



## ASPECTOS CRISTALOQUÍMICOS, MINERALÓGICOS E TECNOLÓGICOS DA APATITA DE TAPIRA (MG)

V.C. Ferrari<sup>1</sup>; M.C.M. de Toledo<sup>2</sup>; C.N. Santos<sup>1</sup>; H. Kahn<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduação, Instituto de Geociências da USP, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP

<sup>2</sup>Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências e NUPEGEL, USP, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP

<sup>3</sup>Laboratório de Caracterização Tecnológica – Departamento de Engenharia de Minas – EPUSP

Recebido em 07/01; aprovado para publicação em 03/02

### ABSTRACT

*Morphological and compositional features of apatite grains from Tapira (MG) residual phosphatic ore were related to different weathering degrees of exploited material and to apatite varieties, mainly concentrated or lost during industrial process. Concentrate are mainly constituted by unweathered apatite grains, free of all type of supergene physical or chemical, internal or superficial changes; in the other hand, lost grains present several types of coating and other chemical and morphological superficial and internal changes, and also not liberated grains from primary minerals. Cathodoluminescence may be useful to distinct different apatite types, helping to preview ore behaviour in the industrial process.*

### RESUMO

*As características morfológicas e composicionais dos grãos de apatita do minério fosfático residual de Tapira (MG) foram correlacionadas aos diferentes graus de alteração dos materiais lavrados e às variedades de apatita predominantemente concentradas ou rejeitadas durante o processo de beneficiamento. Os concentrados são constituídos quase que exclusivamente por grãos de apatita inalterados e livres de modificações supérgenas físicas e químicas, internas ou periféricas; já os grãos apatíticos dos rejeitos ocorrem com alterações químicas e morfológicas superficiais e internas e ainda com recobrimentos diversos de origem intempérica; há também, nos rejeitos, grãos não liberados dos minerais primários de ganga. O fenômeno da catodoluminescência pode diferenciar os tipos de apatita, auxiliando na previsão do comportamento do minério no processo industrial.*

## INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os principais minérios fosfáticos brasileiros são lavrados em mantos de alteração laterítica, desenvolvidos em maciços alcalino-carbonatíticos com mineralogia heterogênea e baixo teor de apatita, ao contrário dos minérios sedimentares comumente lavrados em outros países. Seu beneficiamento é difícil e oneroso, sendo necessário um rígido controle da qualidade do minério nas frentes de lavra e utilização de operações de fragmentação controladas e de flotação aniônica em circuitos bastante complexos (Kahn, 1988).

Nestas circunstâncias, ocorrem perdas significativas de fósforo durante todo o processo extrativo e de concentração, principalmente na etapa de beneficiamento. O conhecimento detalhado de todas as características do minério, principalmente do mineral de minério, a apatita, pode levar a aprimoramentos nos processos industriais, contribuindo para o melhor aproveitamento das reservas fosfáticas e para o desenvolvimento sustentável. As características mencionadas referem-se à natureza morfológica, mineralógica e cristalográfica da apatita, tal como hábito, cristalinidade, granulometria, morfologia e feições superficiais, dimensões de cela unitária, composição e suas variações, associação mineral e vínculo com o perfil de intemperismo, características, estas, que interferem no processo de flotação.

Os estudos de caracterização tecnológica, que visam à previsão do comportamento dos minerais durante os processos industriais, são efetuados, via de regra, de forma desvinculada dos estudos acadêmicos. Estes, constituídos normalmente por grande quantidade de amostras e por análises mais localizadas e individualizadas das várias fases presentes, podem contribuir à compreensão do comportamento tecnológico da apatita. O objetivo principal deste trabalho foi integrar o estudo mineralógico, micromorfológico e cristalográfico das fases fosfatadas primárias e secundárias de Tapira (parte de tese de doutoramento: Ferrari, 2000) com o mesmo tipo de estudo sobre amostras coletadas na usina, em diversas etapas do processo industrial e, ainda, com as informações obtidas nos ensaios de caracterização tecnológica do mesmo material (pesquisa desenvolvida como trabalho de formatura: Santos, 1998).

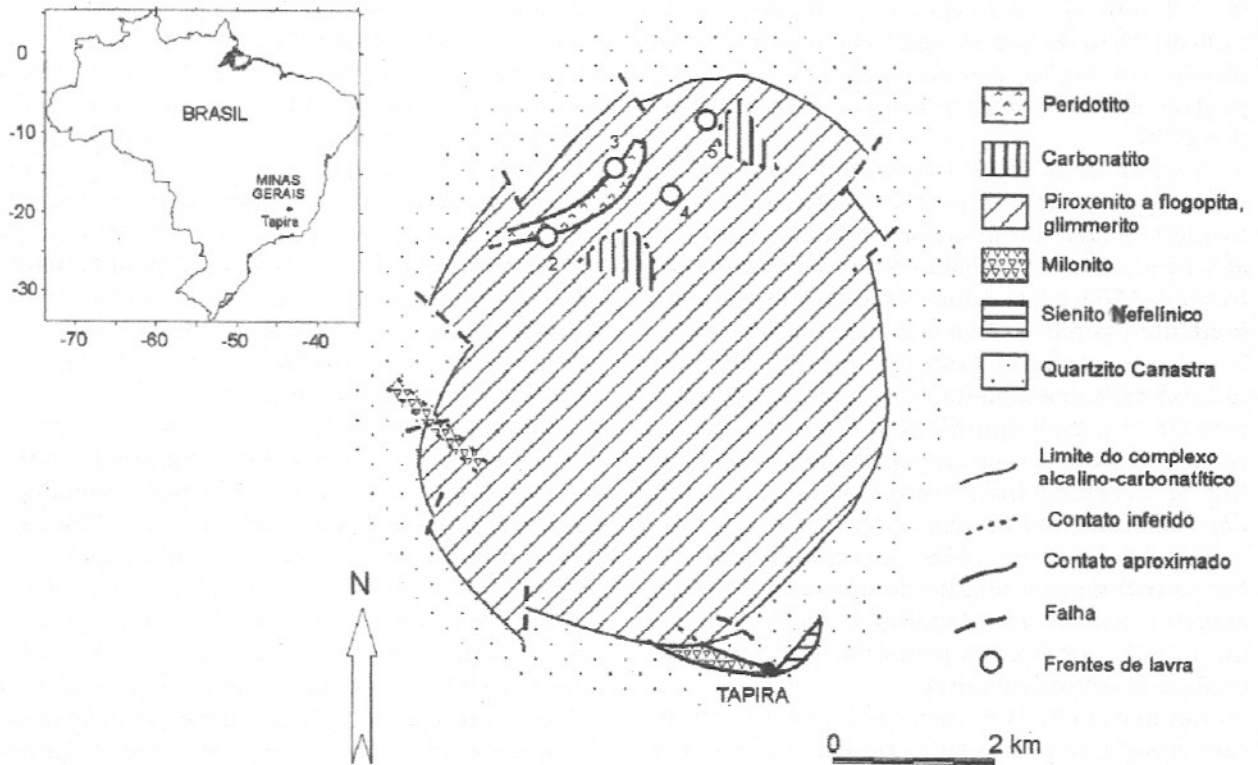
## O MACIÇO ALCALINO-CARBONATÍTICO DE TAPIRA

O Complexo alcalino-carbonatítico de Tapira situa-se a 35 km a sudeste de Araxá, no oeste do estado de Minas Gerais. Faz parte da Província Alcalino-carbonatítica Alto Paranaíba (Almeida, 1983, Rodrigues & Lima, 1984), que possui estruturas circulares intrusivas alinhadas por mais de 1000 km, na direção NW-SE, na borda nordeste da Bacia do Paraná. Ocorre encaixado em quartzitos do Grupo Canastra (Barbosa *et al.*, 1970). Datação K/Ar em biotitas de rocha ultrabásica, efetuada por Hasui & Cordani (1968), forneceu idade de aproximadamente 70 Ma. Tem forma subcircular, com um alongamento maior no sentido NS e diâmetro maior da ordem de 6 km (Fig. 1).

A região é dominada por platôs com 850 m de altitude média, que constituem um peneplano formado no Terciário e que vem sendo dissecado desde então (Cruz & Cheney 1976). São cobertos por uma vegetação tipo cerrado; atualmente, domina na região, um clima tropical com alternância de estação úmida (novembro a março) e estação seca (no resto do ano). A pluviosidade média anual é de 1400 mm e a temperatura média é de 22°C.

O manto de intemperismo desenvolvido sobre as rochas do maciço atinge uma profundidade de 200 m, com 90 m de espessura média, onde se concentram minerais primários como apatita, pirocloro e anatásio. Foram diferenciadas cinco zonas no manto de intemperismo, correlacionadas ao grau de alteração, em ordem crescente de profundidade: capejamento estéril, minério de titânio, minério de titânio e fosfato, minério de fosfato e rocha estéril parcialmente intemperizada (CBPM, 1984 e DNPM, 1984, *apud* Cruz & Cheney, 1976). Estas zonas foram delimitadas, nos trabalhos citados, pelos teores de 15% para  $TiO_2$  e 5% para  $P_2O_5$ .

A gênese da jazida residual é considerada como o resultado de enriquecimento supérgeno pela alteração intempérica de rochas ultramáficas anormalmente enriquecidas em titânio e fósforo (Grossi-Sad & Torres, 1971; Cruz & Cheney, 1976; Lindenmayer, 1978 e Vaz de Melo, 1983). O processo de mineralização teria sido desenvolvido a partir do Terciário, com favorecimento pelo clima tropical, pelo grau de fraturamento e pela heterogeneidade da rocha matriz e da granulometria (Cruz & Cheney, 1976). Por outro



**Figura 1** – Localização e mapa geológico do Complexo alcalino-carbonatítico de Tapira (Alves, 1960, *apud* Heinrich, 1966).

lado, acredita-se que, também, a erosão mecânica tenha sido limitada, não prejudicando as acumulações minerais (Lindenmayer, 1978 e Soubiès *et al.*, 1991).

### TRABALHOS ANTERIORES SOBRE OS FOSFATOS DE TAPIRA

A apatita de Tapira foi estudada anteriormente por alguns autores, com diferentes objetivos. Cremillon *et al.* (1975), em relatório interno, caracterizaram concentrados de rocha fosfática da jazida. Seus resultados de análises químicas globais indicaram que a apatita é do tipo carbonato-flúor-hidroxiapatita, com Sr e Na substituindo parcialmente o cálcio. Os dados de difração de raios X (DRX) mostraram parâmetros  $a$  e  $c$  situados entre os da fluorapatita e da hidroxiapatita. Análises por espectrometria de absorção no infravermelho (EIV) revelaram a presença de  $\text{OH}^-$  em substituição ao  $\text{F}^-$  e a ocorrência de carbonato, principalmente no sítio tetraédrico do  $\text{PO}_4^{3-}$ , e, também, em parcela menor, nos canais (sítio aniônico monovalente). Isto é praticamente inédito na literatura para apatita mineral, já

que a presença do ânion carbonato no sítio cristaloquímico aniônico monovalente (canais) da estrutura da apatita tem sido relatada apenas em materiais sintéticos ou biológicos, com exceção de recente trabalho de Comodi & Liu (2000) sobre a apatita de Kasekere (em Uganda, onde ocorre carbonatito extrusivo). Nesta publicação, foi demonstrada, pela primeira vez em apatita mineral natural, a presença do ânion carbonato nos canais da estrutura (conhecida como substituição do tipo A), através de análises espectroscópicas (EIV e Raman). No caso da apatita de Kasekere, foi determinado que uma pequena parte do ânion carbonato presente na apatita estava nos canais, e que a maior parte substituiu o ânion fosfato tetraédrico, como é a situação comum descrita na literatura. Cabe adiantar aqui que nenhum outro trabalho sobre a apatita de Tapira detectou a mesma feição, qual seja, a presença do ânion carbonato no sítio aniônico monovalente. Os parâmetros cristalográficos  $a$  e  $c$  médios dos concentrados apatíticos, calculados por Cremillon *et al.* (1975), foram de 9,402Å e 6,889Å, respectivamente.

Roeder *et al.* (1987), em estudo sobre os elementos terras raras (ETR) e catodoluminescên-

cia (CL) em apatita de várias localidades, incluiu uma amostra de Tapira, que serviu como exemplo da correlação entre as cores de CL e a composição química, particularmente a distribuição dos ETR.

Soubiès *et al.* (1991), estudando o comportamento dos ETR nos perfis de alteração deste maciço, apresentaram a composição química da apatita primária, analisada por microsonda eletrônica (ME). Seus estudos indicaram que tanto a apatita primária quanto a secundária (fibrosa de origem hidrotermal) têm composição de flúor-hidróxi-carbonatoapatita. Estes autores encontraram diferenciação química entre a apatita primária e a secundária, com empobrecimento em ETR, Si e Sr e enriquecimento em F na apatita secundária em relação à primária.

Cruz & Cheney (1976), em estudo geral sobre os recursos de fosfato do maciço, já haviam apontado a presença de apatita secundária em torno de grãos de apatita primária, sem, contudo, analisá-las quimicamente.

Lenharo (1994) e Born *et al.* (1996) estudaram apatita de sete jazidas ou ocorrências fosfáticas brasileiras, dentre as quais Tapira, com o objetivo de contribuir com a caracterização desse mineral. Seus estudos mostraram que a apatita primária de concentrados desta área apresenta hábito principalmente granular e subordinadamente prismático, com superfície lisa ou irregular marcada por sulcos e estrias de dissolução, o que tem conseqüências em seu comportamento industrial. Identificaram também a existência de apatita secundária com diferentes tipos morfológicos. Determinaram os parâmetros de cela unitária da apatita primária ( $a = 9,406 \pm 0,001 \text{ \AA}$  e  $c = 6,892 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , em média) e também para amostras mistas (apatitas supérgena e primária) ( $a = 9,371 \pm 0,001 \text{ \AA}$  e  $c = 6,873 \pm 0,002 \text{ \AA}$ , em média), que são ligeiramente menores que os da apatita primária. O quimismo dos concentrados ricos em apatita secundária não mostrou nenhum enriquecimento relativo em relação à apatita primária. Análises químicas, DRX e EIV efetuadas em concentrados apatíticos de materiais alterados mostraram que o ânion carbonato está preferencialmente associado à apatita secundária.

## MATERIAIS E MÉTODO DE ESTUDO

O depósito residual de Tapira, compartimentado segundo os teores em  $P_2O_5$  e  $TiO_2$ , vem sendo explorado para fosfato pela Fertilizantes Fos-

fatados S.A. – Fosfértil, em frentes de lavra denominadas de espigões (1 a 5). Foram coletadas amostras dos espigões 2 a 5, ao longo de perfis na parte norte do complexo, representando diversos graus de alteração das rochas piroxeníticas e silicificadas, em níveis isalteríticos e aloteríticos, cortadas por veios carbonatíticos (Fig. 2) e com diferentes teores de apatita. Estes materiais representam o minério que alimenta a usina de concentração de apatita e contêm grãos apatíticos em diversos estágios de alteração, inclusive com a ocorrência de fosfatos não apatíticos, de origem intempérica.

Foram também utilizadas amostras de apatita purificadas por Lenharo (1994), a partir do minério natural são ou intemperizado, para as análises que necessitavam da concentração de apatita para eliminar interferências dos minerais de ganga.

Paralelamente, foram coletados materiais em diferentes etapas do circuito industrial de concentração, para reconhecimento dos tipos de apatita que compunham os concentrados (intermediários e final) e os rejeitos, e para correlação com os tipos encontrados nas amostras naturais de minério. Parte das amostras da usina foram reprocessadas em laboratório (peneiramento, separação em meio denso e magnética).

Foram utilizadas várias técnicas para a caracterização mineralógica, micromorfológica e química dos materiais indeformados ou não, além de procedimentos de laboratório para concentração de apatita: microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV), microsonda eletrônica (ME), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microespectrometria Raman (MR), além de separações por granulometria (peneiramento), densidade (líquidos densos) e susceptibilidade magnética (separador Frantz).

## CARACTERÍSTICAS DA APATITA

### Micromorfologia

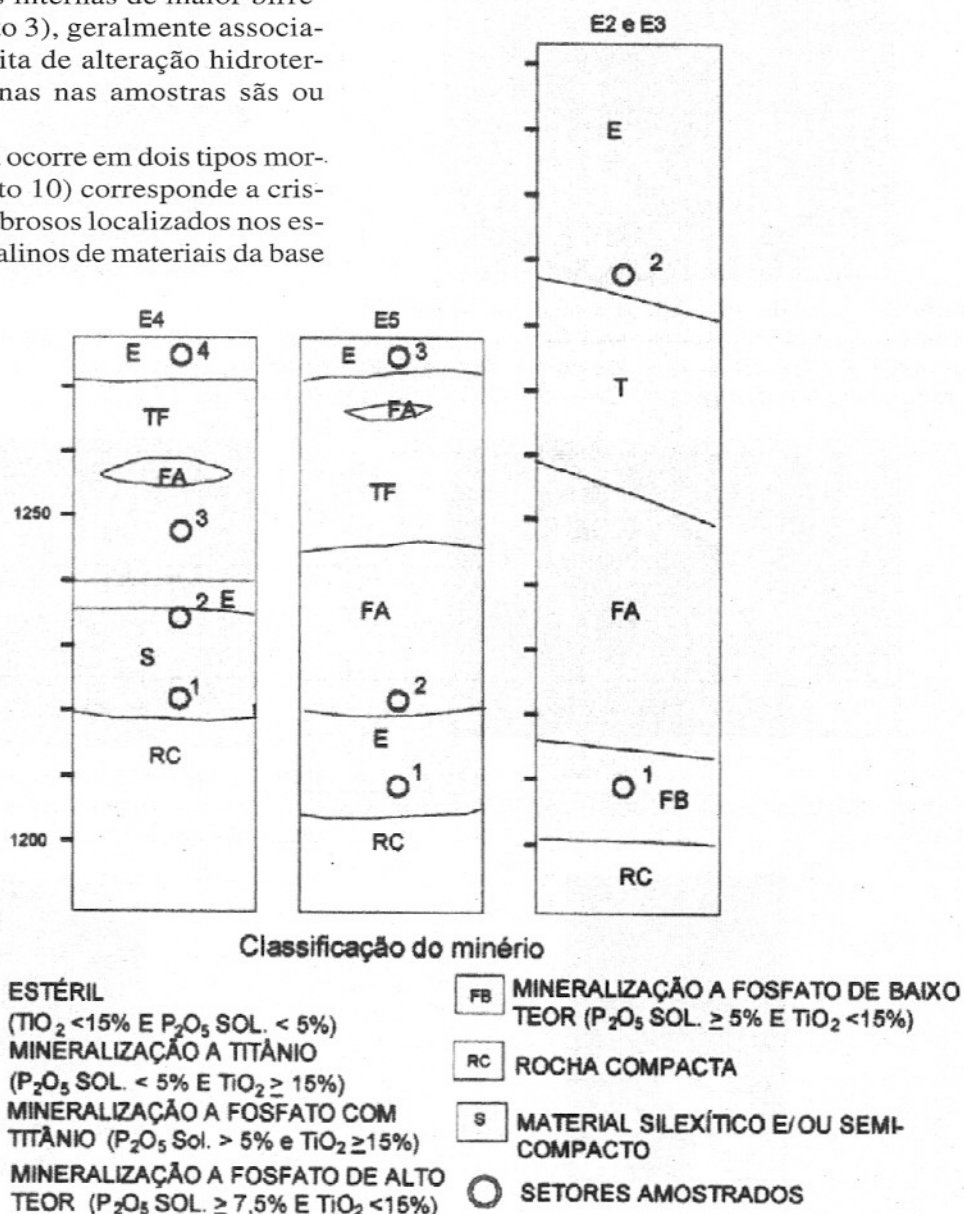
O estudo micromorfológico e mineralógico de amostras provenientes de perfis de alteração revelou a presença de três grandes tipos de apatita: apatita primária (sã ou intemperizada), apatita de alteração hidrotermal e apatita supérgena. Os mesmos tipos foram reconhecidos nas lâminas delgadas preparadas a partir de amostras enriquecidas em apatita de Lenharo (1994) e dos materiais da usina de concentração (Santos, 1998).

Os grandes tipos estudados apresentam características micromorfológicas distintas; a apatita primária forma, em geral, cristais anedrais de dimensões milimétricas, com inclusões fluidas (tipo 1, Fotos 1 e 2), e, mais raramente, cristais prismáticos alongados submilimétricos (tipo 2, Foto 3).

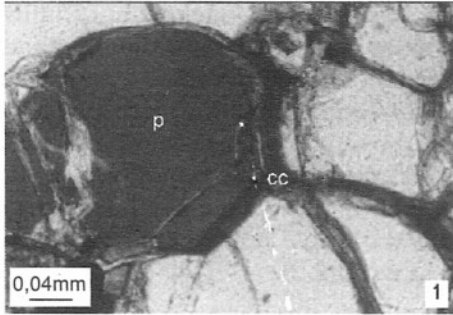
A apatita de alteração hidrotermal apresenta-se em três formas: grãos subeuédricos, milimétricos, formando um mosaico entre os cristais de apatita primária são em veios (tipo 3, Fotos 4 e 5), grãos subeuédricos a euédricos submilimétricos (tipo 4, Fotos 6 a 9 e 11) e, mais raramente, em auréolas ao redor da apatita primária ou em manchas internas de maior birrefringência (tipo 5, Foto 3), geralmente associadas ao tipo 2. A apatita de alteração hidrotermal é observada apenas nas amostras sãs ou pouco alteradas.

A apatita supérgena ocorre em dois tipos morfológicos; o tipo 6 (foto 10) corresponde a cristais criptocristalinos fibrosos localizados nos espaços trans e intercristalinos de materiais da base

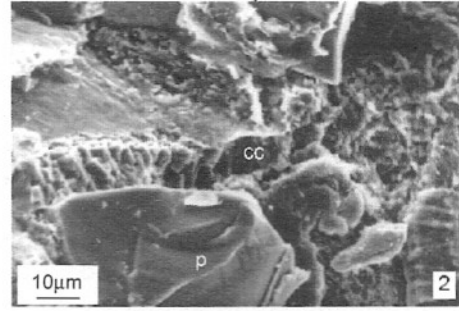
do perfil de alteração, podendo, em conjunto, desenvolver superfícies botrioidais, pela associação perpendicular às superfícies, enquanto o tipo 7 (foto 11), também submilimétrico, ocorre nas fraturas transminerais de assembléias de apatita primária, formando revestimentos fibrosos, também perpendiculares às superfícies das discontinuidades; o tipo 7 ocorre em fraturas mais fechadas que o tipo 6.



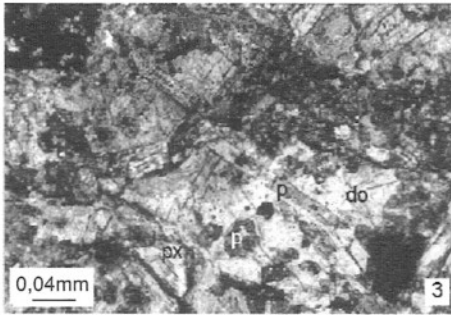
**Figura 2** – Perfis esquemáticos representativos das frentes de lavra E2, E3, E4 e E5, com a localização dos setores amostrados (Ferrari, 2000); cota em metros.



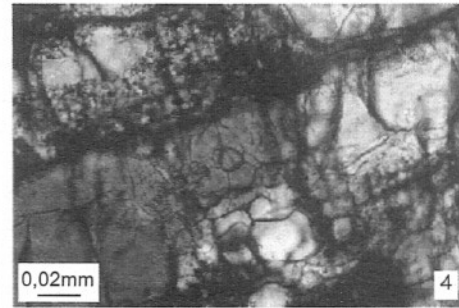
**Foto 1** – Cristais de apatita primária (p) tipo 1, anédrica, em textura tipo pavê, cortados por vênulas de calcita (cc). Amostra TA46 (MO, LP).



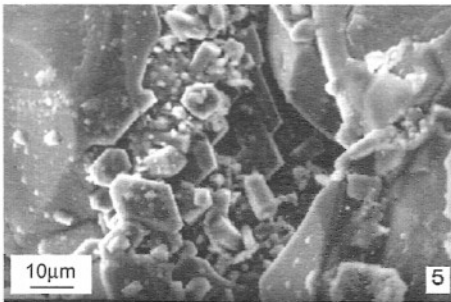
**Foto 2** – Detalhe da vênula de calcita (cc) que corta a apatita primária (p) tipo 1 (MEV).



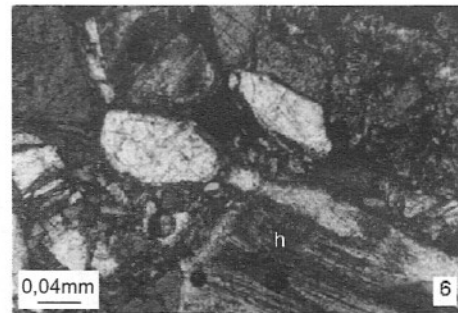
**Foto 3** – Cristais prismáticos alongados de apatita primária sã, tipo 2 (p), com borda fina e descontínua de maior birrefringência (tipo 5) e cristais de piroxênio (px) em massa dolomítica. Amostra TA33 (MO, LP).



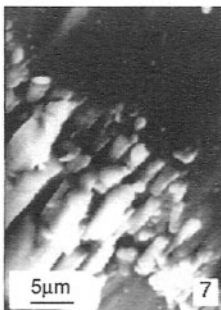
**Foto 4** – Cristais de apatita prismática hidrotermal (tipo 4), entre cristais maiores de apatita anédrica hidrotermal (tipo 3). Amostra TA19 (MO, LN).



**Foto 5** – Mesma feição da foto 4, ao MEV. Amostra TA19.



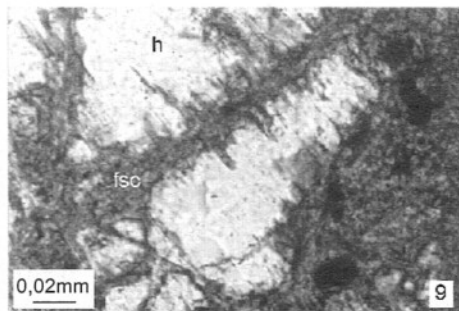
**Foto 6** – Apatita hidrotermal anédrica (tipo 3) alterada, com regiões com textura alterada e regiões preservadas. Amostra TA1 (MO, LP).



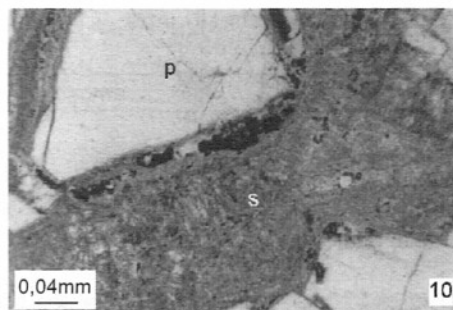
**Foto 7** – Detalhe da superfície da apatita hidrotermal anédrica (tipo 3) alterada. Amostra TA1 (MEV).



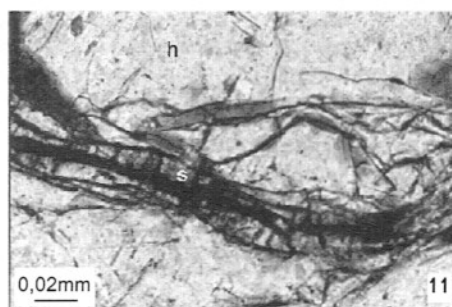
**Foto 8** – Cristal de apatita hidrotermal anédrica (tipo 3) com sulcos de dissolução e com microporosidade. Amostra TA2a (MEV).



**Foto 9** – Cristal de apatita anédrica (tipo 3) alterada, com fratura preenchida por fosfatos microcristalinos do grupo da crandallita (fsc); os espaços entre os grãos residuais de apatita semi-alterada são ocupados por material fosfático parcialmente globular. Amostra TAF49 (MO, LN).



**Foto 10** – Apatita supérgena fibrosa (s), em descontinuidades da rocha, ao redor de grãos de apatita primária residual (p), com bordas parcialmente dissolvidas e ferruginizadas. Amostra TASC4b (MO, LN).



**Foto 11** – Fraturas em apatita hidrotermal tipo 3 (h), com recristalização de apatita supérgena fibrosa (s). Amostra TA49.1 (MO, LP).

### Estudo difratométrico

Foram analisadas por DRX amostras contendo apenas um tipo de apatita, quando possível, ou misturas de diferentes tipos de apatita, quando a associação muito íntima entre eles não permitia a sua separação. Os cálculos dos parâmetros cristalográficos foram feitos apenas para as amostras com um único tipo de apatita (Tabela 1), pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de refinamento de parâmetros de cela LCLSQ (Burnham, 1991).

As amostras selecionadas continham apatita primária *sã* do tipo 1 (TA-CC-3 e TA-CC-3b), apatita hidrotermal 3 e 4 (TA1ap, TA3ap, TA49.4) e apatita tipo 1 em amostra muito alterada, associada a apatita 6 em diferentes proporções (TA-SC-2 e TA-SC-6).

O gráfico da Figura 3 mostra a distribuição dos parâmetros cristalográficos *a* e *c* das amostras de apatita encontradas na rocha e na alterita mencionadas anteriormente. Observa-se que as amostras de apatita primária apresentam parâ-

metros *a* e *c* próximos aos das amostras com apatita supérgena e que as de apatita hidrotermal, em amostra muito alterada, apresentam valores variáveis de *a* e *c* (Tabela 1 e Fig. 3).

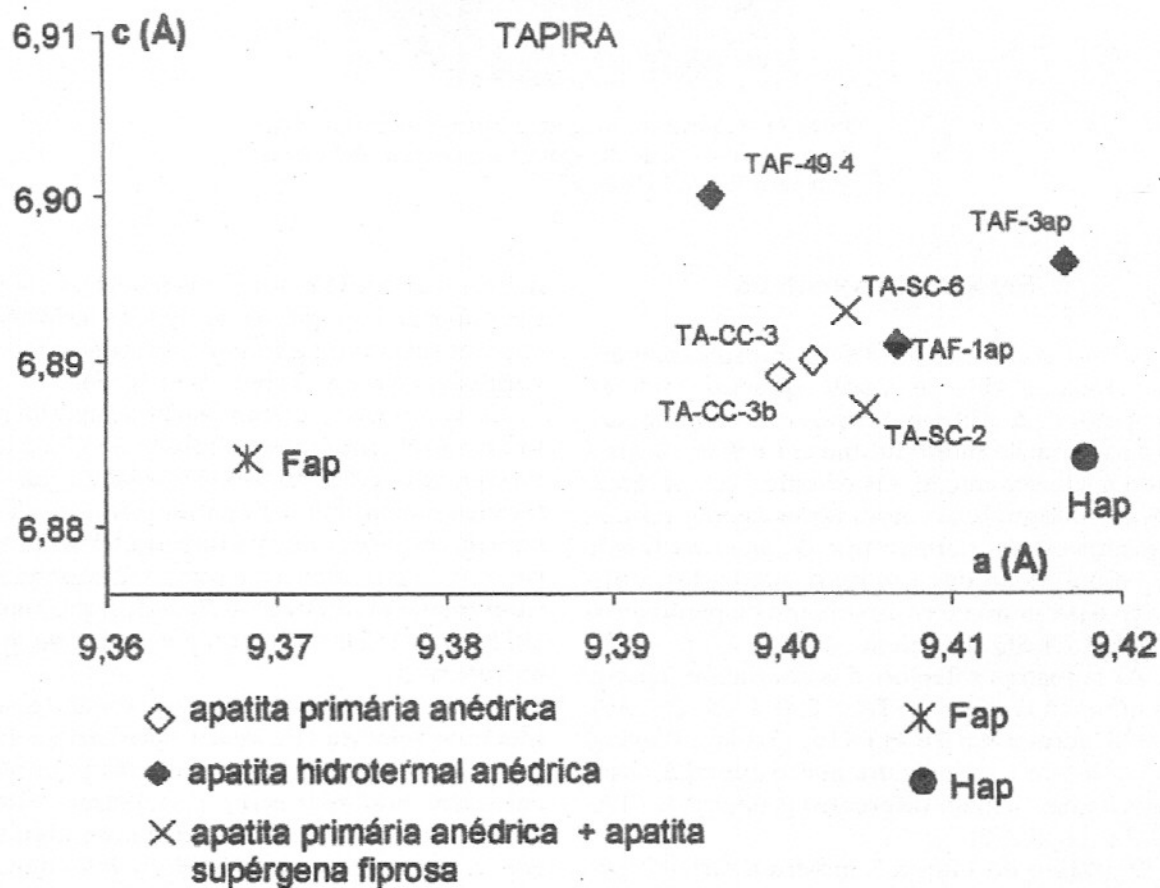
Os valores de *a* das amostras de apatita analisadas são ligeiramente menores do que o da hidroxiapatita (JCPDS 9-432), sendo a maior diferença encontrada na apatita primária *sã* e em uma das amostras de apatita hidrotermal TA49.4 (tipo 3). O parâmetro *c* é sempre maior que o da fluorapatita (JCPDS 15-876) e da hidroxiapatita (JCPDS 9-432); a diferença é maior na apatita hidrotermal.

Dois exemplos de difratogramas de amostras com misturas de apatita primária e supérgena (Fig. 4), dentre as utilizadas para os cálculos dos parâmetros *a* e *c*, mostram diferenças nas relações de intensidade em alguns picos, o que pode ser explicado pelas diferenças estruturais da fase dominante de cada amostra. Uma delas contém mais apatita primária (TA CC 3) e a outra contém mais apatita supérgena (TA SC 6).

**Tabela 1** – Parâmetros cristalográficos *a* e *c* de diversos tipos de apatita de Tapira.

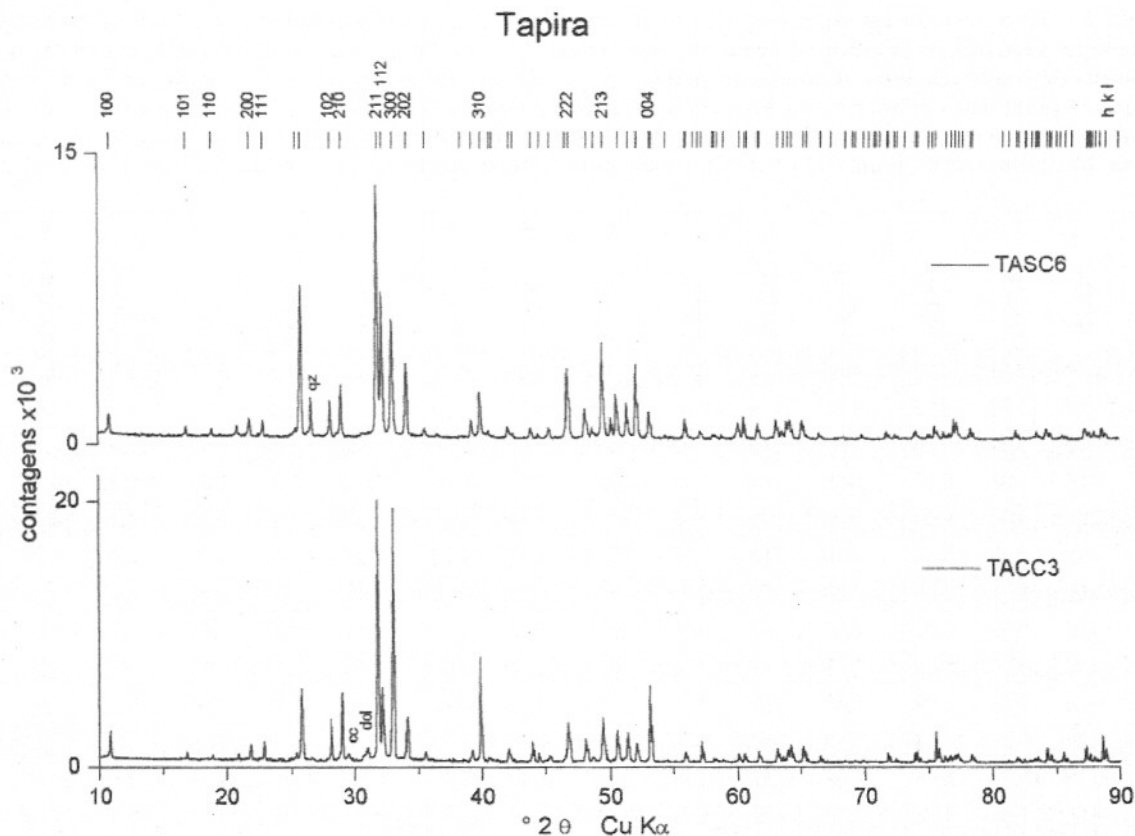
material	amostra	apatita	[a] Å	[c] Å
material praticamente inalterado <sup>1</sup>	TA-CC-3	Apatita primária (tipo 1)	9,402(2)	6,890(3)
	TA-CC-3b		9,400(2)	6,889(2)
material muito alterado <sup>1</sup>	TA-SC-2*	Apatita primária (tipo 1) com apatita supérgena tipo 6	9,405(1)	6,887(1)
material muito alterado <sup>1</sup>	TA-SC-6**	Apatita primária (tipo 1) com apatita supérgena tipo 6	9,404(2)	6,893(2)
piroxenito alterado	TA49.4	Apatita hidrotermal (tipos 3 e 4)	9,396(2)	6,900(2)
glimmerito muito alterado	TA1ap		9,407(1)	6,891(2)
	TA3ap		9,417(1)	6,896(1)
Fluorapatita (JCPDS 15-876)			9,368	6,884
Hidroxiapatita (JCPDS 9-432)			9,418	6,8841

\* 70% de apatita primária, \*\* 35% de apatita primária, <sup>1</sup> material preparado por Lenharo (1994).



**Figura 3** – Variação dos parâmetros cristalográficos *a* e *c* da apatita de Tapira, calculados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de refinamento de parâmetros de célula LCLSQ (Burnham, 1991). Fap – Fluorapatita sintética (JCPDS 15-876) Hap – Hidroxiapatita sintética (JCPDS 9-432).





**Figura 4** – Difratogramas de amostras mistas de apatita primária e supérgena em diferentes proporções relativas; qz: quartzo, dol: dolomita, cc: calcita; as pequenas marcações verticais na parte superior da figura representam as posições das reflexões de Bragg da apatita. As posições  $d_{hkl}$  foram calculadas a partir de dados cristalográficos da fluorapatita sintética (JCPDS 15-876).

#### Composição Química

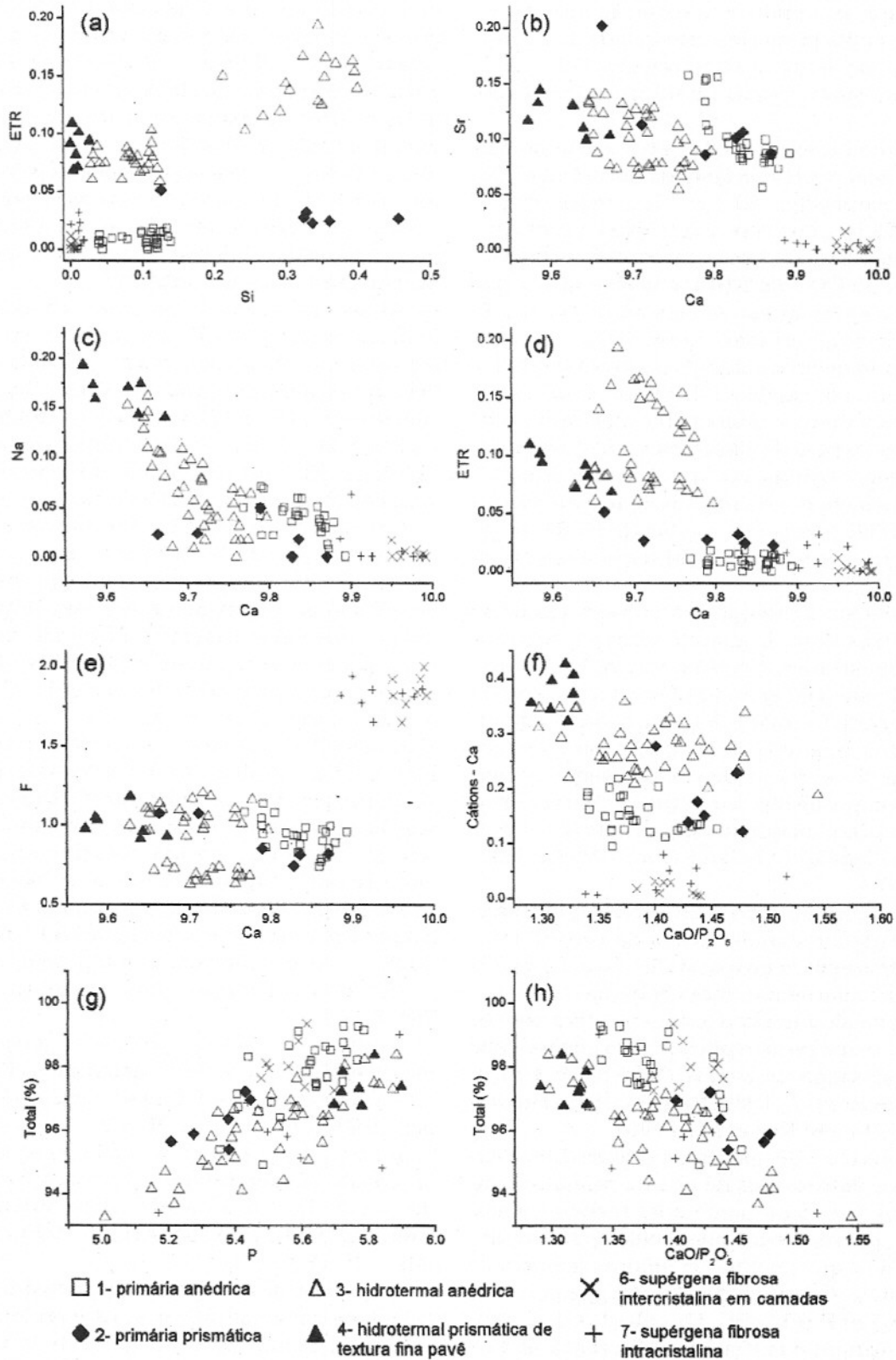
A composição química dos minerais do grupo da apatita pode variar muito e tem sido extensamente discutida na literatura (Montel, 1968, McClellan & Lehr, 1969, McConnell, 1973, McConnell, 1974, McClellan, 1980, entre muitos outros), como sintetizado em Toledo (1999) para apatita de carbonatitos. Os tipos morfológicos já descritos de apatita foram analisados por Microsonda Eletrônica. Os dados obtidos foram utilizados para os cálculos das fórmulas estruturais na base 10 cátions, apresentadas na Tabela 2, na forma de número de átomos por fórmula unitária (pfu). Os valores de  $\text{CO}_2$  (em porcentagem em peso) foram calculados tanto a partir da deficiência de ocupação no sítio do ânion fostato (supondo que  $\text{P}+\text{Si}+\text{C} = 6$ ) como a partir de espectros de Microespectrometria Raman (MR) (método de Leroy, 1997 e Penel *et al.*, 1998) e ainda por Infravermelho (método de Lehr *et al.*, 1968, para o índice de  $\text{CO}_2$ , e de Scheib *et al.*, 1984, para porcentagem em  $\text{CO}_2$ ). Os resultados

não são exatamente concordantes, mas estão na mesma ordem de grandeza; cabe ressaltar que referem-se a análises de diferentes naturezas (IV: pó, portanto, média, MR: pontual e ME: pontual). As análises por IV mostraram, ainda, a existência de  $\text{OH}^-$ , em quantidades não avaliadas.

Valores baixos para o fechamento do total das análises à ME refletem a presença de componentes não analisados (principalmente carbonato e hidroxila), além do caráter alterado e poroso de alguns pontos de grãos em vias de alteração. Os gráficos da Figura 5 (5d e 5h) mostram a relação do valor do total de cada análise com outros parâmetros: P pfu (quando menor que 6 indica substituição parcial do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  (valores maiores que 1,32 indicam tanto substituição do fosfato por carbonato como perda de substituintes do Ca, ambos os casos sendo, normalmente, índices de alteração da apatita segundo trabalhos anteriores, por exemplo, Toledo *et al.*, 1998 e Ferrari, 2000). Estes parâmetros indicam, assim, que os tipos 1 e 2 de apatita primária são diferentes e

**Tabela 2** – Composição química (ME) dos diferentes tipos de apatita estudados em Tapira, expressa em porcentagem em peso de óxidos (A) e em número de átomos por fórmula unitária (pfu) (B) calculada na base 10 cátions. São apresentados os pontos de análise mais representativos dos tipos: 1 – Apatita primária anédrica, 2 – Apatita prismática primária, 3 – Apatita hidrotermal anédrica (a: borda, b: próximo a fratura, c: núcleo), 4 – Apatita hidrotermal fina em pavê intercrescida na apatita hidrotermal anédrica, 6 – Apatita supérgena tipo fibrosa; (o tipo 5 não foi analisado por ME; o conjunto global das análises é encontrado em Ferrari, 2000).

(A)	1			2			3a	3b	3c	4			6		
	TAF40a	TAF46B	TASC4B	TAF33b	TAF33b	TAF33b	TAF2A	TAF2A	TAF2A	TAF19	TAF19	TAF19	TASC4B	TASC4B	TAF49.1
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,11	0,22	0,00	0,15	0,07	0,16	0,24	0,21	0,53	0,48	0,53	0,06	0,00	0,19
CaO	54,68	55,78	54,52	54,67	54,19	53,34	52,99	51,37	53,03	52,96	52,42	52,82	55,96	56,57	54,50
MgO	0,00	0,00	0,02	0,05	0,05	0,26	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
MnO	0,00	0,07	0,08	0,00	0,04	0,04	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
FeO	0,16	0,00	0,03	0,05	0,19	0,37	0,08	0,05	0,15	0,00	0,11	0,06	0,12	0,00	0,13
SrO	1,59	0,86	1,16	0,89	0,88	1,15	0,55	0,75	1,23	1,01	1,46	1,35	0,00	0,06	0,06
BaO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,27	0,17	0,19	0,54	0,78	0,40	0,39	0,41	0,48	0,19	0,00	0,05
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,10	0,09	0,09	0,27	0,24	1,35	1,72	0,88	0,93	1,09	1,14	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,64	0,27	0,63	1,99	1,92	2,68	1,69	2,10	0,67	0,05	0,16	0,07	0,00	0,05	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,78	40,61	40,65	36,98	37,68	36,20	38,01	36,43	36,11	41,00	40,01	39,74	39,58	39,37	38,71
F	2,15	1,51	1,78	1,53	1,59	1,99	1,17	1,37	1,94	1,78	1,91	1,95	3,67	3,49	3,62
Cl	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,18	0,11	0,04	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02
O=F,Cl	0,90	0,64	0,75	0,65	0,67	0,84	0,49	0,58	0,82	0,75	0,80	0,82	1,54	1,47	1,52
TOTAL	99,33	98,74	98,43	95,90	96,51	95,72	96,29	94,35	93,90	97,90	97,25	97,35	98,06	98,10	96,01
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,34	1,37	1,34	1,48	1,44	1,47	1,39	1,41	1,47	1,29	1,31	1,33	1,41	1,44	1,41
CO <sub>2</sub>	0,54	1,23	0,56	1,70	1,30	1,47	0,77	0,91	2,92	0,40	0,83	1,26	1,93	2,19	1,88
CO <sub>2</sub> (MR)	n.a.			0				0			n.a.			<0,5	
CO <sub>2</sub> (EIV)	0,61%			n.a.				0,13%			n.a.			n.a.	
(B)															
Na	0,023	0,035	0,071	0,001	0,050	0,024	0,054	0,081	0,071	0,174	0,159	0,173	0,018	0,001	0,064
Ca	9,792	9,862	9,791	9,871	9,790	9,712	9,757	9,673	9,696	9,644	9,588	9,585	9,950	9,992	9,901
Mg	0,001	0,001	0,004	0,011	0,013	0,066	0,001	0,001	0,005	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,008
Mn	0,000	0,010	0,011	0,000	0,006	0,006	0,001	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000
Fe	0,022	0,000	0,004	0,007	0,027	0,052	0,012	0,007	0,021	0,000	0,015	0,008	0,017	0,000	0,018
Sr	0,154	0,083	0,113	0,087	0,086	0,113	0,055	0,077	0,122	0,099	0,144	0,133	0,000	0,006	0,006
Ba	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,025
La	0,000	0,000	0,000	0,017	0,010	0,012	0,034	0,050	0,025	0,024	0,026	0,030	0,011	0,000	0,003
Ce	0,009	0,006	0,005	0,006	0,017	0,015	0,085	0,110	0,055	0,058	0,068	0,071	0,000	0,000	0,000
Si	0,106	0,045	0,105	0,336	0,324	0,455	0,291	0,369	0,114	0,008	0,027	0,012	0,000	0,008	0,015
P	5,770	5,673	5,768	5,276	5,378	5,209	5,530	5,420	5,217	5,900	5,781	5,698	5,560	5,495	5,557
C	0,124	0,282	0,127	0,388	0,298	0,336	0,179	0,211	0,669	0,092	0,192	0,290	0,439	0,497	0,428
F	1,135	0,788	0,942	0,818	0,850	1,071	0,635	0,761	1,046	0,958	1,031	1,045	1,926	1,822	1,940
Cl	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	0,009	0,053	0,033	0,010	0,002	0,006	0,006	0,000	0,005	0,007



**Figura 5** – Diagramas binários mostrando as relações entre alguns dos constituintes da apatita de Tapira, em número de átomos pfu (fórmula estrutural calculada na base 10 cátions) e outros parâmetros geoquímicos ( $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  calculado a partir das porcentagens em peso dos óxidos e total calculado pela soma dos óxidos nas análises por ME).

ainda que existe uma certa variação na composição de apatita primária, interpretada como proveniente, em parte, de heterogeneidade original e, em parte, como alteração parcial dos grãos.

A apatita hidrotermal do tipo 3 apresenta valores bastante variáveis tanto da razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  como de P pfu (Figs. 5d, 5g e 5h), ambos podendo ser relacionados com a variação da substituição do ânion fosfato pelo carbonato, embora a avaliação de  $\text{CO}_2$  por MR tenha sido nula e por EIV tenha apresentado valores muito baixos; já o tipo 4 tem valores mais constantes.

O detalhamento da composição em ETR efetuado à ME, com análises de maior precisão por seu maior tempo de contagem (total 8min, sendo 60s para o pico de cada elemento) (Tabela 4), mostra que a apatita do tipo 3 (hidrotermal) é muito rica naqueles elementos, apresentando teores de OTR (soma dos óxidos de ETR) de até 6% em peso, enquanto a primária alcança no máximo 3,3%.

A variação de composição observada entre os diferentes tipos de apatita primária, sobretudo nos constituintes catiônicos, reflete o tipo de rocha onde são encontradas, sendo a apatita de piroxênitos a mais rica em cátions substituintes do cálcio (ETR, Na e Sr principalmente). Além disso, foram detectadas pequenas variações no quimismo da apatita primária com o intemperismo, analogamente ao que já foi descrito em Catalão I (Toledo *et al.*, 1998 e Toledo *et al.*, 1999).

As gerações de apatita de alteração hidrotermal apresentam maior riqueza de substituintes do Ca que a apatita primária (5a, b, e, f e g). Os ETR, particularmente, estão bem mais enriquecidos, havendo uma correlação positiva com Si (Fig. 5a), o que seria explicado pela necessidade de compensação de cargas (Watson & Green, 1981; Roeder *et al.*, 1987; Ronsbo, 1989; Hughes *et al.*, 1991a e b; Rae *et al.*, 1996).

Os tipos 6 e 7 de apatita supérgena diferenciam-se dos outros tipos de apatita primária e hidrotermal, essencialmente e de maneira muito evidente, pelo conteúdo quase nulo de substituintes do Ca (o que resulta em valores maiores da razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Figs. 5a, b, e, f e g) e pelo teor mais alto em F (Fig. 5c). Os cálculos de carbonato substituindo fosfato, por diferença na fórmula estrutural, mostram também valores mais altos para estas gerações de apatita, bem como a avaliação por MR.

A avaliação da quantidade dos ânions não analisados por ME ( $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ ) ainda não pode ser

considerada resolvida. Embora a pesquisa de  $\text{CO}_3^{2-}$  por MR já tenha dado bons resultados em outra área (Catalão I – Toledo *et al.*, 1998), para o material de Tapira não foram obtidos bons espectros para todos os tipos de apatita e aqueles utilizados para os cálculos não eram perfeitos, por refletirem problemas de luminescência apresentados pelas amostras ao receberem a ativação com laser. No caso da pesquisa por EIV, as amostras utilizadas eram em pó, sendo análises globais, e, portanto, contendo, eventualmente, alguma mistura.

Assim, na Tabela 2, constam, além dos dados indicativos de MR e EIV para  $\text{CO}_3^{2-}$  em parte das amostras, os valores de C pfu e a porcentagem em peso correspondente, calculados por diferença no sítio do  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{P}+\text{Si}+\text{C}=6$ ), tal como foi feito por Le Bas & Handley (1979) e Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), sem nenhuma verificação da presença de  $\text{CO}_3^{2-}$  por outras técnicas.

O conteúdo em hidroxila foi calculado por diferença no sítio do F (Tabela 3), através da expressão  $2 - \text{F} = \text{OH}$ , considerando que os teores em Cl são desprezíveis (já que são geralmente nulos e que valores significativos não são repetidos, podendo ser contaminação da resina de impregnação das amostras). Este cálculo, no entanto, não foi feito diretamente, como em Le Bas & Handley (1979), Hughes *et al.* (1991a) e Fleet & Pan (1995a, 1995b e 1997), mas considerou três situações possíveis, conforme diferentes hipóteses de participação de F superestequiométrico (em cavidades da estrutura, fora dos canais, portanto, segundo Vignoles & Bonel, 1978 e Regnier *et al.*, 1994, entre outros) para compensação de carga necessária pela entrada de  $\text{CO}_3^{2-}$  no lugar do  $\text{PO}_4^{3-}$ . As três situações ou hipóteses são:

(a) todo o F estaria nos canais (portanto,  $\text{OH} = 2 - \text{F}_{\text{total}}$ ),

(b)  $\text{F}_{\text{fora dos canais}} / \text{CO}_3^{2-} = 0,4 / 1$ , ou seja, somente 40% do carbonato substituindo  $\text{PO}_4^{3-}$  seria acompanhado por F fora dos canais (McClellan, 1980) e, neste caso,  $\text{OH} = 2 - (\text{F}_{\text{total}} - 0,4\text{C})$  e

(c)  $\text{F}_{\text{fora dos canais}} / \text{CO}_3^{2-} = 1 / 1$ , ou seja, todo o carbonato substituindo  $\text{PO}_4^{3-}$  seria acompanhado por F fora dos canais (Altschuler, 1973; Binder & Troll, 1989; McArthur, 1990), quando  $\text{OH} = 2 - (\text{F}_{\text{total}} - 0,4\text{C})$ .

A quantidade de OH poderia também ter sido calculada para neutralizar as cargas elétricas da estrutura, como foi feito por Liu & Comodi (1993).

Foram também calculados os pesos moleculares para cada hipótese. Verifica-se, nestes exercícios de cálculo, que o peso molecular não muda significativamente, visto que a hidroxila é um

**Tabela 3** – Cálculo das quantidades de OH (em porcentagem em peso e em número de moléculas pfu) para as três hipóteses de localização do F (vide texto), do peso molecular e da carga para cada hipótese, a partir dos dados da tabela 2.

	1			2			3a	3b	3c	4			6		
	TAF40a	TAF46B	TASC4B	TAF33b	TAF33b	TAF33b	TAF2A	TAF2A	TAF2A	TAF19	TAF19	TAF19	TASC4B	TASC4B	TAF49.1
OHa (%)	1,46	2,06	1,79	2,01	1,95	1,58	2,29	1,53	1,63	1,75	1,63	1,61	0,13	0,31	0,10
OHb (%)	1,54	2,25	1,87	2,27	2,15	1,80	2,41	1,72	2,08	1,81	1,75	1,80	0,43	0,64	0,39
OHc (%)	1,66	2,53	2,00	2,66	2,45	2,14	2,58	2,02	2,74	1,90	1,94	2,09	0,87	1,15	0,83
OHa (pfu)	0,865	1,212	1,058	1,182	1,150	0,929	1,365	0,907	0,954	1,042	0,969	0,955	0,074	0,178	0,060
OHb (pfu)	0,915	1,325	1,108	1,337	1,269	1,064	1,436	1,027	1,221	1,079	1,045	1,071	0,250	0,376	0,231
OHc (pfu)	0,989	1,494	1,185	1,570	1,448	1,265	1,544	1,207	1,622	1,134	1,160	1,245	0,514	0,674	0,488
P.M.a	1010	1000	1006	997	1001	1001	1014	1011	996	1013	1013	1010	994	991	993
P.M.b	1011	1002	1007	1000	1003	1003	1015	1013	1000	1013	1015	1012	997	994	996
P.M.c	1012	1005	1008	1004	1006	1007	1017	1016	1007	1014	1017	1015	1001	999	1001

ion muito leve, mas o caráter hidroxilado, em termos da participação da hidroxila na composição dos canais, muda bastante.

As fórmulas estruturais obtidas a partir dos dados de ME revelaram que todos os tipos de apatita primária e hidrotermal são do tipo hidroxifluorapatita levemente carbonatada. Os valores dos índices de OH<sup>-</sup> da apatita supérgena são os mais baixos, permitindo supor que sua

composição é mais próxima de uma fluorapatita mais carbonatada que os tipos anteriores, o que é sugerido tanto pelas avaliações da quantidade do ânion carbonato (por ME, MR e IV) como pela presença de teores mais altos em F, que seriam típicos da compensação de cargas necessária (Regnier *et al.*, 1994), observadas em outros carbonatitos brasileiros (Toledo *et al.*, 1998; Ferrari, 2000).

**Tabela 4** – Detalhamento dos teores em ETR, em porcentagem em peso dos óxidos, para três tipos de apatita (1, 2 e 3), por ME.

	2				1			3		
	TAF33b	TAF33b	TAF33b	TAF33b	TAF40a	TAF40a	TAF40a	TAF2A	TAF2A	TAF2A
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	0,11	0,09
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,55	0,41	0,56	0,13	0,13	0,28	1,10	1,33	1,33
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,69	0,54	1,53	0,36	0,31	0,32	2,67	2,78	2,44
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,24	0,32	0,69	0,15	0,09	0,06	0,94	1,36	1,14
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,25	0,02	0,18	n.a.	n.a.	n.a.	0,31	0,14	0,23
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,07	0,16	0,22	0,00	0,00	0,00	0,30	0,34	0,53
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,00	0,00	0,06	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	0,08	0,07
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,03	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	0,00	0,00
OTR	1,25	1,81	1,45	3,27	0,63	0,54	0,66	5,33	6,03	5,74

(n.a.: não analisado; OTR: somatório dos óxidos de ETR analisados)

## CARACTERÍSTICAS DA APATITA NO CIRCUITO INDUSTRIAL

Amostras da usina de concentração, que incluíram diferentes materiais de alimentação, de rejeito e de concentrado, foram analisadas em seus aspectos mineralógicos, geoquímicos e micromorfológicos, além de caracterizadas por catodoluminescência. Todos os tipos descritos anteriormente foram reconhecidos nos materiais da usina; contudo, a apatita hidrotermal tipos 3, 4 e 5 estava presente em quantidades muito pequenas, o que é provavelmente devido à sua fragilidade perante o intemperismo, sendo, assim, menos abundante nas frentes de lavra que originaram a alimentação da mina do que nas amostras naturais coletadas, que incluíram níveis menos alterados que os normalmente minerados.

A Tabela 5 mostra a composição química total das amostras, obtida por fluorescência de raios X (FRX), nos laboratórios da companhia Fosfertil, em Tapira, em termos de elementos importantes na caracterização do minério; as amostras representativas da alimentação apre-

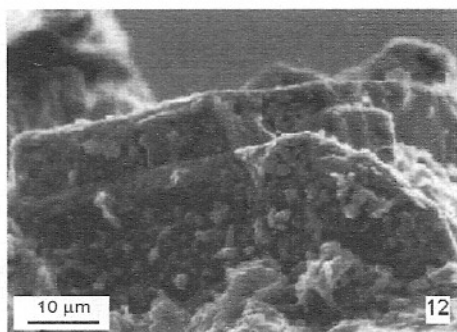
sentaram teores da ordem de 10% em  $P_2O_5$ , os rejeitos, por volta de 3% e os concentrados aproximadamente 35% de  $P_2O_5$ . Os teores em  $P_2O_5$  dos rejeitos estão não apenas em fosfatos supérgenos não apatíticos, mas também, e em grande parte, nos grãos de apatita não recuperados no processo de concentração. A relação  $CaO/P_2O_5$  dá uma idéia da participação da apatita na constituição de cada amostra; os rejeitos têm os valores mais altos desta razão (2 a 8, sugerindo a presença de minerais com Ca e sem P), as amostras de alimentação têm valores intermediários (entre 2 e 3) e os concentrados apresentam valores menores (entre 1,4 e 1,7); quanto mais próximo de 1,32, mais rica em apatita é a amostra, desde que não haja quantidade significativa de fosfatos não apatíticos, o que diminuiria o valor da razão.

Utilizando microscopia óptica e eletrônica de varredura em amostras de concentrados e rejeitos, verificou-se que os grãos mais alterados, fraturados, recobertos e impregnados por produtos secundários, estavam presentes em maiores quantidades nos rejeitos (Fotos 12 a 15). A impregna-

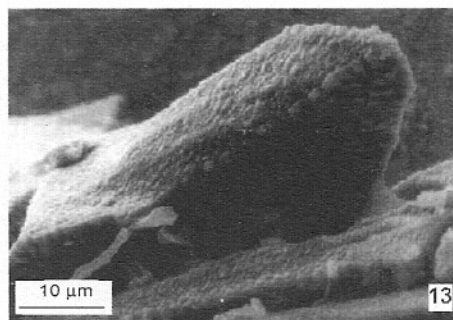
**Tabela 5** – Composição química total das amostras da usina, em porcentagem em peso dos óxidos dos elementos importantes na caracterização do minério (FRX).

Material	Am.	$P_2O_5$	CaO	MgO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$CaO/P_2O_5$
Alimentação Nova do Circuito de									
Grossos Friáveis	18	10,0	25,4	7,75	24,8	2,26	9,86	6,27	2,54
Alimentação Nova do Circuito Friável	19	6,72	16,8	13,4	31,9	4,73	12,4	4,62	2,50
Alimentação Nova do Circuito Granulado	20	9,98	22,7	4,87	26,7	1,32	17,8	6,62	2,27
Over da 2ª deslamagem									
Over da 2ª deslamagem	21	5,94	17,3	7,00	34,3	2,67	18,3	4,72	2,91
Over da 4ª deslamagem									
Over da 4ª deslamagem	22	5,67	15,7	8,37	30,5	3,92	18,4	6,05	2,77
Rejeito Granulado									
Rejeito Granulado	23	3,11	16,0	6,37	31,7	1,64	22,1	7,97	5,14
Rejeito Fino Friável									
Rejeito Fino Friável	24	4,28	12,7	14,3	35,0	4,71	11,8	6,58	2,97
Rejeito Grosso Friável									
Rejeito Grosso Friável	25	2,41	17,8	10,3	33,1	3,17	11,6	8,12	7,39
Rejeito do Circuito Fino									
Friável (prod.p/recirculação)	26	19,8	39,1	3,02	11,2	0,86	5,70	4,83	1,97
Rejeito Magnético Total	27	1,89	5,66	3,51	5,22	0,48	75,0	9,03	2,99
Concentrado da Coluna de									
Grossos Friáveis (Conc. Friável Final)	28	35,0	50,8	0,81	3,01	0,21	1,73	0,95	1,45
Concentrado Granulado	29	34,9	54,5	0,66	2,59	0,15	1,66	0,79	1,56
Concentrado da Coluna de Finos Friáveis	30	25,1	42,0	3,66	12,1	1,32	4,96	3,42	1,67
CFR – Concentrado Final da Usina	31	35,5	52,7	0,79	3,28	0,19	2,05	1,14	1,48

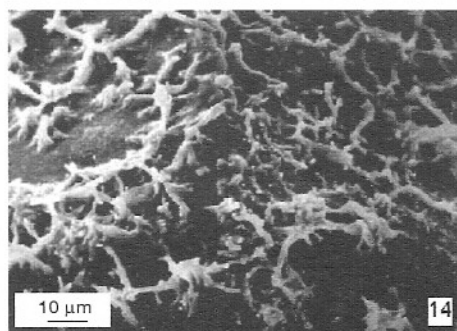
(18 a 20: alimentação da usina de concentração; 21 a 27: rejeitos; 28 a 31: concentrados)



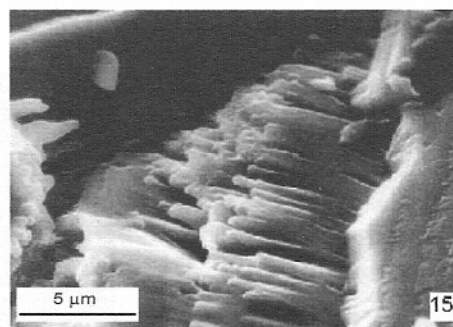
**Foto 12** – Grão de apatita com rugosidade e recobrimento superficial por produtos ferruginosos e fosfáticos indiferenciados, em amostra da alimentação da usina (MEV, SEI).



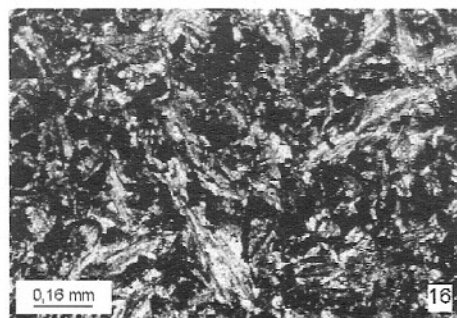
**Foto 13** – Recobrimento de grão de apatita primária por produtos supérgenos de composição crandálfica em amostra da alimentação da usina (MEV, SEI).



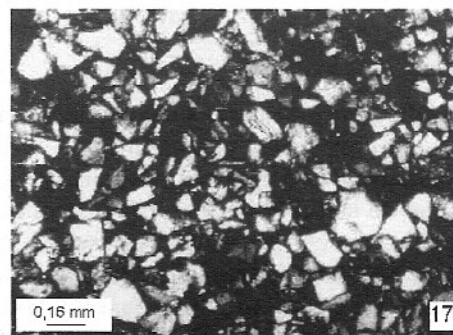
**Foto 14** – Recobrimento de grão de apatita primária por produtos supérgenos indiferenciados com Si, Mg, Fe e Al (de aspecto arborescente), em amostra da alimentação da usina (MEV, SEI).



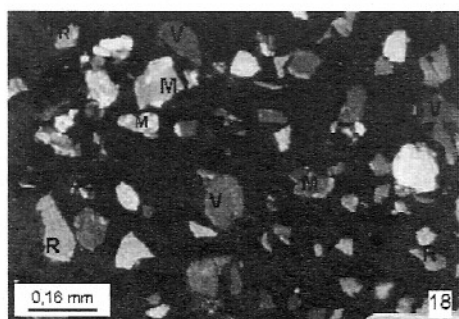
**Foto 15** – Aspecto morfológico de grão de apatita primária em vias de dissolução, em amostra da alimentação da usina (MEV, SEI).



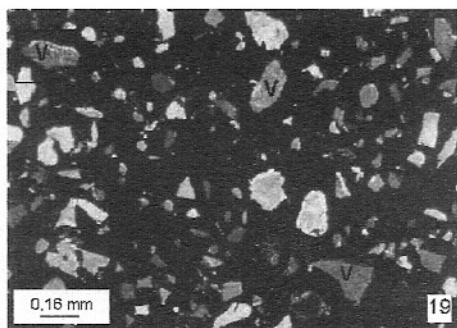
**Foto 16** – Rejeito fino, mostrando apatita associada a cristais lamelares de mica (MO, LP).



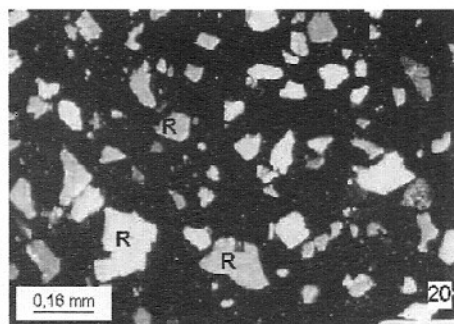
**Foto 17** – Concentrado final da usina, mostrando a predominância de grãos de apatita primária (grãos mais claros), sem feições de alteração (MO, LP).



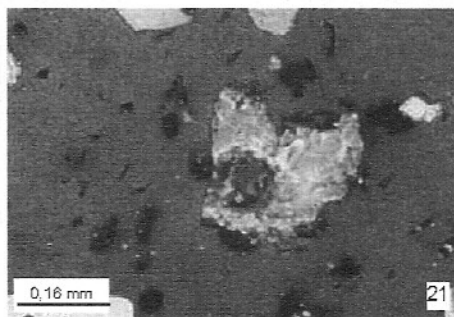
**Foto 18** – Alimentação da usina, mostrando apatita com cores variadas de catodoluminescência (MO, CL), aqui representadas pelos exemplos marcados com as letras V, R e M. V: cor violeta azulada (apatita primária), R: cor rosa (apatita secundária) e M: manchada de rosa e violeta (apatita heterogeneamente alterada). As diferenças nos tons de cinza não representam necessariamente cores diferentes, mas podem refletir apenas diferentes intensidades de luminosidade detectadas ao microscópio.



**Foto 19** – Concentrado apatítico, mostrando predominância de apatita com catodoluminescência violeta-azulada (V), homoganeamente distribuída no grão – no caso de grãos inalterados – ou manchadas de violeta e rosa (M) – no caso de grãos parcialmente atingidos por alteração (MO, CL).



**Foto 20** – Rejeito da usina, mostrando grande quantidade de apatita com catodoluminescência rosada (R) e também a presença de grãos manchados, de apatita primária, cuja alteração já não permitiu sua seleção no processo de concentração (MO, CL).



**Foto 21** – Grão de apatita do rejeito com feições de alteração (textura modificada) e cores mistas de catodoluminescência, manchada em violeta e rosa (MO, CL).

ção das discontinuidades ou o recobrimento das superfícies dos grãos com produtos ferruginosos causa modificações nas propriedades físico-químicas de superfície dos grãos de apatita que são, assim, descartados no processo. A porcentagem de recobrimento e impregnação dos grãos de apatita foi calculada com base na técnica de análise de imagens e na distribuição de  $P_2O_5$  em ensaios de separação magnética em Frantz. Os concentrados apresentaram apenas 7% de apatita impregnada, enquanto os rejeitos possuem entre 25 e 30%, aproximadamente, podendo atingir valores de até 55% de apatita impregnada. A associação com minerais primários da ganga, como a mica, também impede o aproveitamento de grãos não liberados, como mostra a Foto 16. Assim, parte importante do  $P_2O_5$  da alimentação do circuito de concentração não é recuperada, restando no concentrado final quase que somente apatita primária sã, bem liberada e isenta de recobrimentos e outras feições de alteração (Foto 17).

Vários trabalhos encontrados na literatura, como Marshall (1988), Roeder *et al.* (1987), Mariano (1989) e Murray & Oreskes (1997), além de outros, apresentam estudos sobre a catodoluminescência (CL) de apatita. No trabalho aqui apresentado, a CL permitiu avaliar quantitativamente as diferentes variedades de apatita e o seu comportamento frente ao processo industrial, em um trabalho até então inédito no Brasil. Foram observadas apatita primária sã pura (cor de CL violeta-azulada), apatita secundária (cor de CL rosa-alaranjada) e diferentes graus de mistura entre essas duas fases (apatita mista).

De maneira geral, segundo mostram os dados da Tabela 6, a apatita dos concentrados é principalmente aquela com CL violeta, ou seja, primária sã em grãos livres e sem alterações; a dos rejeitos é principalmente mista (sã alterada e secundária) e com cor rosada em CL (secundária) e que não responde bem aos processos de concentração.



**Tabela 6** – Distribuição dos tipos de apatita, em porcentagem em área nas lâminas analisadas, segundo as cores de catodoluminescência (violeta – grãos de apatita de origem primária magmática ou hidrotermal sem alteração, rosada – grãos de apatita supérgena ou primária e mista ou manchada – grãos parcialmente atingidos por alteração supérgena).

amostra	cor violeta	cor rosa	cor mista (% de apatita rosada)				
			100-80%	80-60%	60-40%	40-20%	20-0%
18	54	16	22	4	2	1	2
19	52	18	19	4	1	0	6
20	40	13	23	5	7	4	9
23	20	24	22	9	8	8	11
24	20	39	28	4	5	4	...
28	44	6	26	6	8	4	5
29	53	8	21	9	4	2	2
30	60	13	24	3	...	...	...
31	59	18	9	5	5	3	2

(18 a 20: alimentação da usina de concentração; 21 a 27: rejeitos; 28 a 31: concentrados)

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A natureza da apatita nas frentes de lavra depende diretamente do grau de alteração intempérica da rocha, ou seja, quanto mais alterada a rocha, maiores são os problemas de irregularidades morfológicas e heterogeneidades composicionais, e também maior a presença de fosfatos supérgenos (apatíticos e não apatíticos), além de outras fases supérgenas que podem prejudicar o processo de flotação. Os grãos de apatita primária isentos de modificações típicas do intemperismo laterítico mostram maior flotabilidade que as secundárias e que aquelas recobertas e impregnadas por produtos secundários em geral. No entanto, é comum que as rochas mais enriquecidas em  $P_2O_5$ , geralmente com maiores quantidades de apatita, sejam as mais alteradas, já que os processos intempéricos causam geralmente enriquecimento relativo em apatita nas alteritas. Em menor proporção, os tipos de apatita de alteração hidrotermal também apresentam características distintas dos tipos primários, aos quais estão mais ajustados os processos industriais.

Neste trabalho, a observação de amostras naturais indeformadas do minério fosfático residual de Tapira (MG) e suas análises pontuais permitiram reconhecer, nos tipos de apatita, várias feições relacionadas às características morfológicas e composicionais dos grãos e correlacioná-las, principalmente, com os diferen-

tes graus de alteração dos materiais lavrados. Em complementação, o estudo de amostras coletadas na usina de concentração, em diversas etapas do processo, permitiu a correlação das características, antes citadas com o comportamento de distintas variedades de apatita, durante as etapas do processo de beneficiamento. Os concentrados são constituídos quase que exclusivamente por grãos de apatita tipo 1, inalterados e livres de modificações físicas e químicas, internas ou periféricas, causadas pelo intemperismo; já os grãos apatíticos dos rejeitos são também deste tipo, mas apresentam alterações químicas e morfológicas superficiais e internas e, ainda, recobrimentos diversos de origem intempérica.

Assim, de acordo com Toledo *et al.* (1999), verifica-se que a alteração intempérica tem um papel duplo na formação da jazida; se, por um lado, enriquece o material em  $P_2O_5$  pela perda de outros compostos por lixiviação, por outro lado, prejudica-o, imprimindo aos grãos de apatita uma série de modificações indesejáveis, do ponto de vista do beneficiamento, além de terminar por reciclar o fósforo, formando fosfatos aluminosos não aproveitáveis.

É importante, assim, um controle rígido das variedades de apatita nas minas de fosfato desta natureza, para minimizar os problemas de recuperação. Tanto a separação magnética quanto o estudo das propriedades de catodoluminescência são técnicas eficientes de caracterização

das variedades de apatita e de seu comportamento diferencial no processo de concentração, ambas possibilitando o reconhecimento de feições decorrentes de processos supergênicos, com implicações negativas no beneficiamento mineral.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processos 95/6685-5, 95/05690-5 e 98/04077-6), à CAPES (processo BEX 1705/96-2 e acordo CAPES-

COFECUB processos 169/95 e 309/00), pelos auxílios financeiros e concessão de bolsas, e à FOSFÉRTIL, pela autorização de acesso à área e disponibilização dos materiais e análises. Agradecemos, ainda, aos Drs. Phillippe de Parseval, pelo apoio nas análises à ME na Univ. Paul Sabatier e François Fontan (CNRS – França), co-orientador da tese de Doutorado da primeira autora, aos Profs. Drs. Ian McReath e Gergely A. Szabó (IGc – USP), pelo auxílio nos estudos por catodoluminescência, e ao Dr. Gérard Leroy (Un. Lille – França), pelos cálculos de  $\text{CO}_3^{2-}$  a partir dos espectros Raman.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. de (1983) Relações tectônicas das rochas alcalinas da região meridional da Plataforma Sul-Americana. *Rev. Bras. Geoc.*, **13**(3):139-158.
- ALTSCHULER, Z.S. (1973) The weathering of fosfate deposits - Geochemical and environmental aspects. *In: E.J. GRIFFITH; A. BEETON; J.M. SPENCER; D.T. MITCHELL (Eds.) Environmental Phosphorus Handbook. John Wiley & Sons, 715p.*
- BARBOSA, O.; BRAUM, O.P.G.; DYER, R.C.; CUNHA, C.A.B.R. (1970) Geologia da região do triângulo Mineiro. *Div. Fom. Prod. Min., Bol. 136.*
- BINDER, G. & TROLL, G. (1989) Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. *Contr. Miner. and Petrol.*, **101**:394-401.
- BORN, H.; LENHARO, S.L.R.; KAHN, H. (1996) Mineralogical characterization of apatites from Brazilian phosphate deposits with reference to flotation behaviour. *Trans. of the Inst. of Min. and Metall., section B*, **105**:101-150.
- BURNHAM, C.W. (1991) LCLSQ: Latice parameter refinement using correction terms for systematic errors. *Am. Miner.*, **76**:663-664.
- COMODI, P. & LIU, Y. (2000)  $\text{CO}_3$  substitution in apatite: further insight from new crystal-chemical data of Kasekere (Uganda) apatite. *Eur. J. of Miner.*, **12**(5):965-974.
- CREMILLION, L.R.; McCLELLAN, G.H.; LEHR, J.R. (1975) Characterization of twelve phosphate rock concentrates from Tapira, Brazil. (Rel. Int.) Tennessee Valey Authority, Alabama.
- CRUZ, F.F. & CHENEY, T.M. (1976) Recursos de fosfato no complexo carbonatítico de Tapira, Minas Gerais. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto. SBG, Anais, 1:89-107.*
- FERRARI, V.C. (2000) Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços alcalino-carbonatíticos de Juquiá (SP), Anitápolis (SP) e Tapira (MG). Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 241p.
- FLEET, M.E. & PAN, Y. (1995a) Crystal chemistry of rare-earth elements in fluorapatite and some calc-silicates. *Eur. J. Mineral.*, **7**:591-605.
- FLEET, M.E. & PAN, Y. (1995b) Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *Am. Miner.*, **80**:329-335.
- FLEET, M.E. & PAN, Y. (1997) Site preference of rare earth elements in fluorapatite: binary (LREE+HREE)-substituted crystals. *Am. Miner.* **82**:870-877.
- GROSSI-SAD, J.H. & TORRES, N. (1971) Geologia e recursos minerais do complexo de Tapira, Minas Gerais, Brasil. Belo Horizonte, GEOSOL, 68p.
- HASUI, Y. & CORDANI, U.G. (1968) Idades Potássio-Argônio de rochas eruptivas mesozóicas do oeste mineiro e sul de Goiás. *In: Congresso Brasileiro de Geologia, 32, Belo Horizonte. SBG, Anais, 1:139-43.*
- HEINRICH, E.W. (1966) The geology of carbonatites. Rand McNally & Company, Chicago, 555p.

- HUGHES, J.M.; CAMEROUN, M.; CROWLEY, K.D. (1991a) Ordering of divalent cations in the apatite structure: crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatites. *Am. Miner.*, **76**:1857-1862.
- HUGHES, J.M.; CAMEROUN, M.; MARIANO, A.N. (1991b) Rare-earth element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *Am. Miner.*, **76**:1165-1173.
- KAHN, H. (1988) Caracterização mineralógica e tecnológica da jazida de fosfato do Maciço de Anitápolis, SC. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 219p.
- LE BAS, M.J. & HANDLEY, C.D. (1979) Variation in apatite composition in ijolitic and carbonatitic igneous rocks. *Nature*, **279**:54-56.
- LEHR, J.R.; McCLELLAN, G.H.; SMITH, J.P.; FRASIER, A.W. (1968) Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. *In: Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, numero special, p.29-44.*
- LENHARO, S.L.R. (1994) Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 131p.
- LEROY, G. (1997) Microcaracterisation de la phase mineral osseuse. *Innov. Tech. Biol. Med.*, vol. 18, num. special GRIBO, **97**:151-165.
- LINDENMAYER, Z.G. (1978) A chaminé carbonática de Tapira e sua mineralização a titânio, fosfato e nióbio. Salvador, UFBA. 37 p. (Doc. mimeografado).
- LIU, Y. & COMODI, P. (1993) Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine*, **57**:709-719.
- MARIANO, A.N. (1989) Cathodoluminescence emission spectra of rare earth element activators in minerals. *In: B.R. LIPIN & G.A. McKAY (Eds.) Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements, Reviews in Mineralogy*, **21**:339-348.
- MARSHALL, D.J. (1988) Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Boston, Massachusetts, 180p.
- McARTHUR, J.M. (1990) Fluorine deficient apatite. *Min. Mag.*, **54**:508-510.
- McCLELLAN, G. (1980) Mineralogy of carbonate fluorapatites. *J. Geol. Soc., London*, **137**:675-681.
- McCLELLAN, G.H. & LEHR, J.R. (1969) Crystal chemical investigation of natural apatites. *Am. Mineral.*, **54**:1374-1391.
- McCONNELL, D. (1973) Apatite - its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien, New York, Springer Verlag, 111p.
- McCONNELL, D. (1974) The crystal chemistry of apatite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **97**:237-240.
- MONTEL, G. (1968) Conceptions nouvelles sur la physico-chimie des phosphates de structure apatitique. *In: Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p.1693-1700.*
- MURRAY, J.R. & ORESKES, N. (1997) Uses and limitations of cathodoluminescence in the study of apatite paragenesis. *Econ. Geol.*, **92**:368-376.
- PENEL, G.; LEROY, G.; REY, C.; BRES, E. (1998) MicroRaman spectral study of carbonated apatites, enamel, dentine and bone. *Calc. Tis. Intern.*, **63**:475-481.
- RAE, D.; COULSON, I.M.; CHAMBERS, A.D. (1996) Metasomatism in the north Qoroc centre, South Greenland: apatite chemistry and rare-earth element transport. *Min. Mag.*, **60**:207-220.
- REGNIER, P.; LASAGA, A.C.; BERNER, R.A.; HAN, O.H.; ZILM, K.W. (1994) Mechanism of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> substitution in carbonate fluorapatite: evidence from FTIR spectroscopy, 13C NMR and quantum mechanical calculations. *Am. Min.*, **79**:809-818.
- RODRIGUES, C.S. & LIMA, P.R.A.S.L. (1984) Complexos carbonatíticos do Brasil. *In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia. São Paulo, CBMM. Departamento de Geologia, p.3-17.*
- ROEDER, P.L.; McARTHUR, D.; MA, X.P.; PALMER, G.R.; MARIANO, A.N. (1987) Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Am. Miner.*, **72**:801-811.
- RONSBØ, J.G. (1989) Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. *Am. Miner.*, **74**:896-901.

- SANTOS, C.N. dos (1998) Estudo mineralógico e micromorfológico das apatitas de Tapira (MG) - Correlação com o processo de beneficiamento. Trabalho de Formatura. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 50p.
- SCHEIB, R.M.; THRASHER, R.D.; LEHR, J.R. (1984) Chemical composition determination of francolite apatites by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. SPIE, 1981, 289: 289-291.
- SOMMERAUER, J. & KATZ-LEHNERT, K. (1985) A new partial substitution mechanism of  $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$  and  $\text{SiO}_4^{4-}$  for the  $\text{PO}_4^{3-}$  group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany). *Contr. to Miner. and Petrol.*, **91**:360-368.
- SOUBIÈS, F.; MELFI, A.J.; AUTEFAGE, F. (1991) Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): A importância dos fosfatos. *Rev. Bras. Geoc.*, **21**(1):3-16.
- TOLEDO, M.C.M. de (1999) Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico. Tese de Livre Docência. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 198p.
- TOLEDO, M.C.M. de; DE PARSEVAL, P. de; FONTAN, F.; LEROY, G.; RIBEIRO, C.C. (1998) Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil). *Bol. Soc. Esp. de Mineralogia*, **21**-A:202-203.
- TOLEDO, M.C.M. de; FERRARI, V.C.; SANTOS, C.N. dos; ALCOVER NETO, A.; PARSEVAL, P. de; FONTAN, F.; RIBEIRO, C.C. (1999) Lateritic weathering effects over phosphatic brazilian ores: Catalão I and Juquiá (Brasil). *In: International Geochemical Exploration Symposium*, 19, Vancouver (Canadá). Abstracts Volume, p.142-143.
- VAZ DE MELO, M.T. (1983) Depósitos minerais associados ao complexo alcalino-carbonatítico de Tapira (MG). *doc. int. CVRD*, 39p.
- VIGNOLES, M. & BONEL, G. (1978) Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonato-apatites de type B. *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. 287, série C-321, 4p.
- WATSON, E.B. & GREEN, T.H. (1981) Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planet. Sci. Letters*, **56**:405-421.