100 (0,008,38)
Média Geral	9,39338	0,00046	6,89075	0,00083	526,5516	0,0671	F(29)= 100 (0,008,40)
Média s/CA-3	9,39393	0,00039	6,89200	0,00049	526,7086	0,0474	F(30)= 107 (0,008,38)
APATITA SECUNDÁRIA							
CA-MF-2	9,35855	0,00084	6,87132	0,00173	521,1802	0,1388	F(14)= 21 (0,012, 53)
CA-MS-3	9,34988	0,00061	6,89558	0,00100	522,0520	0,0844	F(30)= 64 (0,010, 48)
CA-MM-6	9,35178	0,00079	6,88395	0,00184	521,3825	0,1220	F(20)= 31 (0,011, 56)
CA-MM-7*	9,36916	0,00109	6,87616	0,00184	522,7306	0,1530	F(10)= 14 (0,012, 57)
CA-MM-12*	9,35699	0,00117	6,87214	0,00201	521,0684	0,1620	F(14)= 15 (0,016, 57)
Média	9,35576	0,00090	6,87983	0,00168	521,6827	0,1320	F(18)= 29 (0,012, 54)

(*) Valores pouco precisos

A variedade de apatita secundária apresenta parâmetros de rede definidos com maior precisão no concentrado CA-MS-3 (9,350 e 6,896 Å) e subordinadamente no CA-MM-6 (9,352 e 6,884 Å), próximos aos da francolita ou lewistonita. Os resultados de análise química do concentrado CA-MM-6 exibem elevados teores relativos de CO₂ (1,30 %) e F (1,90 %) e teores baixos de Na₂O, que permite definir as apatitas secundárias de Catalão, semelhantes às de Araxá, como sendo carbonato-flúor-apatita com contribuição de estrôncio.

As variedades de apatitas secundárias, identificadas por microscopia ótica nos concentrados CA-MS-3 e CA-MM-6, são predominantemente do tipo microcristalina e prismática radial, de granulação mais grossa quando comparadas com as de outros depósitos, como Juquiá e Araxá.

Em **Barra do Itapirapuã**, a difração de raios-X, permitiu identificar apenas uma variedade de apatita, com dimensões de cela unitária peculiares (Tabela 9).

TABELA 9: *Apatitas de Barra do Itapirapuã*

Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
IT-CA-1	9,37194	0,00042	6,89680	0,00053	524,6108	0,0506	F(30)= 115 (0,007,36)
IT-CA-2	9,37134	0,00038	6,89444	0,00053	524,3649	0,0471	F(30)= 131 (0,006,40)
Média	9,37164	0,00040	6,89562	0,00053	524,4879	0,0489	F(30)= 123 (0,007,38)

Os valores do eixo "a" são próximos ao da flúor-apatita ideal, porém os valores de "c" são bastante superiores. Correlacionando os valores de cela unitária com os resultados de análise química, verifica-se elevados conteúdos de Sr (1,40 e 1,50 % SrO), que substituindo o Ca causa expansão de ambos os eixos. Por outro lado, teores relativamente elevados de CO₂ (1,50 e 1,70 %), causando diminuição de "a" e aumento de "c" quando da substituição do PO₄, justificam a diferença de expansão entre os eixos. Além disso, observa-se teores relativos elevados de Na₂O, ThO₂, óxidos de ETR, Al₂O₃, BaO, S e F, que provavelmente compõem a estrutura da apatita, acompanhados por baixos teores relativos de CaO e P₂O₅ em relação a outros concentrados.

Por microscopia ótica verificou-se nos concentrados de Barra do Itapirapuã a presença tanto de apatitas primárias como de secundárias. Através dos parâmetros de rede e dos resultados de análise química, as variedades de apatita presentes nos concentrados desse complexo, de genese controvertida, podem ser definidas como estrôncio-carbonato-flúor-apatita com contribuições de Na, Th, ETR, Al, Ba e S.

Nos cinco concentrados de **Juquiá**, a difração de raios-X permitiu identificar diversos tipos de apatita, tentativamente diferenciados e classificados através das dimensões de cela unitária e dos resultados de análise química (Tabela 10).

Os valores de cela unitária da primeira variedade primária (9,393 e 6,891 Å) são similares àqueles da estrôncio-hidróxi-flúor-apatita primária de Catalão (9,394 e 6,892 Å), o que corrobora e sustenta sua classificação. Resultados de análise química desses concentrados mostram teores relativamente elevados de Sr, que substituindo o Ca causa a expansão de ambos os eixos. Além disso, as razões F/P₂O₅ inferiores às da flúor-apatita ideal sugerem a substituição do F por OH; isto justifica a expansão diferenciada do eixo "a", de 0,023 Å, enquanto que em "c" tem-se metade deste valor (expansão de 0,011 Å).

Já no segundo tipo considerado primário, verifica-se que a expansão de "a" e "c" é quase equivalente, de 0,014 e 0,008 Å, respectivamente, e que os resultados de análise química mostram teores de SrO ainda mais elevados. Estes dados sustentam a indicação de uma espécie com efeito predominante de Sr sobre OH, considerada então como hidróxi-estrôncio-flúor-apatita.

As variedades de apatitas classificadas como secundárias apresentam valores médios de cela unitária, ordenados de forma decrescente, de 9,363 / 6,897; 9,353 / 6,893; e 9,339 / 6,883 Å, que de modo geral são comparáveis aos valores de variedades de carbonato-apatita referidos na literatura. Estas tipos de apatitas secundárias ocorrem predominantemente nos concentrados JU-MC-1 e JU-MC-4, representativos do minério compacto, apresentando os maiores teores de CO₂ e os menores teores de P₂O₅, entre todos os depósitos estudados. Os reflexos desta substituição justificam, em parte, os valores dos parâmetros "a" e "c".

O concentrado JU-MC-1, que melhor caracteriza a espécie secundária, com cela unitária de 9,363 e 6,897 Å, apresenta também o maior teor de Na₂O, além de teores mais elevados de SrO, MgO e S. Como a incorporação de Sr aumenta a dimensão da cela, enquanto que o Na e Mg acompanham as distorções causadas pelo CO₂, esta variedade, com valor de

cela unitária ligeiramente expandido, pode ser definida como sódio-estrôncio-flúor-carbonato-apatita com contribuições de Mg e S.

TABELA 10: Apatitas de Juquiá

(Sr)-OH-F-APATITA (PRIMÁRIA)							
Amostra	"a" (Å)	Erro "a"	"c" (Å)	Erro "c"	Volume	ErroVol.	Figura Mérito
JU-MF-2	9,39724	0,00039	6,89033	0,00082	526,9525	0,0672	F(14)= 43 (0,005, 66)
JU-MF-2	9,39502	0,00041	6,88814	0,00053	526,5360	0,0498	F(30)= 96 (0,009, 36)
JU-MM-3	9,39010	0,00039	6,89397	0,00062	526,4296	0,0522	F(30)= 69 (0,008, 56)
JU-MM-5*	9,38838	0,00085	6,89189	0,00118	526,0781	0,1078	F(14)= 19 (0,011, 66)
Média	9,39269	0,00051	6,89108	0,00079	526,4991	0,0693	F(22)= 57 (0,008, 56)
(OH)-Sr-F-APATITA (PRIMÁRIA)							
JU-MM-3	9,38532	0,00108	6,88923	0,00079	525,5320	0,1076	F(25)= 40 (0,011, 56)
JU-MM-5	9,38448	0,00035	6,88946	0,00046	525,4561	0,0430	F(30)= 103 (0,008,38)
JU-MM-5	9,38153	0,00063	6,88427	0,00085	524,7299	0,0815	F(14)= 37 (0,007, 56)
Média	9,38378	0,00069	6,88765	0,00070	525,2393	0,0774	F(23)= 60 (0,009, 50)
Na-Sr-F-CO ₃ -APATITA (SECUNDÁRIA)							
<i>JU-ApSec**</i>	<i>9,37006</i>	<i>0,00035</i>	<i>6,88607</i>	<i>0,00048</i>	<i>523,5843</i>	<i>0,0429</i>	<i>F(30)= 111 (0,006,43)</i>
JU-MC-1	9,36399	0,00069	6,90400	0,00077	524,2682	0,0829	F(24)= 39 (0,011, 57)
JU-MC-1	9,35929	0,00044	6,90060	0,00051	523,4840	0,0505	F(30)= 80 (0,009, 40)
JU-MF-2*	9,36505	0,00125	6,89176	0,00181	523,4567	0,1551	F(17)= 18 (0,017, 57)
JU-MM-3	9,36240	0,00066	6,89039	0,00106	523,0565	0,0838	F(30)= 45 (0,012, 57)
Média	9,36268	0,00076	6,89669	0,00104	523,5664	0,0931	F(25)= 46 (0,012, 53)
(Na-Si)-F-CO ₃ -APATITA (SECUNDÁRIA)							
JU-MC-1	9,35469	0,00075	6,89609	0,00080	522,6277	0,0858	F(16)= 27 (0,011, 57)
JU-MM-3	9,35657	0,00088	6,88459	0,00132	521,9659	0,1017	F(15)= 23 (0,011, 57)
JU-MC-4	9,35194	0,00059	6,89712	0,00080	522,3979	0,0730	F(19)= 38 (0,009, 57)
JU-MC-4	9,34802	0,00031	6,89401	0,00042	521,7254	0,0381	F(30)= 113 (0,006,45)
Média	9,35281	0,00063	6,89295	0,00084	522,1792	0,0747	F(20)= 50 (0,009, 54)
(Si)-F-CO ₃ -APATITA (SECUNDÁRIA)							
JU-MC-4	9,34393	0,00061	6,88583	0,00106	520,6500	0,0835	F(22)= 42 (0,009, 56)
JU-MC-4*	9,33486	0,00082	6,88114	0,00153	519,2855	0,1360	F(11)= 20 (0,010, 57)
Média	9,33940	0,00072	6,88349	0,00130	519,9678	0,1098	F(17)= 31 (0,010, 57)

(*) Valores pouco precisos

(JU-ApSec**) Amostra de frente de lavra, com apatita secundária selecionada manualmente para análise por difração de raios-X, para referência; não considerada nos cálculos de valores médios.

A variedade de apatita secundária com valor médio de cela unitária 9,353 e 6,893 Å foi identificada nos concentrados JU-MC-1 e JU-MC-4, ela apresenta valores similares aos das apatitas secundárias de Catalão (CA-MS-3 e CA-MM-6), definidas como carbonato-flúor-apatita com contribuição de estrôncio. Estes concentrados apresentam teores mais elevados de Na (JU-MC-1) e Si (JU-MC-4), que podem facilmente estar incorporados na estrutura das apatitas secundárias. Esta espécie, em função dos altos teores de CO₂, corresponde a flúor-carbonato-apatita com contribuição de Na, Si e subordinadamente Sr.

A apatita secundária definida por cela unitária de 9,339 e 6,883 Å ocorre predominantemente no concentrado JU-MC-4, que apresenta ligeiro enriquecimento em SiO₂ (0,74%), F, Al₂O₃, MgO, MnO, além do já citado CO₂ (3,80%). Os efeitos da substituição do PO₄ por CO₃, são provavelmente os mais significativos. O F, Al, Mg e Mn podem acompanhar estas distorções, enquanto que a incorporação do Si na estrutura da apatita pode causar a expansão dos eixos. Esta variedade de apatita secundária seria, então, uma flúor-carbonato-apatita com contribuição de Si, Al, Mg e subordinadamente Mn.

As apatitas carbonatadas, secundárias, de Juquiá, segundo a microscopia ótica, são principalmente microcristalinas e subordinadamente prismáticas radiais e criptocristalinas, ocorrendo predominantemente nos concentrados JU-MC-1 e JU-MC-4.

De forma global, o grupo das apatitas primárias com valores do eixo "a" entre 9,385 e 9,410 Å e do eixo "c" entre 6,885 e 6,895 Å, correspondem às variedades de hidróxi-flúor-apatita com proporções variáveis de estrôncio.

As apatitas de Barra do Itapirapuã indicam uma variedade específica (9,372 e 6,895 Å), sugerida como estrôncio-carbonato-flúor-apatita com sódio e elementos terras raras.

As apatitas secundárias, de modo geral, são variedades carbonatadas, com eixo "a" diminuído e o "c" expandido. Em função de outras incorporações simultâneas, como de Sr, Na, Si, Al, ETR, Mg, Mn, etc., apresentam maiores variações nos valores dos eixos "a" (9,34 a 9,36 Å) e "c" (6,88 a 6,90 Å).

4.3.2. Cristalinidade

De acordo com o método desenvolvido por Murata & Norman (1976) e aplicado para apatitas por Rodrigues (1992), foram calculados os índices de cristalinidade das apatitas presentes nos depósitos estudados, utilizando-se os picos (211) e (112). Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Correlacionando os índices de cristalinidade com os resultados de microscopia ótica, análises químicas e dimensões de cela unitária, verifica-se, como tendência geral, que os mais baixos índices correspondem aos concentrados compostos essencialmente por apatitas secundárias, que são mais frequentes nos depósitos de Juquiá, Araxá e Catalão.

Os índices das apatitas de **Jacupiranga**, **Ipanema** e **Tapira** apresentam-se aglutinados, definindo um agrupamento de maior cristalinidade. Dentre estes depósitos, os concentrados de Tapira apresentam comportamento mais disperso, atingindo até níveis de cristalinidade intermediários (TA-FT-1A = 0,724 / 0,680), próximos àqueles dos concentrados de **Catalão** e **Barra do Itapirapuã**. Esta dispersão pode estar relacionada com a participação das variedades de apatita primária e secundária nos concentrados.

TABELA 11: Medida de Cristalinidade por Difração de Raios-X

Amostra	Índice Altura	Índice Área	Superf. Espec. Aparente	Altura / Área
JA-CA-1	0,881	0,833	1,209	1,057
JA-DO-2	0,866	0,817	1,245	1,060
JA-CA-3	0,881	0,832	1,193	1,059
JA-DO-4	0,855	0,808	1,114	1,058
JA-CM-5	0,862	0,813	1,204	1,061
JA-CO-6	0,857	0,800	1,030	1,071
JA-CMt-7	0,867	0,820	0,855	1,058
IP-FV-1	0,844	0,787	0,877	1,072
IP-FV-2	0,835	0,784	0,883	1,064
IP-FV-3	0,789	0,740	1,123	1,067
IP-MM-4	0,828	0,773	1,095	1,071
IP-GL-5	0,851	0,804	1,057	1,058
IP-GL-6	0,806	0,739	1,007	1,091
IP-GL-7	0,826	0,767	0,859	1,078
IP-GI-8	0,826	0,776	0,936	1,064
IP-GI-9	0,816	0,762	1,240	1,071
IP-SI-10	0,807	0,751	1,206	1,075
TA-FT-1	0,786	0,719	1,122	1,093
TA-FT-1A	0,724	0,680	1,196	1,064
TA-SC-2	0,798	0,741	0,986	1,077
TA-CC-3	0,868	0,821	0,976	1,058
TA-MP-4	0,856	0,806	1,083	1,063
TA-MP-5	0,795	0,732	1,016	1,086
TA-SC-6	0,752	0,688	1,052	1,093
TA-SC-7	0,798	0,738	0,936	1,082
AR-MN-1	0,691	0,624	1,194	1,108
AR-MC-2	0,573	0,550	1,173	1,041
AR-MF-3	0,507	0,493	0,888	1,030
AR-MM-4	0,619	0,566	0,907	1,095
AR-MC-5	0,431	0,492	1,216	0,877
AR-MM-6	0,603	0,541	1,047	1,114
AR-MM-7	0,784	0,710	0,934	1,103
AR-MG-8	0,816	0,983	1,005	0,830
AR-MG-9	0,803	0,967	1,033	0,831
CA-MC-1	0,821	0,778	1,077	1,056
CA-MF-2	0,618	0,580	1,183	1,066
CA-MS-3	0,268	0,396	0,993	0,676
CA-MF-4	0,768	0,712	1,163	1,078
CA-MM-5	0,803	0,751	1,446	1,070
CA-MM-6	0,531	0,487	0,878	1,090
CA-MM-7	0,737	0,694	1,012	1,061
CA-MM-8	0,715	0,659	1,029	1,085
CA-MM-9	0,810	0,753	1,157	1,076
CA-MV-10	0,802	0,751	1,089	1,067
CA-MO-11	0,735	0,687	0,972	1,070
CA-MM-12	0,661	0,623	1,058	1,060
CA-MM-13	0,726	0,684	1,234	1,062
CA-MM-15	0,512	0,454	1,248	1,127

IT-CA-1	0,704	0,686	1,106	1,027
IT-CA-2	0,695	0,682	1,022	1,019
JU-MC-1	0,423	0,419	0,969	1,010
JU-MF-2	0,772	0,717	0,999	1,077
JU-MM-3	0,583	0,559	1,097	1,042
JU-MC-4	0,334	0,460	1,104	0,725
JU-MM-5	0,793	0,751	1,184	1,056

Os concentrados de **Araxá**, **Juquiá** e **Catalão** apresentam ampla variedade nos níveis de cristalinidade, desde os índices mais elevados até os mais baixos. Esta distribuição está vinculada à presença de concentrados essencialmente constituídos por apatita primária e de outros constituídos principalmente por variedades secundárias. Os valores médios mais baixos do "índice-altura" são verificados em Juquiá (0,581) e Araxá (0,647), como consequência da maior participação de apatitas secundárias nos concentrados.

De acordo com os resultados, verifica-se que o método baseado em medidas dos picos associados (211) e (112), é indicativo do grau de cristalinidade do concentrado global e também da presença de apatita secundária, visto que cristalinidade mais baixa é característica marcante das apatitas reprecipitadas.

4.4. Espectrofotometria no Infra-Vermelho

As análises por espectrofotometria no infra-vermelho foram utilizadas para confirmar a presença do grupo OH na estrutura das apatitas, anteriormente sugeridas por difração de raios-X e análises químicas, através das bandas adicionais de vibração, fundamental e de liberação, nas posições $3560 \approx 3570 \text{ cm}^{-1}$ e $630 \approx 635 \text{ cm}^{-1}$, e a presença do radical carbonato, através das bandas, de flexão e estiramento, nas posições $860 \approx 885 \text{ cm}^{-1}$ e duplete de $1465\text{-}1542 \text{ cm}^{-1}$, para carbonato-apatitas tipo A, ou $1430\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$, para as tipo B.

4.4.1. Grupos Iônicos presentes nas Apatitas

Nos concentrados portadores de apatitas primárias, a presença do grupo iônico OH foi indicada através da banda de vibração fundamental em torno de 3540 cm^{-1} (3546 cm^{-1} - valor teórico - interação entre OH-F) e da banda associada, na região de 470 cm^{-1} ($V_3\text{-}V_4$). Em geral, não foi observada a banda de liberação em 630 cm^{-1} , verificando-se porém a constante presença da banda associada $720\approx 740 \text{ cm}^{-1}$. As posições das bandas nos espectros dos concentrados e a identificação dos grupos iônicos correspondentes são apresentadas na Tabela 12, onde as amostras mais significativas de apatitas secundárias estão assinaladas em negrito.

O grupo OH está ausente ou ocorre de forma muito subordinada nos concentrados constituídos essencialmente por apatita secundária, onde conjuntamente se verifica o domínio das bandas relacionadas com carbonato-apatita tipo B.

A presença do grupo CO_3 , seja na forma de minerais carbonáticos ou na estrutura das apatitas, é caracteristicamente identificada a partir de fortes bandas de vibração na região $1450\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ (V_3), bandas de intensidade intermediária em $890\approx 800 \text{ cm}^{-1}$ (V_2) e $760\approx 670 \text{ cm}^{-1}$ (V_4). Calcita e dolomita apresentam fortes bandas nas posições $1435\approx 10$ e $1450\approx 30 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente; já o duplete que identifica a presença de CO_3 na estrutura

das apatitas posiciona-se em $1455 \approx 60$ e $1420 \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ quando da substituição do PO_4 , além da banda de flexão em $860 \approx 85 \text{ cm}^{-1}$.

Em vários concentrados, mas principalmente nos de **Jacupiranga, Ipanema e Tapira** verifica-se a presença de bandas em torno de 675 cm^{-1} (V_4), relacionadas à presença de minerais carbonáticos, como calcita e dolomita. Assim, para definir a presença de carbonato na estrutura das apatitas, de forma segura, considera-se o posicionamento do dubleto acima mencionado e a ausência da banda em torno de 675 cm^{-1} .

Torna-se importante salientar que a espectrofotometria no infra-vermelho identifica apenas a presença de grupos iônicos; a técnica, portanto, não permite qualquer conclusão ou confirmação de substituições na posição dos cátions.

TABELA 12: Grupos iônicos na estrutura das apatitas

Amostra	Grupo PO_4					Grupo OH		Grupo CO_3	
	V_1	V_3	V_1+V_3	V_4	V_3-V_4	V	Outras	V_4 ou V_2	V_3
JA-CA-1	962	1094-1043	1992	603-573	472	3542	720	673	1469-1435
JA-DO-2	963	1094-1043	1993	603-573	471	3537	732	674	1437
JA-CA-3	963	1094-1043	1992	603-573	473	3539	730	674	1468-1435
JA-DO-4	962	1095-1043	1999	604-573	475	3538	735	885	1435
JA-CM-5	963	1093-1044	1992	603-574	471	3541	730	673	1467-1417
JA-CO-6	962	1095-1044	1994	604-573	471	3538	732	-	1469-1419
JA-CMt-7	963	1094-1043	1992	603-573	472	3537	733	674	1468-1418
IP-FV-1	964	1093-1045	1993	603-574	473	3436	741	676	1465-1417
IP-FV-2	964	1094-1044	2007	603-574	476	3536	743	-	1466-1417
IP-FV-3	964	1094-1044	1993	603-574	473	3536	739	674	1466-1418
IP-MM-4	963	1096-1045	1992	604-574	466	3538	737	673	1468-1420
IP-GL-5	963	1093-1040	1992	603-574	472	3536	737	676	1466-1417
IP-GL-6	963	1093-1044	2006	603-574	473	3536	735	670	1466-1418
IP-GL-7	963	1094-1044	2007	603-574	473	3536	742	-	1466-1417
IP-GI-8	964	1094-1044	1994	603-574	472	3536	740	-	1466-1417
IP-GI-9	964	1094-1044	1994	603-574	472	3536	742	674	1466-1418
IP-SI-10	963	1095-1042	1993	604-574	472	3536	741	675	1466-1418
TA-FT-1	962	1094-1042	1991	603-572	471	3541	725	-	1462-1419
TA-FT-1A	962	1094-1044	1992	603-572	471	3540	723	-	1459-1418
TA-SC-2	963	1093-1044	-	603-573	471	3543	724	-	1460-1417
TA-CC-3	962	1095-1044	-	603-572	467	3539	725	881-672	1458
TA-MP-4	962	1094-1042	2005	603-573	472	3536	730	-	1462-1417
TA-MP-5	-	1096-1044	-	604-572	475	3536	734	-	1463-1419
TA-SC-6	963	1093-1043	2004	603-574	471	3543	722	-	1460-1421
TA-SC-7	963	1093-1043	-	603-573	471	3542	723	-	1460-1416

AR-MN-1	963	1094-1044	-	603-574	474	3535	742	-	1456-1429
AR-MC-2	964	1095-1045	-	604-574	469	3535	740	-	1456-1429
AR-MF-3*	964	1095-1044	1995	604-574	474	3396?	730	-	1455-1430
AR-MM-4	964	1094-1044	-	603-574	467	3536	736	-	1456-1428
AR-MC-5	965	1094-1045	-	604-574	473	-	-	865	1456-1428
AR-MM-6	963	1093-1044	-	603-573	471	3542	720	-	1456-1423
AR-MM-7	963	1093-1043	-	603-573	473	3535	739	-	1465-1423
AR-MG-8	964	1094-1044	1993	603-574	472	3536	741	-	1462-1425
AR-MG-9	963	1095-1044	1993	604-574	472	3536	741	675	1466-1418
CA-MC-1	964	1095-1044	1993	603-574	472	3537	746	-	-
CA-MF-2	964	1095-1043	1994	603-574	472	3537	743	-	1455-1430
CA-MS-3	965	1093-1045	-	604-575	471	-	-	866	1456-1427
CA-MF-4	963	1094-1044	-	603-574	473	3437	743	-	1456-1429
CA-MM-5	963	1095-1043	2005	603-574	469	3536	742	677	1429
CA-MM-6	964	1094-1044	-	604-574	473	3435	740	-	1456-1427
CA-MM-7	963	1095-1044	1994	603-574	471	3535	743	-	1457-1428
CA-MM-8	964	1095-1044	1996	603-574	470	3537	743	-	1463-1428
CA-MM-9	963	1094-1044	-	603-574	473	3536	741	675	1462-1424
CA-MV-10	963	1094-1045	-	603-574	472	3536	741	-	1462-1421
CA-MO-11	964	1094-1050	1994	603-574	471	3537	743	677	1456-1426
CA-MM-12	964	1094-1045	1995	603-575	471	3536	744	-	1456-1430
CA-MM-13	963	1095-1044	-	604-574	473	3536	743	-	1427
CA-MM-15	964	1094-1045	-	603-575	471	3536	743	-	1456-1428
IT-CA-1	964	1097-1045	1996	604-575	469	3432	-	-	1457-1429
IT-CA-2	963	1093-1043	2004	603-574	471	3543	722	-	1460-1421
JU-MC-1	-	1045	2001	605-573	471	3433	-	870	1459-1426
JU-MF-2	963	1094-1043	1993	603-573	472	3536	741	-	1468-1420
JU-MM-3	964	1096-1046	1995	604-575	472	3536	743	865	1455-1430
JU-MC-4	965	1046	-	605-576	471	3432	-	866	1455-1427
JU-MM-5	964	1095-1044	1995	603-575	474	3536	744	-	1455-1427

(*) Presença de outras bandas adicionais

Destaca-se também que a substituição de parte do PO_4 por SiO_4 não causa efeitos notáveis no espectro do infra-vermelho das apatitas, ou seja, a banda de vibração V_1 do PO_4 é sobreposta pela banda V_3 do SiO_4 e as bandas V_4 do PO_4 e do SiO_4 são aproximadamente coincidentes.

Os espectros do infra-vermelho, dos concentrados de Araxá, reforçam e asseguram a classificação anterior das variedades de apatitas: primárias, como estrôncio-

hidróxi-flúor-apatita; e secundárias, como carbonato-flúor-apatita com contribuição de estrôncio (Figura 2).

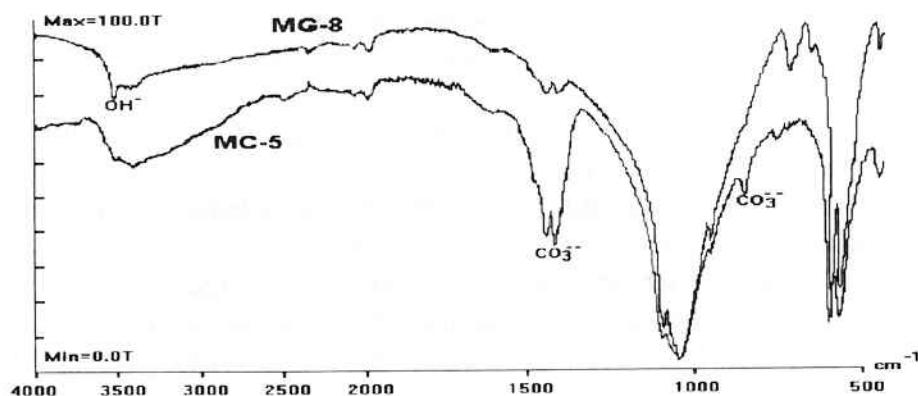


FIGURA 2: *Espectros do infra-vermelho de apatitas primárias e secundárias de Araxá*

As medidas de cristalinidade por espectrofotometria no infra-vermelho, segundo método desenvolvido por Termine & Posner (1966), foram comparadas com as medidas por difração de raios-X, não se obtendo, porém, níveis razoáveis de correlação. Além disso, foi observada uma falta total de coerência entre os resultados obtidos para os concentrados de um mesmo depósito.

Sendo a "função desdobramento" medida e definida através da banda do íon fosfato, pode-se supor que substituições simultâneas e variadas, de CO_3 , SiO_4 e SO_4 por PO_4 , afetem o comportamento desta banda. Da mesma forma, seria de se esperar que a simples substituição do CO_3 por PO_4 também refletisse, no espectro do infra-vermelho, a baixa cristalinidade das carbonato-flúor-apatitas, já demonstrada através de difração de raios-X; porém, substituições múltiplas, ou seja a incorporação de outros ânions, podem tornar estes efeitos confusos.

O método de medida de cristalinidade por espectrofotometria no infra-vermelho, através do desdobramento da banda 600 cm^{-1} do PO_4 , foi desenvolvido a partir de uma série de fosfatos apatíticos sintéticos, os quais, com certeza, não refletem a variabilidade das apatitas naturais. Esta ausência de correlação e de coerência entre resultados de cristalinidade por infra-vermelho também foi verificada por Rodrigues (1992), em trabalho sobre apatitas de vários outros depósitos.

4.5. Catodoluminescência

Os estudos por catodoluminescência forneceram as confirmações sobre a origem de algumas variedades de apatitas e a presença de Sr na estrutura, substituindo o Ca, e demonstraram ainda a existência de variações composicionais nos grãos de apatita.

Nos concentrados constituídos por apatitas primárias, são observados grãos com cores de luminescência predominantemente azul-violeta, caracterizando as apatitas originais de carbonatitos, com ativação de Sm^{3+} maior que Dy^{3+} ($600 > 575\text{nm}$) e Eu^{2+} posicionado em 410 nm , evidenciando a substituição do Ca por Sr.

Apatita secundária, com cor de luminescência branco-amarelado a rosa-salmão, ocorre bordejando alguns grãos de apatita primária, formando finas aureólas descontínuas ou

recobrando os grãos de apatita primária; apresentam forma irregular, formando crostas ou aureólas de espessura variada, e estão localmente dispostas de forma orientada, exibindo um aparente paralelismo. Estas apatitas mostram espectros com Sm^{3+} virtualmente maior que Dy^{3+} (600>575nm) e Eu^{2+} quase ausente, confirmando o caráter supergênico.

Cores de luminescência laranja e vermelho, que aparecem associadas aos grãos de apatita, referem-se a carbonatos (calcita/dolomita) e óxidos de ferro (magnetita), com ativação de Mn e Fe, respectivamente.

As apatitas de Barra do Itapirapuã, principalmente os grãos prismáticos, mostram linhas de crescimento com cores de luminescência variada, em tons violáceos, avermelhados, esverdeados e amarelados. Estas linhas de crescimento apresentam o mesmo paralelismo e orientação dos planos, perpendicular ao eixo 001, verificados nas cores de interferência observadas ao microscópio ótico; alguns grãos exibem também crescimento orientado concêntrico. Esta variação nas cores de luminescência, e portanto dos elementos ativadores, reflete a complexidade composicional dos grãos de apatita de Barra do Itapirapuã.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises dos concentrados apatíticos por microscopia eletrônica de varredura e micro-sonda eletrônica objetivaram identificar texturas e avaliar semi-quantitativamente a composição química das variedades de apatitas e das impurezas presentes. No entanto, foram executadas principalmente para fins de avaliação e identificação da composição química pontual das apatitas. Estes estudos permitiram confirmar a incorporação do Sr e do C na estrutura das apatitas, reconhecer com muito mais detalhe feições já anteriormente verificadas por microscopia ótica e caracterizar, em diversas outras amostras e depósitos, variações composicionais microscópicas, até então observadas somente nos concentrados de Barra do Itapirapuã.

Análises semi-quantitativas, por energia dispersiva de raios-X, para esclarecer a variação composicional, nos grãos de apatita de Barra do Itapirapuã e Juquiá, mostraram que mudanças nos conteúdos de ETR, Sr, Si, C, Na, Al e Fe são os principais responsáveis pelas variações composicionais entre as linhas, que refletem tons e colorações diferentes.

Estes estudos, pelo número restrito de materiais examinados, são considerados apenas preliminares e investigativos, merecendo um futuro detalhamento.

4.7. Microflotação em Tubo de Hallimond

Os resultados dos ensaios tecnológicos de microflotação em Tubo de Hallimond são apresentados separadamente em duas séries, em função das concentrações de reagente utilizadas.

4.7.1. Série Jacupiranga

Os concentrados purificados de Jacupiranga foram tratados como um grupo separado, em função das características peculiares das apatitas, todas oriundas apenas de rochas frescas, e do elevado nível de flotabilidade observado em testes globais, utilizados para esboçar um panorama preliminar do comportamento tecnológico, na concentração de 3 ml de "solução-mãe" a 0,1% diluída em 1 litro de água destilada. Nesses testes globais, os

concentrados apatíticos de Jacupiranga apresentaram níveis de flotabilidade 10 vezes superiores aos concentrados dos demais depósitos.

Para os testes da série Jacupiranga foi utilizada concentração de reagente de 0,5 ml de "solução-mãe" a 0,1% diluída em 1 litro de água.

TABELA 13: Flotabilidade das apatitas de Jacupiranga

Amostra	Minério Tipo	Número de Ensaios	Flotabilidade (%)	Desvio Padrão
JA-CA-1	Carbonatito Calcítico	3	94,28	0,74
JA-DO-2	Carbonatito Dolomítico	3	97,29	1,40
JA-CM-5	Carb.Calcit.c/Micas	3	96,78	3,05
JA-CO-6	Carb.Calcit.c/Olivina	3	85,65	0,50
JA-CMt-7	Carb.Calcit.c/Magnetita	3	18,66	2,45

Estes resultados refletem principalmente a influência dos minerais de ganga, magnetita e olivina; especialmente a magnetita, que apresenta maior efeito sobre a flotabilidade, ocorrendo de forma disseminada, e como minúsculas partículas impregnando as faces dos cristais de apatita. Esta influência é marcante, e facilmente observável no material não flotado, que é sensivelmente mais escuro do que o flotado.

4.7.2. Série Geral

A série geral engloba os concentrados purificados de todos os outros seis depósitos. As determinações dos níveis de flotabilidade foram realizadas na concentração de "tall-oil" de 5,0 ml de "solução -mãe" a 0,1% diluída para 1,0 litro de água.

TABELA 14: Flotabilidade das apatitas dos depósitos da série geral

Amostra	Minério Tipo	Número de Ensaios	Flotabilidade (%)	Desvio Padrão
IP-FV-3	FenitoVenul.-Intemperizado	3	10,88	0,20
IP-MM-4	Glimerito - Intemperizado	3	33,68	5,25
IP-GL-5	Glim/FenitoVen.-Rocha Sã	3	97,31	1,74
IP-GL-6	Glimerito - Rocha Sã	3	95,39	1,02
IP-GI-8	FenitoVenul.-Intemperizado	6	22,11	3,36
IP-GI-9	FenitoVenul.-Intemperizado	5	22,61	6,05
IP-SI-10	FenitoVenul.-Intemperizado	3	23,94	2,27
TA-FT-1	Alc.Brech.-Intemperizado	5	8,97	0,97
TA-FT-1A	Alc.Brech.-Intemperizado	5	9,21	1,17
TA-SC-2	Alc.Brech.-Intemperizado	2	6,87	0,85
TA-CC-3	Alc.Brechóide - Rocha Sã	3	48,06	4,38
TA-MP-5	Piroxenito - Semi-alterado	3	35,74	7,65
TA-SC-6	Piroxenito - Intemperizado	3	11,60	0,48
TA-SC-7	Piroxenito - Intemperizado	3	10,14	2,77
AR-MN-1	Carb./Glim.-Intemperizado	3	12,40	1,47
AR-MC-2	Carbonatito -Intemperizado	3	13,52	1,80
AR-MC-5	Carbonatito -Intemperizado	3	15,94	2,90
AR-MM-6	Carb./Glim.-Semi-alterado	3	15,69	2,07
AR-MG-8	Pirox/GabAlc-PoucoAlterado	3	21,46	2,49
AR-MG-9	Pirox/GabAlc-PoucoAlterado	3	21,60	2,75

CA-MC-1	Glim./Carb.-Intemperizado	3	60,27	5,86
CA-MF-2	Glim./Carb.-Intemperizado	3	55,42	9,79
CA-MS-3	Glim./Carb.-Intemperizado	3	6,89	2,00
CA-MF-4	Glim./Carb.-Intemperizado	3	11,49	2,40
CA-MM-5	Glim./Carb.-Semi-alterado	3	56,07	5,33
CA-MM-6	Glim./Carb.-Intemperizado	4	9,42	1,74
CA-MM-7	Glim./Carb.-Intemperizado	3	12,79	2,06
CA-MM-8	Glim./Carb.-Intemperizado	3	18,03	4,08
CA-MM-9	Glim./Carb.-Intemperizado	3	12,33	2,45
CA-MV-10	Glim./Carb.-Intemperizado	3	13,05	3,49
CA-MO-11	Glim./Carb.-Intemperizado	3	14,23	0,58
CA-MM-12	Glim./Carb.-Intemperizado	3	20,88	3,79
CA-MM-13	Glim./Carb.-Semi-alterado	3	18,66	2,80
CA-MM-15	Glim./Carb.-Semi-alterado	3	12,20	1,68
IT-CA-1	Carb.Hidrot.-Pouco-alterado	8	82,73	13,10
IT-CA-2	Carb.Hidrot.-Pouco-alterado	8	63,47	11,90
JU-MC-1	Carbon.Ext.-Intemperizado	5	24,81	5,28
JU-MF-2	Carbon.Ext.-Intemperizado	3	22,47	5,21
JU-MM-3	Carb.Ex/Glim-Intemperizado	2	18,50	2,36
JU-MC-4	Carbon.Ext.-Intemperizado	3	12,02	3,40
JU-MM-5	Carb.Ex/Glim-Semi-alterado	3	31,94	6,31

Os resultados obtidos mostram níveis de flotabilidade diretamente relacionados com o grau de alteração intemperica das amostras coletadas, tipos de apatitas presentes, superfície lisa ou rugosa dos grãos e sua intensidade de impregnação por óxido-hidróxidos de ferro.

Os concentrados provenientes de rocha são apresentados, dentro de cada depósito estudado, os mais altos níveis de flotabilidade, como em Ipanema (IP-GL-5 e IP-GL-6) e em Tapira (TA-CC-3). Em Araxá, Catalão e Juquiá, os índices de flotabilidade mais elevados são observados em concentrados de materiais semi ou pouco alterados, já que nestes depósitos não foram examinadas amostras de rocha sã. Nestes concentrados, de rocha sã a materiais semi-alterados, ocorrem predominantemente apatitas primárias.

Os concentrados constituídos por apatitas secundárias, ou por mistura de apatitas primárias e secundárias, em geral apresentam baixos índices de flotabilidade, em consequência do intenso recobrimento dos grãos primários por apatita secundária e da constante associação desta última com óxido-hidróxidos de ferro. Além disso, existe o efeito da baixa cristalinidade das apatitas secundárias aumentando a superfície específica aparente, requerendo, portanto, maiores concentrações de reagente.

Catalão constitui uma exceção, apresentando comportamentos bem diversos entre as amostras provenientes da Mina da Copebrás e da Goiásfertil. As amostras intemperizadas da área da Copebrás apresentam, inclusive, índice tão alto ou até mais elevado do que a apatita do material menos alterado. Isso coincide com a constatação de que as recuperações industriais naquela área são mais elevadas.

Nos concentrados de Barra do Itapirapuã a repetição dos ensaios apresentou as maiores variações nos índices de flotabilidade (desvio padrão de 13,10 e 11,90). Estes concentrados representam uma espécie de apatita peculiar, com índices de flotabilidade muito elevados, que responde mais prontamente na presença do coletor "tall-oil", quando comparada às apatitas de materiais muito intemperizados, como os de Juquiá e Araxá.

Os resultados dos ensaios tecnológicos de microflotação mostraram que o nível de flotabilidade das apatitas é influenciado principalmente pelo grau de intemperismo das

amostras coletadas. Este, por sua vez, está intimamente relacionado às variações composicionais e morfológicas das apatitas, índices de impregnação superficial das apatitas primárias por óxi-hidróxidos de ferro, bem como intercrescimento destes com as apatitas secundárias.

A incorporação do CO_3 na estrutura das apatitas, causando redução da cristalinidade e morfologia acentuadamente prismática, originando "agulhas" e "fibras", ocorre tanto em apatitas de origem primária, como secundária. Apatitas carbonatadas de origem primária não estão necessariamente associadas a impregnações e intercrescimentos com óxi-hidróxido de ferro, pois podem também estar relacionadas aos estágios finais de formação de corpos carbonatíticos (de natureza ankerítica). Já as apatitas carbonatadas de origem supérgena estão diretamente relacionadas aos produtos ferruginosos de alteração intempérica.

Os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond sugerem que a variedade carbonato-flúor-apatita de Barra do Itapirapuã (primária, hidrotermal ou secundária), Araxá, Catalão e Juquiá (secundária), caracteristicamente de baixo grau de cristalinidade, é menos suscetível ao processo de concentração com "tall-oil", quando comparada à variedade hidróxi-flúor-apatita (Jacupiranga, Ipanema, Tapira). Este comportamento torna-se ainda mais refratário quando a carbonato-flúor-apatita se encontra associada a materiais com grau de intemperismo intenso (Araxá, Catalão, Juquiá), ou seja, é de origem supérgena.

4.8. Ensaios de Ponto de Carga Zero

A determinação do ponto de carga zero auxilia no estabelecimento de parâmetros para a flotação, porém estes ensaios foram desenvolvidos para minerais não solúveis, como óxidos e silicatos. No caso da apatita, problemas de solubilização podem interferir nas características de distribuição de cargas originais da superfície, tornando o ensaio de ponto de carga zero inadequado para aferir o comportamento tecnológico da apatita.

Os concentrados de Jacupiranga apresentam inversão de carga em valores próximos, com ponto de carga zero médio de 6,30. Esses valores de Jacupiranga representam a hidróxi-flúor-apatita, essencialmente primária e proveniente de rocha fresca.

De maneira geral, verifica-se que as inversões de carga nos concentrados de Ipanema e Tapira ocorrem na faixa de pH entre 5,80 e 6,30, com exceção do concentrado de rocha fresca, TA-CC-3, que apresenta contaminação por carbonatos. Já os concentrados de Araxá, Catalão, Barra do Itapirapuã e Juquiá apresentam inversões de carga na faixa de pH em torno de 6,10 e 6,80, e assemelham-se aos de Jacupiranga, com inversões dentro do mesmo intervalo.

Os valores de ponto de carga zero dos concentrados constituídos essencialmente por apatitas secundárias são semelhantes àqueles de concentrados constituídos predominantemente por apatitas primárias. Estes resultados são portanto de uso limitado para caracterizar o comportamento tecnológico de apatitas.

5. Interpretação Global e Conclusões

De maneira geral, a microscopia ótica permitiu identificar dois grandes grupos principais de apatita, nos sete depósitos estudados. O primeiro caracteriza-se como apatita primária, vítrea a translúcida, de hábito prismático arredondado e presença comum de inclusões: estas são as apatitas presentes nas próprias rochas sãs. O segundo grupo de apatitas, subdividido em 3 subtipos morfológicos com granulometria distinta, ocorre nos materiais

resultantes de processos intempéricos e está frequentemente intercrescido com óxi-hidróxidos de ferro.

Análises químicas detalhadas dos concentrados purificados corroboram a existência desses tipos principais, reconhecendo-se íntima relação entre a presença de apatitas secundárias com o aumento dos teores de CO_2 ; maiores teores de Sr, por sua vez, ocorrem, mais frequentemente nos concentrados com predomínio de apatitas primárias. Além disso, os teores de ETR totais, razões SrO/MnO e ETR leves/pesados indicam diferentes ambientes de formação, que por sua vez podem ser associados à própria evolução da cristalização e a diferentes níveis de exposição dos corpos alcalino-carbonatíticos.

Os resultados de difração de raios-X, parâmetros de cela unitária e cristalinidade definem duas variedades principais de apatitas, equivalentes a hidróxi-flúor-apatita e carbonato-flúor-apatita, com índices de cristalinidade bastante distintos. Elas se associam exemplarmente aos concentrados com ampla predominância de apatitas primárias e de secundárias, respectivamente.

Confirmando as espécies delineadas através das análises químicas, os resultados da espectrofotometria no infra-vermelho mostram a presença do radical OH e quase ausência do CO_3 , quando predominam apatitas primárias; já nos concentrados muito ricos em apatitas secundárias, tem-se a presença marcante e intensa do radical CO_3 e ausência de OH.

As cores de luminescência salmão esbranquiçado a amarelado e seus espectros associados confirmam o ambiente de formação supérgeno para a maioria das apatitas secundárias, enquanto as apatitas primárias se caracterizam pela luminescência azul-violeta. As apatitas de Barra do Itapirapuã constituem um caso a parte, com particularidades que podem ser associadas tanto a ambiente primário, como hidrotermal ou supérgeno.

As observações por microscopia eletrônica de varredura e por micro-sonda eletrônica dão suporte muito mais detalhado às feições e variações identificadas por microscopia ótica e composição química, corroborando a definição das espécies acima identificadas.

O padrão de comportamento tecnológico básico das variedades de apatita foi definido principalmente através dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond. A hidróxi-flúor-apatita se destaca pelos maiores índices de flotabilidade, enquanto que carbonato-flúor-apatita apresenta comportamento mais refratário, frente aos ensaios tecnológicos realizados. Apatitas secundárias, comumente carbonatadas e intimamente relacionadas aos processos de intemperismo, apresentam adicionalmente outras feições, geradas pelo recobrimento e intercrescimento com impurezas muito finas, que interferem significativamente no processo de concentração.

Os resultados de ponto de carga zero mostram para as apatitas primárias e secundárias inversões de carga em faixa de pH similar, tendo sido, portanto, pouco esclarecedores para a compreensão do comportamento tecnológico diferenciado das variedades de apatita.

5.1. Variedades de Apatita Primária

Os cristais das apatitas primárias, de modo geral, são vítreos a translúcidos, de hábito prismático, ovóide ou arredondado, apresentando faces lisas sem alteração superficial, porém, por vezes, mostram aspectos de dissolução parcial da superfície, como sulcos, estrias ou "rugosidade"; inclusões ovóides ou em bastões são frequentes. Na estrutura destas apatitas, a presença do grupo iônico OH é constante, assim como, na maioria dessas variedades o Sr está presente. Os valores dos parâmetros de rede "a" e "c" são elevados, em

torno de 9,40 e 6,89 Å e as cores de luminescência são azul a violeta. Estas espécies primárias se relacionam aos mais altos índices de cristalinidade e flotabilidade.

As espécies de apatita primária foram definidas como Hidróxi-flúor-apatita com contribuição subordinada de Sr, em Jacupiranga, Ipanema e no concentrado JU-MF-2; Estrôncio-hidróxi-flúor-apatita em Araxá, Catalão e Tapira; e Hidróxi-estrôncio-flúor-apatita no concentrado JU-MM-5, de Juquiá. Em Barra do Itapirapuã há fortes evidências de Estrôncio-hidróxi-carbonato-flúor-apatita, como espécie primária; os resultados obtidos, no entanto, são relativos a uma possível mistura de variedades de apatita de diferentes origens. Com exceção de Barra do Itapirapuã, as variedades de apatitas primárias podem, portanto, ser genericamente classificadas como Estrôncio-hidróxi-flúor-apatita, com variação nas proporções dos íons OH e Sr, e como consequência, dos íons F e Ca.

5.2. Variedades de Apatita Secundária

As variedades de apatitas secundárias foram subdivididas de acordo com os aspectos morfológicos, comuns em todos os depósitos onde se fazem presentes:

Prismática: Agregados de prismas finos hexagonais, distribuídos de forma radial concêntrica, crescidos a partir de núcleos de óxi-hidróxido de ferro ou recobrimdo grãos de apatita primária. Apresentam extinção radial ondulante;

Microcristalina: Finos cristalitos formando agregados com aspecto rugoso ou de "micro-pregas", geralmente associados a óxido de ferro e apatita criptocristalina. A extinção ótica é truncada, incompleta;

Criptocristalina: Massas irregulares de aspecto "nebuloso", recobrimdo ou cimentando grãos de apatita primária, geralmente associadas a óxi-hidróxido de ferro.

As apatitas secundárias apresentam nível de cristalinidade inferior ao das apatitas primárias, frequentemente estão associadas ao grupo iônico CO_3 , apresentam o parâmetro "a" diminuído, em torno de 9,36 Å, e as cores de luminescência variam em tons de branco, salmão a amarelo. Estas espécies se associam a índices de flotabilidade baixos.

A espécie de apatita secundária comum à maioria dos depósitos é Carbonato-flúor-apatita com provável contribuição de Sr (Araxá, Catalão, Tapira, Ipanema). Outras espécies de apatita secundária, identificadas em Juquiá, são Sódio-estrôncio-flúor-carbonato-apatita e Sílica-flúor-carbonato-apatita com provável contribuição de estrôncio, sódio e magnésio. Apenas em Jacupiranga não foram identificadas espécies secundárias.

Em Barra de Itapirapuã e Juquiá, essas apatitas apresentam, além dos aspectos gerais acima descritos, peculiaridades morfológicas aliadas à complexidade química, que dificultam uma classificação. Como exemplo, destacam-se as linhas de crescimento, segundo o eixo (001), que apresentam nítidas e micrométricas variações composicionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, A.C., (1990). Espectrofotometria no infravermelho aplicada a caracterização de apatitas. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 5, São Paulo, 1990. Anais. Brasília, IBRAFOS. p. 201-11.
- BONEL, G.; MONTEL, G. (1964). Sur une nouvelle apatite carbonatée synthétique. Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, v. 258, p. 923-26.
- BORN, H.; KAHN, H. (1992). Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimentos fosfáticos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 5, São Paulo, 1990. Anais. Brasília, IBRAFOS. p. 213-33.
- CULLITY, B.D. (1978). Elements of X-ray diffraction. 2 ed. Reading, Addison-Wesley, 1978.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1962). Rock-forming minerals. London, Longmans. v. 5: Non-silicates.
- FLICOTEAUX, R.; LUCAS, J. (1984). Weathering of phosphate minerals. In: NRIAGU, J.O.; MOORE, P.B., eds. Phosphate minerals. Berlim, Springer. p. 292-317.
- GOMES, C.B.; RUBERTI, E.; MORBIDELLI, L. (1990). Carbonatite complexes from Brazil: a review. Journal of South American Earth Sciences, v. 3, n. 1, p. 51-63.
- GULBRANDSEN, R.A. (1966). Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 30, p. 769-78.
- GULBRANDSEN, R.A. (1970). Relation of carbon dioxide content of apatite of the phosphoria formation to the regional facies. Geological Survey Professional Paper, v. 700B, p. 9-13.
- GUSEV, G.M. et al. (1976). Transformation of apatite during weathering and leaching. Doklady Akademii Nauk USSR, v. 229, p. 146-8.
- HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. (1976). Flotation of salt-type minerals. In: FUERSTENAU, M.C., ed. Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume. New York, AIME. v. 1, p. 197-272.
- HOGARTH, D.D. (1989). Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In: BELL, K., ed. Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, p. 105-48.
- KLASSEN, V.I.; MOKROUSOV, V.A. (1963). An introduction to the theory of flotation. London, Butterworths.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. (1973). X-ray diffraction procedures. New York, John Wiley.

- LeGEROS, R.Z.; LeGEROS, J.P. (1984).** Phosphate minerals in human tissues. In: NRIAGU, J.O. & MOORE, P.B., eds. Phosphate Minerals. Springer-Verlag. p. 351-85.
- LeGEROS, R.Z. et al. (1970).** Spectral properties of carbonate in carbonate-containing apatites. Developments in Applied Spectroscopy, v. 7B, p. 3-12.
- LEHR, J.R. et al. (1967).** Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON SOLID INORGANIC PHOSPHATES, Toulouse, 1967. Proceedings. s.l., s.n., p. 29-44.
- LUCAS, J. et al. (1980).** Different aspects of phosphorite weathering. Tulsa, S.E.M.P. p. 41-51 (Special Publications, 29).
- MARIANO, A.N. (1978).** The application of cathodoluminescence for carbonatite exploration and characterization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CARBONATITES, 1, Poços de Caldas, 1978. Proceedings. Brasília, DNPM. p. 39-57.
- MARIANO, A.N.; RING, P.J. (1975).** Europium-activated cathodoluminescence in minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 39, n. 5, p. 649-660, May.
- MARSHALL, D.J. (1988).** Cathodoluminescence of geological materials. London, Unwin Hyman. 146 p.
- McCLELLAN, G.H. (1980).** Mineralogy of carbonate fluorapatites. Journal of the Geological Society of London, v. 137, p. 675-81.
- McCLELLAN, G.H.; LEHR, J.R. (1969).** Crystal chemical investigation of natural apatites. The American Mineralogist, v. 54, n. 9/10, p. 1374-91, Sep./Oct.
- McCONNELL, D. (1973).** Apatite: its crystal chemistry, mineralogy, utilisation and geologic and biologic occurrences. New York, Springer.
- MEHMEL, M. (1930).** The structure of apatite. I.Z. Krystallogr.Mineral., v. 75, p. 323-31.
- MEHMEL, M. (1931).** Differences in the crystal structure and chemical formula of apatites. Z. Phys. Chem., v.15, p. 223-41.
- MONTEL, G. (1968).** Conceptions nouvelles sur la physico-chimie des phosphates de structure apatitique. Bulletin de la Société Chimique de France, n. 3917, p. 1693-700. Numéro spécial.
- MONTEL, G. (1975).** Conceptions actuelles sur la structure des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques. In: PHYSICO-CHIMIE et cristallographie des apatites d'intérêt biologique. Paris, CNRS. p. 13-8.(Colloque International CNRS, 230).
- MONTEL, G. et al. (1977).** Relations entre la physico-chimie des apatites et leur comportement dans les milieux biologiques et les différents traitements industriels. 1^{er} Congrès International des Composés phosphorés. Rabat, 17-21 oct., 1977. p. 321-45.

- MURATA, K.J.; NORMAN, M.B. (1976).** An index of crystallinity for quartz. American Journal of Science, v. 276, p. 1120-30.
- NARAY-SAZBÓ, S. (1930).** The structure of apatite, $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, v. 75, p. 387-98.
- NATHAN, Y. (1984).** The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In: NRIAGU, J.O.; MOORE, P.B., eds. Phosphate minerals. Berlim, Springer. p. 275-91.
- NAZAROVA, V.P. (1961).** Cathodoluminescence of europium activated strontium phosphates. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series, v.25, p. 322-24.
- NRIAGU, J.O. (1984).** Phosphate minerals: their properties and general modes of occurrence. In: NRIAGU, J.O.; MOORE, P.B., eds. Phosphates minerals. Berlim, Springer. p.1-136.
- PORTNOV, A.M.; GOROBETS, B.S. (1969).** Luminescence of apatite from different rock types. Doklady Akademii Nauk, USSR. v. 184, p. 110-13.
- RODRIGUES, A.J. (1992).** Influências dos aspectos cristaloquímicos na flotabilidade das apatitas. Belo Horizonte. Paginação irregular. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais.
- SILVA, J.M.; COELHO, E.M. (1983).** Caracterização das rochas fosfáticas brasileiras: estágio atual e perspectivas futuras. In: CONFERENCIA LATINO AMERICANA DE ROCA FOSFORICA, 1, Cochabamba, 1983. Anais. S.l., s.n. p. 159-72.
- SILVA, J.M. et al. (1985).** Constituição de apatitas brasileiras e hidrofobicidade na presença de oleato de sódio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11, Natal, 1985. Anais. v. 1, p. 77-86.
- SLANSKY, M. (1986).** Geology of sedimentary phosphates. Great Britain, North Oxford Academic Publishers Ltda.
- TERMINE, J.D.; POSNER, A.S. (1966).** Infra-red determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates. Nature, v. 211, p. 268-70.
- TRUEMAN, N.A. (1966).** Substitutions for phosphate ions in apatite. Nature, v.210, p.937-8.
- WALTER, A.V. (1991).** Caracterisation geochimique et mineralogique de l'alteration de la carbonatite du complexe alcalin de Juquiá, Brésil: comportement des terres rares dans les minéraux phosphates. Aix-en-Provence. 247 p. Tese (Doutorado) - Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jerôme, Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille.
- ZANIN, Y.N. (1989).** Phosphates bearing weathering crust and their related deposits. In: BALASUBRAMANIAN, K.S., ed. Weathering: its products and deposits. Athens, Theophrastus. v. 2, p. 321-67.

BOLETINS TÉCNICOS - TEXTOS PUBLICADOS

- BT/PMI/001 - Características Geométricas da Escavação Mecânica em Mineração: Exemplo de Escavadora de Caçamba de Arraste - ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/002 - Prospecção Geoquímica Experimental na Ocorrência de Ouro Tapera Grande - PAULO BELJAVSKIS, HELMUT BORN
- BT/PMI/003 - Estudo de Processo de Dupla Flotação visando o Beneficiamento do Minério Carbonático de Fosfato de Jacupiranga - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/004 - Desenvolvimento de um Equipamento Não-Convencional em Beneficiamento Mineral: A Célula Serrana de Flotação Pneumática - RICARDO NEVES DE OLIVEIRA, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/005 - Ajuste de Modelos Empíricos de Operação de Ciclones - HOMERO DELBONI JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/006 - Contribuição ao Estudo dos Explosivos Permissíveis - AMILTON DOS SANTOS ALMEIDA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/007 - Contribuição ao Dimensionamento de Pilares em Minas Subterrâneas de Manganês - LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/008 - Exploração Mineral: Conceitos e Papel do Estado - LUIZ AUGUSTO MILANI MARTINS, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/009 - Otimização do Projeto de Pátios de Homogeneização através do Método da Simulação Condicional - FLAVIO MOREIRA FERREIRA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/010 - Considerações Gerais sobre Desmonte de Rocha: Análise de Custo - Índice de Produtividade e Otimização da Malha de Perfuração - MARCO ANTONIO REZENDE SILVA, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/011 - Aglomeração de Rejeitos de Fabricação de Brita para sua Reciclagem - ARTHUR PINTO CHAVES, BRADDLEY PAUL
- BT/PMI/012 - Método de Dimensionamento de Peneiras para a Classificação Granulométrica de Rochas ou Minérios - FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/013 - Processo de Beneficiamento para Obtenção de uma Carga Mineral Nobre a partir do Fosfogesso - WALTER VALERY JUNIOR, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/014 - Estudo da Carboxi-Metil-Celulose como Aglomerante para Pelotização - JOSÉ RENATO BAPTISTA DE LIMA, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/015 - A Influência do Amido de Milho na Eficiência de Separação Apatita/Minerais de Ganga Via Processo Serrana - LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/016 - Beneficiamento de Criolita Natural - Estado da Arte - HENRIQUE KAHN, ARTHUR PINTO CHAVES
- BT/PMI/017 - Estudo da Variação do Índice Energético Específico - W_i , segundo a Granulometria do Ensaio, Obtida através de um Moinho de Bolas Padrão, em Circuito Fechado - MARIO SHIRO YAMAMOTO, FERNANDO AMOS SIRIANI
- BT/PMI/018 - Fluorita - FERNANDO FUJIMURA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/019 - O Aproveitamento de Recursos Minerais: Uma Proposta de Abordagem a Nível Nacional - CELSO PINTO FERRAZ, EDUARDO CAMILHER DAMASCENO
- BT/PMI/020 - Comparação de duas Metodologias - A de Bieniawski e a de Panek, para Dimensionamento de Tirantes em Galerias Subterrâneas de Seção Retangular em Camadas Estratificadas - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, LINEU AZUAGA AYRES DA SILVA
- BT/PMI/021 - Caracterização de Maços Rochosos através de Envolvimentos de Resistência por Tratamento Estatístico utilizando Dados de Laboratório do IPT Simulando Condições Geotécnicas do Maço - NESTOR KENJI YOSHIKAWA, WILDOR THEODORO HENNIES
- BT/PMI/022 - Avaliação de Impactos Ambientais na Mineração de Combustíveis Fósseis Sólidos - GILDA CARNEIRO FERREIRA, ANTONIO STELLIN JUNIOR
- BT/PMI/023 - O Lado Nocivo do Elemento Quartzo no Desgaste Abrasivo de Mandíbula de Britadores - FERNANDO FUJIMURA

Handwritten: Koad - PM
21/6/14

BT/PMI/024 - Conceitos Básicos de Iluminação de Minas Subterrâneas - SÉRGIO MEDICI DE ESTON, WILDOR THEODORO HENNIES

BT/PMI/025 - Sistema Computadorizado para Ajuste de Balanço de Massas e Metalúrgico - ANTONIO CARLOS NUNES, ARTHUR PINTO CHAVES