

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO ESCOLA DE MINAS DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDOS DA OCORRÊNCIA DE FOSFATOS NA MINA DE FERRO TICO-TICO, SERRA DE ITATIAIUÇU-MG

Rubens Leitão Gripp

MONOGRAFIA nº 336

Ouro Preto, agosto de 2019

ESTUDOS DA OCORRÊNCIA DE FOSFATOS NA MINA DE FERRO TICO-TICO, SERRA DE ITATIAIUÇU-MG



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitora

Prof.ª Drª Cláudia Aparecida Marliére de Lima

Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitora de Graduação

Prof.^a Dr^a Tânia Rossi Garbin

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. Issamu Endo

Vice-Diretor

Prof. Dr. Hernani Mota de Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Prof. Dr. Marco Antônio Fonseca

MONOGRAFIA

Nº 336

ESTUDOS DA OCORRÊNCIA DE FOSFATOS NA MINA DE FERRO TICO-TICO, SERRA DE ITATIAIUÇU-MG Rubens Leitão Gripp

Orientador Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano *Co-Orientador* Prof. Edison Tazava

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2019/1.

OURO PRETO

2019

Universidade Federal de Ouro Preto – http://www.ufop.br Escola de Minas - http://www.em.ufop.br Departamento de Geologia - http://www.degeo.ufop.br/ Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita 35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

Direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

Revisão geral: Rubens Leitão Gripp

G868e	Gripp, Rubens Leitao .
ana 670.	Estudos da ocorrência de fosfatos na mina de ferro Tico-tico, Serra de Itatiaiuçu-MG. [manuscrito] / Ruben Leitao Gripp 2019.
	44 f.
	Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano.
	Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.
	 Fosfatos. 2. Determinação mineralógica. 3. Minérios de ferro. I. Gripp, Rubens Leitao . II. Cipriano, Ricardo Augusto Scholz. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.
	CD11 553 3-553 6

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

2

12

TÍTULO: Estudos da ocorrência de fosfatos na mina Tico-Tico, Serra de Itatiaiuçu-MG.

AUTOR: Rubens Leitão Gripp

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano

Aprovada em: 22 de agosto de 2019

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano	
Prof. Dr. Leonardo Martins Graça	
Prof. Dr ^a . Cassandra Terra Barbosa	DEGEO/UFOP

Ouro Preto, 22/08/2019

SUMÁRIO

SUMÁRIO	. viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 LOCALIZAÇÃO	1
1.3 OBJETIVOS	2
1.4 JUSTIFICATIVA	3
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 CONTEXTO LITOESTRATIGRAFICO REGIONAL	5
2.2 GEOLOGIA DA SERRA DO CURRAL	8
2.3 FOSFATOS	8
2.3.2 Fosfatos nos Minérios de Ferro	9
2.3.3 Apatita	11
2.3.4 Wavelita	12
2.3.5 Turquesa	. 14
2.3.6 Senegalita	16
2.3.7 Iangreyita	17
2.3.8 Gorceixita	19
2.3.9 Hentschelita	20
2.3.10 Beraunita	22
3 METODOLOGIA	25
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	25
3.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)	DE 26
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 TURQUESA-CALCOSIDERITA [CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·5H ₂ O]	29
4.2 WAVELITA [Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃ .5H ₂ O]	32
4.3 IANGREYITA [Ca ₂ Al ₇ (PO ₄) ₂ (PO ₃ OH) ₂ (OH) ₁₅ .8H ₂ O]	34
4.4 GORCEIXITA [BaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆]	35
4.5 HENTSCHELITA [CuFe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂]	36
4.6 BERAUNITA $[Fe^{2+}Fe_5^{3+}(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 4H_2O]$	37

4.7	MINERAIS NA PARAGÊNESE	38
	4.7.1 Calcocita [Cu ₂ S]	39
	4.7.2 Cummingtonita-grunerita [$\{Mg^{2+}_2, Fe^{2+}_2 \{Mg^{2+}_5, Fe^{2+}_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2$]	39
	4.7.3 Sidertita [FeCO ₃]	39
5 (CONCLUSÕES	37
REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
APÍ	ÊNDICES	

INDÍCE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização da área de estudo	2
Figura 2.1 - Mapa Geológico do segmento oeste da serra do curral	5
Figura 2.2 - Estrutura do grupo ionico PO ₄ - ³	6
Figura 2.3 - Estrutura química da celula unitária da fluorapatita	
Figura 2.4 - Estrutura química da celula unitária da wavelita	10
Figura 2.5 - Agregados radiais globulares da wavelita de Dug Hill, USA	
Figura 2.6 - Turquesa de Virginia, USA.	11
Figura 2.7 - Estrutura química da célula unitária da turquesa	
Figura 2.8 - Estrutura química da célula unitária da senegalita	13
Figura 2.9 - Iangreyita de Silver Coin, Nevada, USA	15
Figura 2.10 - Estrutura química da célula unitária da iangreyita	16
Figura 3.1 - Grãos de fosfatos colocados em fita de carbono	17
Figura 4.1 - Diagrama de representatividade de Fe e Al na série turquesa-Calcosiderita	27
Figura 4.2 - Imagens MEV de turquesa-calcosiderita	
Figura 4.3 - Imagens MEV da amostra SAH-47B, wavelita	
Figura 4.4 - Imagens MEV da amostra SAH-53, wavelita	
Figura 4.5 - Imagens MEV da amostra SAH-47A, iangreyita	
Figura 4.6 - Imagens MEV da amostra SAH-051, gorceixita	
Figura 4.7 - Imagens MEV de amostras de henschelitas	32
Figura 4.8 - Imagens MEV da amostras SAH-043A, Beraunita	
Figura 4.9 - Imagens MEV de minerais da paragênese	
Figura 4.10 - Imagens MEV de minerais da paragênese	35

INDÍCE DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem em massa de oxidos obtida por EDS para as amostras Turquesa 1 e
Turquesa 2 com dois pontos realizados em cada29
Tabela 2 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS para a amostra SAH-43B 30
Tabela 3 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS para as amostras SAG-003A,
SAG-003B e CHALCOSIDERITA com dois pontos de análise em cada
Tabela 4 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS com um ponto de análise a amostra
SAH-47B, e dois sobre a SAH-53 (espectro M190123_02 sobre hematita)
Tabela 5 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS com dois pontos de análise
realizados sobre a amostra SAH-047A
Tabela 6 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS da amostra SAH-51
Tabela 7 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS das amostras SAH-52A, SAH-
52B, SAH-41 e SAH-54, sendo esta última feita sobre a calcopirita
Tabela 8 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS da amostra SAH-43A, Beraunita.
Tabela 9 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS das amostras SAH-045, SAH-
048A e SAH-050; calcosita, tremolita-actinolita, e siderita respectivamente

Resumo

Na mina Tico-tico, localizada na serra de Itatiaiuçu, são encontradas ocorrências de fosfatos secundários associadas geralmente a veios e vênulas no minério de ferro. O fósforo em pequenas quantidades está comumente associado aos minérios de ferro, podendo estar relacionado ao elemento adsorvido na superfície de minerais como goethita, ou aos próprios minerais de fosfato, primários ou secundários. Quando acima do limite estabelecido pela indústria siderúrgica, o fósforo pode apresentar efeitos nocivos na fabricação do aço. Portanto, o controle do fósforo é necessário durante o beneficiamento do minério; a forma de ocorrência e até mesmo o tipo de mineral de fosfato tem papel importante nesta etapa. Neste sentindo, buscou-se caracterizar os minerais de fosfato da mina Tico-tico por meio de analises de MEV-EDS integrando os resultados obtidos com uma revisão sobre a ocorrência de minerais de fosfatos secundários em minas de ferro. Pôde-se notar com este estudo que a formação dos fosfatos em Tico-tico tem forte relação com a circulação de fluidos hidrotermais, sendo possível estabelecer uma possível sequência de cristalização entre os fosfatos e minerais encontrados na paragênese mineral. Foram encontrados sete tipos diferentes de fosfatos secundários nas amostras analisadas: turquesa, calcosiderita, wavelita, iangrevita, beraunita, henschelita, gorceixita. Dentre os minerais encontrados destaca-se a iangreyita, fosfato extremamente raro com apenas 4 ocorrências registradas no mundo até o presente trabalho, sendo esta a primeira ocorrência no Brasil.

Palavras chave: Fosfatos. Caracterização mineralógica. Minério de ferro. Serra de Itatiaiuçu.

1.1 APRESENTAÇÃO

O fósforo é um elemento que está comumente associado ao minério de ferro e tem se apresentado com teores cada vez maiores nos minérios mais pobres e de alta complexidade mineralógica. Quando em altos teores, o fósforo tem efeitos nocivos na fabricação do ferrogusa e aço, tendo em vista que interage com outros elementos como o oxigênio formando as "inclusões não metálicas", conferindo ao aço um aumento em sua fragilidade a frio (Motta 2017).

O modo de ocorrência do fósforo nos minérios de ferro é muito variável, podendo estar adsorvido na superfície das partículas e microporos tanto da goethita quanto da hematita, na estrutura interna desses minerais ou como um mineral fosfatado primário ou secundário.

Embora a quantidade em peso desses elementos na crosta da Terra seja relativamente pequena, os fosfatos incluem numerosas espécies minerais de composição bastante variada, resultando em grande número de minerais raros. De todos os fosfatos, o mineral mais importante e frequentemente encontrado é a fluorapatita, mineral primário de fósforo que na maioria dos casos pode ser tratado por meio da flotação reversa com ácidos graxos nos minérios de ferro. Os fosfatos secundários, por sua vez, como wavellita, gorceixita e turquesa, possuem composição química, estrutura cristalina e propriedades físicas distintas, fazendo com que o mesmo tratamento não seja tão eficaz na sua remoção (Nunes 2012).

A mina Tico-tico apresenta uma grande variedade de minerais fosfatos de origem secundária e que ainda não haviam sido estudados detalhadamente. Estes fosfatos encontramse geralmente próximos a veios e vênulas de quartzo que fraturam o minério encaixante. Sob o ponto de vista da geometalurgia é importante que se faça a caracterização desses minerais deletérios para determinar posteriormente o tratamento adequado no beneficiamento do minério

1.2 LOCALIZAÇÃO

As amostras estudadas foram coletadas na mina Tico-tico do complexo Serra Azul (figura 1.1), hoje sob administração da Mineração Morro do Ipê. A cava de onde foram retiradas as amostras se localiza à esquerda da BR-381, a 62 km de Belo Horizonte, sentido Itatiaiuçu. O

complexo Serra Azul está localizado no segmento oeste da Serra do Curral, extremo noroeste do Quadrilátero Ferrífero, onde também estão situados empreendimentos da Arcelor Mittal, Usiminas e COMISA. A área de operação da mineradora pertence ao município de Brumadinho-MG.



Figura 1.1 - Mapa do Quadrilátero ferrífero com localização da mina Tico-tico em imagem Google (Modificado de Dorr 1969).

1.3 OBJETIVOS

O principal objetivo do projeto é a caracterização dos fosfatos do ponto de vista morfológico e químico, e a montagem da sequência paragenética de formação dos minerais, contribuindo assim, para o tratamento do minério de ferro da mina Tico-tico.

1.4 JUSTIFICATIVA

A caracterização mineralógica detalhada tem sido cada vez mais relevante nos empreendimentos minerários, principalmente em um cenário que tende à exploração de minérios com cada vez menores teores de ferro e maior presença de contaminantes, como o fósforo. Substituições complexas são típicas de fosfatos e envolvem relações químicas e estruturais bastante heterogêneas. A identificação desses minerais pode fornecer informações valiosas para as etapas de tratamento do minério tendo em vista que existem estudos que trazem melhorias ao processo, adequando-o à natureza dos minerais de fosfato existentes no minério.

2.1 CONTEXTO LITOESTRATIGRAFICO REGIONAL

O Quadrilátero Ferrífero (QF) é um distrito minerário de ferro e ouro localizado na borda sudeste do Cráton São Francisco (Almeida 1977) onde afloram rochas metassedimentares plataformais do Supergrupo Minas, *Greenstones* arqueanos e domos de rochas cristalinas Arqueanas e Proterozoicas (Dorr II 1969, Marshak *et al.* 1997).

Os domos são complexos granito-gnáissico-migmatíticos do tipo TTG correspondentes a terrenos neoarqueanos que resultaram do retrabalhamento de crosta mais antiga (Carneiro 1992, Teixeira *et al.* 1996, Noce *et al.* 1998). Consistem em gnaisses polideformados, metatonalitos a metagranitos, migmatitos, anfibolitos e pegmatitos. (Cordani *et al.* 1980a, Cordani *et al.* 1989, Teixeira 1985, Machado *et al.* 1989, Romano 1990, Machado & Carneiro 1992).

O terreno *greenstone* corresponde ao Supergrupo Rio das Velhas (Loczy & Ladeira 1976), sequência metavulcanossedimentar, em que a base é representada pelo Grupo Nova Lima constituído por uma unidade basal de vulcânicas ultramáficas, uma intermediaria felsicomáfica, e uma superior químico clástica. Sobreposto ao Grupo Nova Lima se encontram as rochas quartzíticas do Grupo Maquiné, subdividido por sua vez nas formações Palmital e Quebra Ossos (Dor 1969).

O Supergrupo Minas ocorre em discordância sobre o Supergrupo Rio das Velhas e complexos TTG (Dorr 1969, Ladeira & Viveiros 1984), sendo composto pelos Grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará (Dorr II *et al.* 1957).

Segundo Alkmim e Marshak (1998), o Supergrupo Minas é uma sequência depositada em ambiente plataformal de margem passiva. O Grupo Caraça marca o início da sedimentação na bacia, e possui metaconglomerados auríferos e quartzitos da Formação Moeda (Wallace 1958), seguidos, em contato gradacional, de metapelitos plataformais da Formação Batatal (Maxwell 1958). Sobreposto ao Grupo Caraça está o Grupo Itabira, que por sua vez é subdividido em Formação Cauê (Dorr II 1958a) e Formação Gandarela (Dorr II 1958b). Ambas têm origem associada a sedimentação química, a primeira é composta predominantemente por formações ferríferas bandadas do tipo lago superior que abrigam os principais depósitos de ferro do QF, e a segunda por mármores dolomíticos.

O Grupo Piracicaba subdivide-se, da base para o topo, nas formações Cercadinho, Fecho do Funil, Taboões e Barreiro (Pomerene 1958a, Pomerene 1958b, 1958c). De modo geral, há uma granodecrescência dos metaconglomerados e metarenitos da base da Fm. Cercadinho para os metapelitos, e metapelitos carbonosos, da Fm. Barreiro (Dorr II 1969).

O Grupo Sabará (Renger *et al.* 1994), antes considerado como unidade de topo do Grupo Piracicaba (Formação Sabará) (Barbosa 1968, Ladeira 1980), é constituído por: clorita xistos, filitos, metagrauvacas, metatufos, metaconglomerados, quartzitos e formação ferrífera subordinada (Teixeira *et al.* 2006). Segundo Alkmim *et al.* (1998), o Grupo Sabará pode ser interpretado como um preenchimento de uma bacia *foreland* do orógeno paleoproterozóico, e pode apresentar espessura de até 3000 metros (Dorr 1969).

Sobreposto ao Grupo Sabará, em contato discordante, estão as rochas metasedimentares do Grupo Itacolomi, bem representada na porção sul do QF, interpretado como depositado durante o Proterozóico Médio e, portanto, correlacionado ao Supergrupo Espinhaço (Barbosa 1969, Dorr 1969)

A estruturação tectônica conta com a superposição de três ciclos geodinâmicos: Jequié, Transamazônico e Brasiliano (Endo 1997, Endo & Machado 1998). O ciclo Jequié (2,78 Ga a 2,56 Ga) foi responsável pela deformação somente até o Grupo Maquiné (Noce 1995, Endo 1997). O ciclo Transamazônico é composto por dois eventos compressionais compreendidos entre 2,25 Ga e 1,9 Ga: um primeiro com vergencia para S-SW, e outro para NW-O. O ciclo Transamazônico tem papel fundamental na estruturação das rochas do Supergrupo Minas cujas idades de deposição foram estimadas por Renger *et al.* (1994) entre 2580 e 2050 Ma. Por último, o ciclo Brasiliano neste segmento crustal está representado, principalmente, por um forte reequilíbrio isotópico no sistema K/Ar, proporcionado pela tectônica de falhas reversas, que ocasionam fatiamentos e soerguimentos de blocos do embasamento (Endo 2002)

Rosière *et al.* (2000) determinaram uma variação quanto ao grau de deformação interna das formações ferríferas, dividindo o QF em dois domínios estruturais: o domínio de baixa deformação a oeste, onde estruturas primárias das BIFs (mesobandamento e microbandamento) estão preservadas nos itabiritos, e o de alta deformação a leste, marcado pela presença generalizada de trama xistosa especularítica (Rosière *et al.* 2000). Pires (1995) também já havia demonstrado um aumento do grau metamórfico de NW para SE na região do quadrilátero

observando variações texturais e mudanças químicas e mineralógicas nos itabiritos da Formação Cauê.

2.2 GEOLOGIA DA SERRA DO CURRAL

A Serra do Curral é uma feição geomorfológica com aproximadamente 100 km de extensão na direção NE-SW. Trata-se, segundo Endo (1997), de uma homoclinal que representa a aba invertida de uma anticlinal. Essa estrutura teria sido gerada por uma Nappe de vergência NNE em que o flanco invertido corresponde a sequência Minas localizada na Serra do Curral, enquanto seu flanco normal se estende para sul formando o Sinclinal Moeda (Endo 2005).

Segundo Alkmim & Marshak (1998), a geometria desta estrutura foi desenvolvida pela arquitetura de domos e quilhas, gerando o arqueamento da anticlinal Curral durante o transamazônico, seguido de uma segunda fase de redobramentos e empurrões no Brasiliano que conferiram uma geometria complexa à junção entre o homoclinal Curral e o sinclinal Moeda.

O local de trabalho se encontra no segmento I (Chemalle Jr *et. al.* 1991) da serra do Curral, mais especificamente na região em que Sanglard *et al* (2014) denominaram Setor Central deste segmento Oeste da Serra (Figura 2.1). Nesta região a linha de charneira tem direção aproximada de N84E, toda a sequência Minas se encontra invertida e a formação Cauê aflora com mergulhos elevados para SSE (Sanglard *et al.* 2014)



Figura 2.1 - Mapa geológico do segmento oeste da Serra do Curral, com a localização da área de estudo (Modificado de Sanglard et. al. 2014).

2.3 FOSFATOS

2.3.1 O elemento Fósforo

O fósforo (P), é um elemento pertencente ao grupo dos metaloides, integrante do grupo V da Tabela Periódica com número atômico 15. É um elemento amplamente distribuído no globo terrestre (ocorre sob a única forma estável, como íon ortofosfato $(PO_4)^{3-}$, o "pentavalente"). Ocorre sob a forma de diversos compostos, mais comumente na forma de sais denominados fosfatos, sendo esses compostos muito ativos mesmo a baixas temperaturas (DNPM 2009).

Nos fosfatos o fósforo apresenta um número de oxidação V, e forma um grupo iônico tetraédrico com o oxigênio, como pode ser observado na figura 2.2. Todos os fosfatos são construídos em torno deste íon fosfato, que é unidade de construção fundamental (Nunes 2009).



Figura 2.2 - Estrutura do grupo iônico PO4-3 (NEUROtiker/gallery 2008)

2.3.2 Fosfatos nos Minérios de Ferro

O fósforo nos depósitos de ferro normalmente ocorre sob a forma de apatita, de fosfatos secundários ou sob a forma aniônica, substituindo íons estruturais em óxidos e hidróxidos de ferro (Nunes 2012).

Quando na forma de apatita, o mineral é chamado de primário, geralmente tem sua presença relacionada a rochas sedimentares (fosforitos marinhos) e rochas alcalinocarbonatíticas quando se trata de depósitos (Biondi 2003), porém, pode ocorrer como constituinte acessório de todas as classes de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (Klein & Hurlbut 1997).

Segundo Coelho (1999), a fonte primária do fósforo seria a apatita, que no QF se relaciona fundamentalmente às rochas básicas intrusivas. O intemperismo sobre essas rochas disponibilizaria o fósforo para a rizosfera por reações químicas processadas por fungos e bactérias, permitindo a absorção do fósforo pelas raízes dos vegetais. O fósforo passa a compor então a célula de ATP (Trifosfato de Adenozina) desses vegetais, que no final de seu ciclo

vegetativo devolve o P ao solo na forma do composto aniônico solúvel, o H(PO₄)⁻² podendo reagir com cátions livres formando novas fases minerais ou permanecendo na fase aniônica, adsorvido na microporosidade de minerais como a goethita.

Em outros casos, a formação de fosfatos secundários pode provir diretamente da alteração da apatita (Lucas *et al.* 1980; Flicoteaux & Lucas 1984, Toledo 1999). A alteração das apatitas em outros fosfatos depende de fatores como pH, atividade do H₃PO₄ e dos cátions envolvidos (Na, Ca, Sr, Ba, Al, Fe, ETR, Pb e outros) (Schwab *et al.* 1989). Essas soluções levemente ácidas levariam à dissolução de carbonatos presentes, originando um meio ligeiramente alcalino, e somente após a dissolução total dos carbonatos, ocorreria a dissolução da apatita (Lucas *et al.* 1980, Flicoteaux & Lucas 1984).

Quando a alteração se dá sobre materiais com alto conteúdo de alumínio forma-se uma grande variedade de fosfatos aluminosos como strengita com alumínio, variscita, wavelita, augelita, gorceixita e senegalita. Outros fosfatos comuns em minérios de ferro são: turquesa, fosfosiderita, strengita, rockbridgeíta, frondelita, barrandita, varseíta, wardita e gorceixita (KEEGAN *et al.*, 1979; Dzikowski *et al.* 2006; Capitteli *et al.* 2014)

Dentre as minas de ferro que apresentam grande variedade de fosfatos secundários destaca-se Iron Monarch, depósito de ferro sedimentar do pré-cambriano localizado na cidade de Iron Knob na Austrália. Os fosfatos em Iron Monarch ocorrem dentro do perfil de intemperismo, de 100 a 200 metros abaixo do nível topográfico original, normalmente em cavidades próximo a zonas de falha onde também são encontrados óxidos e hidróxidos de manganês; minerais de bário, cálcio, alumínio, zinco, cobre, prata, bismuto e arsênio totalizando mais de 140 espécies minerais. (Pilkington *et al.* 1976, Pring *et al.* 1990, Pring *et al.* 1992, Pring *et al.* 2005). Os fosfatos em Iron Monarch são tidos como resultado de mobilização de fluidos no terciário, seguido de intenso intemperismo pós-terciário (Pring *et al.* 2005)

Uma outra maneira de ocorrência do fósforo é na forma aniônica adsorvido na matriz geralmente goethitica: parte do fósforo disponível no solo, quando na presença de água, entra em solução juntamente com o Fe^{+2} percolando através da formação ferrífera. Como via de regra as formações ferríferas são pobres em cátions livres (metais alcalinos e alcalinos-terrosos), o fósforo é muitas vezes incapaz de sintetizar um fosfato e permanece em uma fase aniônica adsorvido principalmente nos hidróxidos de ferro (Couto 2009).

Uma relação entre o tamanho dos grãos adsorventes e o conteúdo de fósforo já havia sido observada por Correns *et al.* (1978) em seus estudos, sendo o tamanho dos grãos inversamente proporcional à quantidade de fósforo, atribuindo essa constatação à maior

superfície de área especifica para a adsorção. Outra relação textural importante foi estabelecida por Barron *et al.* (1988), que constatou uma diminuição na capacidade de adsorção de fosfatos nos óxidos de ferro segundo o aumento da razão diâmetro/espessura das partículas, isto devido ao fato de as faces basais da hematita não adsorverem o fósforo enquanto que as partes não basais são capazes de adsorver (Barron *et al.* 1988).

Colombo (1994) observou experimentalmente pela equação de Freudlich que a hematita adsorve em média menos fosfato por unidade de área que a goethita, e que a variabilidade na adsorção de fosfato é maior na hematita que em goethita. Coelho *et al.* (1999) corroborou constatando que quanto maior o grau de hidratação das goethitas, menor o grau de cristalização e maior a probabilidade de adsorção do fósforo, fato verificado industrialmente na deslamagem de usinas de concentração.

2.3.3 Apatita

A apatita $[Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$ é o fosfato mais importante e abundante na natureza (Klein et al. 1997). O termo "apatita" na realidade é um nome genérico designado à fosfatos de cálcio do grupo da apatita, em que o mais comum é a fluorapatita $[Ca_5(PO_4)_3F]$, enquanto que uma menor parte aparece na forma de hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$, ou cloroapatita $[Ca_5(PO_4)_3Cl]$ (Pasero et al. 2010). Existem ainda outras 13 espécies de minerais no grupo da apatita (*e.g.*: alfosita $[Ba_5(PO_4)_3Cl]$; hidroxilpiromorfita $[Pb_5(PO_4)_3(OH)]$; johnbaumita $[Ca_5(AsO_4)_3OH]$; mimetita $[Pb_5(AsO_4)_3Cl]$; oxipiromorfita $[Pb_{10}(PO_4)_6O]$; pieckzaita $[Mn_5(PO_4)_3Cl]$; piromorfita $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$; stronadelfita $[Sr_5(PO_4)_3F]$; svabita $[Ca_5(AsO_4)_3F]$; turneaureita $[Ca_5(AsO_4)_3Cl]$; sem nome (F análogo da piromorfita) $[Pb_5(PO_4)_3F]$; sem nome (OH análogo da mimetita) $[Pb_5(AsO_4)_3(OH)]$; manadinita $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$.

Como é possível observar na figura 2.3, os oxigênios dos grupos (PO₄) estão ligados ao Ca em duas posições estruturais diferentes. Cada F se dispõe em um triangulo com três cálcios, podendo ser substituído por (OH) produzindo hidroxiapatita, ou Cl, produzindo a cloroapatita. O F, Cl e OH ainda podem substituir-se entre si gerando uma serie completa.



Figura 2.3 - Estrutura química da célula unitária do fluorapatita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

Cristalograficamente a apatita tem estrutura hexagonal com simetria 6/m (grupo pontual de simetria que combina 6 rotações próprias com um plano de reflexão), aparecendo comumente como cristais de hábito prismático largo, curto ou até mesmo tabulares, terminados geralmente em pirâmides de primeira ordem {1011}, e frequentemente plano basal. Apresentam clivagem ruim (0001), brilho vítreo a ceroso e ocorrem frequentemente nas cores verde, parda, azul, violeta e incolor.

Um exemplo de depósito de ferro rico em apatita é o de Grängesberg na Suécia. Em Grängesberg, depósito magmático classificado como do tipo Kiruna, tem-se a presença das apatitas nas rochas encaixantes (andesitos e dacitos), mais especificamente nas regiões nas hidratadas ricas em biotitas, cloritas e anfibólio (Jonsson *et al.* 2013).

2.3.4 Wavelita

A wavelita $[Al_3(PO_4)_2(OH)_3.5H_2O]$ é um mineral secundário encontrado em rochas metamórficas de baixo grau muitas vezes associada à superfícies de fraturas, em depósitos de fosforitas, e em limonitas. É também um dos principais fosfatos secundários que ocorrem em minérios de ferro com alto teor de fosforo (Capitteli *et al.* 2014).

O mineral é composto basicamente por: Al_2O_3 38,0%, P_2O_5 35,2%, H_2O 26,8%, podendo conter algo de flúor substituindo a hidroxila (Klein & Hurlbut 1997). Octaedros formados por átomos de alumínio geram cadeias independentes que são ligadas por hidroxilas nos vértices opostos. As cadeias formadas são ligadas pelos tetraedros de PO_4^{3-} através dos

átomos de oxigênio (figura 2.4). Esse tipo de arranjo cria uma densa camada de octaedros e tetraedros no plano (010). Essas camadas são, por sua vez, conectadas por octaedros de alumínio alternados e moléculas de água (Akari & Zoltai 1968).



Figura 2.4 - Estrutura química da célula unitária da wavelita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database 2019)

Ao contrário da apatita, a wavelita tem sistema cristalino ortorrômbico ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) com simetria 2m/2m/2m, são encontradas geralmente como agregados radiais globulares de cristais fibrosos (Figura 2.5), mais raramente em massas do tipo calcedônia ou opalinas, e muito raramente como bons cristais distintos. O mineral apresenta clivagem perfeita no plano (110) em resposta ao canal contendo moléculas de água, e os átomos de oxigênio que ligam os tetraedros de fósforo e os octaedros de alumínio. A wavelita tem brilho vítreo, densidade igual a 2,34g/cm³, dureza entre 3,5 e 4,0, ocorrendo mais comumente nas cores branco, amarelo, verde e parda (Klein & Hurlbut 1997).

Wavelita foi descrita por Coutinho & Barbour (1969) na mina de ferro de Cauê em Itabira-MG. O mineral ocorria neste contexto associado à fraturas e preenchendo cavidades junto à outros fosfatos de alumínio hidratados como wardita [NaAl₃(PO₄)₂(OH)₄·2H₂O], coeruleolacita [Ca,Cu)Al₆(PO₄)₄(OH)₈•4-5(H₂O)] e crandallita [CaAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆].



Figura 2.5 - Agregados radiais globulares de wavelita de Dug Hill, Arkansas, USA (Dakota Matrix Minerals, 2018).

2.3.5 Turquesa

A turquesa (Figura 2.6) é um fosfato hidratado de cobre e alumínio $[CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O]$, comum nas zonas de alteração potássica em depósitos de cobre pórfiro hidrotermal. Também formada pela ação de água meteórica, geralmente em regiões áridas, em rochas ígneas ou sedimentares aluminosas (Rossi *et al.* 2017). Podem aparecer compactos em massas, formato reniforme ou estalactítico, em camadas finas, incrustações e grãos disseminados (Klein & Hurlbut 1997).



Figura 2.6 - Turquesa de Lynch Station, Virginia, Usa. (Stphan Wolsfried, 2017)

Estruturalmente, a turquesa se constitui de octaedros simples e duplos formados por átomos de oxigênio, grupos hidroxila e moléculas de água em torno dos átomos de alumínio (Figura 2.7). Os octaedros duplos consistem em dois octaedros que compartilham uma aresta, e cada um deles é ligado a um outro octaedro duplo por dois tetraedros (PO₄), formando uma cadeia de octaedros duplos. Quatro átomos de oxigênio são compartilhados pelos octaedros simples numa seção quadrada com os oxigênios de quatro tetraedros de (PO₄). Um dos vértices restantes é ligado a um vértice de um octaedro duplo, enquanto o outro é comum tanto a um octaedro do grupo duplo quanto a um octaedro formado pelo cobre (Cid-Dresdner 1965).



Figura 2.7 - Estrutura química da célula unitária da turquesa (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

O ferro férrico (Fe³⁺) pode substituir o alumínio e existe uma série completa entre a turquesa e a calcosiderita [CuFe₆(PO₄)₄(OH)₈•5H₂O]. A cor da turquesa pode variar, portanto, de azul a verde-amarelado em função da quantidade de Fe³⁺ que substitui o alumínio na estrutura (Vindel *et al.* 2012).

A turquesa se cristaliza no sistema triclínico ($a \neq b \neq c$; $a \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$) e se apresenta em cristais prismáticos pequenos, geralmente criptocristalinos e comumente em agregados. Apresentam clivagem perfeita em (001), densidade aproximada 2,7 g/cm3, e dureza entre 5 e 6 (Rossi *et al.* 2017).

2.3.6 Senegalita

A senegalita $[Al_2(PO_4)(OH)(OH)_2 \cdot H_2O]$ é um fosfato secundário descrito pela vez na zona de oxidação no depósito de ferro de Komondiako, no Senegal, ocorrendo com turquesa $[CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8 \cdot 5H_2O]$, augelita $[Al_2(PO_4)(OH)_3]$, wavelita $[Al_3(PO_4)_2(OH)_3.5H_2O]$ e crandallita $[CaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6]$ (Keegan *et al.*, 1979). É característica das zonas da parte superior do horizonte de fosfatos e da crosta ferruginosa. No Brasil foi estudada por Costa & Reymão (1984) nos depósitos de lateritas fosfáticas da Amazônia central, associada com augelita, variscita $[AlPO_4 \cdot 2H_2O]$, crandallita e wavelita, além de goethita e hematita no horizonte de fosfatos e de crosta ferruginosa (Costa & Sá, 1980, Costa 1982, Reymão & Lima 1982). Na mina de Jangada, localizada a 20 km da mina Tico-tico, foram encontradas senegalitas em zonas de fraturas no minério que foram caracterizadas por Nunes (2009).

A estrutura da senegalita é baseada em dois tipos de poliedros de coordenação de alumínio-oxigênio, que compartilham bordas e vértices alternadamente para formar correntes de Al-O (Figura 2.8).



Figura 2.8 - Estrutura química da célula unitária da Senegalita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

Um dos poliedros são os octaedros formados por Al^{3+} , ligado a três (OH⁻), uma molécula de água (H₂O) e à dois "O_p", que são os oxigênios ligados ao fosforo nos tetraedros. O outro tipo de poliedro são as bipirâmides trigonais formadas por um alumínio ligado a três (OH⁻), das

quais duas são compartilhadas com os octaedros, e a dois oxigênios do tetraedro formado pelo fósforo.

Os dois poliedros compartilham a aresta de OH (2) -OH (3) para formar os dímeros que mais adiante se ligam a OH (l) para completar a cadeia. Os tetraedros de ligação dividem dois de seus vértices com poliedros, formando um plano paralelo à (010). O tetraedro liga-se ainda a cadeias relacionadas pelo plano b-axial para formar uma estrutura de amarração poliédrica aberta (Keegan *et al.* 1979).

2.3.7 Iangreyita

Iangreyita [Ca₂Al₇(PO₄)₂(PO₃OH)₂(OH)₁₅.8H₂O], é um fosfato secundário raro, amplamente estudado por Mills *et al* (2011) nos depósitos de *Silver Coin Mine*, Nevada, USA, e *Krásno* na República Tcheca. O primeiro depósito trata-se de uma mineralização de Pb-Zn-Ag que ocorre em veios encaixados em quartzitos, argilitos e argilitos fosfáticos do paleozoico (Vanderburg 1988), enquanto o segundo consiste em mineralizações de Sn em greinsens na cúpula de granitos-S. Embora completamente distintos, os dois depósitos apresentam uma assembleia de minerais de fosfatos relativamente similar. Em *Silver Coin* a iangreyita aparece associada com plumbogumita, kidwelita, lipscombita, strengita, calcosiderita, wardita, leucophosphita, wavelita, goethita, barita, quartzo e perhamita rica em fluor. Neste caso a iangreyita parece ser um produto de alteração a baixa temperatura da perhamita rica em flúor, onde Al e Si foram lixiviados seletivamente da estrutura. Outros possíveis mecanismos que podem produzir a iangreyíta incluem a dissolução de fosfatos primários, como a fluorapatita.

Já no depósito de Krásno, a iangreyita se associa à frondelita, strengita, minerais da série turquesa-calcosiderita e também perhamita rica em fluor porém neste caso não observou-se uma associação direta da perhamita com a iangreytita (Mills *et al.* 2011).

Mills *et al.* (2011) concluem, portanto que a iangreyita se forma em assembleias complexas de fosfatos ricos em Ca, Fe, Al, Na e F.

Pertencente ao sistema trigonal, a iangreyita pode ocorrer em forma de placas hexagonais, geralmente em agregados tabulares muito finos (Figura 2.9).



Figura 2.9 - iangreyita de Silver Coin, Nevada, USA (Jean-Marc Johannet, 2017)

A iangreyita pode ocorrer nas cores de branco a creme, com tons amarelados e rosados. Individualmente os cristais são transparentes e possuem brilho vítreo, enquanto os agregados costumam ser translúcidos e perláceos.

O mineral tem densidade próxima a 2,4 g/cm³, dureza estimada em 3 na escala de Mohrs, com cristais flexíveis e apresentando uma clivagem no plano (001).

Como mostrado na figura 2.10, a estrutura de iangreyita contém pares de camadas compostas tipo-crandallita que consiste na partilha de folhas de octaedros (Al₂O₆) paralelamente ao plano basal pinacoidal, conectados pelos vertices aos tetraedros com P⁻ no centro (PO₄), com átomos de Ca²⁺ localizados entre as camadas (Kolitsch & Pring 2001). Os átomos apicais de oxigênio dos tetraedros PO₄ são conectados às bipirâmides trigonais de Al₂O₂(OH)₃ para completar a estrutura poliédrica. A "conexão" da estrutura da crandallita através das bipirâmides trigonais gera grandes canais delimitados por anéis de 10 membros, como mostrado na fig. 2.10. Os canais são ocupados pelos íons Ca²⁺ e pelas moléculas de água. As composições de célula unitária dos blocos de crandallita e a região intermediária contendo as bipirâmides trigonais são CaAl₆(PO₃O^{*})₂(PO₃OH)₂(OH, F)₁₂ e CaAlO^{*}₂(OH)₃.8H₂O, respectivamente, onde os átomos de oxigênio marcados com um asterisco são compartilhados entre

tetraedros de PO₄ e bipirâmides trigonais de AlO₂(OH)₃). O resultado é a célula unitária como $Ca_2Al_7(PO_4)_2(PO_3OH)_2(OH)_{15}.8H_2O$ (Figura 2.10), que ignora a incorporação de F nos sítios OH. (Mills *et al.* 2011).



Figura 2.10 - Estrutura química da célula unitária da iangreyita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

2.3.8 Gorceixita

A gorceixita $[BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6]$ é um mineral da série da crandallita que foi descrito pela primeira vez por Hussak (1906) ocorrendo na forma de seixos em sedimentos diamantíferos do Brasil. O nome foi dado em homenagem ao primeiro diretor da Escola de Minas de Ouro Preto, Claude-Henri Gorceix.

Observada em diversas paragêneses minerais, a gorceixita pode ocorrer como mineral primário em rochas ígneas, como mineral autigênico e/ou detritico em sedimentos e rochas sedimentares, como mineral metamórfico em xistos; ou em minérios de ferro como produto de alteração supergênica (Dzikowski *et al.* 2006). Gorceixitas foram estudadas por Greiffo (1994) na mina de ferro de Córrego do Feijão, localizada a apenas 18 km da mina Tico-tico.

Os minerais do grupo da crandallita apresentam uma fórmula geral simplificada <u>A</u>Al₃PO₄(PO₃OH)(OH)₆, em que recebem tradicionalmente denominações particulares em função do cátion predominante na posição <u>A</u>, sendo a gorceixita ocupada por Ba neste sítio: BaAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆ (Toledo 1999). Octaedros de $Al^{3+}O_2(OH)_4$ compartilham seus extremos com grupos hidroxilas para formar um plano de ligações perpendicular ao eixo c. Os grupos OH formam um plano aproximadamente paralelo ao (001). Um dos oxigênios se coloca no lado oposto à camada de OH. Os octaedros formam anéis de seis e três membros, e os três átomos apicais de oxigênio em cada tríade de octaedros estão localizados de tal maneira que duas tríades de íons OH abrangem um local onde o Ba⁺ está localizado (Figura 2.11). Cada átomo de oxigênio forma ligações fracas de hidrogênio com as três hidroxilas mais próximas (Dzikowski *et al.* 2006).



Figura 2.11 - Estrutura química da célula unitária da gorceixita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

Em termos de aspectos visuais a gorceixita comumente aparece nas cores marrom, cinza, azul e branco, apresentando um brilho vítreo. O sistema trigonal, grupo espacial R3m, da origem normalmente a cristais hexagonais-escalenoédricos com densidade entre 3,02 e 3,32 g/cm³.

2.3.9 Hentschelita

A hentschelita [CuFe³⁺₂(PO₄)₂(OH)₂], que forma um grupo isoestrutural com a lazurita, scorzalita [Fe²⁺Al₂(PO₄)₂(OH)₂] e barbosalita [Fe²⁺Fe³⁺₂(PO₄)₂(OH)₂], foi incialmente descrita por Sieber *et al.* (1987) junto a outro fosfato de cobre, reinchebachita, encontrados em Reinchebach, Alemanha. Estes fosfatos formam uma paragênese com mimetita, beudantita, goehtita e quartzo, em veios de barita silicificada coexistindo com galena, calcopirita e tetraedrita.
As hentschelitas descritas em Reinchebach são verde escuras, apresentam-se em cristais de no máximo 0,4mm. O mineral cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial P2m, apresenta densidade de 3,79 g/cm³ e muitas vezes apresentam-se maclados em [102] (Sieber *et al.* 1987).

Outro registro importantes de hentschelita são as ocorrências na mina de cobre de Cloncurry na Austrália, em que os minerais se encontram associados a veios de quartzo e goehtita junto com perloffita, cristais de cuprita, cobre nativo, malaquita e barita (Birch & Mumme 1988).

Hentschelitas também foram encontradas na província de Córdoba na Argentina, em pegmatitos caracterizados por uma importante presença de fosfatos (Gay 1993). Gay (1993) observou a hentschelita ocorrendo de duas maneiras distintas, uma relacionada à existência de apatita primária e sulfetos que sofreram alteração hidrotermal, substituindo, portanto, os cristais de apatita juntamente com a fosfosiderita; outra associada a ação de soluções alcalinas, numa paragênese com lipscombita, fosfosiderita e apatita primária muitas vezes completamente substituída por outros fosfatos.

A hentschelita se organiza estruturalmente por meio de octaedros de $Fe(OH)_2O_4$ que compartilham ligações com poliedros distorcidos de $Cu(OH)_2O_4$ para formar os grupos de octaedros $CuFe_2(OH)_4O_8$. Estes octaedros por sua vez formam arranjos tridimensionais através de ligações com os tetraedros de PO₄ (Figura 2.12).



Figura 2.12 - Estrutura química da célula unitária da hentschelita (modificado de American Mineralogist Crystal Structure Database, 2019)

2.3.10 Beraunita

Beraunita $[Fe^{2+}Fe_5^{3+}(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 4H_2O]$ é um fosfato de ferro que contém em sua estrutura tanto o ferro férrico quanto o ferro ferroso, é um mineral secundário que ocorre comumente em depósitos de ferro, e alterações de fosfatos primários em pegmatitos.

O mineral foi encontrado pela primeira vez por A. Breithaupt em 1841 em Beroun na República Checa. Bořicky (1867), realizou os primeiros estudos morfológicos e químicos sobre o mineral, concluindo sua cristalização no sistema monoclínico. Posteriormente, Frondel (1949), baseado em uma pequena quantidade de Fe^{2+} (ferro ferroso), sugeriu corretamente que a beraunita fosse um fosfato básico de ferro bivalente e trivalente. No Brasil, a beraunita foi estudada por Frost *et al.* (2014), de amostras retiradas da lavra Proberil, nos pegmatitos da região de Galieleia, Minas Gerais. Neste contexto o fosfato se encontra em uma assembleia de fosfatos secundários raros que, segundo Chaves *et al.* (2005), podem ser provenientes da alteração da trifilita por hidrotermalismo.

A beraunita ocorre como nódulos fibrosos, as cores variam de acordo com a quantidade de Fe²⁺, podendo apresentar-se esverdeada-preta quando houver maiores composições de ferro ferroso, variando para tons de amarelo e bronze para as composições mais oxidadas (Fe³⁺) (Moore & Kampf 1992)

O arranjo estrutural consiste nos octaedros de ferro-oxigênio que compartilham três pontas iguais da face de um octaedro com outros quarto octaedros num arranjo semelhante a outros fosfatos de ferro como dufrenita e rockbridgeita. Estes octaedros por sua vez se ligam aos tetraedros de PO₄ (Figura 2.13). O íon maior Fe²⁺, ocupa uma posição separada na estrutura da beraunita em relação aos outros cinco Fe³⁺ (Frost *et al.* 2014)



Figura 2.13 - Estrutura química da célula unitária da beraunita (M1 representando o Fe⁺² e os demais Fe^{3+} (Modificado de Chukanov *et al.*, 2017)

Após ampla revisão sobre ocorrências e propriedades dos fosfatos, foi realizada a caracterização mineralógica, passando para interpretação e discussão de resultados obtidos. Na etapa de laboratório, foram realizadas algumas análises por meio de microscópio eletrônico de varredura com a técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS).

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Foram utilizadas 15 amostras para estudos experimentais de MEV-EDS. Especificamente, nesse trabalho foram investigados apenas os minerais de fosfato presentes no minério e alguns minerais da paragênese, excluindo a caracterização do mineral de minério.

Para análise de MEV-EDS foi feito embutimento de algumas amostras no laboratório de microscopia e microanálises do DEGEO-UFOP. Além de embutimentos, foram coletados cristais isolados e agregados de cristais de diferentes fases minerais, que foram afixados em fita de carbono com dupla face adesiva, apoiados sobre um suporte de acrílico recoberto por fita adesiva de alumínio (figura 3.1). Após a montagem das amostras, estas foram metalizadas com carbono ou ouro para análise em MEV-EDS.



Figura 3.1 - Grãos de fosfatos colocados em fitas de carbono

3.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (MEV-EDS)

Capaz de fornecer um aumento de 300.000 vezes, a microscopia eletrônica de varredura tem sido uma técnica de ampla aplicação no que diz respeito a observação da morfologia e análise de características microestruturais de objetos sólidos. O funcionamento do MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, explorando ponto a ponto a superfície da amostra, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector de uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (Dedavid *et al.* 2007). A incidência do feixe de elétrons no objeto promove a emissão de elétrons secundários (*SE-Secondary electrons*), retroespalhados (*BSE-Backscattering electrons*), absorvidos e *auger*, de raios-X característicos, e de catodo-luminescência (Reed, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa o mapeamento e a contagem dos SE e BSE emitidos pelo objeto analisado (Duarte *et al.* 2003).

O EDS (*Energy Dispersive System*) acoplado ao MEV possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa a partir da emissão de raios-X característicos. Um feixe de elétrons incide sobre a amostra, provocando um salto quântico dos elétrons mais externos dos átomos e íons constituintes para níveis mais energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida que será captada por um detector que é capaz de determinar a energia dos fótons que recebe. A energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (v) pela relação E = hv, onde "h" é a constante de Planck, o que permite analisar o comprimento de onda em um processo de medidas quase que simultâneo. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar, por meio de uma base de dados, quais os elementos químicos correspondentes ao local de incidência dos feixes. A determinação da composição química é feita pelo EDS é de alta precisão, de maneira que a identificação dos minerais pode ser determinada por cálculos estequiométricos (Dedavid *et al.* 2007).

Cabe salientar algumas limitações do método: os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados; os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados diretamente, sendo necessários cálculos estequiométricos para sua determinação, desde que conhecida a estrutura. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar; a superfície de certos minerais pode ser

danificada pelo feixe de elétrons; os minerais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados.

A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película nanométrica de material condutor como ouro ou carbono sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução de corrente elétrica.

Foram realizados em média 2 pontos de análise em cada amostra. Os resultados obtidos serão apresentados com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, a análise química em tabelas contendo a composição química na forma de óxidos, e em anexo os espectros de energia das análises, com a indicação dos elementos químicos presentes. Assim, comparar-seá a imagem obtida com a química para que se possa definir o mineral.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em seguida são apresentados os resultados das análises organizados em tópicos segundo a classificação mineralógica definida no trabalho. Em cada tópico são apresentadas as tabelas com análises químicas em porcentagem de óxidos, juntamente com as imagens obtidas com o MEV. Os histogramas das análises serão disponibilizados em apêndice.

4.1 TURQUESA-CALCOSIDERITA [CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·5H₂O]

Dentre as amostras analisadas, grande parte pertence à série turquesa-calcosiderita, no entanto, duas das análises foram conclusiva para turquesa, ou seja, sem nenhuma substituição de Fe³⁺ no sitio do alumínio (Tabela 1)

	SAC	5-001	SAG-002		
	Spectrum 149	Spectrum 150	Spectrum 152	Spectrum 153	
Al ₂ O ₃	29.05	45.92	43,00	47,36	
SiO ₂	-	-	-	-	
P_2O_5	31,79	41,49	42,67	43,17	
CuO	39,15	12,59	14,34	9,47	
Fe ₂ O ₃	_	-	_	-	
Total:	100	100	100	100	

Tabela 1 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS para as amostras SAG-001 e SAG-002 com dois pontos realizados em cada.

Para amostra SAH-43B todavia, as análises de EDS foram conclusivas para calcosiderita, o que indica que todo o alumínio já foi substituído por ferro férrico na solução sólida (Tabela 2).

	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P_2O_5	CuO	Al ₂ O ₃	Total:
SAH-43B	50,78	-	29,22	20,07	-	100

Tabela 2 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS para a amostra SAH-43B.

Vale lembrar que a solução solida formada entre a calcosiderita e turquesa é uma solução isoestrutural, impossibilitando sua distinção por análise da imagem de elétrons retroespalhados ou até mesmo por difratometria de raios-X.

As amostras, SAG-003A, SAG-003B e SAH-040 apresentaram tanto Al³⁺ quanto Fe³⁺ em sua estrutura (Tabela 3), sendo portanto, membros intermediários de uma solução solida entre turquesa e calcosiderita.

Tabela 3 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS para as amostras SAG-003A, SAG-003B e SAH-040 com dois pontos de análise em cada.

	SAG-003A		SAG	-003B	SAH-040		
	Spect. 120	Spect. 121	Spect.122	Spect. 123	Spect. 156	Spect. 157	
Al ₂ O ₃	20,45	2,00	30,57	17,64	32,28	5,52	
SiO ₂	-	1,25	-	1,49	-	-	
P_2O_5	33,99	23,64	37,06	31,94	36,11	36,07	
CuO	11,36	23,83	17,23	17,77	11,32	37,35	
Fe ₂ O ₃	34,20	48,73	15,14	31,15	20,39	21,05	
Total:	100	99,46	100	100	100	99,46	

A partir dos resultados químicos dos minerais da solução sólida, foi elaborado um diagrama com o intuito de observar a proporção entre moléculas de Fe₂O₃ e Al₂O₃ nessas amostras (Figura 4.1). Para isso, cada porcentagem em peso na tabela 3 foi dividida pelo peso molecular da respectiva molécula já que moléculas de Fe₂O₃ são mais pesadas que de Al₂O₃.



Figura 4.1 – Diagrama de representatividade das moléculas de Fe_2O_3 e Al_2O_3 nos minerais da solução solida da turquesa-calcosiderita, sendo representado os dois espectros realizados sobre cada amostra (elaborado pelo próprio autor)

O diagrama sugere que dois espectros diferentes dentro de uma mesma amostra podem gerar resultados de proporções Al/Fe completamente distintos, fato que pode ser atribuído ao zonamento químico do mineral dentro da solução solida turquesa-calcosiderita. Isso indica que em porções distintas de uma mesma amostra houve mais substituição de Fe³⁺ que em outras. Não foi possível caracterizar uma relação de núcleo e borda devido a amostra ser um agregado microcristalino e não cristais individuais.

É possível observar nas imagens MEV um agregado criptocristalino de cristais prismáticos. Analisando as imagens nota-se um hábito típico de um mineral que se cristaliza no sistema triclínico, apresentando assimetria de ângulos e de arestas (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Imagens de MEV obtidas no presente trabalho. A) Agregado de cristais da amostra SAG-003A de turquesa-calcosiderita. B) Agregado de cristais de turquesa, amostra Turquesa-2. C) Agregado de cristais de turquesa-calcosiderita, amostra SAG-003B. D) Agregado de cristais de turquesa, amostra Turquesa-2. C) Agregado de cristais de turquesa-calcosiderita, amostra SAG-003B. D) Agregado de cristais de turquesa, amostra Turquesa-2. C) Agregado de cristais de turquesa-calcosiderita, amostra SAG-003B.

4.2 WAVELITA [Al₃(PO₄)₂(OH)₃.5H₂O]

A imagem obtida por MEV da amostra SAH-47B demonstra claramente o agregado radial de cristais fibrosos típico da wavelita (Figura 4.3)



Figura 4.3 – Imagem de MEV da amostra de wavelita, SAH-47B, revelando um agregado radial de cristais fibrosos de wavelita.

A wavelita é um mineral que contém bastante água e grupos hidroxilas em sua estrutura. Devido ao fato do EDS não ser capaz de detectar hidrogênio, átomos de oxigênio observados nas análises excedem os ligantes aos óxidos. Por este motivo, os oxigênios excedentes foram desconsiderado analise. A composição mineral obtida corrobora com a imagem, apresentando 46,23 % de Al₂O₃ e 53,80 % de P₂O₅ (Tabela 4). Em uma outra amostra de wavelita, SAH-53, foram feitos dois pontos, um deles apresentou resultado parecido ao da amostra SAH-47B, o outro ponto foi feito sobre um mineral que apresentou quase 100% em oxido de ferro e hábito típico de hematita especularítica (Figura 4.4).



Figura 4.4 – Imagem de MEV da amostra SAH-53 com a localização dos pontos de análise: o primeiro sobre a wavelita, e o segundo, na parte inferior-direita, sobre hematita do tipo especular.

SAH-47B SAH-53 M190123_01 M190123 Al2O3 46,2 50,7 2,6 SiO2 - - - P2O5 53,8 49,0 - FeO - 97,4							
M190123_01 M190123 Al2O3 46,2 50,7 2,6 SiO2 - - - P2O5 53,8 49,0 - FeO - - 97,4		SAH-47B	SAH-53				
Al ₂ O ₃ 46,2 50,7 2,6 SiO ₂ - - - P ₂ O ₅ 53,8 49,0 - FeO - - 97,4			M190123_01	M190123_02			
SiO2 - - - P2O5 53,8 49,0 - FeO - - 97,4	Al ₂ O ₃	46,2	50,7	2,6			
P2O5 53,8 49,0 - FeO - - 97,4	SiO ₂	-	-	-			
FeO 97,4	P_2O_5	53,8	49,0	-			
	FeO	_	-	97,4			
Total: 100 100 100	Total:	100	100	100			

Tabela 4 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS com um ponto de análise a amostra SAH-47B, e dois sobre a SAH-53 (espectro M190123_02 sobre hematita).

4.3 IANGREYITA [Ca₂Al₇(PO₄)₂(PO₃OH)₂(OH)₁₅.8H₂O]

As imagens obtidas da amostra SAH-047A (Figura 4.5), exibem cristais hexagonais intercrescidos em agregados tabulares muito finos, assim como descrito para a iangreyita na literatura (Sejkora *et al.* 2006; Mills *et al.* 2011).



Figura 4.5 – Imagem de MEV de agregado tabular de cristais de iangreyita, amostra SAH-47A.

Somente pelo aspecto visual e tipo de ocorrência a iangreyita pode ser facilmente confundida com a perhamita $[Ca_3Al_{7.7}Si_3P_4O_{23.5}(OH)_{14.1}\cdot 8H_2O]$, mineral também presente nas minas de *Silver Coin* e *Kràsno*. A análise química, no entanto, apresenta-se mais próxima da composição química ideal da iangreyita $[Ca_2Al_7(PO_4)_2(PO_3OH)_2(OH)_{15.8}H_2O]$.

Tabela 5 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS com dois pontos de análise realizados sobre a amostra SAH-047A.

SAH	Spectrum	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	F	0*	Total:
-	53	33,2	-	24,0	8,8	6,2	27,8	100
047A	54	34,2	-	29,3	15,2	-	21,4	100

*Valor excedente do elemento oxigênio obtido após a distribuição nos óxidos. Pode estar associado tanto à grupos hidroxilas quanto à água da estrutura.

4.4 GORCEIXITA [BaAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆]

Embora a imagem obtida da amostra SAH-051 (Figura 4.6) não seja conclusiva devido à pequena quantidade e tamanho reduzido dos cristais, é possível notar um habito mineral possível para um sistema trigonal.



Figura 4.6 – Imagem de MEV obtida da amostra SAH-051, pequenos cristais de gorceixita em matriz de hematita.

Resultado de análise química por EDS indicou a presença de Ba na composição da amostra SAH-051. O resultado é compatível com o mineral gorceixita (tabela 6). A pequena quantidade de ferro detectada pode ser um erro de detecção, por interação do feixe de elétrons com a matriz hematítica, por presença de filme de goethita sobre os cristais, ou a eventual substituição parcial do Al por Fe³⁺ no sítio octaédrico.

Tabela 6 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS da amostra SAH-51.

SAH-	Al ₂ O ₃	F	P_2O_5	CaO	FeO	BaO	Total:
051	29,7	0,9	32,3	2,3	4,2	30,2	100

4.5 HENTSCHELITA [$CuFe^{3+}_2(PO_4)_2(OH)_2$]

As imagens referentes as amostras SAH-052b e SAH-054 mostram um agregado de cristais prismáticos de hentschelita ocorrendo com calcopirita. Na amostra SAH-054 foi realizado um ponto de análise química sobre a calcopirita (Tabela 7).



Figura 4.7 – Imagem de MEV obtida das amostras: (A) SAH-052b e (B) SAH-054. Ambas as imagens mostram agregados de henschelita ocorrendo junto à calcopirita.

O fato de ter alumínio na composição de algumas amostras analisadas poderia gerar alguma discussão sobre a possibilidade de se tratar de uma calcosiderita ou turquesa. No entanto os percentuais de alumínio não são suficientes para formação de tais minerais, além da proporção de Fe/Cu da analise ser aproximadamente 2:1 assim como na formula da hentschelita [CuFe³⁺₂(PO₄)₂(OH)₂]. Vale lembrar que o sistema cristalino da hentschelita (monoclínico) se

diferencia do sistema triclínico da turquesa/calcosiderita pelos ângulo entre eixos, todos diferentes de 90° no sistema triclínico enquanto que $\alpha = \gamma = 90^\circ$ no sistema monoclínico.

	SAH-52A	SAH-52B	SAH-41	SAH-54
Al ₂ O ₃	4,1	1,99	-	-
P_2O_5	43,0	40,5	33,4	-
CuO	16,2	18,0	13,6	47,3
FeO	36,5	39,3	34,1	1,3
SO3	-	-	-	51,3
O*	-	-	19,1	-
Total:	100	99,9	100	100

Tabela 7 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS das amostras SAH-52A, SAH-52B, SAH-41 e SAH-54, sendo esta última feita sobre a calcopirita.

*Valor excedente do elemento oxigênio obtido após a distribuição nos óxidos. Pode estar associado tanto à grupos hidroxilas quanto à água da estrutura.

4.6 BERAUNITA [Fe²⁺Fe₅³⁺(PO₄)₄(OH)₅·4H₂O]

A imagem obtida para a amostra SAH-043A, condiz com minerais pertencentes a classe 2/m do sistema monoclínico, formando cristais prismáticos (figura 4.8).



Figura 4.8 - Imagem de MEV obtida da amostra SAH-043A.

A quantificação total de ferro obtida na análise de EDS não permite afirmar o quanto deste Fe pode ser atribuído a Fe³⁺ ou Fe²⁺. Portanto foi feita uma distribuição estequiométrica do total de ferro da análise segundo a formula ideal do mineral, $Fe^{2+}Fe^{3+}_{5}(PO_{4})_{4}(OH)_{5}\cdot 6H_{2}O$ (Tabela 8). Para uma análise mais aprofundada sobre o quanto de cada íon de ferro contribui na formação do mineral pode ser feita uma análise de difratometria de raios X ou uma espectroscopia raman.

Tabela 8 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS da amostra SAH-43A, Beraunita.

SAH-	Al_2O_3	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	O*	Total:
043A	-	4,2	21.0	33	41,8	100

*Valor excedente do elemento oxigênio obtido após a distribuição nos óxidos. Pode estar associado tanto à grupos hidroxilas quanto à água da estrutura.

4.7 MINERAIS NA PARAGÊNESE

Alguns minerais da paragênese foram incluídos na análise por se tratarem de minerais chave na interpretação do processo de formação dos fosfatos.

4.7.1 Calcocita [Cu₂S]

A amostra SAH-045 é uma calcocita (Cu₂S) que se encontrava entre a matriz de fosfatos junto à veios de quartzo. A calcocita, assim como a calcopitira tem sua formação intimamente relacionada à atividade hidrotermal, formando-se em temperaturas entre 350° a 200° (Crerar & Barnes 1976). É considerada um mineral secundário e pode ser formada pelo processo de oxirredução da calcopirita (Arce & González 2002). Na amostra a calcocita encontra-se em agregados granulares de cristais da ordem de 5 a 10 µm (Figura 4.9a).

4.7.2 Cummingtonita-grunerita [{Mg²⁺₂,Fe²⁺₂{Mg²⁺₅,Fe²⁺₅}(Si₈O₂₂)(OH)₂]

A amostra SAH-48 pertence à série cummingtonita-grunerita: $\{Mg^{2+}_2\{Mg^{2+}_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2 \in \{Fe^{2+}_2\{Fe^{2+}_5\}(Si_8O_{22})(OH)_2 \text{ (Figura 4.9b), apresentou 10,8 \% de FeO e 7,3 \% de MgO (porcentagem em peso desses óxidos) (Tabela 9). Dividindo esses valores pelo peso molecular de cada oxido é possível avaliar a representatividade desses elementos na estrutura molecular: proporcionalmente, a cada 10 moléculas, 5 seriam de MgO enquanto que 4,5 seriam de FeO. Esses valores representam portanto um membro intermediário com predominância da cummingtonita.$

4.7.3 Sidertita [FeCO₃]

Outro mineral encontrado associado aos fosfatos foi um carbonato da série isomorfa magnesita-siderita [(Mg,Fe)CO₃], amostra (SAH-050). Na figura 4.9c pode-se notar um agregado de cristais de habito romboédrico que se associavam à veios no minério. A análise química apresentou valores baixos de magnésio (1,7 %) (Tabela 9), sendo assim à amostra pode ser considerada uma siderita dentro da série isomorfa uma siderita com traços de magnésio. Segundo French (1971), a presença de sideritas em minérios de ferro tem forte associação com a atividade hidrotermal durante o processo de metamorfismo (French 1971).



Figura 4.9 – Imagem de MEV obtida dos minerais que fazem parte da paragênese dos fosfatos. A) calcocita (SAH-045). B) tremolita-actinolita (SAH-048A).



Figura 4.10 – Imagem de MEV obtida de siderita SAH-050 como parte dos minerais paragenéticos.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	SO_3	FeO	CuO	MnO	O*	Total
SAH-045	-	-	-	-	24,2	-	75,8	-	-	100
SAH-048A	32	35	-	7,3	-	10,8	-		14,9	100
SAH-050	-	-	7,1	1,7	-	85,5	-	5,5	-	100

Tabela 9 - Porcentagem em massa de óxidos obtida por EDS das amostras SAH-045, SAH-048A e SAH-050; calcocita, tremolita-actinolita, e siderita respectivamente.

*Valor excedente do elemento oxigênio obtido após a distribuição nos óxidos. Pode estar associado tanto à grupos hidroxilas quanto à água da estrutura.

4.8 DISCUSSÃO

Todos os minerais analisados se encontravam *in-situ* associados a vênulas e veios de quartzo no minério de ferro. Os minerais que compõem a paragênese tem por natureza forte relação com a atividade hidrotermal.

A presença de turquesa, calcosiderita e hentschelita revela que as rochas da mina Ticotico contêm, pelo menos localmente, minerais com cobre: sulfetos que foram remobilizados e reprecipitados ao longo de zonas de fraturas associados aos veios de quartzo. Essa hipótese é corroborada com a observação da ocorrência de calcopirita e calcocita na paragênese mineral. A formação dos fosfatos secundários neste estudo tem portanto forte contribuição da circulação hidrotermal no minério de ferro. O fluido redutor enriquecido em cobre formou inicialmente os sulfetos que posteriormente, em uma circulação de fluidos de mais baixa temperatura em ambiente oxidante, remobilizou o cobre permitindo a formação dos fosfatos de cobre.

O alumínio disponível para a formação da iangrayita, turquesa, wavelita e gorceixita tem como provável fonte a circulação de aguas meteóricas que promoveram a lixiviação desses elementos dos perfis de intemperismo. Aguas de composição ligeiramente ácidas disponibilizaram F⁻ por meio do ácido fluorídrico (HF) para a formação da iangreyita. Esse fluido tem como provável fonte a circulação de aguas meteóricas. A disponibilização do CO⁻³ por meio do ácido carbônico em solução aquosa para a formação da siderita [FeCO₃] segue a mesma hipótese.

Os minerais da série da cummingtonita-grunerita foram os primeiros a cristalizar depois do quartzo segundo a observação da sobreporsição mineral nas amostras. Os sulfetos se cristalizaram em seguida e serviram de fonte de cátions para a formação dos fosfatos de cobre. Por último a siderita se cristalizou aproveitando espaços na cavidade das zonas de fratura, onde um fluído de circulação superficial, enriquecido em íons carbonato (CO_3^{-2}) permitiu a formação desses minerais.

O estudo dos fosfatos da mina Tico-tico revela o quão complexo pode ser o grupo de minerais secundários de fosfatos em minas de ferro. Destaca-se a importância de se documentar a ocorrência desses minerais, seja para prover informações que podem ser valiosas ao empreendimento ou para registrar a ocorrência de raras ou desconhecidas espécies minerais. A iangreyita por exemplo é um raríssimo exemplar de fosfato. Existem atualmente, apenas 4 ocorrências registradas no planeta: *Lucin District, Utah, USA*; *Silver Coin Mine, Nevada, USA*; *Herrebøkasa, Østfold, Norway; Huber stock, Karlovy Vary Region, Czech Republic)*, sendo que nenhuma dessas ocorrências se dão em formação ferrífera.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Obteve-se com as análises 7 tipos diferentes de fosfatos secundários: turquesa, calcosiderita, wavelita, iangreyita, beraunita, hentschelita, e gorceixita.

Dentre estes minerais destaca-se a iangreyita, raro espécime de fosfato secundário com apenas 4 ocorrências registradas no planeta. Este trabalho revela portanto a primeira ocorrência de iangreyita no Brasil, e a primeira em minérios de ferro do mundo.

Embora situados próximo a um perfil de alteração intempérica, os minerais de fosfato secundário na mina Tico-tico estão associados geralmente a veios e vênulas que fraturam a rocha encaixante, sugerindo uma mineralização hidrotermal desses fosfatos com alguma contribuição de alteração supergênica.

Uma possível sequência de cristalização pôde ser estabelecida: quartzo, anfibólios (cummingtonita-grunerita), sulfetos, fosfatos e siderita.

O estudo poderá ser sequenciado com uma investigação de qual a maneira mais eficiente de eliminação destes fosfatos como, por exemplo, estudos de flotabilidade por meio de ensaios de microflotação, seguidos de ensaios de bancada, para assim atingir a concentração máxima exigidade fósforo no produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akari, T. & Zoltai, T. 1968. The crystal structure of wavellite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **127**(1-6): 21-33.

Alkmim, F. F., Marshak, S. 1998. Transamazonian orogeny in the Southern São Francisco Craton region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, **90**:29-58.

Almeida, F. F. M. 1977. O Cráton do São Francisco. Revista Brasileira de Geociências, 7:349-364.

Barbosa A. L. M. 1968. Contribuições recentes à Geologia do Quadrilátero Ferrífero Ouro Preto, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 68 p.

AmericanMineralogistCrystalStructureDatabase.Disponívelem:<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>Acesso em: julho 2019.

Arce, E.; González, I. 2002. A comparative study of electrochemical behaviour of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, **67**:17-28.

Barrón, V. Herruzo, M. and Torrent, J. 1988. Phosphate Adsorption by Aluminous Hematites of Different Shapes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**:647-651.

Biondi, J. C. 2003. Sistema Hidrotermal Magmático. In: Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros. São Paulo: Oficina de Textos. Capítulo 3, p. 98-218.

Birch, W., & Mumme, W. 1988. Hentschelite and Perloffite from the Spring Creek Copper Mine, South Australia. *Mineralogical Magazine*, **52**: 408-411.

Callister W. D. Jr., 2000. *Materials Science and Engineering: an Introduction*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 120 p.

Capitelli, F., Della Ventura, G., Bellatreccia, F., Sodo, A., Saviano, M., Ghiara, M., & Rossi, M. 2014. Crystalchemical study of wavellite from Zbirov, Czech Republic. *Mineralogical Magazine*, **78**(**4**), 1057-1070.

Carneiro, M. A. 1992. O Complexo Metamórfico Bonfim Setentrional (Quadrilátero Ferrífero – Minas Gerais): litoestratigrafia e evolução geológica de um segmento de crosta continental do arqueano. Doctoral Thesis, Instituto de Geociências da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 235 p.

Cid-Dresdner, H. 1965. Determination and refinement of the crystal structure of turquois, CuAl6(PO4)4(OH)8.4H2O. *Zeitschrift für Kristallographie, Germany*, **121**:87-113.

Chaves, M.L.S.C., Scholz, R., Atencio, D. and Karfunkel, J. 2005. Assembléias e paragêneses minerais singulares nos pegmatitos da região de Galiléia (Minas Gerais). *Geociências*, **24**:143-161

Chermale Jr F, Rosière CA & Endo I. 1991. Evolução tectônica do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais - Um modelo (Tectonic Evolution of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. A Model). *Pesquisas*, **18**:104-127.

Chukanov, N., Aksenov, S., Rastsvetaeva, R., Schäfer, C., Pekov, I., Belakovskiy, D., . . . Britvin, S. 2017.

Eleonorite, Fe6 3 (PO4)4O(OH)4·6H2O: Validation as a mineral species and new data. Mineralogical Magazine, 81(1), 61-76.

Coelho, L.H. 1999. A Origem do Fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenéticamente. In: II Simpósio brasileiro de minério de ferro. Ouro Preto, *Anais*. p. 44-52

Colombo, C.; Barrón, V. and Torrent, J. 1994. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal proprietes of synthetic hematites. *Geochimica et Cosmochimica*. **58**(4): 1261-1269.

Cordani, U. G.; Kawashita, K.; Muller, G.; Quade, H.; Reimer, V.; Roeser, H. 1980a. Interpretação tectônica e petrológica de dados geocronológicos do embasamento na borda sudeste do Quadrilátero, M.G. *An. Acad. Bras.Cienc.*, **52(4)**: 785-799.

Cordani, U. G.; Kawashita, K.; Sato, K.; Taylor, P.N. 1989. Pb-Pb, Rb-Sr and K-Ar systematics of rock types in the Lagoa Real Uranium Province, South Central Bahia, Brazil, *In*: International Geology Congress. 28. Washington, 1989. *Abstract*. Washington, v. 1, p. 327.

Correns, C.W.; Shaw, D.M.; Turekian, K.K.; Zemann, J. 1978. *Handbook of geochemistry*. Executive Editor: K.H. Wedepohl. Editorial Board: vol III.

Costa, M.L.; & Sá, J.H.S. 1980. Os fosfátos lateríticos da Amazônia central; geologia, mineralogia, geoquímica e correlação com as bauxitas da Amazonia. In: Cong. Bras. Geol. 31. Camboriú 1980. *Anais*, Camboriú, SBG, v.4, p. 1459-1472.

Costa, M. L.; Reymão, M. F. F. 1984. Senegalita, Al₂(OH)₃(H₂O)(PO₄), nos fosfatos lateríticos do Pará e Maranhão (Amazônia Oriental). *Revista Brasileira de Geociências*, **14**(**3**):170-174.

Coutinho, J. M. V., & Barbour, A. P. 1969. Fosfatos secundários no minério de ferro da Mina Cauê, Itabira e Casa da Pedra, Congonhas do Campo, MG. In Anais.. Salvador

Couto, M. L. F. Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro. 2009. Dissertação. Mestrado em Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 121 p.

Crerar D. A.; Barnes H. L. 1976. Ore solution chemistry; V, Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 degrees to 350 degrees C. *Economic Geology*; **71** (4): 772–794.

DakotaMatrixMinerals.Disponívelem:<https://www.dakotamatrix.com/mineral-</th>galleries/search?name=wavellite#!prettyPhoto > Acessado em: julho 2019.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL 2009. Economia mineral do brasil. Disponível em http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outraspublicacoes-1/7-2-fosfato. Acessado em 01 dez. 2018.

Dorr II, J. V. N., Gair, J. E., Pomerene, J. B., Rynearson, G. A. 1957. Revisão da estratigrafia pré-cambriana do Quadrilátero Ferrífero, Brasil. *Avulso DNPM/DFPM*, v. 81.

Dorr II, J. V. N. 1958a. The Cauê Itabirite. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):61-62.

Dorr II, J. V. N. 1958b. The Gandarela Formation. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):63-64.

Dorr II, J. V. N. 1969. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *USGS Professional Paper*, 641-A: 1-110.

Duarte, L. C., Juchem, P. L., Pulz, G. M., Brum, T. M. M., Chodur, N., Liccardo, A., Fisher, A. C., Acauan, R. B. 2003. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisa em geociências*. **30**(2):3-15

Dzikowski, T.J., Groat, L.A. and Jambor, J.L. (2006) The symmetry and crystalstructure of gorceixite, BaAl3[PO3(O,OH)]2(OH)6, a member of the alunite supergroup. *The Canadian Mineralogist*, **44**:951-958

Endo, I. 1997. Regimes tectônicos do arqueano e proterozóico no interior da placa sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e á reas adjacentes, Minas Gerais. São Paulo. 243p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 243p.

Endo, I.; Machado, R. 1998. The geologia architeture of the Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais – Brasil) after multiple transpressional and trantensional tectonic events. In: Internacional conference on basement tectonics, 14, Ouro Preto, 1998. *Anais*. Ouro Preto, IBTA/UFOP. p. 126-127

Endo I. & Machado R. 2002. Reavaliação e novos dados geocronológicos (Pb/Pb e K/Ar) da região do Quadrilátero Ferrífero e adjacências. *Geologia USP Série Científica*, **2**:23-40

Endo I., Oliveira A. H., Peres G. G., Guimarães M. L. V., Lagoeiro L. E., Machado R., Zavaglia. G., Rosas C. F. Melo R. J. 2005. Nappe Curral: Uma megaestrutura alóctone do Quadrilátero Ferrífero e controle da mineralização. In: X Simpósio Nacional de Studos Tectônicos / Iv International Symposium on Tectonics, Curitiba. *Boletim de Resumos Expandidos*, p. 279-282.

Flicoteaux, R.; Lucas, J. 1984. Weathering of phosphate minerals. In: NRIAGU, J. B.; MOORE, P. B. Phosphate minerals. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, chapter 9, p. 292-317.

Gay, H.D. 1993. Hentschelita en Cerro Blanco, Tanti, Córdoba. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **48(3-4)**:277 - 282.

Frank C. H.; Roberta O.; George E. H.; Walter V. M.; Robert F. M.; John C. S; Mark D. W. 2012. Nomenclature of the amphibole supergroup, *American Mineralogist*, **97**: 2031–2048

Greiffo W, Herrmann K, Müller G, Strauss KW. 1984. Sr-gorceixite, a weathering product in rich iron ores from the Córrego do Feijão mine, Minas Gerais, Brazil. *Contrib Mineral Petrol*, **87**:418–419

Hussak. 1906 in Palache C., Berman H., Frondel C. 1951. Dana's system of mineralogy. Vol. II, New York, Wüey, 1124 p.

Jean-Marc Johannet. Disponível em: <https://www.mindat.org/gallery1040.html?frm_id=pager&cform_is_valid=1&min=&loc=&u=1040&potd=&pc o=&d=&showtype=1&photoclass=0&phototype=0&checkall=0&filtmin=39883&filtcountry=0&loctxt=&keywo rds=&mycol=0&orderxby=1&submit_pager=Filter+Search> Acesso em: julho 2019.

Jonsson, E., Troll, V.R., Hoegdahl, K., Harris, C., Weis, F., Nilsson, K.P., and Skelton, A., 2013. Magmatic origin of giant 'Kiruna-type' apatite-ironoxide ores in Central Sweden: *Nature Scientific Reports*. **3**:1644–1652 Keegan TD, Araki T, Moore PB. 1979. Senegalite, A12(OH)3 (I-I20)(P04), a novel structure type. Am Mineral, **64**:1243-1247.

Klein, Cornelis, Hurbult Junior, Cornelius S. 1993. *Manual de mineralogia/basado em la obra de J. D. Dana*. 4. Ed. Barcelona, 311 p.

Kolitsch, U., Pring, A., 2001. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J. Miner. Petrol. Sci.* **96**:67–78

Kittel C., 1978. Introdução à Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro, Guanabara Dois S.A., 5a ed., 1978.

Ladeira E. A. 1980. *Metallogenesis of gold at the Morro Velho mine and in the Nova Lima district, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.* PhD. thesis, University of Western Ontario, Canadá, Ontario, 272 p.

Loczy, L., Ladeira, E. A. 1976. Geologia Estrutural e Introdução à Geotectônica. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, 528 p.

Lucas, J.; Flicoteaux, R.; Nathan, Y.; Prévôt, L.; Shahat, Y. 1980. Different aspects of phosphorite weathering. *SEPM Special Publication*, **29**:41-51,

Machado, N.; Noce, C. M.; Oliveira, O. A. B.; Ladeira, E. A. 1989. Evolução geológica do Quadrilátero Ferrífero no arqueano e proterozóico inferior, com base em geocronologia U-Pb. In: Simpósio Geologia Minas Gerais, 5, / Simpósio Geologia Brasília, 1, Belo Horizonte. *Anais*. Belo Horizonte, SBG/NMG. p. 1-5

Machado, N.; Carneiro, M. A. 1992. U-Pb evidence of late Archean tectono-thermal activity in the southern São Francisco shield, Brazil. *Canadian Journal of Earth Science*, **29**:2341-2346

Marshak, S., Tinkham, D., Alkmim, F. F., Brueckner, H., Bornhorst, T. 1997. Dome-and-keel provinces formed during Paleoproterozoic orogenic collapse — Diapir clusters, core complexes, or neither? Examples from the Quadrilátero Ferrífero (Brazil) and the Penokean Orogen (USA). *Geology*, **25**:415-418.

Maxwell, C. H. 1958. The Batatal Formation. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):60-61.

Mills S. J., Kampf A. R., Sejkora J., Adams P. M., Birch W. D., Plášil J. 2011. Iangreyite: a new secondary phosphate mineral closely related to perhamite. *Mineral. Mag.* **75**:327-336.

Moore, P.B. and Kampf, A.R. 1992. Beraunite: refinement, comparative crystal chemistry, and selected bond valences. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **201**:263–281.

Motta, Marcus Novaes. 2017. *Modelagem do processo de desfosforação de ferro-gusa líquido*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 73p

NEUROtiker/gallery 2008. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Fosfato#/media/Ficheiro:Phosphat-Ion.svg Acesso em: julho 2019

Noce, C. M., Machado, N., Teixeira, W. 1998. U–Pb geochronology of gneisses and granitoids in the Quadrilátero Ferrífero (southern São Francisco craton): age constraints for Archean and Paleoproterozoic magmatism and metamorphism. *Revista Brasileira de Geociências*, **28**:95-102.

Nunes, A. P. L. 2009. *Flotação de Fosfatos Presentes em Minérios de Ferro Brasileiros*. Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 184p.

Nunes, A. P. L. 2012. *Estudos eletrocinéticos e de flotabilidade de Wavellita, Turquesa, Senegalita e Apatita.* Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 223p.

Pasero M, Kampf A R, Ferraris C, Pekov I V, Rakovan J R, White T J. 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals, *European Journal of Mineralogy*, **22**:163-179

Pilkington E.S., Segnit E.R., Watts J.A. 1979. Kleemanite, a new zinc aluminium phosphate. *Mineralogical Magazine*, **43**: 93-95.

Pomerene, J. B. 1958a. The Cercadinho Formation. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7): 64-65.

Pomerene, J. B. 1958b. The Taboões Quartzite. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):66-67.

Pomerene, J. B. 1958c. The Barreiro Formation. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):67-68.

Pring, A., Gatehouse, B.M., Birch, W.D. 1990. Francisite, Cu3Bi(SeO3)2O2Cl, a new mineral from Iron Monarch, South Australia: description and crystal structure. *American Mineralogist*, **75**: 1421–1425

Pring, A., Slade, P., & Birch, W. 1992. Shigaite from Iron Monarch, South Australia. *Mineralogical Magazine*, **56**: 417-419.

Pring, A., Kolitsch, U., and Birch, W.D. 2005. Description and unique crystalstructure of waterhouseite, a new hydroxy manganese phosphate from the Iron Monarch deposit, Middleback Ranges, South Australia. *Canadian Mineralogist*, **43**: 1401–1410.

Ray L. Frost, Andrés López, Ricardo Scholz, Yunfei Xi, Cristiano Lana. 2014. The molecular structure of the phosphate mineral beraunite Fe2+Fe53+(PO4)4(OH)5·4H2O – A vibrational spectroscopic study, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. V.128, p408-412.

Renger F.E., Noce C.M., Romano A.W., Machado N. 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, **2**:1-11

Reymão, M.F.F, & Lima, W.N. 1982. Caracterização de hidroxi-fosfatos por espectroscopia no infravermelho e análise térmica diferencial: amostras de Pirocaua (MA) e Jandiá (PA). In: Congr. Bras, Geol., 32, Salvador. *Anais,* Salvador, SBG. v. 2, p.682-694.

Romano, A. W. 1989. *Evolution Tectonique de la region nord-ouest du Quadrilatère Ferrifère – Minas Gerais – Brésil*. Tese (Doutorado). Nancy: Université de Nancy.

Rosière, C.A. & Chemale Jr., F. 2000. Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do Quadrilátero Ferrífero - uma visão geral e discussão. *Geonomos*, **8**: 27-42.

Rossi M, Rizzi R, Vergara A, Capitelli F, Altomare A, Bellatreccia F, Saviano M, Ghiara R M. 2017. Compositional variation of turquoise-group minerals from the historical collection of the Real Museo Mineralogico of the University of Naples, *Mineralogical Magazine*, **81**:1405-1429

Sanglard, J., Rosière, C., Santos, J., McNaughton, N., & Fletcher, I. (2014). A estrutura do segmento oeste da Serra do Curral, Quadrilátero Ferrífero, e o controle tectônico das acumulações compactas de alto teor em Fe . Geologia USP. Série Científica, 14(1): 81-95.

Sejkora, J., Škoda, R. and Ondruš, P. 2006. New naturally occurring mineral phases from the Krásno-Horní Slavkov area, western Bohemia, Czech Republic. *Journal of the Czech Geological Society*, **51**:159–187.

Sieber NW, Tillmanns E, Hofmeister W. 1987. Structure of hentschelite, CuFe2(PO)4(OH)2, a new member of the lazulite group. *Acta Crystallogr*, **43**:1855-1857

StphanWolsfried.Disponívelem:<https://www.mindat.org/gallery-</th>1664.html?frm_id=pager&cform_is_valid=1&min=&loc=&u=1664&potd=&pco=&d=&showtype=1&photoclass=0&phototype=0&checkall=0&filtmin=4060&filtcountry=0&loctxt=&keywords=&mycol=0&orderxby=1&submit_pager=Filter+Search> Acesso em: julho 2019.

Teixeira, W. 1985. A evolução geotectônica da porção meridional do cráton do São Francisco, com base em interpretações geocronológicas. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 207p.

Teixeira, W., Carneiro, M. A., Noce, C. M., Machado, N., Sato, K., Taylor, P. N. 1996. Pb, Sr and Nd isotope constraints on the Archean evolution of gneissic–granitoid complexes in the southern São Francisco craton, Brazil. *Precambrian Research*, **78**:151-164.

Teixeira A.A, Silva AM, Pires ACB, Moraes RAV & Souza Filho CR. 2006. Integração e análise de dados aerogeofísicos por meio da aplicação de técnicas de processamento digital de imagens e classificação não

supervisionada: O exemplo do *Greenstone Belt* Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, MG. *Revista Brasileira de Geofísica*, **24**(4): 559-572

Toledo, M. C. M. 1999. Os Fosfatos Aluminosos da Série da Crandallita – Uma Revisão. *Revista do Instituto Geológico, IG São Paulo*. São Paulo, **20**:46-63.

Vanderburg, W.O. 1988. Mines of Humboldt and Farmer, V. C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London.

Vindel, Elena and López-Acevedo Cornejo, Victoria and Sánchez-Montañés, Emma and Sánchez Pérez-Cejuela, Virginia. 2012. La turquesa entre la ciencia y el arte: un ejemplo de la transversalidad de los minerales. *Macla*, **16**:74-75

Wallace, R. M. 1958. The Moeda Formation. Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia, 2(7):59-60.

APÊNDICE A – Histograma das análises por EDS de turquesa



Histograma da amostra SAG-001, spectrum 149.



Histograma da amostra SAG-001, spectrum 150.

APÊNDICE B – Histograma das análises por EDS de turquesa



Histograma da amostra SAG-002, spectrum 152.



Histograma da amostra SAG-002, spectrum 153.

APÊNDICE C – Histograma das análises por EDS de turquesa-calcosiderita



Histograma da amostra SAG003A, spectrum 120.



Histograma da amostra SAG003A, spectrum 121.

APÊNDICE D – Histograma das análises por EDS de turquesa-calcosiderita



Histograma da amostra SAG003B, spectrum 122.



Histograma da amostra SAG003B, spectrum 123.

APÊNDICE E – Histograma das análises por EDS de turquesa-calcosiderita



Histograma da amostra SAH-040, spectrum 156.



Histograma da amostra SAH-040, spectrum 157.





Histograma da amostra SAH-47B, spectrum 55.


APÊNDICE G – Histograma das análises por EDS de wavelita

Histograma da amostra SAH-53, spectrum M1901230_1.



Histograma da amostra SAH-53, spectrum M1901230_2.

APÊNDICE H – Histograma das análises por EDS de iangreyita



Histograma da amostra SAH-47A, spectrum 53.



Histograma da amostra SAH-47A, spectrum 54.





Histograma da amostra SAH-051.



Histograma da amostra SAH-43A.



APÊNDICE J – Histograma das análises por EDS de henschelita

Histograma da amostra SAH-052A.



Histograma da amostra SAH-052B, spectrum 1.



APÊNDICE K – Histograma das análises por EDS de henschelita

Histograma da amostra SAH-052B, spectrum 2.



Histograma da amostra SAH-041.





Histograma da amostra SAH-054.



Histograma da amostra SAH-045.

APÊNDICE M – Histograma das análises por EDS de actinolita e siderita



Histograma da amostra SAH-050.