

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MINERAIS DO SUPERGRUPO
DOPIROCLORO DE PEGMATITOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO
JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS**

**MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE PYROCHLORE
SUPERGROUP MINERALS OF PEGMATITES FROM THE SÃO JOÃO DEL
REI PEGMATITE PROVINCE, MINAS GERAIS**

Victor Hugo Riboura Menezes da Silva
Aluno de Graduação da Geologia 9º período, UFRJ
Período CNPq: junho de 2016 a julho de 2017
vmenezes92@gmail.com

Reiner Neumann
Orientador, geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

Ciro Alexandre Avila
Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

Felipe Emerson Alves
Orientador, geólogo, M.Sc.
fealves@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os diferentes minerais do supergrupo dopirocloro encontrados nos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei – Minas Gerais, visando identificar a ocorrência de elementos terras raras (ETR) em suas estruturas. Foram coletadas dezesseis amostras de saprólitos de corpos pegmatíticos, que foram submetidas a separação em bateias de concentração gravítica dos minerais pesados. Esses foram processados em meio denso utilizando-se iodeto de metileno e o produto afundado foi separado por susceptibilidade magnética utilizando-se ímã de ferrite e separador magnético isodinâmico Frantz. Os diversos produtos obtidos foram descritos em estereomicroscópio binocular e grãos de minerais do supergrupo do pirocloro foram separados para estudo em microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS). Os concentrados estudados são compostos por minerais dos grupos da columbita-euxenita, ilmenita, espinélio, epidotoe do supergrupo do pirocloro, além de xenótímio, monazita, zircão, rutilo e titanita. Os minerais do supergrupo do pirocloro foram classificados predominantemente como microlita, com base no predomínio de Ta na sua composição química. Os grãos de microlita apresentam forma euédrica a anédrica, eventualmente conservando seu hábito octaédrico; sua cor varia entre amarelo, castanho, preto e rosa; enquanto o brilho pode ser vítreo ou resinoso. Grãos de microlita foram melhor concentrados nos produtos com menor susceptibilidade magnética, tendo sido identificados fluorcalcimicrolita e, possivelmente, oxicalcimicrolita, hidroxicalcimicrolita, hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e kenomicrolita. Elementos terras raras como Y, Ce e La foram identificados na composição dos minerais do grupo da microlita estudados. Microlita eventualmente ocorre como produto de alteração da tantalita, assumindo sua forma tabular.

Palavras chave: pegmatitos, mineralogia, microlita.

ABSTRACT

This work aims at the mineralogical characterization of different minerals from the pyrochlore super group present in the pegmatites from the São João Del Rei Pegmatite Province, Minas Geris State, as well as the presence of REE in their structures. Sixteen samples of saprolite of pegmatitic bodies were collected in the field, which have undergone a process of concentration of heavy minerals by panning. The resulting material was submitted to ultrasonication, and then separated by density using methylene iodide. The heavy products were concentrated using a ferrite magnet and a Frantz isodynamic magnetic separator. Each concentrate was subdivided by its magnetic susceptibility. The various products were analyzed under a stereomicroscope, and pyrochlore supergroup mineral grains were collected and epoxy-embedded for polished sections. Pyrochlore grains were characterized in a scanning electron microscope coupled to an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS). The study by binocular stereomicroscope allowed the observation of minerals of the columbite-euxenite group and pyrochlore supergroup, besides silmenite, spinel, and epidote group minerals, xenotime, monazite, zircon, rutile, and titanite. The pyrochlore supergroup minerals presents euhedral to anhedral octahedra under the stereomicroscope; their colors vary between yellow, brown and pink; the luster might be vitreous or resinous. The pyrochlore supergroup minerals are concentrated mainly in the less attracted magnetic fractions. Chemical analysis by SEM-EDS allowed to classify these pyrochlore grains as belonging to the microlite group. Different members of the microlite group were observed: fluorcalcium microlite and possibly oxycalcium microlite, hydroxylcalcium microlite, hydroxykenomicrolite, kenomicrolite and hydrokenomicrolite. Rare earth elements such as Y, Ce and La were identified in the composition of these different microlite group members. Sometimes pyrochlore supergroup minerals occurs altering columbite-euxenite group minerals, assuming its tabular form.

Keywords: Pegmatites, mineralogy, microlite.

1. INTRODUÇÃO

Os minerais do supergrupo do pirocloro apresentam fórmula geral $A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_{1-n}$ e cristalizam no sistema isométrico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e em seus subgrupos (Rouse *et al.*, 1998). Segundo Atencio *et al.*, (2010) esse supergrupo é subdividido, com base no cátion majoritário no sítio B, em cinco grupos: pirocloro (Nb), microlita (Ta), romeita (Sb), betafita (Ti) e elmoreita (W).

A Província Pegmatítica de São João Del Rei está localizada na porção sul do estado de Minas Gerais, possui área de cerca de 2500 km² e envolve um enxame de corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta (Faulstich 2016). Diferentes autores relataram a ocorrência de minerais do supergrupo do pirocloro em diversos corpos dessa província (Diniz 2000; Atencio *et al.*, 2010; Assumpção 2015; Faulstich 2016; Alves 2017), sendo que esses minerais são de relevada importância econômica, devido a incorporação de Nb, Ta e ETR.

O presente trabalho integra o projeto “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina da Volta Grande em São João Del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subproduto” (edital MCTI/CNPq/CT-Mineral 76/2013).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos identificar a presença de minerais do supergrupo do pirocloro nos concentrados de minerais pesados de diferentes pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei e caracterizar a química mineral desses grãos com o intuito de determinar suas diferentes composições e identificar a presença de ETR em sua estrutura.

3. METODOLOGIA

Foram coletadas dezesseis amostras (VG01 à VG16), com cerca de 25 kg cada, desaprólitos de corpos pegmatíticos e cada uma foi concentrada em bateia visando a separação dos minerais pesados. Esses foram processados em laboratório onde, inicialmente, foram submetidos à ultrassom para remoção de finos e impurezas residuais. Posteriormente, foi realizada separação em meio denso, em que foi utilizado o iodeto de metileno (com densidade 3,32 kg/L). O produto afundado foi separado por susceptibilidade magnética utilizando-se imã de ferrite e separador isodinâmico Frantz nas correntes 0,3,0,5,0,6,0,8,1,0,1,5 e 2,0 A.

Os diferentes produtos de cada uma das amostras foram então descritos em estereomicroscópio binocular *Zeiss* e minerais do supergrupo dopirocloro foram identificados em quase todas as amostras, com exceção dos pontos VG-1, VG-10 e VG-15. Nesta etapa, grãos presentes nas amostras VG02, VG07 e VG12 foram separados e embutidos em resina epóxi para a confecção de seções polidas para serem estudadas por MEV-EDS.

As análises por MEV-EDS foram realizadas em um equipamento FEI Quanta 400 acoplado a um espectrômetro de raios X por dispersão de energia Bruker Nano Quantax 800. As condições de análise envolveram tensão de aceleração de elétrons de 20 keV *spot size 5*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No geral, os concentrados de minerais pesados dos pegmatitos amostrados são compostos por minerais dos grupos da columbita-euxenita, ilmenita, espinelio, epidoto e do supergrupo do pirocloro, além de xenotímio, monazita, zircão, rutilo e titanita.

Os minerais do supergrupo do pirocloro ocorrem em grãos euédricos a anédricos, eventualmente preservando seu hábito octaédrico. Sua cor pode ser amarela, castanha, preta e rosa, enquanto seu brilho varia de vítreo a resinoso. Esses estão concentrados nos produtos magnéticos a1, 5 e 2,0 A e na fração não-atraível, podendo ocorrerem em quantidade reduzida nos outros produtos magnéticos (Tabela 1). A microlita eventualmente ocorre como produto de alteração da tantalita, assumindo sua forma tabular.

As composições químicas obtidas por MEV-EDS para os minerais do supergrupo do pirocloro presentes nos corpos VG02, VG07 e VG12 revelaram que Ta é o cátion majoritário no sítio B, classificando esses grãos como pertencentes ao grupo da microlita. Foram identificados dois tipos de minerais do grupo da microlita com relação a ocupação no sítio A: microlita com Ca (5 a 22,5% de Ca em porcentagem de massa) e microlita com vacância (quando não há cátions predominantes na ocupação do sítio A, sendo atribuídas vacâncias).

A microlita que apresenta Ca como elemento majoritário no sítio A foi classificada como fluorcalcimicrolita, quando contém elevado conteúdo de F (1,2 a 3,3%) ou oxicalcimicrolita/hidroxicalcimicrolita, quando F não é o cátion majoritário no sítio Y. Apesar dos métodos analíticos empregados não permitirem identificar o ânion majoritário no sítio Y da microlita (na qual o sítio A é predominantemente composto por vacância), a ausência de F no sítio Y permitiu inferir que estas poderiam se tratar das variedades hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e/ou kenomicrolita (Tabela 2).

Tabela 1: Tabela de distribuição de minerais do supergrupo do pirocloro nos diferentes produtos provenientes da separação magnética realizada no material afundado em iodeto de metileno dos concentrados de pegmatitos. Resultados expressos em % de massa.

Amostras	0,3A	0,5 ^a	0,6A	0,8A	1,0A	1,5A	2,0A	Não Atr.	Total
VG-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-02	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	35%	36%
VG-03	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
VG-04	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	1%
VG-05	-	-	-	-	-	1%	Tr	5%	6%
VG-06	-	-	-	Tr	Tr	1%	Tr	6%	8%
VG-07	-	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr%	Tr
VG-08	-	-	-	-	-	Tr	-	-	Tr
VG-09	-	-	-	-	Tr	-	-	-	Tr
VG-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-11	-	-	Tr	Tr	-	-	-	-	Tr
VG-12	-	-	-	-	Tr	4%	2%	13%	20%
VG-13	-	-	-	-	-	Tr	-	-	Tr
VG-14	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	1%
VG-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-16	-	-	Tr	-	-	-	-	-	Tr

Tabela 2: Tabela de composição química: média, mínimos e máximos dos tipos de microlita encontradas: A – hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e/ou kenomicrolita; B – oxicalciomicrolita/hidroxicalciomicrolita; C – fluorcalciomicrolita.

	A			B			C		
	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
Na ₂ O	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	1,2	1,2	1,2	1,3
CaO	0,7	0,0	9,5	16,3	6,2	22,6	15,0	14,9	15,1
MnO ₂	0,1	0,0	0,9	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,1
BaO	5,8	0,0	14,8	0,1	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0
FeO	0,3	0,0	4,8	0,3	0,0	3,7	0,0	0,0	0,0
Bi ₂ O ₃	0,2	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Y ₂ O ₃	0,7	0,0	1,4	0,4	0,0	1,3	0,4	0,4	0,4
CeO ₂	0,2	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
La ₂ O ₃	0,1	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
UO ₂	1,1	0,0	10,1	0,3	0,0	8,3	0,2	0,1	0,3
PbO	9,9	0,0	21,1	0,1	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0
Ta ₂ O ₅	59,9	44,8	86,3	71,4	47,3	89,7	53,1	49,2	58,9
Nb ₂ O ₅	14,2	3,4	26,6	7,4	2,5	21,0	12,4	7,2	15,5
TiO ₂	1,8	0,0	5,3	0,6	0,0	5,0	3,2	2,8	3,5
SnO ₂	1,3	0,0	3,5	1,0	0,0	2,9	3,1	2,6	3,5
SiO ₂	1,3	0,0	9,4	4,6	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0
F	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	1,5	3,2	3,1	3,3
Total	92,2	85,3	115,3	99,7	85,2	118,6	91,8	91,3	92,6

Fluorcalciomicrolita foi identificada no corpo VG12 e, possivelmente, no corpo VG02, enquanto as possíveis variedades hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita, kenomicrolita, oxicalciomicrolita e hidroxicalciomicrolita foram identificadas nas amostras VG02, VG07 e VG12.

Y é o principal elemento do grupo das terras raras e está disposto da seguinte forma: 0,4% na fluorcalciomicrolita; de 0 a 1,3% na hidroxicalciomicrolita-oxicalciomicrolita; e de 0 a 1,4% na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolita. Cevaria entre 0 e 1,8% e foi observado somente na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolitados pegmatitos VG02 e VG07, enquanto La foi observado somente na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolita com valores máximos de 0,3% no pegmatito VG02 e de 1,6% no corpo VG12.

5. CONCLUSÃO

Nos corpos estudados foram identificados diferentes tipos de microlita: fluorcalcio microlita, e possivelmente hidrokeno microlita, hidroxikeno microlita, keno microlita, hidroxicalcio microlita e oxicalcio microlita. ETR, tais como Y, Ce e La ocorrem em consideráveis teores nos diferentes tipos de microlita analisados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Reiner Neumann e Ciro Alexandre Ávila, ao CETEM e a toda a equipe do laboratório pelo suporte e atenção, e a todos os amigos que integram o projeto pela excelente convivência e trabalho em grupo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, F. E. A. **Caracterização mineralógica do minério de Sn-Nb-Ta-Li da Mina da Volta Grande, com enfoque nos minerais carreadores de elementos terras raras.** 2017. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ASSUMPCÃO, C. S. **Caracterização mineralógica e geoquímica do pegmatito da Mina de Volta Grande, Província Pegmatítica de São João Del Rei, Nazareno, Minas Gerais.** 2015. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais (Brasil).
- ATENCIO, D.; ANDRADE, M. B.; CHRISTY, A. G.; GIERÉ, R.; KARTASHOV, P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **Canadian Mineralogist.** Volume 48, 673-698, 2010.
- DINIZ, H. S. P. **Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno/Brasilien – modellvorstellungen zu mineralisation – alteration – kristallchemie.** 2000. Tese (Doutorado). *Fachbereich Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Alemanha.*
- FAULSTICH, F. E. L. **Estudo de minerais pesados dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais.** 2016. 275p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ROUSE, R. C.; DUNN, P. J.; PEACOR D. R.; WANG, L. **Structural studies of the natural antimonian pyrochlores. I. Mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite.** *Journal of Solid State Chemistry.* **141.** 562-569, 1998.