

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério sílico-carbonatado de Catalão, GO, e sua relevância no processo de flotação

Autora: Angela Nair Avelar

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Abril/2018

Angela Nair Avelar

Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério sílico-carbonatado de Catalão, GO, e sua relevância no processo de flotação

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2018

A948c

Avelar, Angela Nair.

Caracterização dos minerais do grupo da apatita e carbonatos no minério sílico-carbonatado de Catalão, GO, e sua relevância no processo de flotação [manuscrito] / Angela Nair Avelar. - 2018.

xvi, 155 f., enc.: il.

Orientador: Paulo Roberto Gomes Brandão.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui anexos.

Bibliografia: f. 139-155.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Apatita - Teses. 4. Carbonatos - Teses. 5. Flotação - Teses. 6. Catalão (GO) - Teses. I. Brandão, Paulo Roberto Gomes. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 622(043)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar sempre.

Ao meu cônjuge Jorge Watanabe por ser meu alicerce e meu companheiro em todas as etapas da minha vida.

À minha família por sempre me apoiar para seguir em frente, desde o início.

Ao Professor Paulo Brandão pela paciência e sabedoria, por me orientar com tanto empenho, ética e serenidade, por seus conselhos e ensinamentos, que levarei por toda vida.

Ao Professor Reiner Neumann por sua inestimável contribuição nesse trabalho e na minha carreira. Por seu exemplo de Pesquisador, por nunca hesitar em me ajudar em momento algum. Sou muito grata pela sua amizade.

À Vale S.A. pela infraestrutura e por me permitir desenvolver este trabalho. Às minhas gestoras Keila Gonçalves e Patrice Mazzoni pelo apoio e incentivo. Aos meus colegas da equipe de Mineralogia: Dany, Rogério, Mônica, Geraldo, Jeová, Luiz e Renata pelo suporte; e à futura geóloga Júlia pela edição das imagens. Aos colegas do laboratório de Processos, Kelly, Plínio, Alcides, Ivan, Paula, Neca, Cristhiano, Josilene e Lucas, pelo apoio na preparação das amostras e na execução dos testes de flotação de bancada. Aos meus colegas da equipe de Engenharia de Processo: Aline, José Maria, Luciana, Wesley e Felipe pelas discussões e apoio nos cálculos de balanços de massa. Agradeço em especial ao Eliomar Ferreira que desde o mestrado sempre me incentivou a ir mais longe. À Elisabeth Fonseca, por suas sugestões no tratamento estatístico dos dados e discussões mineralógicas.

À equipe do CETEM, que me recebeu de braços abertos, e me deu todo suporte necessário nos ensaios de concentração mineral, análises de DRX, MEV, MLA e catodoluminescência. Esse apoio foi fundamental para a conclusão desse trabalho. Agradeço ao Aduino pelas separações minerais, Arnaldo, Ciro e Thaís pelas dicas de elaboração de um trabalho de doutorado, Fabiano pelo auxílio na catodoluminescência e Raman. Ao Elvies Matiolo pelas discussões sobre os testes de flotação na rota com gás carbônico.

Ao Ivan Araújo e Professor Affonso Brod pelas análises de microsonda eletrônica no CRTI em Goiânia.

Ao Professor Cristiano Lana (UFOP) pelas análises de LA-ICP-MS e discussões.

À Gabriela Moreira (ITV) por me apresentar a equipe do CBPF-RJ. Alexandre Mello e Elvis López pelas análises e discussões dos resultados de XPS.

À equipe do projeto SIC Catalão/ Araxá, Márcia Saito, Carla Grasso, Luiz Antônio Barros por compartilharem seu vasto conhecimento nesse depósito mineral tão complexo.

À UFMG por me dar a oportunidade de conviver com profissionais tão qualificados. Aos funcionários e técnicos do Departamento de Eng. de Minas pelo suporte administrativo, à Isabel pelas análises de EIV, ao Vinicius e Professor Paulo Viana pelas medidas de potencial zeta.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Geologia.....	5
3.2 Carbonatito .....	9
3.3 Intemperismo .....	11
3.4 Complexo de Catalão.....	14
3.5 Minerais do grupo da apatita .....	16
3.6 Carbonatos .....	23
3.7 Flotação aplicada a minérios fosfáticos.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
4.1 Amostras.....	34
4.2 Métodos .....	35
4.2.1 Difractometria de raios-X e método de Rietveld .....	35
4.2.2 Espectrometria de Infravermelho .....	41
4.2.3 Catodoluminescência.....	43
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica .....	44
4.2.5 Análise mineralógica automatizada.....	45
4.2.6 Microflotação.....	46
4.2.7 Potencial zeta .....	47
4.2.8 LA-ICP-MS.....	48
4.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).....	50
4.3 Ensaio de flotação.....	53
4.3.1 Preparação das amostras .....	53
4.3.2 Fluxograma.....	56

4.3.3	Condições dos testes.....	59
5.	RESULTADOS.....	61
5.3	Caracterização dos litotipos .....	61
5.4	Caracterização da amostra ROM .....	65
5.5	Química mineral.....	72
5.5.1	Minerais do grupo da apatita.....	72
5.5.2	Carbonatos .....	82
5.5.3	Análise dos elementos traços .....	86
5.5.4	Estudos Fundamentais .....	90
5.5.5	Amostras Puras .....	90
5.5.6	Microflotação.....	98
5.5.7	Potencial zeta .....	100
5.5.8	Espectrometria de Infravermelho .....	103
5.5.9	Análise por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) .....	113
5.6	Resultados ensaios de bancada de flotação .....	121
6.	CONCLUSÕES.....	135
7.	RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	137
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	139

## LISTA DE FIGURAS:

Figura 1.1 – Mapa geológico da Província do Alto Paranaíba (Fonte BARBOSA <i>et al.</i> 2012, adaptado de Oliveira <i>et al.</i> 2004) com destaque (seta vermelha) em Catalão I. ....	2
Figura 3.1 - Esquema de evolução do Complexo de Catalão I, suas séries petrogenéticas e mineralizações. Legenda: séries bebedourítica (verde), foscorítica (laranja) e carbonatítica (amarela). Linhas tracejadas ressaltam as rochas mais intensamente afetadas por alteração carbo-hidrotermal. (Fonte: RIBEIRO <i>et al.</i> 2014).....	7
Figura 3.2. Diagrama esquemático que ilustra o papel paragenético e as possíveis inter-relações dos principais tipos de zoneamento na apatita do carbonatito. (Fonte: CHAKHMOURADIAN <i>et al.</i> 2017). ....	9
Figura 3.3 - Sequência de cristalização em complexo alcalino carbonático (Fonte: HEINRICH, 1966).....	10
Figura 3.4 - Modelo de intemperismo do complexo de Catalão (Modificado por AZZONE & RUBERTI, 2010).....	12
Figura 3.5 - Relações entre a química e os tipos de minério para o depósito de Catalão (Fonte: RIBEIRO, 2008, interpretados por OLIVEIRA & IMBERNON ,1998). ....	13
Figura 3.6 - Domínios metalogenéticos no Complexo de Catalão (Fonte: RIBEIRO, 2008). ....	15
Figura 3.7 - Foto de cristal de fluorapatita com um prisma, bipirâmide e um pinacoide. (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR., 1993) .....	16
Figura 3.8 - Estrutura cristalina da fluorapatita (Fonte: GORAYEVA <i>et al.</i> 2013).....	18
Figura 3.9 - Tetraedro do íon carbonato (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR., 1993). ....	23
Figura 3.10 - Microflotação em pH 9, variando a concentração de MC 711 (Fonte: OLIVEIRA, 2007). ....	28
Figura 3.11 - Medidas do ângulo de contato dinâmico para bolhas de CO <sub>2</sub> nas superfícies da apatita, calcita e dolomita, na presença de coletor e dióxido de carbono, em pH 9,5 (modificado de WANG <i>et al.</i> 2013). ....	30
Figura 3.12 - Medidas de potencial zeta com e sem reagentes (Fonte: WANG <i>et al.</i> 2013). ....	32

Figura 4.1 - Frentes 1 e 4 do CMC (Complexo Minerador Catalão) de onde foram coletadas as amostras (pontos vermelhos) para formação da amostra composta de SIC (Fonte: VALE FERTILIZANTES, 2011).....	35
Figura 4.2 - Esquema ilustrando os métodos de montagem de porta-amostras para DRX (Fonte: notas de aula, ANGÉLICA, 2009).....	40
Figura 4.3 - Foto da montagem dos testes de microflotação, foram utilizados gás de linha, tanto de ar comprimido quanto de CO <sub>2</sub> .....	47
Figura 4.4 - Diagrama esquemático de uma montagem de LA-ICP-MS (FRYER <i>et al.</i> , 1995).....	49
Figura 4.5 - Processo de emissão para um modelo atômico (MOULDER, 1992). .....	52
Figura 4.6 - À esquerda diagrama esquemático de um analisador de XPS (Fonte: MOULDER, 1992); à direita equipamento de XPS do laboratório de Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas –LabSurf do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - RJ) .....	53
Figura 4.7 - Fluxograma esquemático da etapa de preparação da amostra de minério ROM. Etapas de moagem, deslamagem e separação magnética de baixo campo. ....	54
Figura 4.8 - Composição mineralógica da amostra global e alimentação da flotação (% massa) .....	55
Figura 4.9 - Fluxograma de flotação de apatita com flotação prévia de barita. ....	57
Figura 4.10 - Fluxograma de flotação de apatita com flotação prévia de barita e carbonatos. ....	58
Figura 5.1 - Fotomicrografias de lâminas de grãos de apatita da amostra de flogopitito (seta amarela), à esquerda grão de apatita zonado, e à direita grão misto de apatita e flogopita (seta vermelha).....	63
Figura 5.2 - Fotomicrografias de lâminas de grãos de apatita (seta amarela) da amostra de foscorito, à esquerda grãos de apatita associados a carbonato e hidróxido de ferro, e a direita grão arredondado de apatita envolvido por uma película de ferro (seta vermelha). .....	63
Figura 5.3 - Fotomicrografia de catodoluminescência na amostra de flogopitito mostrando apatita azul e esverdeada; a cor laranja é típica de calcita.....	64

Figura 5.4 - Fotomicrografia de catodoluminescência na amostra de foscorito mostrando apatita azul e esverdeada; as cores vermelha e laranja são típicas de carbonatos. ....	65
Figura 5.5 - Curva granulométrica da amostra britada <1mm (britador de mandíbulas e rolos).....	66
Figura 5.6 - Distribuição dos elementos químicos por fração granulométrica. ....	68
Figura 5.7 - Composição mineralógica (QEMSCAN) por fração granulométrica e amostra global calculada. ....	69
Figura 5.8 - Espectro de liberação da apatita, dado gerado por análise de MLA. ....	70
Figura 5.9 - Espectro de liberação da dolomita, dado gerado por análise de MLA. ....	71
Figura 5.10 - Espectro de liberação da calcita, dado gerado por análise de MLA.....	71
Figura 5.11 - Imagens de catodoluminescência de apatitas do SIC de Catalão de diferentes cores; verde, azul (imagem A); verde, amarela (seta amarela) (imagem B). Os carbonatos estão com cores amarela/laranja (calcita) e vermelha (dolomita).....	73
Figura 5.12 - Imagens BSE (1) e imagens de catodoluminescência (2) dos pontos analisados por microsonda. (A) apatita amarela; (B) apatita azul com bordas de apatita verde; (C) apatita verde nas bordas e em partículas livres. ....	74
Figura 5.13 - Gráficos tipo box-plot mostrando a variação de elementos químicos entre os tipos de apatita (azul, verde, amarela) determinados.....	75
Figura 5.14 - Mapeamento de raios-X de apatita com zoneamento composicional. ....	76
Figura 5.15 - gráficos de correlação entre os valores normalizados de P, F e Si.....	79
Figura 5.16 - Gráficos de correlação para a ocupação do sítio catiônico M dos valores normalizados de Ca, Sr, Ce, Nd, Na e Mg para as variedades de apatita azul, verde e amarela.....	80
Figura 5.17 - diagrama de componentes principais dos valores normalizados nos diferentes tipos de apatita. ....	81
Figura 5.18 - gráficos de correlação entre os valores normalizados de F, P e Ca+P.....	82
Figura 5.19 - Imagens de catodoluminescência e de BSE dos pontos analisados por microsonda. (A) partículas de dolomita, imagens de elétrons retroespalhados; (B) imagens de catodoluminescência das mesmas partículas, calcita em laranja, partículas vermelhas de dolomita. ....	83

Figura 5.20 - Gráficos tipo box-plot mostrando a variação de elementos químicos (apresentados como carbonatos) em calcita e dolomita (% molar).....	84
Figura 5.21 - Imagens de BSE (A1, B1,C1) dos pontos analisados por LA-ICP-MS; imagem de catodoluminescência (A2, B2, C2); e diagrama esquemático para ilustrar os pontos e os contornos das partículas com a escala; em laranja, calcita, e vermelho, dolomita. ....	86
Figura 5.22 - Imagem de BSE (esquerda) e CL(direita) da apatita amarela analisada por LA-ICP-MS.....	87
Figura 5.23 - Gráfico de box plot dos elementos traços analisados por LA-ICP-MS, por tipo de apatita.....	87
Figura 5.24 - Gráfico de box plot dos elementos terras-raras analisados por LA-ICP-MS, por tipo de apatita. ....	88
Figura 5.25 - Gráfico de box plot dos elementos traços analisados por LA-ICP-MS dos carbonatos. ....	88
Figura 5.26 - Gráfico de box plot dos elementos Eu e Mn analisados por LA-ICP-MS, por tipo de apatita.....	89
Figura 5.27 - Diagrama de rede de normalização por condrito para apatita azul, verde e amarela, segundo TAYLOR & MCLENNAN, 1985.....	90
Figura 5.28 - Refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas das amostras purificadas do minério sílico-carbonatado de Catalão. Difratograma medido em esferas azuis, calculado linha vermelha.....	93
Figura 5.29 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de apatita da amostra pura.....	95
Figura 5.30 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de calcita da amostra pura.....	96
Figura 5.31 - Imagens ilustrativas do hábito cristalino da dolomita. a) romboédrico; b) em sela; c) romboedro com bases íngremes. (Fonte: KLEIN & DUTROW, 2012) .....	97
Figura 5.32 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de dolomita da amostra pura.....	98
Figura 5.33 - Resultados de microflotação com tubo de Hallimond modificado com sulfossuccinato e ar (pH 9,5).....	99

Figura 5.34 – Resultados de microflotação com tubo de Hallimond modificado com sulfossuccinato e CO <sub>2</sub> (pH resultante). .....	100
Figura 5.35 - Potencial zeta da apatita em função do pH. ....	101
Figura 5.36 - Potencial zeta da calcita em função do pH. ....	102
Figura 5.37 - Potencial zeta da dolomita em função do pH. ....	102
Figura 5.38 - Espectros de infravermelho da apatita e do coletor. ....	106
Figura 5.39 - Espectros de infravermelho da apatita condicionada com o coletor. ....	107
Figura 5.40 - Espectros de infravermelho da dolomita e do coletor. ....	108
Figura 5.41 - Espectros de infravermelho da dolomita condicionada com o coletor. ....	109
Figura 5.42 - Espectros de infravermelho da calcita e do coletor. ....	110
Figura 5.43 - Espectros de infravermelho da calcita condicionada com o coletor. ....	105
Figura 5.44 - Zoom dos espectros de infravermelho nas principais regiões de adsorção do sulfossuccinato, da apatita, dolomita e calcita, com e sem coletor. ....	112
Figura 5.45 - Espectro XPS do sulfossuccinato, apatita, apatita + sulfossuccinato, apatita + sulfossuccinato + CO <sub>2</sub> . ....	113
Figura 5.46 - Ajuste de cada pico de alta resolução de energia do sulfossuccinato. ....	114
Figura 5.47 - Ajuste de cada pico de alta resolução de energia da apatita (substrato). ....	116
Figura 5.48 - Ajuste de cada pico de alta resolução em energia da apatita adsorvida com sulfossuccinato em atmosfera de ar. ....	118
Figura 5.49 - Ajustes dos picos de varredura em alta resolução de energia da apatita adsorvida com sulfossuccinato em atmosfera de CO <sub>2</sub> . ....	120
Figura 5.50 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 1. ....	123
Figura 5.51 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) dos grãos de apatita no concentrado de carbonato do ensaio 1, os grãos de apatita (seta amarela) podem estar liberados e/ou associados aos carbonatos (seta vermelha). ....	124

Figura 5.52 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 1. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.....	125
Figura 5.53 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação do Ensaio 1 (quantificação por DRX/método de Rietveld).....	126
Figura 5.54 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 2.....	128
Figura 5.55 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação (quantificação por DRX/método de Rietveld).....	129
Figura 5.56 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) das associações da apatita no concentrado recleaner do ensaio 2, observa-se que os carbonatos (seta vermelha) ocorrem de duas formas, liberados e associados a apatita (seta amarela). ....	129
Figura 5.57 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 2. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.....	130
Figura 5.58 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 3.....	132
Figura 5.59 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação (quantificação pelo método de Rietveld).....	133
Figura 5.60 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) das associações da apatita no concentrado recleaner do ensaio 3, observa-se que os carbonatos (seta vermelha) estão liberados e associados a apatita (seta amarela).....	133
Figura 5.61 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 3. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.....	134

**LISTA DE TABELAS:**

Tabela 3.1 - Classificações dos perfis intempéricos propostos por diversos autores para alguns depósitos do APIP. (modificado de GRASSO, 2015) .....	14
Tabela 3.2 - Principais grupos de carbonatos anidros (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR, 1993).....	23
Tabela 3.3 - Resultados de experimentos de dissolução mineral (-38 µm) (Fonte: Wang et al. 2013) .....	30
Tabela 3.4 - Tempo de ruptura das bolhas nos minerais analisados em diferentes pHs (Modificado de WANG et al. 2013). .....	31
Tabela 3.5 - Resumo das medidas de potencial zeta (Modificado de WANG et al. 2013). .....	32
Tabela 4.1 - Proporção entre as litologias presentes no SIC da amostra utilizada (Fonte: VALE FERTILIZANTES, 2011).....	34
Tabela 4.2 - Fatores que controlam as intensidades das linhas difratadas (Fonte: notas de aula ANGÉLICA - modificado de JENKINS & SNYDER, 1996). .....	37
Tabela 4.3 - Balanço das etapas de deslamagem e separação magnética. ....	55
Tabela 4.4 - Tabela de reagentes dos ensaios de flotação de barita, carbonatos e apatita. ....	59
Tabela 4.5 - Tabela de condições dos ensaios de flotação de barita, carbonatos e apatita. ....	60
Tabela 5.1 - Composição mineralógica por MLA (% em massa) por fração granulométrica - foscrito (KAHN et al. 2012).....	61
Tabela 5.2 - Composição mineralógica por MLA (% em massa) por fração granulométrica - flogopitito (KAHN et al. 2012)).....	62
Tabela 5.3 - Análise comparativa de teores dos óxidos majoritários entre a amostra inicial analisadas no CDM (alíquota da amostra ROM) e a amostra da pilha do teste industrial (VALE FERTILIZANTE, 2011). .....	66
Tabela 5.4 - Distribuição granuloquímica da amostra ROM.....	67
Tabela 5.5 - Composição química (microsonda) e cálculo da fórmula estrutural (base 10 cátions) dos três tipos de apatita diferenciados pela catodoluminescência. ....	77

Tabela 5.6 - Matriz de correlação entre os valores normalizados por coloração; azul (b); verde (g); amarelo (y).....	78
Tabela 5.7 - Matriz de correlação para ocupação do sítio catiônico M entre os valores normalizados para as variedades de apatita: azul (b); verde (g); amarelo (y).....	80
Tabela 5.8 - Matriz de correlação para os canais entre os valores normalizados por coloração; azul (b); verde (g); amarelo (y).....	82
Tabela 5.9 - Composição química por WDS (recalculada para carbonato) e proporção molar dos cátions (calculada para 2 carbonos) de calcita e dolomita. ....	85
Tabela 5.10 - Matriz de correlação os valores normalizados dos carbonatos. ....	85
Tabela 5.11 - Análise química por FRX dos minerais purificados. ....	90
Tabela 5.12 - Análise química por ICP-OES da amostra de apatita. ....	91
Tabela 5.13 - Pârametros cristalinos dos componentes minerais purificados do minério SIC-Catalão.....	92
Tabela 5.14 - Composição dos componentes minerais das amostras purificadas do minério SIC-Catalão.....	92
Tabela 5.15 - Paramentros da estrutura cristalina para substituições da dolomita.(Fonte: SANTOS et al. 2017).....	94
Tabela 5.16 - Análise química de superfície do reagente sulfossuccinato. ....	115
Tabela 5.17 - Análise química de superfície da apatita. ....	117
Tabela 5.18 - Análise química de superfície da apatita adsorvida com sulfossuccinato e ar.....	119
Tabela 5.19 - Análise química de superfície da apatita adsorvida com sulfossuccinato no CO <sub>2</sub> . ....	121
Tabela 5.20 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio. ....	122
Tabela 5.21 - Resultados da flotação de carbonato com ácido graxo de coco e CO <sub>2</sub> . ....	122
Tabela 5.22 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato e ar.....	122
Tabela 5.23 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio. ....	127
Tabela 5.24 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato ar e CO <sub>2</sub> . ....	127
Tabela 5.25 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio. ....	131

Tabela 5.26 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato e ar.....	131
---	-----

## RESUMO

Amostra do minério sílico-carbonatado (SIC) de Catalão, Goiás, foi analisada e submetida às rotas de processamento mineral projetadas para os minérios dos depósitos de Catalão (Catalão I) e Araxá (Barreiro). Apesar de ambos estarem localizados na mesma província geológica e os minérios estarem no mesmo ponto do perfil de intemperismo, as rotas de flotação utilizadas para concentração de apatita são diferentes, devido a características particulares.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto das substituições e dos parâmetros cristalinos das apatitas e carbonatos das amostras de alimentação da flotação, rejeitos e concentrados provenientes dos ensaios do SIC com e sem adição de CO<sub>2</sub>. A utilização de análises de catodoluminescência (CL), associada à difratometria de raios-X (DRX) com método de Rietveld, QEMSCAN, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS (microanálise por raios-X), microsonda eletrônica, e LA-ICPMS (laser ablation acoplado a espectrômetro de massa) possibilitou a caracterização qualitativa e quantitativa completa.

O imageamento por catodoluminescência associado a microanálises por WDS (microsonda) e LA-ICPMS permitiu a distinção de três tipos de apatitas; a) de coloração azul, mais rica em terras-raras; b) de coloração verde, mais rica em Sr e F; c) de coloração amarela, mais rica em Na e F. As apatitas do tipo azul e verde ocorrem comumente associadas em grãos mistos com núcleo de apatita azul e bordas de coloração esverdeadas.

Os estudos eletrocinéticos em amostras puras de apatita, calcita e dolomita na ausência e presença do sulfossuccinato de sódio evidenciaram que este coletor adsorve nos três minerais e provoca o aumento do valor absoluto da carga negativa do potencial zeta na faixa de pH de 2 a 10. A utilização de CO<sub>2</sub> na etapa de condicionamento acarreta na redução do pH da polpa para valores em torno de 4,8 e uma redução nos valores da carga negativa para os carbonatos; isso, se deve, provavelmente ao aumento de dissolução desses minerais.

Nas análises de espectrometria de infravermelho, observou-se bandas das cadeias de hidrocarboneto do sulfossuccinato (2950 a 2800cm<sup>-1</sup>) nas amostras de minerais após o condicionamento na presença de ar e de CO<sub>2</sub>. Uma raia diagnóstica de adsorção (1725cm<sup>-1</sup>) foi detectada apenas na amostra de apatita, em ambas condições.

Foram testadas três condições diferentes de flotação em bancada. O melhor resultado em termos de teor e recuperação global de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcançou 38% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado final, com uma recuperação global de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por volta de 47%. Neste ensaio houve flotação de apatitas utilizando sulfossuccinato como coletor, com ar na etapa rougher, seguida das etapas cleaner e recleaner com adição de CO<sub>2</sub> no sistema de geração de bolhas. Nos outros dois ensaios, o teor ou a recuperação ficaram mais baixos.

A análise de superfície pela técnica de XPS (espectroscopia de fotoelétrons por raios-X) mostrou que a relação das concentrações de enxofre/carbono na superfície da amostra tratada na presença de CO<sub>2</sub> foi a mesma encontrada no sulfossuccinato padrão, bem maior do que com o uso do ar. Isto indica que a adsorção na presença de CO<sub>2</sub> é mais concentrada do que em atmosfera de ar.

## ABSTRACT

Sample of the silico-carbonate ore (SIC) of Catalão, Goiás, was analyzed and submitted to the mineral processing routes designed for the Catalão (Catalão I) and Araxá (Barreiro) deposits ores. Although both are located in the same geological province and the ores have the same weathering profile, the flotation routes used for apatite concentration are different due to particular characteristics.

The objective of this work was to evaluate the impact of the substitutions and the crystalline parameters of the apatites and carbonates of the flotation feed, tailings and concentrates samples from the SIC tests with and without addition of CO<sub>2</sub>. The use of X-ray diffractometry (XRD) with the Rietveld method, QEMSCAN, scanning electron microscopy (SEM) with EDS (microanalysis by X-ray), electron microprobe, and LA-ICPMS (laser ablation coupled to mass spectrometer) enabled a thorough qualitative and quantitative characterization.

Cathodoluminescence imaging associated with microanalyses by WDS (microprobe) and LA-ICPMS allowed the distinction of three types of apatites; a) blue color, richer in rare earths; b) green color, richer in Sr and F; c) yellow color, richer in Na and F. Blue and green apatites occur commonly associated in mixed grains with blue apatite nucleus and greenish-colored borders.

The electrokinetic studies on the pure apatite, calcite and dolomite in the absence and presence of sodium sulfosuccinate showed that this collector adsorbs in the three minerals and causes an increase in the absolute value of the negative charge of the zeta potential in the pH range of 2 to 10. The use of CO<sub>2</sub> in the conditioning stage results in the reduction of the pulp pH to values near 4.8 and a reduction in the values of the negative charge for the carbonates. This is probably due to the increased dissolution of these minerals.

In the infrared spectroscopy analyzes, bands of the sulfosuccinate hydrocarbon chains (2950 to 2800cm<sup>-1</sup>) were observed for the mineral samples after conditioning in the presence of air and of CO<sub>2</sub>. A diagnostic adsorption band (1725cm<sup>-1</sup>) was detected only for the apatite sample, under both conditions.

Three different benchtop flotation conditions were tested. The best result in terms of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> overall content and recovery were 38% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the final concentrate, with an overall P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recovery near 47%. In this test, the apatite collector was sulfosuccinate, with air in the rougher stage, followed by cleaner and recleaner steps with addition of CO<sub>2</sub> in the bubble generation system. In the other two trials, the content or recovery were lower.

Surface analysis by the XPS technique (X-ray photoelectron spectroscopy) showed that the ratio of sulfur/carbon concentrations on the surface of the sample treated in the presence of CO<sub>2</sub> was the same of that found in the standard sulfosuccinate, much higher than with the use of air. This indicates that the adsorption in the presence of CO<sub>2</sub> is more concentrated than in an air atmosphere.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil os principais depósitos de fosfato estão localizados na Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), conhecida por contemplar jazidas bem conhecidas de commodities estratégicas, como fosfato, nióbio e terras-raras. São depósitos minerais associados a carbonatitos, que por definição são rochas ígneas compostas por mais de 50% de carbonatos, e podem ocorrer isoladamente ou juntamente com rochas silicáticas formando complexos alcalino-carbonáticos (RIBEIRO et al. 2014). Os depósitos mais conhecidos dessa província são Catalão, Salitre, Tapira, Serra Negra e Araxá.

Esta região é marcada por uma importante feição fisiográfica - o Arco do Alto Paranaíba, que é um alto topográfico e gravimétrico alinhado N55°W, que separa a Bacia do Paraná da Bacia Sanfranciscana. O eixo do arco é marcado por um conjunto de lineamentos magnéticos, denominado Azimute 125°, cujas fontes são profundas e não aflorantes. (RIBEIRO, 2008). Neste trabalho foi enfatizado o minério sílico-carbonatado (SIC) do depósito de fosfato da PIAP, Catalão (Catalão I) (Figura 1.1).

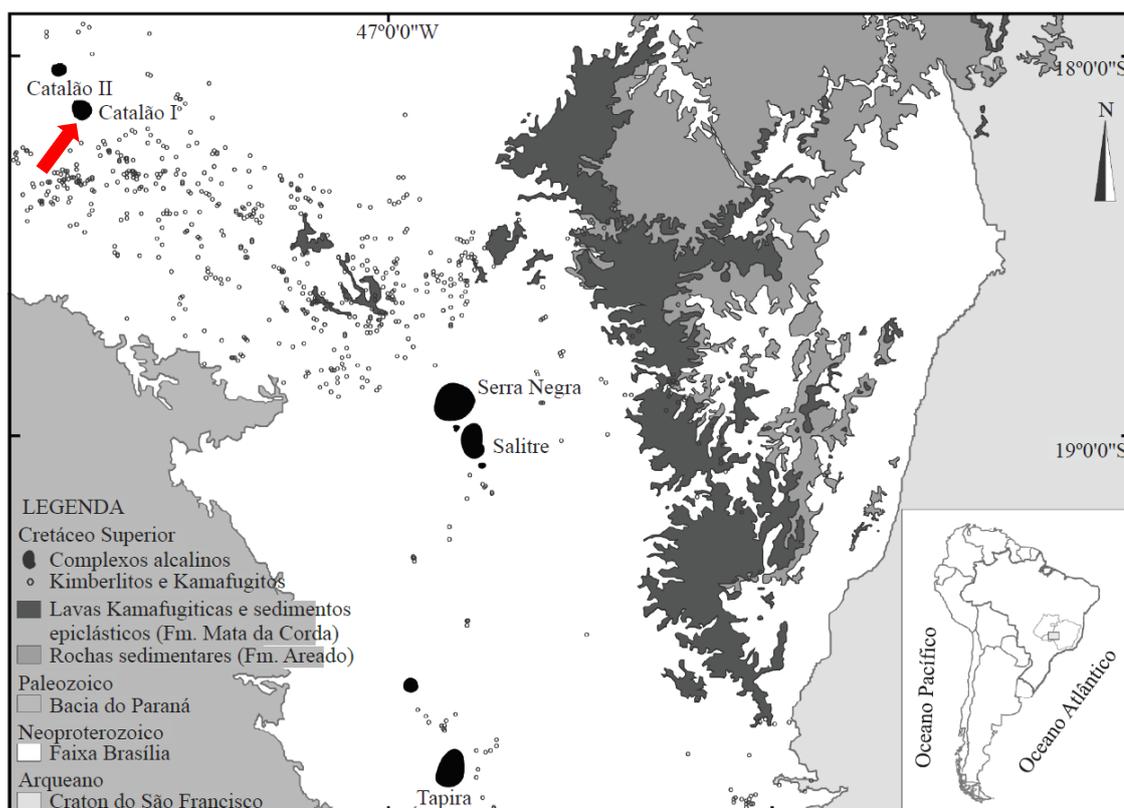


Figura 1.1 – Mapa geológico da Província do Alto Paranaíba (Fonte BARBOSA *et al.* 2012, adaptado de Oliveira *et al.* 2004) com destaque (seta vermelha) em Catalão I.

Com um cenário futuro de necessidade de aproveitamento de minérios mais complexos, faz-se necessário um melhor entendimento do comportamento desses materiais. Neste caso, o minério sílico-carbonatado (SIC), que representa a próxima litologia de minério com potencial de ser lavrado na mina de Catalão, torna-se muito relevante. O minério SIC exibe características geológicas e mineralógicas distintas do minério oxidado, que se trata do minério mais rico. O maior impacto no beneficiamento entre esses dois tipos de minério se dá devido a maior proporção de carbonatos e de silicatos no primeiro, que acaba trazendo dificuldades de concentração por flotação, e necessidade de se utilizar condições de processo mais adequadas às suas características.

Em 2005, a Vale Fertilizantes patenteou um processo desenvolvido para concentração de apatita no minério sílico-carbonatado de Araxá (MG). Simultaneamente, foram desenvolvidos ensaios para a concentração do minério SIC da mina de Catalão (GO). Desenvolveu-se um processo que consiste em uma etapa de flotação de carbonatos e apatitas em pH 9,5 utilizando como reagentes fubá de milho gelatinizado e coletor sintético (sulfossuccinato), com injeção de ar para geração de bolhas. A fração flotada na primeira etapa é acidificada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído para pH entre 4 e 5 e uma segunda etapa

de flotação (cleaner) é realizada, também com adição de ar, e obtém-se o concentrado final rico em apatitas, pobre em carbonatos e silicatos. (MATIOLO *et al.*, 2012)

A diferença desse processo em comparação aos processos desenvolvidos para outros minérios, é que após a acidificação da polpa utilizando ácidos fortes (ácido sulfúrico, p.ex.) com adição de ar, ocorre a flotação das apatitas e depressão dos carbonatos, efeito inverso de outros trabalhos relatados na literatura que utilizaram ácido graxo nas mesmas condições (ELGILLANI & ABOUZEID (1993); JOHNSTON & LEJA (1985)). (MATIOLO *et al.*, 2012).

A partir dos resultados obtidos na flotação do minério SIC de Catalão com coletor sintético e  $H_2SO_4$ , aliado ao conhecimento da rota de processo aplicada a flotação do minério SIC de Araxá, levantou-se a possibilidade da substituição do  $H_2SO_4$  utilizado na etapa de flotação cleaner pela adição de  $CO_2$  para geração de bolhas e acidificação do sistema (MATIOLO *et al.*, 2012). Os resultados preliminares em escala de bancada foram promissores; por isso, buscou-se um maior entendimento do comportamento desses minerais nessa rota de processo, que, além de, em termos operacionais, ser mais simples do que a rota desenvolvida para o minério SIC de Araxá, é mais fácil manusear gás carbônico do que ácido sulfúrico na planta industrial.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o impacto das substituições iônicas e dos parâmetros cristalinos dos minerais do grupo da apatita e carbonatos do minério sílico-carbonatado da mina de Catalão no processo de flotação direta da apatita. A partir dessa correlação e o desempenho na etapa de flotação, levantar as principais características que influenciam o comportamento desses minerais na etapa de flotação.

Os objetivos específicos foram:

- Efetuar uma caracterização detalhada das amostras de apatita, calcita e dolomita do minério sílico-carbonatado da mina de Catalão, por meio das técnicas usuais de análises granulométrica, química, mineralógica por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por dispersão de energia de raios-X (EDS), QEMSCAN/MLA, microsonda eletrônica e catodoluminescência. Também analisar os elementos traços desses minerais, utilizando a técnica de ablação a laser acoplada a espectrômetro de massa (LA-ICP-MS);
- Pesquisar a interação do coletor sulfossuccinato de sódio com a superfície dos minerais, por meio das técnicas de microflotação, determinação do potencial zeta, espectrometria de infravermelho (EIV) e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Geologia

Os complexos carbonatíticos do Alto Paranaíba são caracterizados por diferenças marcantes entre os dominados por carbonatito dolomítico (Araxá e Catalão I), e onde predomina o carbonatito calcítico, ou nos quais as proporções dos dois tipos são equilibradas (Tapira, Salitre, Serra Negra e Catalão II). Nos complexos ricos em dolomita observa-se um metassomatismo mais intenso, que causa a alteração das rochas ultramáficas originais (dunito e bebedourito) em flogopitito. E os complexos dominados por calcita apresentam rochas mais preservadas com um intemperismo menos intenso. A mineralização de apatita está presente nos dois tipos de complexos, porém em Tapira, Salitre, Serra Negra e Catalão II essa mineralização primária é controlada por camadas de cumulos ricos em apatita, enquanto em Catalão I e Araxá ela é condicionada à presença de enxames de diques verticais de foscorito (RIBEIRO et al. 2014).

Os complexos carbonatíticos do Alto Paranaíba resultaram de um magmatismo ultrapotássico. Do ponto de vista petrogenético, podem ser considerados como formados por proporções variáveis de rochas pertencentes a três séries de diferenciação distintas: bebedourítica, foscorítica e carbonatítica. Um metassomatismo alcalino de intensidade variável transformou as rochas ultramáficas primárias em flogopititos e fenitizou em grau variável as encaixantes neoproterozóicas (BROD et al. 2004). As intrusões deformaram as rochas metassedimentares da Faixa Brasília, quase sempre com geração de estruturas dômicas.

Foram mapeados diques lamprofíricos intimamente associados aos complexos, denominados flogopita picritos (Gibson et al. 1995). Ocorrem relações de filiação entre flogopita picritos e complexos carbonatíticos, os primeiros representam o magma parental silicático, de afinidade kamafugítica e rico em CO<sub>2</sub>, do qual derivaram, por cristalização fracionada e imiscibilidade de líquidos, os demais litotipos ígneos dos complexos. (BROD et al. 2000).

LE MAITRE (1989) *in* RIBEIRO (2008) classificou foscorito como uma rocha de origem ígnea, formada pelos minerais magnetita-olivina-apatita, com ocorrência geralmente associada a carbonatitos. Existem duas linhas de pensamento: um de autores que associam uma origem hidrotermal-metassomática para os foscoritos e a outra, que lhes atribui uma origem magmática.

Segundo RIBEIRO (2008), os processos envolvidos na formação do depósito de fosfato de Catalão foram respectivamente: magmáticos, metassomáticos/hidrotermais e intempéricos. A apatita foi um dos primeiros minerais a se cristalizar, juntamente com a perovskita, magnetita, ilmenita, olivina e piroxênio, mesmo na fase silicática do magmatismo, em quantidades pequenas, mas satisfatórias, para se concentrar por processos intempéricos.

RIBEIRO (2008) relata diques de apatitito com teores em  $P_2O_5$  superiores a 39%, restritos localmente a pequenas áreas associados aos foscoritos. Na região da borda sul da Lagoa Seca ocorrem nelsonitos sem pirocloro associados a flogopititos e Mg-carbonatitos com magnesita subordinados, cujo teor médio de  $P_2O_5$  na rocha fresca pode atingir 13%.

Os fluidos metassomáticos e hidrotermais são, segundo RIBEIRO (2008), os causadores da formação de novos minerais por alteração das fases minerais originais da rocha sã. O metassomatismo em Catalão I é caracterizado pela intensa alteração nas rochas de filiação ultramáfica. Isso, acabou alterando as rochas e influenciando indiretamente nas propriedades do minério fosfático.

Em Catalão I, um magma parental ultramáfico e ultrapotássico rico em  $CO_2$  (flogopita picrito), depois de uma fase inicial de cristalização fracionada, saturou-se em  $CO_2$  e dividiu-se em dois líquidos imiscíveis, um silicático e um carbonatítico. A cristalização fracionada do líquido silicático (Figura 3.1) produziu cumulos duníticos e bebedouríticos ricos em perovskita e, posteriormente, em apatita, resultando em mineralização primária e/ou proto-minérios de titânio e fosfato. No caso de Catalão I, a perovskita foi transformada em anatásio ainda nos últimos estágios de evolução do complexo, por um evento carbo-hidrotermal que também provocou a conversão generalizada de bebedouritos e dunitos em flogopititos metassomáticos. Mesmo a intensa transformação de perovskita em anatásio por metassomatismo em Catalão I não resulta em aumento significativo dos teores de titânio. A diferenciação da série bebedourítica em Catalão I são cumulos mais ricos em apatita e Ca-carbonatitos. O líquido carbonatítico gerado no primeiro evento de imiscibilidade de líquidos passou por um segundo evento de imiscibilidade, produzindo um líquido foscorítico e um líquido carbonatítico rico em magnésio. O líquido foscorítico formou os foscoritos ricos em olivina, que são os responsáveis pela mineralização primária de fosfato em Catalão I (RIBEIRO et al. 2014).

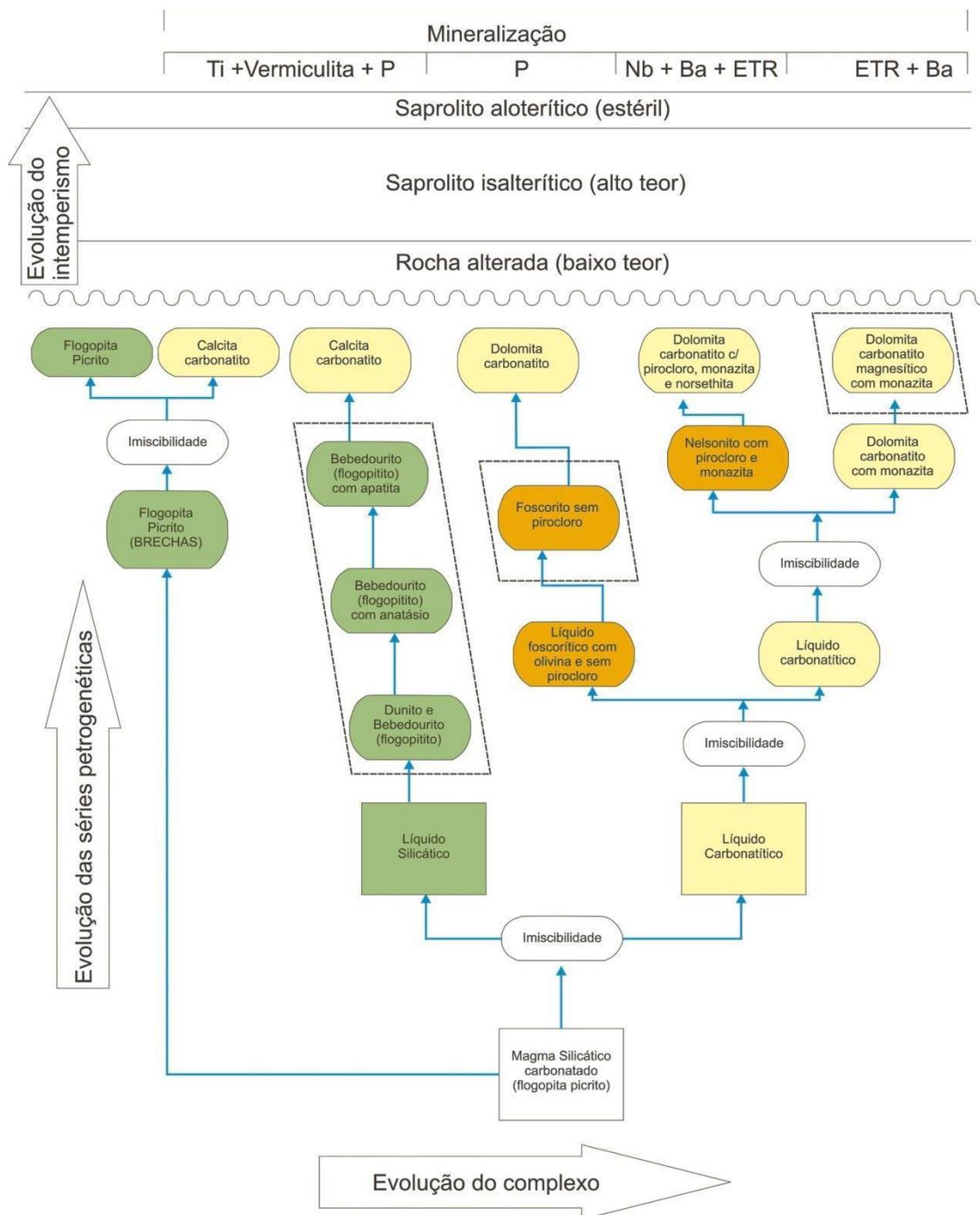


Figura 3.1 - Esquema de evolução do Complexo de Catalão I, suas séries petrogenéticas e mineralizações. Legenda: séries bebedourítica (verde), foscorítica (laranja) e carbonatífica (amarela). Linhas tracejadas ressaltam as rochas mais intensamente afetadas por alteração carbo-hidrotermal. (Fonte: RIBEIRO et al. 2014)

No trabalho de CHAKHMOURADIAN et al. 2017, foram resumidas informações relevantes disponíveis sobre a apatita associada a carbonatitos. As variações

composicionais das apatitas das amostras coletadas são discutidas do ponto de vista da petrogenético e da partição dos elementos traços.

O tipo predominante de zoneamento primário em apatita de carbonatitos, envolve uma variação do teor de ETR entre o núcleo e a borda dos cristais, geralmente a borda não é espessa. Segundo os autores, a formação inicial da apatita (núcleos de cristal) pode ser seguida de precipitação de mineral (não portador de P) com baixo teor de ETR, aumentando os conteúdos de  $P_2O_5$  e ETR na massa fundida até o nível de saturação de apatita, novamente obtêm-se uma geração mais nova de apatita, enriquecida com ETR, com a típica substituição de P por Si para o balanço de carga. Os contornos irregulares nas bordas dos núcleos dos cristais de apatita sugerem que o mineral sofreu abrasão ( $\pm$  reabsorção) durante a lacuna de crescimento de cristais, possivelmente através da erosão do material acumulado e/ou do seu transporte pelo magma. Variações composicionais marcadas pelas diferenças de ETR no cristal podem ser atribuídas a vários episódios de crescimento, cada um associado à deposição de um mineral específico da formação da rocha, ou a mudanças das condições de cristalização. Os cristais formados depois da primeira geração são mais complexos devido às variações em suas características morfológicas e composicionais. Carbonatitos que contêm esses tipos de apatita tem alto nível de complexidade mineralógica, e contam com a presença dos carbonatos, calcita e dolomita. Podem mostrar registros de desequilíbrio (CHAKHMOURADIAN et al. 2017).

A Figura 3.2 ilustra a formação do zoneamento composicional, comum em apatitas de carbonatitos, como em Catalão. A sequência de cristalização proposta por CHAKHMOURADIAN et al. 2017) é: (a) deposição de apatita *cumulus*; (b) precipitação de outra fase, re-saturação do magma; (c) erosão, transporte e reabsorção dos grãos de apatita; (d, e) precipitação de outra fase, re-saturação do magma causando variações composicionais nos cristais de apatita formadas anteriormente; (f) intrusão de novo magma carbonático, reequilíbrio da apatita com o magma para formar cristais ; (g) e (h) reação do carbonatito com a entrada de fluidos hidrotermais formando novos cristais de apatita, com composição de acordo com a química do fluido e condições de cristalização.

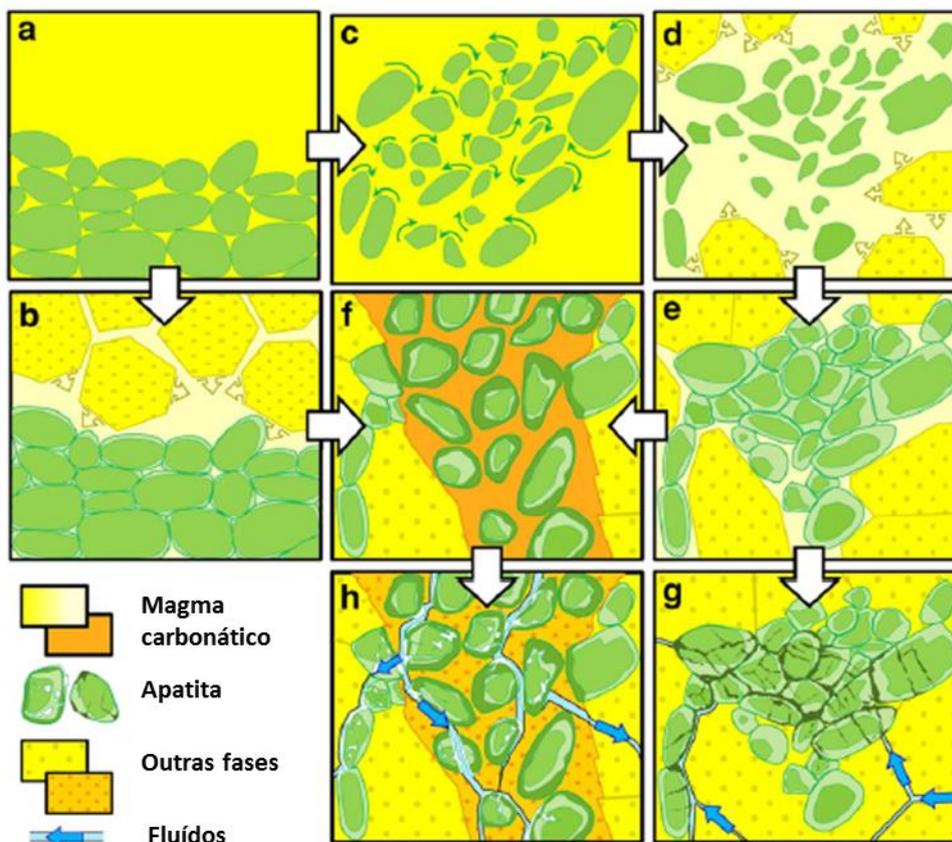


Figura 3.2. Diagrama esquemático que ilustra o papel paragenético e as possíveis inter-relações dos principais tipos de zoneamento na apatita do carbonatito. (Fonte: CHAKHMOURADIAN et al. 2017).

A alteração dos minerais portadores de fósforo depende de aspectos climáticos, topografia, características texturais e estruturais, mineralógicas e geoquímicas da rocha original (FERRARI, 2000). O intemperismo também pode influenciar a presença de outros elementos, adsorvendo cátions na formação de fosfatos secundários e desenvolvendo apatitas secundárias na base do perfil intempérico (TOLEDO, 1999).

### 3.2 Carbonatito

Carbonatitos são rochas ígneas compostas por mais de 50% de carbonatos. Podem ser formados por processos intrusivos ou extrusivos, associados ou não com rochas silicáticas, e no primeiro caso formam complexos alcalino-carbonatíticos. Não são muito frequentes, tem-se poucos registros de ocorrências no mundo. Mas respondem por boa parte das ocorrências de ETR, P, Nb, Fe, Ti, Ba, F, Zr, vermiculita, U, carbonato, Th, Sr, Cu e Ta (RIBEIRO et al. 2014).

Eles comumente evoluem de processos pós-magmáticos, incluindo exsolução, reequilíbrio subsólido de assembleias mineralógicas ígneas com fluidos de diferentes procedências, cristalização hidrotermal e mobilização tectônica (CHAKHMOURADIAN et 2016).

HEINRICH (1966) sugere que poucos carbonatitos são resultantes de um único período de cristalização. Muitos são intrusivos compostos, enquanto outros são intrusivos simples ou compostos que foram modificados por combinações de recristalização, fluxo sólido e metassomatismo. Alguns diques de carbonatito são essencialmente intrusões não modificadas de um estágio, alguns com margens resfriadas, mas mesmo pequenos diques podem evidenciar vários estágios de cristalização e substituição.

O estágio deutérico em muitos corpos de carbonatito pode ser prolongado e complexo. Durante esta etapa, alguns elementos podem ser redirecionados para formação de novos minerais. Isso, por sua vez, pode ser seguido por um estágio hidrotermal, durante o qual novos elementos, alguns em grandes quantidades, são introduzidos e veios típicos são formados. Na Figura 3.3, o autor sugere, com base no trabalho de KRANCK (1928), uma sequência de cristalização dos principais minerais constituintes de carbonatitos.

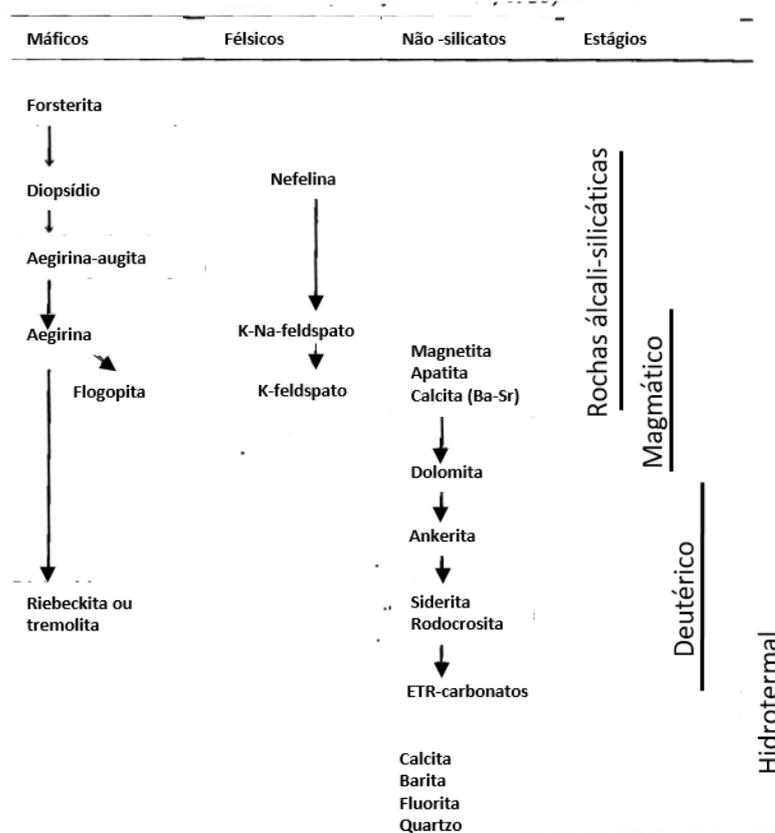


Figura 3.3 - Sequência de cristalização em complexo alcalino carbonático (Fonte: HEINRICH, 1966).

WYLLIE (1965) (apud HEINRICH, 1966) chegou a conclusões semelhantes sobre a natureza de consolidação multifacetada da cristalização de carbonatito, segundo o autor a história geológica de um complexo de carbonatito é, sem dúvida, complicada, provavelmente com diferentes processos que ocorrem simultaneamente dentro do magma, bem como em sucessão. Ocorrem repetidas intrusões de fluídos, reativos, e o magma de carbonatito com carga volátil pode ser seguido de diferenciação, ação de vapores e soluções expelidas por cristalização de carbonatito ou emanação em profundidades maiores. Metassomatismo ocorre dentro e ao redor do complexo, e o desenvolvimento de explosões de brechas com mudanças concomitantes de pressão no magma em maiores profundidades. O resultado desses processos podem ser os efeitos da remobilização, fluxo plástico, metamorfismo posterior e recristalização.

Os carbonatitos brasileiros têm uma tendência geral a mostrar uma composição predominantemente calcítica (sövito) e, mesmo em carbonatitos dolomíticos (beforsito) as intrusões de calcita são significativas (GOMES et al. 1990). Devido à baixa viscosidade em altas temperaturas dos magmas ricos em  $[\text{CO}_3]^{-2}$  e  $[\text{PO}_4]^{-3}$ , eles tendem a escoar com facilidade ao longo de fraturas preexistentes nas encaixantes, formando redes de veios e diques de carbonatitos e foscoritos, muitas vezes entrelaçados, preferencialmente verticais ou com mergulho alto (JONES et al. 2013).

Os carbonatitos podem ser do tipo intrusivo ou extrusivo, e ocorrer associados com rochas silicáticas como os estudados no presente trabalho. Estes possuem reservas, recursos e muitas mineralizações não avaliadas ou não viáveis, e diversos fatores controlam o tipo de ocorrência dessas mineralizações. E no caso de Araxá e Catalão, o principal agente concentrador é o intemperismo atuando sobre a mineralização primária (RIBEIRO et al. 2014).

A série bebedourítica inclui rochas formadas por cristalização fracionada de um magma silicático ultrapotássico; são compostas principalmente por olivina, piroxênio, apatita, perovskita, magnetita e flogopita. A série foscorítica foi formada por magmas fosfáticos e apresenta assembleia mineralógica composta por apatita, magnetita e olivina. A série carbonática é formada por carbonatitos dolomíticos, no caso de Araxá e Catalão, contendo calcita, ankerita e grande variedade de minerais acessórios. (BROD et al. 2004).

### **3.3 Intemperismo**

Os materiais resultantes da alteração das rochas alcalino-carbonáticas apresentam composição mineralógica e granulometria diferenciada em perfil vertical, em função da

intensidade decrescente dos fenômenos de intemperismo aos quais foram submetidos, em direção às rochas frescas. (AZZONE & RUBERTI, 2010)

Essa variabilidade causada pela diferença da rocha-mãe, com diferentes assembleias mineralógicas, se reflete em variações químicas, que permite subdividir o perfil intempérico em diversos níveis, com diferentes comportamentos do ponto de vista de lavra e do beneficiamento (AZZONE & RUBERTI, 2010)

AZZONE & RUBERTI, (2010) sugeriram uma sequência de perfil intempérico para o depósito de Catalão I (Figura 3.4):

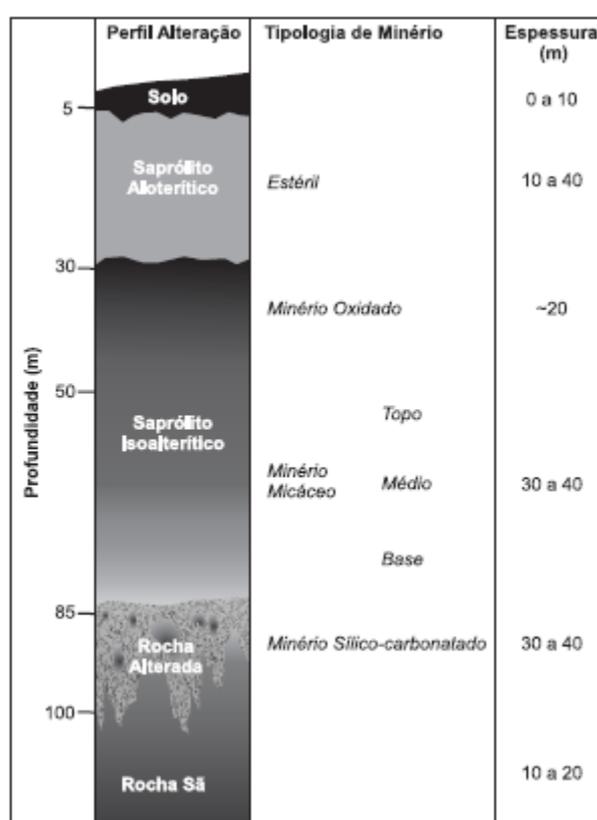


Figura 3.4 - Modelo de intemperismo do complexo de Catalão (Modificado por AZZONE & RUBERTI, 2010).

Na base do perfil de intemperismo tem-se a rocha sã ou fresca, que geralmente é dominado por carbonatitos e flogopititos, com foscorititos subordinados. A rocha alterada ou minério sílico-carbonatado, acima da rocha sã, apresenta coloração esverdeada a acinzentada onde ainda é possível observar textura de rocha fresca (AZZONE & RUBERTI, 2010).

Na sequência tem-se saprólito isoalterítico que é subdividido em minério micáceo e oxidado: o minério micáceo (porção inferior) possui cor amarelo-alaranjada a coloração ocre-amarelada, com grande quantidade de flogopita e vermiculita, onde se observa um

aumento na quantidade de veios de quartzo; no minério oxidado (porção superior), com coloração ocre escuro, não é possível observar micas e ocorre um enriquecimento em minerais de ferro, manganês e apatita (AZZONE & RUBERTI, 2010).

No topo está o saprólito aloterítico tende a uma coloração amarronzada a ocre, composto por material argiloso. A mesma sequência pode ser observada para Araxá, porém com variações nas espessuras (AZZONE & RUBERTI, 2010).

OLIVEIRA & IMBERNON (1998) estudaram os processos de alteração e formação de cobertura laterítica em complexos alcalinos carbonatáticos, como Catalão, e constataram que os minerais do grupo da apatita apresentam os maiores teores de todo o perfil no nível isalterítico, sendo considerado horizonte do minério fosfático mais viável. Nesse nível os carbonatos são totalmente lixiviados e apatita pode apresentar dissolução parcial.

RIBEIRO (2008), a partir de critérios geometalúrgicos, dividiu o depósito de fosfato nos seguintes tipos de minérios: oxidado e micáceo, concentrados no nível saprólito isalterítico; e sílico-carbonatado, concentrados no nível de rocha alterada (Figura 3.5).

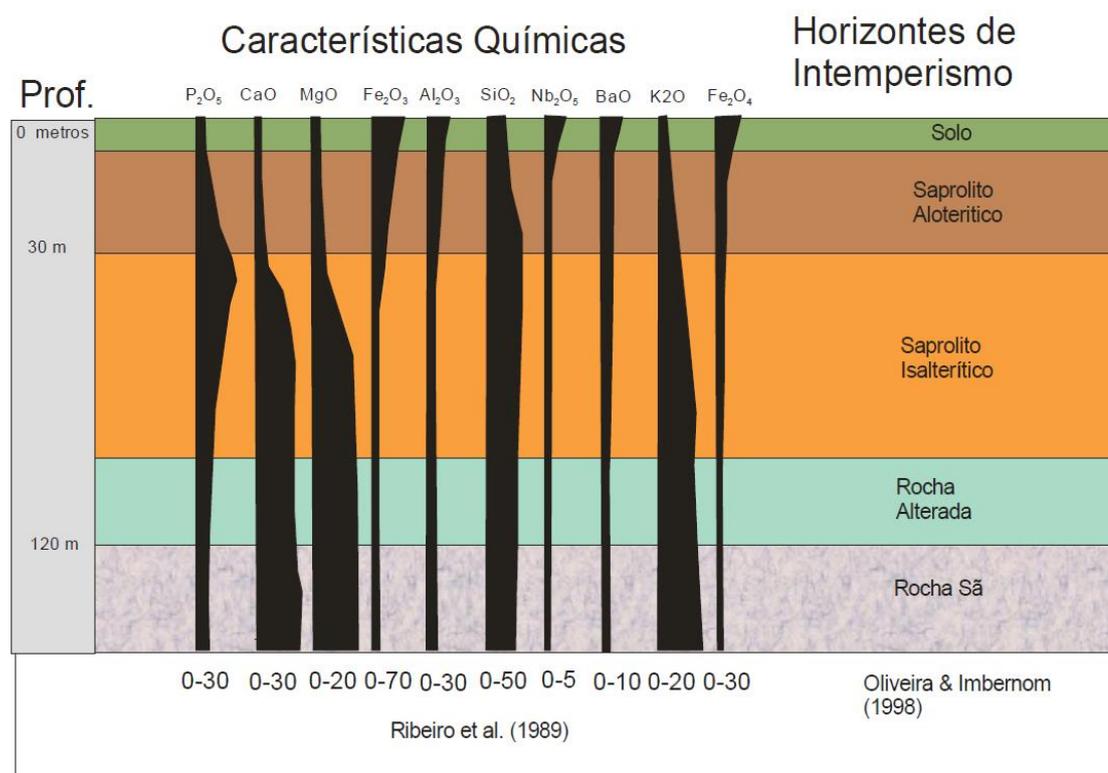


Figura 3.5 - Relações entre a química e os tipos de minério para o depósito de Catalão (Fonte: RIBEIRO, 2008, interpretados por OLIVEIRA & IMBERNON, 1998).

Observa-se na Tabela 3.1 que a classificação dos níveis intempéricos nas minas do APIP ainda é baseada no trabalho de OLIVEIRA & IMBERNON (1998), porém ao longo dos anos está sendo mais detalhada, e melhor compreendida. Em Araxá o contato entre os

níveis de isalterito sub-classificados como micáceo oxidado e micáceo de topo, foi considerado muito sutil por GRASSO (2015) e não foi adotado, sendo essa a única diferença entre os perfis de Catalão (mais atual) e Araxá. Já para Tapira, a divisão dentro do nível do isalterito é mais simplificada, e não foi registrada a presença de cobertura laterítica.

Tabela 3.1 - Classificações dos perfis intempéricos propostos por diversos autores para alguns depósitos do APIP. (modificado de GRASSO, 2015)

(Grasso, 2015)	Oliveira & Imbernon (1998)	Ribeiro (2008)	Nascimento (2014)
<b>Araxá</b>	<b>Catalão I</b>	<b>Catalão I</b>	<b>Tapira</b>
Cobertura	<i>Overburden</i>	Cobertura laterítica	Aloterito
Aloterito	Saprolito aloterítico	Aloterito	
Isalterito oxidado	Saprolito isalterítico	Isalterito oxidado	Isalterito
Isalterito Micáceo topo		Isalterito micáceo oxidado	
Isalterito Micáceo base		Isalterito micáceo de topo	
		Isalterito micáceo médio	
Rocha alterada	Rocha alterada	Rocha alterada	Rocha semi intemperizada
Rocha Fresca	Rocha fresca	Rocha Fresca	Rocha Sã

### 3.4 Complexo de Catalão

O Complexo de Catalão foi descoberto em 1894, por Hussak, localiza-se no sudeste do Estado de Goiás e tem forma aproximadamente circular com 6 km na direção NS e 5,5 km na direção EW, perfazendo uma área de 27 km<sup>2</sup>. O complexo é formado por um núcleo de rochas ígneas circundado por quartzitos e xistos do Grupo Araxá, intensamente fenitizados (RIBEIRO et al. 2014). Brechação e fenitização das encaixantes são comuns, resultando na formação de ortoclásio, aegirina e riebeckita nos quartzitos (BROD et al. 2004).

No complexo de Catalão, enxames de diques foscoríticos e nelsoníticos são os responsáveis pelas concentrações primárias de fosfato e nióbio, respectivamente (RIBEIRO, 2008). A Figura 3.6 ilustra a distribuição das commodities potenciais na mina de Catalão I.

O Complexo de Catalão é constituído essencialmente por rochas ultramáficas (piroxenitos e, provavelmente, dunitos) metassomaticamente alteradas a flogopititos e foscoritos ricos em apatita e pirocloro, cortados por *plugs* de carbonatito do tipo sövito e berfosito, ricos em monazita e em pirita. Destaca-se, nesse contexto, uma densa rede de veios

hidrotermais de carbonatitos ricos em apatita, posterior à intrusão dos *plugs* e desenvolvida nos flogopititos e nos foscorititos (RIBEIRO et al. 2014).

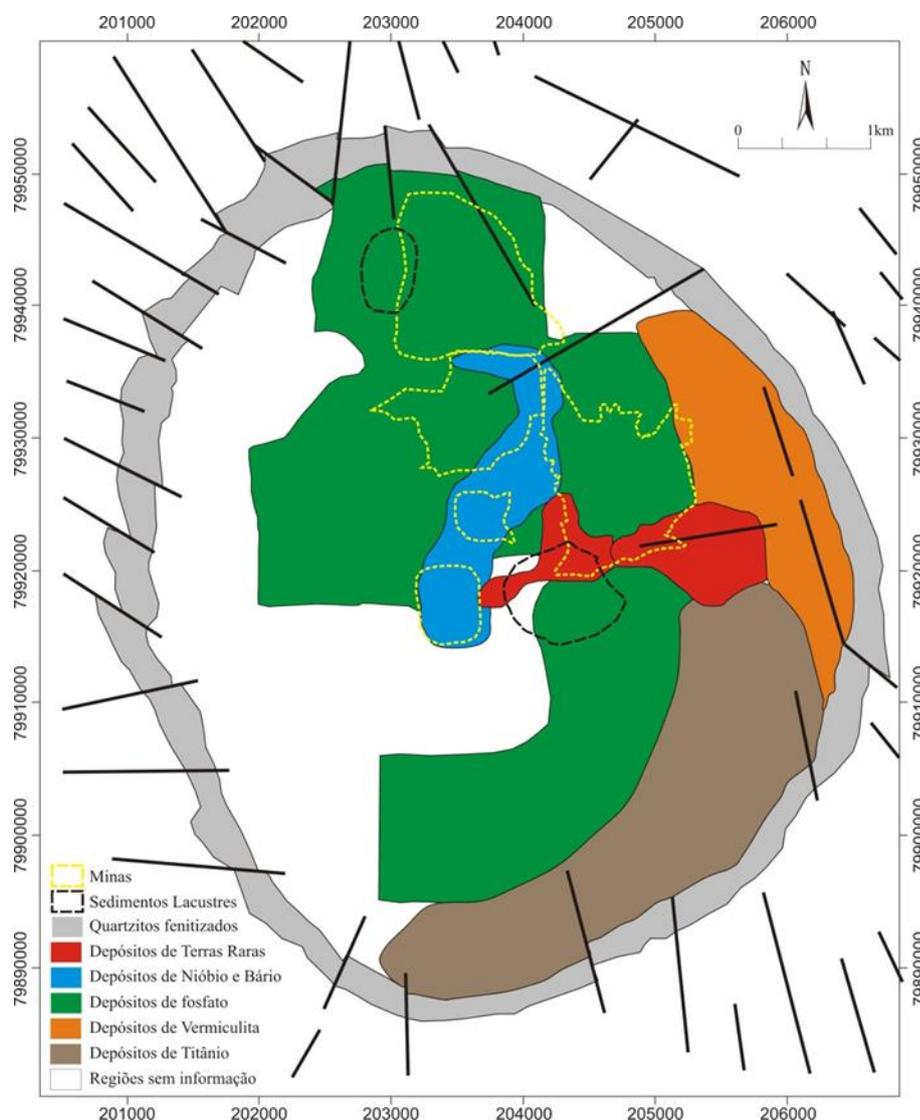


Figura 3.6 - Domínios metalogenéticos no Complexo de Catalão (Fonte: RIBEIRO, 2008).

RIBEIRO (2008) dividiu Catalão em domínios nos seguintes domínios: rico em fosfato formados por protólitos de piroxenitos posteriores da série bebedourítica e olivina foscorititos; rico em titânio composto por piroxenitos iniciais da série bebedourítica; rico em nióbio associados aos foscorititos gerados no terceiro evento de imiscibilidade; e rico em ETR, nos quais os protólitos são flogopititos metassomáticos, foscorititos com nióbio, e dolomita carbonatitos, geralmente metassomatizados por fluidos carbo-hidrotermais. O magmatismo atuou na fase inicial de formação dessas jazidas concentrando apatita, perovskita e pirocloro por cristalização fracionada, formando depósitos primários a partir de enxames de diques. Com a atuação do metassomatismo no minério fosfático foi formada a apatita hidrotermal em flogopititos e foscorititos com nióbio. O intemperismo

carreou os minerais contaminantes, e concentrou a apatita no nível do isalterito. Para o titânio, o processo concentrou o anatásio a partir da alteração da perovskita, e por processos carbo-hidrotermal originou anatásio posterior. No surgimento da mineralização de ETR os carbonatos foram substituídos por sílica no dolomita-carbonatito magnésítico promovendo o enriquecimento de monazita.

### 3.5 Minerais do grupo da apatita

A apatita é um nome genérico, introduzido pela primeira vez na literatura mineralógica por Werner (1786), e utilizado para descrever os fosfatos de cálcio com a fórmula simplificada  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  onde  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ . O nome se origina do grego e significa “para enganar”, porque o mineral foi muitas vezes confundido com outras espécies. (PASERO et al. 2010)

A apatita ocorre comumente como cristais de hábito prismático alongados (Figura 3.7), algumas vezes com hábitos prismáticos curto a tabular. Os cristais são finalizados em bipirâmides  $\{1011\}$  proeminentes e um plano basal. Alguns cristais mostram faces de bipirâmide hexagonal, revelando sua simetria real. Também pode ocorrer em massas granulares a compactas (KLEIN & HURLBUT JR., 1993)

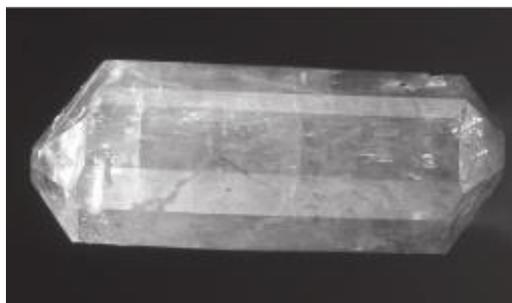


Figura 3.7 - Foto de cristal de fluorapatita com um prisma, bipirâmide e um pinacoide. (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR., 1993)

A estrutura da fluorapatita foi determinada em 1930 por Mehmel e Naray-Szabo e desde então ela é aceita com pequenas correções que representam melhorias na precisão das técnicas analíticas. A fluorapatita cristaliza no grupo espacial  $P6_3/m$  com  $a=9.367\text{\AA}$ ,  $c=6.844\text{\AA}$ , e  $z=2$ . (KLEIN & HURLBUT JR., 1993)

O supergrupo da apatita apresenta a fórmula cristaloquímica geral  $^{\text{IX}}\text{M}_1^{\text{IV}}\text{M}_2^{\text{VI}}(\text{TO}_4)_6\text{X}_2$ , e para o grupo da apatita os cátions que ocupam os sítios M1 e M2 são iguais (PASERO et al. 2010). Os minerais mais comuns deste grupo são fosfatos de cálcio, e a ocupação do sítio X define os nomes fluorapatita, cloroapatita ou hidroxiapatita. Apesar da

predominância na ocupação dos sítios definir o nome do mineral, a sua composição pode ser bem mais complexa. A fluorapatita natural -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , tem extensas substituições para Ca,  $\text{PO}_4$  e F (MCARTHUR, 1990).

A composição da apatita depende da sua gênese, e é muito influenciada pela necessidade de compensação de cargas que se dá por substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita teórica. A variabilidade de composição consequente de várias substituições resulta em diferentes características físicas como densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade etc. O conteúdo aniônico pode incluir, no sítio  $\text{TO}_4$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e outros substituindo  $\text{PO}_4^{3-}$ ; o sítio do ânion monovalente  $\text{F}^-$  pode também ser ocupado por outros, principalmente por  $\text{OH}^-$ , o conteúdo catiônico pode conter, substituindo o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{ETR}^{2+}$ ,  $\text{ETR}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  e ainda outros. O  $\text{Al}^{3+}$  poderia substituir tanto  $\text{Ca}^{2+}$  como  $\text{P}^{5+}$ , segundo (FISCHER & MCCONNELL (1969) in TOLEDO & PEREIRA, 2001). (Tabela 3.2).

A estrutura da apatita, que consiste em um empacotamento hexagonal (Figura 3.8) de tetraedros de  $\text{PO}_4^{3-}$ , forma dois tipos de canais estruturais paralelos ao eixo hexagonal, onde 40% dos átomos de Ca ocupam os canais menores em coordenação IX (sítio Ca1), enquanto os halogêneos ocupam o centro do canal maior. Os outros 60% do Ca envolvem o F (OH, Cl), formando coordenação VII (sítio Ca2) dentro do canal maior. Essa estrutura pode suportar distorções estruturais relativamente grandes, com possibilidades diversas de substituições (MAO et al. 2016). Os raios de Ca2 e Ca1 são de 1,06 e 1,18Å, respectivamente (SHANNON, 1976 *apud* MAO et al. 2016). Por isso o sítio M1 é o sítio que contempla mais possibilidades de substituições isomórficas.

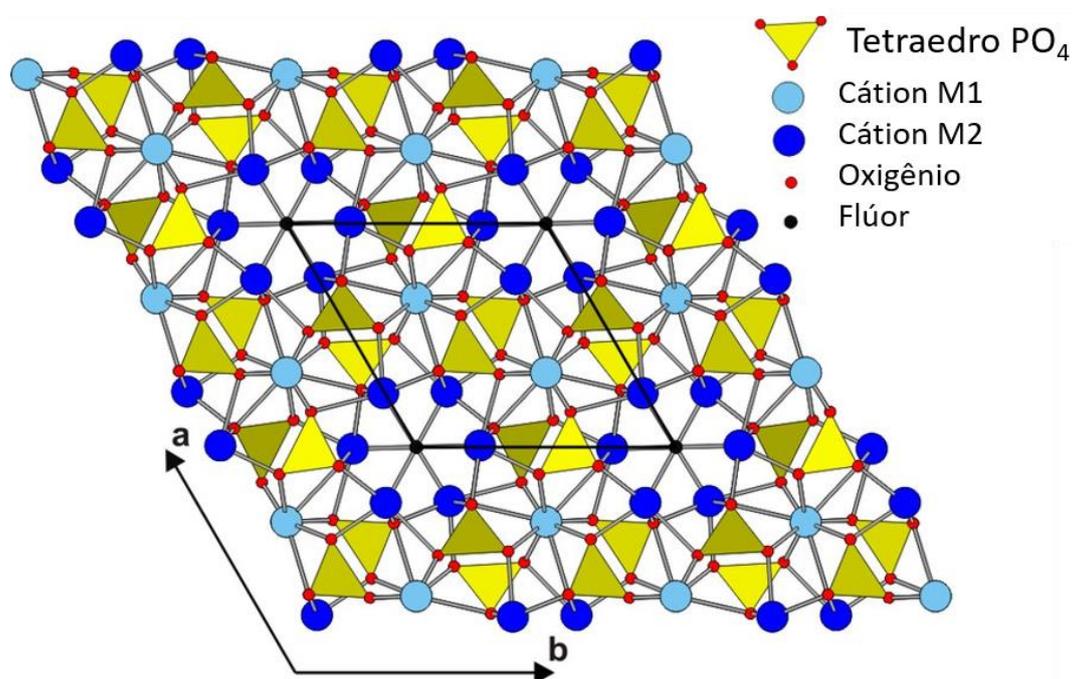


Figura 3.8 - Estrutura cristalina da fluorapatita (Fonte: GORAYEVA et al. 2013)

Os cátions com maiores raios iônicos ocupam preferencialmente o sítio Ca1, substituições de íons monovalentes (M) incluindo Li, Na, K e Rb já foram encontradas em apatitas naturais, sendo mais frequente o Na. Por razões de balanço de cargas, sua incorporação envolve a presença de outros íons, como o grupo  $\text{SiO}_4^{4-}$  ou  $\text{ETR}^{3+}$  (SHA & CHAPPELL, 1999). Os elementos terras raras podem ocorrer em concentrações significativas e preferencialmente no sítio do Ca2 (FLEET AND PAN, 1995; FLEET et al., 2000). Também é comum a presença de  $\text{SiO}_4^{4-}$  no sítio do  $\text{PO}_4^{3-}$  para compensar a presença de ETR e Y trivalentes. As possíveis reações para manter o equilíbrio mais comuns são:  $\text{ETR}^{3+} + \text{M}^+ = 2\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{ETR}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-} = \text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{ETR}^{3+} + \text{X}^{2-} = \text{Ca}^{2+} + \text{F}^-$  (MAO et al. 2016).

O cálcio pode ser parcialmente substituído pelo manganês, segundo DEER et al. (1966). O mesmo pode ocorrer com o alumínio, que segundo PIERUCCINI (1947, in TOLEDO & PEREIRA, 2001) pode ser admitido na estrutura da apatita, no máximo 2% em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Segundo HOGGARTH (1989, in TOLEDO & PEREIRA, 2001), a apatita de carbonatitos podem conter quantidades apreciáveis de C em sua estrutura, por ter sido precipitada a partir de um fluido carbonático, e provavelmente as gerações mais tardias são mais ricas neste elemento. É mais comum a apatita sedimentar apresentar maiores teores de C, constituindo geralmente o tipo carbonato-fluorapatita ou francolita. A localização do ânion  $\text{CO}_3^{2-}$  dentro da estrutura da apatita ainda gera discussões e divergentes hipóteses, devido ao desconhecimento das explicações para os mecanismos de substituição, em

especial no que diz respeito à compensação de cargas e aos problemas geométricos gerados por substituição de um ânion tetraédrico por um ânion planar.

TOLEDO & PEREIRA (2001) mencionam ainda que o aumento da solubilidade da apatita está relacionado com o aumento da substituição de  $\text{CO}_3^{2-}$  na posição do  $\text{PO}_4^{3-}$ , porque esse aumento tem um efeito desestabilizador na estrutura do mineral. Isto ocorre porque o menor tamanho dos cristalitos na apatita carbonatada resulta no aumento da superfície específica e na velocidade de dissolução.

Na fluorapatita, a substituição de carbonato não é bem compreendida e tem estimulado o debate sobre o papel do flúor, pois é reconhecido que na fluorapatita tipo B (presença do grupo iônico  $\text{CO}_3$  na estrutura da apatita caracterizada pela bandas  $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  e  $1455\text{-}1465\text{ cm}^{-1}$  em espectros de infravermelho) (ELLIOT et al. 1973), é correlacionável o teor de carbonato com o excesso de flúor nas amostras naturais.

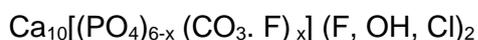
SOMMERAUER & KATZ-LEHNERT (1985 apud TOLEDO & PEREIRA, 2001), ao analisar apatitas do complexo carbonatítico de Kaiserstuhl (Alemanha), se depararam com baixos a moderados teores de  $\text{F}^-$  e concluíram que a substituição do ânion fosfato por carbonato é compensada em termos de cargas pela entrada de  $\text{SiO}_4^{4-}$  também no sítio do fosfato, e por  $\text{OH}^-$  acoplados aos ânions carbonato. E ainda pela entrada de  $\text{ETR}^{3+}$  na posição do  $\text{Ca}^{2+}$ . GULBRANDSEN et al. 1966, analisando a apatita associada a carbonatito, encontrou substituições catiônicas (Mn, Sr, Na e ETR) e aniônicas ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), além de  $\text{F}^-$  em excesso em relação à estequiometria normal.

Numa variedade de fluorapatita, conhecida como “francolita”, os íons de  $\text{CO}_3^{2-}$  substituintes de  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ocupar até 30% do sítio do  $\text{PO}_4^{3-}$  na estrutura cristalina (MCCLELLAN, 1980). Essa substituição também pode conter F com altos teores, extrapolando o somatório de 2 moles da fórmula estrutural do sítio X. Este excedente de F é acolhido para equilibrar o balanço de carga negativa que é resultante da substituição de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  no sítio aniônico, como proposto inicialmente por BORNEMANN-STARINKEVITCH (1938) (apud MCARTHUR, 1990). Foi argumentado que a repulsão eletrostática entre  $\text{F}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  seria exagerada, e que não há relação comprovada entre o  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $(\text{F} + \text{OH})^-$  em “francolita” natural. A proposta de MCCLELLAN (1980) é que apenas 40% molares de  $\text{CO}_2$  estrutural é acompanhado por F adicional, estipulando a fórmula estrutural:



BINDER & TROLL (1989) apresentaram em seu trabalho uma proposta de estimativa dos elementos não analisados em microanálises. Isso é possível através dos resultados de

análise química e difração de raios-X, e os cálculos apontaram uma substituição vinculada de flúor e carbonato em apatitas naturais. Segundo os autores, o  $\text{CO}_3^{2-}\cdot\text{F}^-$  substitui o  $\text{PO}_4^{3-}$ , e os cálculos se dão através da fórmula estrutural:



Esse tipo de substituição proposta, além de sustentar a neutralidade elétrica da estrutura, também conserva a coordenação dos cátions envolvidos. A substituição parcial de  $\text{P}^{5+}$  (raio iônico de 0.35Å) pelo íon menor  $\text{C}^{4+}$  (0.16Å) diminuiria a distância lateral entre as colunas prismáticas Ca-O, o que causaria uma redução no tamanho do parâmetro de célula  $a_0$ . (BINDER & TROLL, 1989).

MCCLELLAN E KAUWENBERG (1990), que também propuseram o excesso de flúor no grupo  $(\text{CO}_3, \text{F})$ , confirmaram estatisticamente, para 110 amostras, a substituição de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  em francólita. Mas nenhuma evidência de ligação direta  $\text{CO}_3^{2-}$  e F foi encontrada.

TOLEDO & PEREIRA (2001) citam que as substituições aniônicas podem modificar muito a estrutura da apatita e mencionam que segundo MCCONNELL (1952), o enriquecimento em  $\text{CO}_3^{2-}$  a tornaria monoclinica ou mesmo triclinica, como resultado de deformações provocadas pela substituição. E no caso da hidroxiapatita seria tetragonal, apesar de hidroxiapatita monoclinica ter sido sintetizada por ELLIOT et al. (1973). Na cloroapatita, a simetria é monoclinica (pseudo-hexagonal), grupo espacial P2/a, conforme YOUNG (1966) e PRENER (1967) todos apud TOLEDO & PEREIRA, 2001. A cloroapatita hexagonal pode se formar quando cloroapatita monoclinica estequiométrica é aquecida ou quando os íons cloro são substituídos por vacâncias, por  $\text{F}^-$  ou por OH.

Apesar de vários autores levantarem hipóteses, não há um consenso na quantificação de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  no cálculo de fórmula estrutural da apatita, ainda existe limitação na medida dos íons na apatita. Além disso, a posição do  $\text{CO}_3^{2-}$  é usualmente admitida na posição X (substituindo o ânion fosfato, definindo a apatita tipo B), mas, alguns pesquisadores têm encontrado  $\text{CO}_3^{2-}$  (COMODI & LIU, 2000) substituindo os ânions monovalentes na posição T (definindo a apatita tipo A). Em relação ao  $\text{F}^-$ , parece haver consenso na maioria dos estudos de cristalografia que este ânion pode ter um papel de compensação de carga na substituição do  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$ . O equilíbrio de carga devido à substituição de carbonato de ânions fosfato também pode ser feito com a entrada de  $\text{OH}^-$  ou criação de vacâncias na posição catiônica (VIGNOLES & BONEL 1978 apud TOLEDO & PEREIRA, 2001). O íon  $\text{F}^-$  e o grupo  $\text{OH}^-$  provocam um afastamento da fórmula estequiométrica, dificultando a determinação do tipo de apatita, mas desempenham uma função

fundamental na carga elétrica da estrutura. A variação de parâmetros a serem considerados no cálculo de uma fórmula estrutural nos leva a utilizar diversos métodos a fim de minimizar os desvios inerentes.

Além de todas essas variações composicionais consequentes da paragênese da apatita, ainda existe o fator intemperismo. A apatita dos complexos carbonatíticos sofre alteração ao longo do manto de alteração, ou seja, ocorrem modificações químicas tipo dissolução incongruente ou troca de íons (TOLEDO & PEREIRA, 2001). Isto pode ser observado visualmente nas amostras dos testemunhos de sondagem e em análises granulométricas.

TOLEDO et al. 2004, realizaram um estudo baseado em mais de 150 amostras de rochas frescas e alteradas, coletadas na mina de Catalão. A partir das texturas e morfologias, distinguidas por microscopia separou-se grupos para um melhor entendimento da correlação das características da apatita com o manto de intemperismo. Concluiu-se que a composição, a morfologia e características da apatita de Catalão são semelhantes às características da apatita de outros complexos carbonatíticos. Durante o intemperismo, a apatita primária passa por mudanças internas antes de completar a dissolução. Estas alterações internas são perda de cátions que substituem o Ca (como ETR e Sr), seguido de um aumento em  $\text{CO}_3^{2-}$  que substitui  $\text{PO}_4^{3-}$  e um incremento de F. Este conjunto de alterações já foi descrito por DELMAS (1979, apud TOLEDO et al. 2004) como dissolução incongruente. No perfil de intemperismo, em que há uma contribuição de rochas ricas em Al ou minerais portadores de alumínio, o fosfato neoformado será um mineral do grupo da plumbogummita (TOLEDO & PEREIRA, 2001). A formação de apatita supérgena no perfil conduz à fixação de Ca, e, a certa medida, que os elementos alcalino-terrosos são eliminados nessas condições, assim como Na e ETR, e quando a apatita supérgena é desestabilizada parte do P é liberado. Outros cátions que substituem o Ca (Na, Mg e ETR) são eliminados durante a formação de apatita do tipo fibroso.

Nos tipos de apatita identificados como hidrotermais e pós-magmáticos, os teores de P é mais baixo do que na apatita primária, o contrário ocorre com o conteúdo F que é mais elevado. Neste grupo, observa-se um enriquecimento relativo em Sr e Mg, e como consequência a RCP (razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ) é maior na hidrotermal e pós-magmática do que em apatita primária, reflexo da incorporação de  $\text{CO}_3^{2-}$  no sítio do  $\text{PO}_4^{3-}$  (TOLEDO et al. 2004).

A tendência da evolução da apatita no perfil pode ser resumida a partir da apatita primária que evolui para apatita hidrotermal e pós-magmática e para apatita supérgena, Ou, considerando as cargas internas da apatita primária, originada das rochas frescas, que

com a alteração: Si e P são reduzidos (substituição de C); o ETR diminui (substituição por Ca), há uma redução irregular de Sr e Na (substituição por Ca), aumento de F (interligado com o aumento da incorporação de  $\text{CO}_3^{2-}$ ), um aumento em  $\text{CO}_3^{2-}$  (substituição do P), aumento em Ca (perda dos substituintes do cátion), e um aumento do RCP. (TOLEDO et al. 2004).

Segundo TOLEDO & PEREIRA (2001), o conteúdo aniônico da apatita determina diferenças no seu comportamento químico (exemplo solubilidade) e físico (densidade), e como consequência geram diferentes respostas aos ensaios de beneficiamento aos quais serão submetidas.

RODRIGUES & BRANDÃO (1993) estimaram o grau de cristalinidade de apatitas de diferentes origens (ígnea, sedimentar e metamórfica) e correlacionaram esse parâmetro com a resposta na flotação aniônica direta em diferentes pHs. Concluiu-se que as apatitas de origem ígnea apresentam melhor cristalinidade e melhor resposta na flotação, devido ao índice de cristalinidade afetar diretamente a interface mineral/água.

Com base nesses trabalhos anteriormente citados, observa-se que não se pode simplificar e atribuir um tipo de apatita para cada depósito brasileiro, e que existe uma lacuna de melhor entendimento da distribuição da tipologia desse mineral dentro do mesmo depósito.

Uma grande parte dos trabalhos caracterizam apatitas por depósitos, mas isso pode não estar correto, porque, quando se analisa uma amostra, seja ela representativa ou não, a tendência é enxergar apenas a fase dominante, o que pode mascarar as outras gerações de apatita existentes. Por isso o ideal é analisar-se os tipos de apatitas separadamente por domínio litológico dentro de um depósito, pois como dito anteriormente a geologia local vai determinar o tipo de apatita a ser formada.

Além da representatividade da amostra, ressalta-se a importância de se utilizar várias técnicas, pois como já foi visto, não há uma só técnica que abranja todas as propriedades que podem ser relevantes da apatita no processamento mineral. No imageamento por microscopia, por exemplo, observa-se apatitas com diferentes texturas e contrastes, porém nem sempre isso reflete em alguma diferença na composição química desses minerais perceptível nas análises química por EDS (espectrômetro de raios-X dispersivo em energia) ou WDS (espectrômetro de raios-X dispersivo em comprimento de onda).

### 3.6 Carbonatos

Nos minerais do grupo dos carbonatos os ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato) são fortemente ligados e não compartilham oxigênios entre eles. Os triângulos C-O constituem-se em unidades separadas com formas planares (Figura 3.9), com configuração em forma de trevo que são as combinações de estruturação fundamentais dos carbonatos, sendo responsáveis pelas propriedades características desses minerais (KLEIN & HURLBUT JR., 1993).

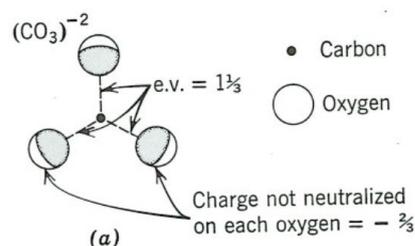


Figura 3.9 - Tetraedro do íon carbonato (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR., 1993).

Embora a ligação ao carbono central e seus oxigênios no grupo  $\text{CO}_3$  seja forte, ela não é tão forte quanto a ligação covalente em  $\text{CO}_2$ . Na presença de íons de hidrogênio, o grupo carbonato torna-se instável e se decompõe em  $\text{CO}_2$  e água, de acordo com a reação:  $2\text{H}^+ + \text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Esta reação é a causa da efervescência quando os carbonatos entram em contato com ácido. Esse teste é amplamente utilizado na identificação de carbonatos. (KLEIN & HURLBUT JR., 1993)

Os carbonatos anidros mais importantes se dividem em três grupos estruturalmente diferentes: calcita, aragonita e dolomita. (Tabela 3.2)

Tabela 3.2 - Principais grupos de carbonatos anidros (Fonte: KLEIN & HURLBUT JR, 1993).

Carbonatos Anidros		
Grupo Calcita (Hexagonal; $R3c$ )	Grupo Aragonita (Ortorrômbico; $Pm\bar{c}n$ )	Grupo Dolomita (Hexagonal; $R3$ )
Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ )	Dolomita ( $\text{MgCO}_3$ ) <sub>2</sub>
Magnesita ( $\text{MgCO}_3$ )	Witherita ( $\text{BaCO}_3$ )	Ankerita $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
Siderita ( $\text{FeCO}_3$ )	Stroncianita ( $\text{SrCO}_3$ )	
Rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ )	Cerussita ( $\text{PbCO}_3$ )	
Smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ )		

Na organização estrutural dos minerais do grupo dos carbonatos, o radical carbonato se liga com cátions bivalentes em coordenação 6, a estrutura resultante possui geometria

simples, do tipo calcita, onde se alternam as camadas de cátions metálicos e ânions carbonato. A estrutura da calcita foi uma das primeiras a ser analisado por raios-X por W.L.Bragg em 1914, pode ser comparada com a halita (NaCl) em que os grupos triangulares ( $\text{CO}_3$ ) substituem o Cl, e Ca no lugar de Na. Os grupos carbonatos estirados, em lugar dos íons esféricos de cloro, reduzem a simetria isométrica da halita, para a romboédrica da calcita (KLEIN & HURLBUT JR, 1993).

Na calcita, os grupos  $\text{CO}_3$  estão situados em planos, com ângulos retos do eixo ternário (eixo c), enquanto os íons Ca, estão em coordenação 6 com os átomos de oxigênio dos grupos  $\text{CO}_3$ , em planos alternados. Cada oxigênio está em coordenação com dois íons de Ca e um íon de carbono.

A calcita mostra clivagem romboédrica perfeita, com direção {1011}. Ao indexar as formas nos grupos da calcita e dolomita, essa mesma notação foi preservada para o romboedro. Mas o romboedro não é a cela unitária, pois esta é constituída por um romboedro mais alongado, o que faz com que as proporções estruturais se diferenciem da morfológica.

As substituições mais comuns do cálcio na calcita são magnésio, manganês e ferro, e com menores valores, estrôncio e bário. Foi descrito por MARFUNIN (1979) (apud GÖTZE, 2012) que a presença de Mn ativa o fenômeno de catodoluminescência. E que os crescimentos dos cristais durante a diagênese podem ser reconhecidos por essa técnica.

A estrutura da dolomita é semelhante à da calcita, porém alternando as camadas de Ca e Mg ao longo do eixo cristalográfico c, devido à diferença de tamanhos entre os íons ocorre uma ordenação de cátions desses elementos, disseminando as camadas na estrutura. Com a não equivalência dos níveis desses dois elementos, o eixo binário da calcita não existe mais, e a simetria reduz para a classe romboédrica 3. Na estrutura da dolomita, especialmente a baixas temperaturas, cada um desses cátions ocupa uma posição estrutural distinta, já a temperaturas mais altas (acima de  $700^\circ\text{C}$ ), ela passa a ter um pequeno desvio na composição Ca: Mg = 1.1. Em temperaturas elevadas, a calcita que coexiste com a dolomita tende a se tornar mais magnesiânica, e da mesma forma, o par dolomita-calcita se torna mais cálcico (KLEIN & HURLBUT JR., 1993).

A composição da dolomita é  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , é comum ocorrer a substituição do Mg por Fe e/ou Mn até formar a ankerita  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$ . Ferro-dolomita é um termo utilizado para descrever dolomita com conteúdo considerável de Fe, até uma razão Fe / (Mg + Fe) de 0,2. Manganês também pode substituir, e pode se estender até Kutnahorita –

$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ . Porém a substituição mais comum é do ferro (KLEIN & HURLBUT JR., 1993).

Segundo levantamento bibliográfico realizado no trabalho de CHAKHMOURADIAN et al. 2016, as principais substituições e seus valores máximos na calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita-ankerita ( $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3)_2$ , respectivamente são: Na (751ppm-155ppm); MnO (4,31%-3,55%); SrO (13,1%-3,88%); Y (547ppm-307ppm); Ba (2,20%-242ppm); Lantanídeos (2308ppm-651ppm). O FeO e MgO na calcita apresentam valores máximos de 4,31% e 4,99%.

### 3.7 Flotação aplicada a minérios fosfáticos

A separação por flotação de minérios fosfáticos não é uma tarefa simples por conter sais como apatita, calcita, barita, fluorita e scheelita que possuem química de superfície similar, o que dificulta a seletividade. Isso ocorre devido à presença dos mesmos ou semelhantes cátions na estrutura cristalina. Geralmente, os ácidos graxos são utilizados como coletores, e é comum as usinas industriais fazerem uso de flotação direta do mineral de interesse, seguida de várias etapas. Devido a essa semelhança na superfície, a flotação seletiva de apatita na presença de carbonatos é mais complexa. (SIS & CHANDER, 2003)

O beneficiamento de minérios de fosfato por flotação tem tido um papel importante no processo de concentração desde a década de 1920, quando se tornou possível recuperar partículas finas de apatita. Outros métodos de beneficiamento (por exemplo, calcinação, lixiviação ácida, separação magnética, deslamagem), aplicados na indústria, têm certas limitações e desvantagens, quando comparada com a flotação (SIS & CHANDER, 2003).

Variados tipos e estruturas de reagentes podem ser utilizados na flotação de fosfato, como coletores, depressores e reagentes auxiliares, seja como flotação direta ou reversa. Na flotação direta, a apatita é flotada em pH básico usualmente com coletores catiônicos e depressores para os minerais de ganga. Na flotação catiônica reversa, materiais de ganga silicática são flotadas com pH neutro usando coletor catiônico do tipo amina. No caso de flotação reversa aniônica realiza-se a flotação de carbonatos através de um coletor aniônico em pH ácido enquanto a apatita é deprimida com depressores adequados (TANAKA 1988 apud SIS & CHANDER, 2003).

Minério fosfático com ganga carbonática representa um grande desafio para flotação seletiva, as dificuldades encontradas vão além das semelhanças da química de

superfície, pois também as propriedades eletrocinéticas e de dissolução destes minerais respondem de forma semelhante a coletores aniônicos e catiônicos (SOMANSANDURAN, 1985). A forma de dissolução dos minerais pode desempenhar um papel importante na natureza das interações que ocorrem na região interfacial e, portanto, impactar na eficiência no processo de flotação.

Dissoluções das espécies minerais desempenham um papel importante no comportamento interfacial de minerais pouco solúveis, tais como a calcita e apatita. Os estudos eletrocinéticos realizados no trabalho de SOMANSUDARAN et al. (1985) mostraram que os pontos isoelétricos de calcita e apatita, na água e em solução de  $\text{KNO}_3$ , são 10,5 e 7,4, respectivamente. Quando os minerais são condicionados nos sobrenadantes de uns dos outros, eles aproximam a troca de seus pontos de carga zero; quando apatita é condicionada no sobrenadante da calcita, o seu ponto isoelétrico se desloca de 10,5 para cerca de 6,5 (8,0, na presença de  $2 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \text{ KNO}_3$ ) no sentido da apatita. E o ponto isoelétrico da apatita é deslocado de 7,4 para cerca de 11,0 no sentido da calcita. Se a calcita e apatita estão presentes como uma mistura 1:1 (massa), os dois minerais têm características de carga de superfície idênticas em pH básico. Considerações termodinâmicas indicam que a superfície de apatita pode ser convertida em calcita no sobrenadante tanto quanto de apatita para calcita. (SOMANSUDARAN et al., 1985)

No trabalho de MISHRA (1982), tanto para a apatita quanto para a calcita, o modo de adsorção de oleato na superfície do mineral aparenta ser o mesmo. A valores de pH mais baixo do que o ponto isoelétrico destes minerais, a adsorção desse reagente pode ser atribuída às forças físicas ou à combinação de forças físicas e químicas. Os dados eletrocinéticos e de flotação indicaram que a adsorção de oleato nas superfícies da apatita e calcita ocorre porque são carregadas negativamente. Adsorção de íons de oleato devido a forças de Coulomb não pode produzir mudanças deste tipo em potencial zeta sob a constante força iônica no ambiente de suspensões minerais. Ele indica alguma forma de quimissorção. Se a interação química de fosfato e carbonato com oleato pode ser excluída, a ligação química da superfície de espécies de cálcio com íons de oleato pode ser a responsável pela adsorção do oleato nas superfícies de apatita e calcita.

JOHNSTON & LEJA (1978, apud ELGILANI E ABOUZEID, 1993) estudaram o comportamento na flotação de uma amostra de apatita e uma de dolomita na presença de ácido oleico e soluções de fosfato. Os autores concluíram que a flotação de apatita é dificultada pela presença de íons de fosfato solúvel em soluções ácidas, enquanto que a dolomita é facilmente flotada na presença desses íons.

ELGILLANI E ABOUZEID (1993) fizeram uma revisão da literatura sobre a separação de carbonato e apatita por flotação e mostraram que quando considerados separadamente, apatita é deprimida em meio ácido na presença de ácidos graxos, enquanto carbonatos flutam sob as mesmas condições. Também foi observado que a presença de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  melhora a depressão da apatita. Análises teóricas e cálculos termodinâmicos mostram que duas condições parecem ser necessárias para atingir flotação seletiva de carbonatos em relação a fosfatos em meio ácido (pH 5,5-6,0). Estas condições são: redução da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  livre no sistema para o menor valor possível através da adição de um reagente químico adequado, tal como ácido sulfúrico ou ácido oxálico; adição de um sal de fosfato solúvel, para melhorar a depressão da apatita.

OLIVEIRA (2007) realizou testes de microflotação em tubo de Hallimond com amostras purificadas do minério sílico-carbonatado de Catalão. Foram utilizados apatitas e carbonatos das litologias carbonatito e foscorito, e vermiculita da litologia flogopitito. Testaram-se diversos coletores aniônicos e catiônicos, e os que apontaram melhor seletividade com o aumento do coletor em pH 9 foram o MC 711 (sulfossuccinato de sódio) e oleato de sódio. Com a dosagem de 8mg/L de MC 711 já se obtém boa flotabilidade para a apatita, e o oleato de sódio necessitou de uma dosagem maior, por volta de 15mg/L. A Figura 3.10 mostra que uma boa condição de separação entre a apatita e os carbonatos seria em torno de 8mg/L, e com o aumento do coletor os carbonatos também flutam. O tempo de condicionamento utilizado foi de 2min. É interessante observar a variância do comportamento dos carbonatos: a calcita do carbonatito flotou melhor que a do foscorito, e o oposto ocorreu com a dolomita.

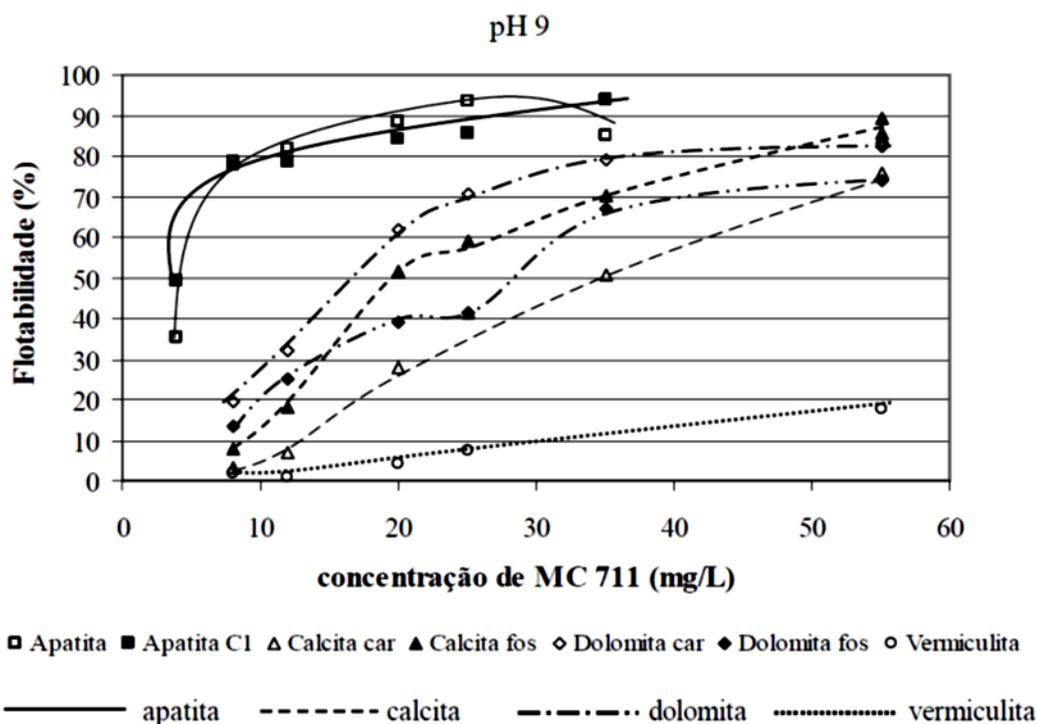


Figura 3.10 - Microflotação em pH 9, variando a concentração de MC 711 (Fonte: OLIVEIRA, 2007).

LOPES (2013) também testou a interação do MC 711(sulfossuccinato de sódio) em amostras de apatita e calcita de Catalão, e dolomita de Tapira. Concluiu-se que o sulfossuccinato comportou-se de forma bastante semelhante aos outros dois testados (oleilsarcosinato e ácido oleico saponificado) e que a flotabilidade da apatita com esse coletor é mais elevada em pH ácido e, à medida que aumenta a sua dosagem, a flotabilidade dos carbonatos também aumenta. Neste mesmo trabalho foi testada a resposta desses minerais com esse reagente na presença do gás  $\text{CO}_2$ ; notou-se que em 15min de contato com esse gás, a calcita reduziu bastante a flotabilidade e a apatita manteve seu bom desempenho.

A utilização de dióxido de carbono no lugar do ar para melhorar a recuperação da flotação de calcita e magnesita com baixa concentração de coletor (oleato de sódio) não ocorre somente pela redução do pH, pois reações específicas de dióxido de carbono com cátions na superfície dos carbonatos são indicadas (BISWAS, 1966).

É conhecido que os gases têm um papel importante na flotação. KUMAR et al. (1971) descrevem que a flotação de calcita e apatita com oleato pode ser melhorada na presença de dióxido de carbono. Os autores testaram algumas amostras puras de carbonatos, e o que apresentou melhoria significativa foi a calcita; segundo eles, pode-se afirmar que a

melhora da recuperação na flotação de calcita ocorre devido à indução de carga positiva sobre a interface de calcita, o que conduz a um aumento da atração eletrostática e de adsorção do coletor aniônico.

TAKATA & SHIMABUKURO (2006) desenvolveram um processo de flotação do minério silico-carbonatado de Araxá a partir da flotação de carbonatos usando  $\text{CO}_2$  como modificador de pH e para geração de bolhas, e sabão de coco como coletor dos carbonatos. Seguido de flotação por apatita utilizando a mistura de sabão de ácido graxo e sulfossuccinato como coletores. Também no Brasil, (Rezende et al. 2011) desenvolveu um processo de flotação capaz de concentrar a apatita do minério silico-carbonatado da mina de Catalão. Esta rota de processo envolve a flotação direta da apatita, com o uso de sulfossuccinato como coletor e o amido de milho como depressor. O concentrado rougher alimenta o estágio cleaner, onde o  $\text{CO}_2$  é adicionado à polpa através do sistema de geração de bolhas. Como resultado, o concentrado de apatita é obtido e os carbonatos permanecem nos rejeitos.

No trabalho de WANG et al. (2013) foi realizado um estudo para buscar o entendimento do mecanismo da ação do  $\text{CO}_2$  na flotação direta de apatita, utilizou-se o minério sílico-carbonatado de Catalão. Foi observado que a flotação com  $\text{CO}_2$  é uma condição de não equilíbrio em que esse gás se dissolve em água e reage com as superfícies dos carbonatos. Basicamente as superfícies dos carbonatos reagem com  $\text{CO}_2$ , competindo com as espécies aniônicas de coletor, e diminuindo a hidrofobicidade da superfície dos carbonatos. Visando levantar a diferença de dissolução dos carbonatos, os autores fizeram estudos desse tipo na dolomita e calcita desse minério. A Tabela 3.3 mostra os resultados da dissolução mineral com ar e  $\text{CO}_2$ , acredita-se que o aumento da solubilidade em água saturada de  $\text{CO}_2$  é devido à acidificação da água. Se compararmos os dois tipos de carbonatos, nota-se que a calcita mostra uma taxa de solubilização bem superior, liberando mais Ca para a solução do que a dolomita. Sem  $\text{CO}_2$ , ambos têm praticamente o mesmo comportamento em pH mais alcalino.

Tabela 3.3 - Resultados de experimentos de dissolução mineral (-38  $\mu\text{m}$ ) (Fonte: Wang et al. 2013)

Minerais/Condições	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)
dolomita, água deionizada, pH 9,4	1,0	5,3
dolomita, CO <sub>2</sub> + água, pH 6,4	21,2	96,9
calcita, água deionizada, pH 8,2	0,2	5,6
calcita, CO <sub>2</sub> + água, pH 6,9	1,9	220,5

Ainda no trabalho de Wang *et al.* 2013, foi medido o ângulo de contato dinâmico na presença de sulfossuccinato (100mg/l) e CO<sub>2</sub> (Figura 3.11). Observa-se que na superfície da apatita, o ângulo de contato diminui quando as bolhas se estabeleceram na superfície da apatita em torno de ~200s. Com o passar do tempo, o ângulo de contato aumenta novamente, e este aumento provavelmente, ocorre devido a estabilização da camada de sulfossuccinato e correspondentes alterações de tensão interfacial. O mesmo não ocorre com os carbonatos, o ângulo é um pouco maior no começo, mas após a estabilização ele permanece com valores reduzidos para ambos.

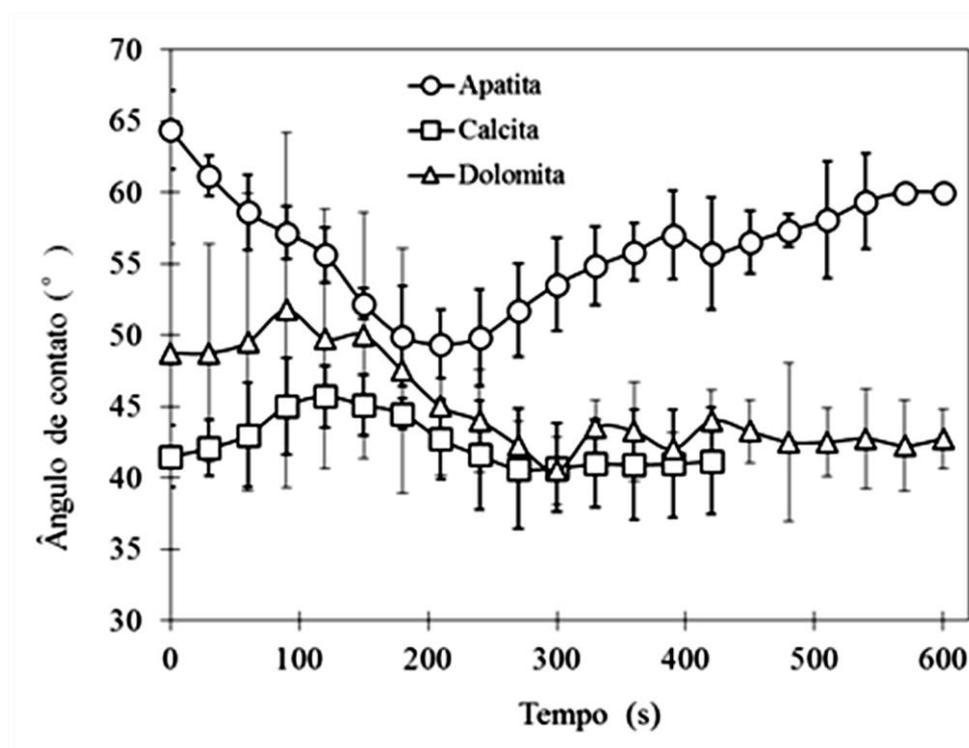


Figura 3.11 - Medidas do ângulo de contato dinâmico para bolhas de CO<sub>2</sub> nas superfícies da apatita, calcita e dolomita, na presença de coletor e dióxido de carbono, em pH 9,5 (modificado de WANG et al. 2013).

Através de análises de vídeo de alta velocidade levantou-se o tempo de ruptura das bolhas nos minerais em solução com sulfossuccinato em diferentes pHs na presença de ar e dióxido de carbono (Tabela 3.4). Foi observado que a aderência de bolhas de CO<sub>2</sub> na apatita ocorre em todos os valores de pH analisados, porém o tempo de fixação diminuiu com o pH. No caso da bolha de ar na superfície da apatita, o tempo de fixação também diminuiu com o aumento do pH, porém não houve aderência em pH 5 ao contrário das bolhas de CO<sub>2</sub> que apresentaram os valores mais altos nesse mesmo pH. Já no caso dos carbonatos, na presença de CO<sub>2</sub> ocorreu a ruptura da bolha logo no primeiro contato, mostrando assim o aspecto dinâmico dessa interação. As bolhas de CO<sub>2</sub> não aderiram à superfície da dolomita em nenhum valor de pH, e a calcita apresentou aderência somente em pH 9,5, e as bolhas de ar aderiram em pH 5. Os resultados mostram que uma maior flotabilidade de apatita com sulfossuccinato pode ser esperada com adição de CO<sub>2</sub> e pH 5. (WANG et al. 2013)

Tabela 3.4 - Tempo de ruptura das bolhas nos minerais analisados em diferentes pHs (Modificado de WANG et al. 2013).

<b>Condicionamento pH</b>	<b>Tempo de ruptura da bolha - CO<sub>2</sub> (ms)</b>	<b>Tempo de ruptura da bolha - ar (ms)</b>
<b>Apatita pH 5</b>	318	Não aderiu
<b>Apatita pH 7,5</b>	44	284
<b>Apatita pH 9,5</b>	50	70
<b>Calcita pH 5</b>	Não aderiu	104
<b>Calcita pH 7,5</b>	Não aderiu	Não aderiu
<b>Calcita pH 9,5</b>	56	Não aderiu
<b>Dolomita pH 5</b>	Não aderiu	98
<b>Dolomita pH 7,5</b>	Não aderiu	Não aderiu
<b>Dolomita pH 9,5</b>	Não aderiu	Não aderiu

No que diz respeito as medidas de potencial zeta nos trabalhos de WANG et al. 2013, não foi possível medi-los na presença de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que o sulfossuccinato adsorveu em todos os minerais analisados em toda gama de pH analisado, isso pode ser observado na Figura 3.12 e Tabela 3.5.

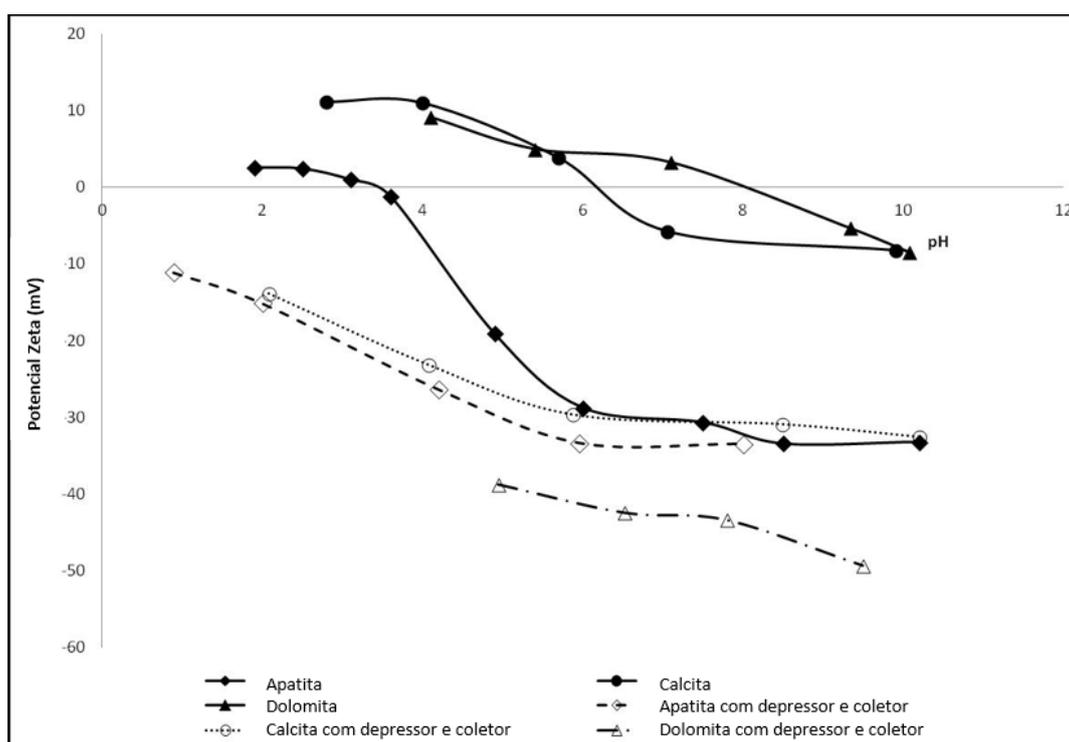


Figura 3.12 - Medidas de potencial zeta com e sem reagentes (Fonte: WANG et al. 2013).

Tabela 3.5 - Resumo das medidas de potencial zeta (Modificado de WANG et al. 2013).

PZC (pH)	Apatita	Calcita	Dolomita
Água deionizada	pH 4	pH 6	pH 8
Depressor + coletor	Negativo para toda a gama de pH	Negativo para toda a gama de pH	Negativo para toda a gama de pH
Depressor + coletor pH 9,5	~ -35 mV	~ -35 mV	~ -45 mV

No trabalho de ALBUQUERQUE (2010) foram realizadas medidas de potencial zeta de uma amostra de calcita pura (99% de  $\text{CaCO}_3$ ) com o objetivo de compreender os mecanismos de adsorção dos ácidos graxos derivados do óleo de soja sobre a superfície deste mineral na presença do ácido fosfórico, ácido cítrico e dióxido de carbono. TANAKA et al. (1988) apud ALBUQUERQUE (2010) sugere que o mecanismo gera a seletividade na separação entre apatita e dolomita, com pH ajustado com ácido fosfórico. Segundo os autores, os íons ortofosfatos adsorvem nas superfícies dos minerais, desenvolvendo pontes de hidrogênio, hidrofílicando-as. Uma vez que esta reação ocorre em meio levemente ácido, na superfície da dolomita ocorre a formação de dióxido de carbono

interferindo nas pontes de hidrogênio formadas, tornando-as fracas. Na presença de um ácido graxo ocorre a adsorção na dolomita promovendo superfícies hidrofóbicas e conseqüentemente sua flotação. Assim as partículas da apatita hidrofílicas são deprimidas e as partículas da dolomita hidrofobizadas são flotadas. As medidas de potencial zeta obtidas, tanto com pH ajustado com ácido fosfórico ou cítrico, foram da mesma ordem de grandeza (cerca de -15mV). Para pH ajustado com estes modificadores, o mecanismo de adsorção é químico.

As medidas de potencial zeta da calcita após prévio condicionamento com dióxido de carbono, promoveram uma redução do pH de 9,6 (natural) para cerca de 5,7, decorrente da geração de ácido carbônico, devido à reação do CO<sub>2</sub> com o meio aquoso. Diferentemente de quando o pH foi ajustado com os ácidos fosfórico e cítrico, os valores de potencial zeta foram ligeiramente positivos (+4,5mV) com a injeção de CO<sub>2</sub> nos tempos testados (5, 10 e 30 segundos) (ALBUQUERQUE, 2010). Ainda nesse trabalho, foi realizado uma flotação prévia da calcita na presença de CO<sub>2</sub> utilizando apenas 121g/t de óleo de soja. Acredita-se que por ser um coletor aniônico, a sua adsorção sobre a calcita tenha sido beneficiada pela redução da barreira eletrostática decorrente das partículas positivamente carregadas na presença do gás e baixa dosagem do coletor determinada, o que vai de acordo com os trabalhos de BISWAS (1966) e KUMAR (1971) que obtiveram boa recuperação de calcita utilizando baixas dosagens de ácido graxo na presença de CO<sub>2</sub>. A melhora na resposta da flotação deve-se, segundo os autores, à mudança do potencial zeta da calcita (negativo para positivo) na presença de dióxido de carbono e oleato de cálcio.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostras

Segundo RIBEIRO (2008), os carbonatitos dolomíticos na mina de Catalão I cortam flogopititos e foscoritos associados a vários eventos. Este padrão em stockwork gerou misturas bastante intrincadas, as quais foram denominadas rocha sílico-carbonatado (SIC).

Através do mapeamento de campo já existente, e realizado pela equipe de geólogos da Vale Fertilizantes, foram levantadas quais áreas representariam maior potencial de exploração do minério SIC em Catalão, e escolheu-se as frentes 1 e 4. Levou-se em consideração as proporções dos litotipos principais para definição das proporções na programação da pilha de minério a ser testada, tanto em escala industrial, quanto em bancada. A proporção programada está apresentada na Tabela 4.1. A avaliação de recurso entre 2009 e 2011, estimou 8% de foscorito, 60% de foscorito associado a flogopitito e 44% de flogopitito. Entretanto formou-se a pilha apenas com 32% de flogopitito, porque uma boa parte desse minério foi exaurido na mina. (VALE FERTILIZANTES, 2011)

Tabela 4.1 - Proporção entre as litologias presentes no SIC da amostra utilizada (Fonte: VALE FERTILIZANTES, 2011).

Litologia	Proporção (%)
Foscorito	10,9
Foscorito associado a flogopitito	57,3
Flogopitito	31,8

A Figura 4.1 apresenta as frentes de lavra 01 e 04 e as áreas utilizados para composição da amostra.

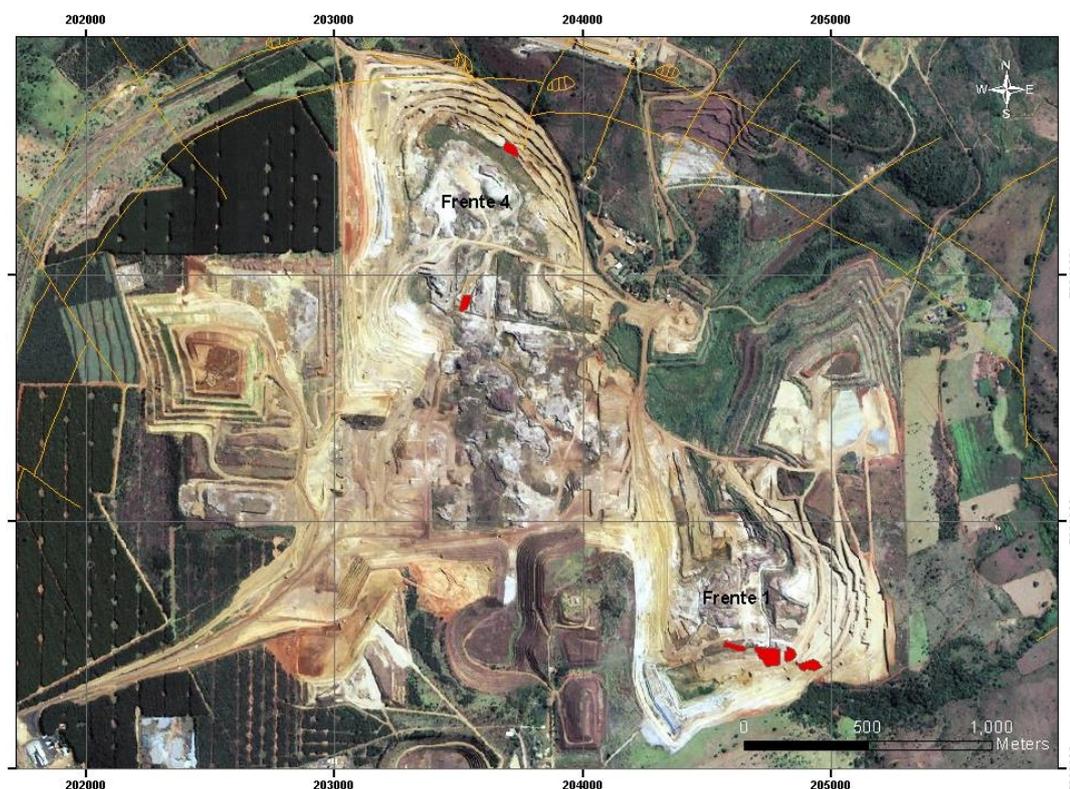


Figura 4.1 - Frentes 1 e 4 do CMC (Complexo Minerador Catalão) de onde foram coletadas as amostras (pontos vermelhos) para formação da amostra composta de SIC (Fonte: VALE FERTILIZANTES, 2011).

Foram caracterizados os dois litotipos separadamente, e a amostra resultante dessa composição (ROM). Observa-se que por apresentar maior contribuição na composição, o foscorito teve maior influência no desempenho da flotação, inclusive a presença marcante de dolomita se deve a esse litotipo.

As amostras minerais utilizadas para purificação dos minerais, coletadas posteriormente pelo geólogo Carlos Cordeiro Ribeiro e geóloga Carla Bertucelli Grasso (Vale Fertilizantes), foram escolhidas dentro da região do mapa para representar a amostra utilizada no teste industrial em dezembro/2011.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Difractometria de raios-X e método de Rietveld

Todo mineral tem um padrão único de difração de raios-X (DRX) que é dependente da estrutura cristalina, e em menor grau da composição química do mineral. A técnica de DRX consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado em um material onde os átomos estão

arranjados no espaço de forma periódica e característica das estruturas cristalinas. A difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento de tal forma que satisfaça a Lei de Bragg ( $2d\sin\Theta = n\lambda$ ) (CULLITY, 1978).

Os minerais podem ser identificados através do método de pó e essa técnica envolve a montagem em um porta-amostra com uma cavidade para uma quantidade muito pequena de amostra moída idealmente abaixo de 5µm. A amostra montada é colocada no caminho do feixe de raios-X de modo que os raios-X podem difratar-se em diferentes minerais, no caso de amostras poliminerálicas. O sinal de raios-X difratados é recolhido por um detector (que pode ter vários canais). A varredura do detector forma um arco entre as posições das linhas difratadas e mede as intensidades dos raios-X para diferentes posições de pico (JENKINS & SNYDER, 1996). Os dados são transformados em difratogramas, e são interpretados por softwares específicos utilizando padrões difratométricos de minerais existentes em um banco de dados (por exemplo ICDD, 2015). Essa leitura pode ser apenas para identificação dos minerais ou para quantificação das fases cristalinas presentes na amostra.

A quantificação de fases usada para determinar a concentração de várias fases que estão presentes em uma amostra, só deve ser feita após a identificação das fases existentes. Geralmente essa tarefa pode ser bastante complicada, pois vários requisitos e condições críticas devem ser cumpridos a fim de alcançar a precisão satisfatória das análises. O alinhamento adequado e, especialmente, a calibração do difratômetro são muito importantes. A calibração deve ser realizada através do exame de uma ou várias misturas de materiais apropriados, de preferência padrões rastreáveis ao NIST (*National Institute of Standards and Technology*). E também os fatores instrumentais, preparação de amostras devem ser controlados, pois tem um papel fundamental na qualidade do difratograma (JENKINS & SNYDER, 1996).

Os principais problemas em análise quantitativa causados pela natureza da amostra são: orientação preferencial, que pode ter um efeito substancial sobre as intensidades relativas, e deve ser minimizada durante a preparação da amostra; e a microabsorção de raios-X, que é geralmente diferente em fases com composição química diferente.

Na análise quantitativa vários fatores controlam a medida das intensidades das linhas de difração, como resumido na Tabela 4.2.

A base da análise quantitativa de fases pelo método do pó consiste na tentativa de igualar a concentração de uma determinada fase com a intensidade de uma única linha, uma quantidade de linhas, ou mesmo todas as linhas de um padrão. Uma vez que cada um

dos fatores citados acima afetam a intensidade da linha em algum grau, cada um deles deverá ser considerado nas análises (JENKINS & SNYDER, 1996).

A partir do conceito que a intensidade relativa dos picos que representam uma fase relaciona-se à sua proporção na amostra, desenvolveram-se diferentes métodos quantitativos de fases através da difração de raios-X, os principais são: método da adição, método do padrão interno, curvas de calibração e método de Rietveld. Quase todos os métodos fazem comparações dos padrões difratométricos encontrados com padrões conhecidos.

Tabela 4.2 - Fatores que controlam as intensidades das linhas difratadas (Fonte: notas de aula ANGÉLICA - modificado de JENKINS & SNYDER, 1996).

Fator	Parâmetro	
<b>1. Structure-Sensitive</b>	■ Fator de Espalhamento Atômico	■ Multiplicidade
	■ Fator de Estrutura	■ Temperatura
	■ Polarização	
<b>2. Instrument-Sensitive</b>	■ Intensidade da Fonte	■ Abertura da Fenda de Recepção
	■ Eficiência do Difratômetro	■ Divergência Axial
	■ Variação na Voltagem	■ Fenda Divergente
	■ ângulo de take-off	■ "Dead Time" do detector
<b>3. Sample-Sensitive</b>	■ Microabsorção	■ Stress Residual
	■ Tamanho de Cristalito	■ "Peak Overlapping"
	■ Grau de Cristalinidade	■ Orientação de partículas
<b>4. Measurement-Sensitive</b>	■ Método de medida da área do pico	■ Remoção ou não do $K\alpha_2$
	■ Método de remoção do Background	■ Grau de "smoothing" dos dados

No método de adição, como o método do padrão interno, é aplicável a qualquer fase em uma mistura. O único requisito é que a mistura deve conter outras fases, que não tenham nenhum pico de difração que se sobreponha à fase alfa utilizada como referência. As outras fases não precisam ser identificadas (JENKINS & SNYDER, 1996).

Por muito tempo, utilizou-se o método do padrão interno para análise quantitativa por DRX. Ele consistia em relacionar as intensidades de picos característicos das fases identificadas na amostra com picos do padrão interno, e utilizava-se um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. O padrão interno a ser adicionado precisava ter um ou mais picos bem individualizados, e sem sobreposições com quaisquer outros picos das fases da amostra, e de preferência com microabsorção similar. A maioria dos métodos de análise

quantitativa por DRX se baseavam nesse método, inclusive o *Reference Intensity Ratio* (RIR) ou método de Chung. (JENKINS & SNYDER, 1996).

Com o crescimento rápido do uso de computadores pessoais, baratos e versáteis, é muito mais fácil de resolver a matemática complicada envolvida no trabalho com todas as linhas do padrão difratométrico, ou mesmo o padrão total, incluindo o background. Isto possibilitou o aproveitamento de toda a informação contida nos difratogramas, ao invés de se obter um resultado baseado apenas na intensidade de alguns picos difratados das fases existentes na amostra (JENKINS & SNYDER, 1996).

Em 1969, Hugo Rietveld publicou um trabalho sobre um método de refinamento de estrutura que empregava diretamente as intensidades de um perfil de difração de nêutrons obtido a partir de amostras em pó. As estruturas cristalinas poderiam ser refinadas; tratava-se de um procedimento de refinamento de mínimos quadrados que permitia com um código simples, a introdução de restrições lineares ou quadráticas entre os parâmetros. Em uma análise quantitativa de uma amostra policristalina era inevitável que certas informações fossem perdidas como resultado da sobreposição de picos de difração de diferentes fases no difratograma. Porém como esse método utiliza todas as intensidades das linhas difratadas de todos componentes da amostra, o problema de sobreposição de picos foi minimizado (JENKINS & SNYDER, 1996).

Problemas para obtenção de resultados com acurácia como: estatística de partículas, extinção primária e secundária, microabsorção, orientação preferencial, sobreposição de picos, variação da composição do padrão puro com a fase comparada, disponibilidade de padrão, e detecção de fases amorfas e traços foram minimizados ou eliminados na análise quantitativa pelo método de Rietveld (BISH & HOWARD, 1986, 1988; HILL & HOWARD, 1987; SNYDER & BISH, 1989 todos apud BISH & HOWARD, 1988). O refinamento de Rietveld foi originalmente desenvolvido como método de refinamento de estrutura cristalina utilizando dados de difração de nêutrons.

BISH & HOWARD (1988) fizeram alguns ajustes na metodologia de Rietveld para realizar a análise quantitativa de sistemas multifásicos sem a necessidade de padrões. Porém o uso desta técnica não é trivial, requer um conhecimento prévio da estrutura cristalina de cada fase presente na mistura.

Os resultados da avaliação do novo método de análise quantitativa baseada no método de Rietveld indicaram que o método seria capaz de produzir resultados precisos. Essa análise dos resultados no trabalho de BISH & HOWARD (1988) foi feita baseada em um padrão interno, e foi possível observar que esse método, como os demais, está sujeito a

problemas rotineiros, como orientação preferencial e efeito de extinção primária. Uma das principais vantagens do método sobre os tradicionais é o ajuste de padrões simples sobre o perfil de picos, e que o background é determinado com mais precisão. O método de Rietveld usa todas as reflexões, sobrepostas ou não, e as variações nas posições de pico devido a variações nos parâmetros da célula são importantes. E como esse método refina as estruturas cristalinas para que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o máximo possível do difratograma analisado, caso alguma fase não tenha sido previamente identificada, isso será observado no ajuste final.

O ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, em cada passo  $2\theta$  no difratograma (BISH & POST, 1993). Essa comparação é feita ponto a ponto. A intensidade calculada de um passo dado ( $y_{ic}$ ) é determinada pela soma das contribuições do background e das reflexões de Bragg vizinhas ( $k$ ) para todas as fases ( $p$ ) (Equação 1).

$$y_{ic} = \sum_p S_p \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_k + y_{ib}(c)$$

Onde:

$S_p$  - Fator de escala

$L_k$  - Fatores de polarização e de Lorentz para reflexões de Bragg

$F_k$  - Fator de estrutura

$p_k$  - Fator de multiplicidade

$P_k$  - Função da orientação preferencial

$\Delta\theta$  - ângulo de Bragg da reflexão k-esima

$G(\Delta\theta)$  - Função do perfil de reflexão

$y_{ib}(c)$  - background refinado

O parâmetro mais utilizado para avaliar o refinamento é  $R_{wp}$  (Equação 2), o perfil residual ponderado:

$$R_{wp} = [\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2]^{0.5}$$

Onde  $y_{io}$  e  $y_{ic}$  são respectivamente, as intensidades observadas e calculadas. Para um perfeito refinamento, o  $R_{wp}$  final tem de ser igual o  $R_{exp}$  (Equação 3), onde  $N$  é o número de pontos dados no padrão, e  $P$  é o número de parâmetros refinados.

$$R_{exp} = [(N - P)/\sum w_i y_{io}^2]^{0.5}$$

Das grandezas  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$ , pode-se atribuir um fator de qualidade do refinamento conhecida como *goodness of fit (gof)*, dado pela proporção  $R_{wp}/R_{exp}$ . MCCUSKER et al. (1999) relatam um problema referente a este fator: baixos valores de  $R_{exp}$ , provenientes de uma boa coleta de dados, podem superestimar valores de *gof*, e o contrário também ocorre: altos valores de  $R_{exp}$  implicam em baixos valores para *gof*. Devido a esse problema, em geral, utiliza-se o critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de diferença do calculado e analisado (MCCUSKER et al. 1999).

Apesar do método de Rietveld de análise quantitativa apresentar uma oportunidade para corrigir a orientação preferencial durante a redução de dados, esse problema deve ser corrigido na etapa preparação de amostras. Efeitos de orientação preferencial podem ser difíceis de eliminar, especialmente se a amostra contiver minerais placóides. Isso vai afetar diretamente a intensidade do seu pico principal, levando a uma quantificação superestimada. E atualmente tem-se muitos recursos para minimizar esse efeito em especial, como moinhos adequados para reduzir a amostra ao tamanho ideal e de forma homogênea para análises difratométricas, assim como montagem no porta-amostra nos métodos “back loading” e “side loading” (Figura 4.2).

### Front loading



### Side loading



### Back loading



Figura 4.2 - Esquema ilustrando os métodos de montagem de porta-amostras para DRX (Fonte: notas de aula, ANGÉLICA, 2009).

O método de Rietveld é um dos mais rápidos e, talvez, a ferramenta mais confiável para quantificar as fases em uma amostra, desde que a etapa de preparação de amostra tenha sido muito bem executada, a fim de se evitar, por exemplo, orientação preferencial.

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das estruturas cristalinas dos minerais de interesse nos produtos do processo de flotação, através de estudos da cela unitária e das substituições na rede cristalina. As variedades de apatitas e carbonatos, identificados a partir de suas propriedades cristalográficas, tiveram suas respostas nos ensaios de processo comparadas entre si.

Todas amostras foram moídas no moinho McCrone por 10 minutos, para minimizar os efeitos de orientação preferencial, que é comum em carbonatos, e de microabsorção e estatística de partículas (representatividade da amostra, número de partículas analisadas). Depois foram analisadas no difratômetro Bruker-AXS D8 Advance, com detector Linkeye XE com radiação de cobalto, pelo método do pó no laboratório de Mineralogia do CDM-Vale. Os difratogramas coletados foram tratados em software de refinamento pelo método de Rietveld TOPAS, também fornecido pela Bruker-AXS.

As condições de varredura foram  $4^\circ$  a  $104^\circ$  em  $2\theta$ , voltagem de 40kv e corrente de 35mA; tamanho do passo de  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ) e tempo de contagem de 20s; amostra em movimentação circular com frequência de 15 rotações/s.

#### 4.2.2 Espectrometria de Infravermelho

O termo espectrometria é geralmente utilizado para designar a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação. As transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de micro-ondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho distante. A grande relevância da espectrometria de infravermelho (EIV) é que coincide com a faixa de frequências de vibração de ligações químicas dos compostos orgânicos e minerais. (Notas de aula BRANDÃO, 2017).

A região do infravermelho no espectro eletromagnético engloba radiações com números de onda de  $12800\text{cm}^{-1}$  a  $10\text{cm}^{-1}$ . O espectro de infravermelho pode ser dividido em radiação do infravermelho próximo, médio ou distante.

A espectrometria de infravermelho (EIV) pode ser utilizada em amostras gasosas, líquidas e sólidas (orgânicas e inorgânicas), tanto em caráter qualitativo quanto quantitativo. Esta técnica é bastante utilizada para identificação de espécies adsorvidas, tanto a partir de

fase gasosa como líquida, e em substratos sólidos. Um pré-requisito bastante relevante na preparação das amostras é a aquisição de elevada área superficial específica do substrato a ser adsorvido. (BRANDÃO et al. 1990)

Para aquisição de um resultado consistente e confiável se faz necessária uma aquisição de dados bastante criteriosa e por vezes complexa, para que a qualidade e reprodutibilidade seja garantida. Ou seja, a experiência do operador para aquisição e interpretação de dados bem embasada é crucial para confiabilidade dos resultados gerados.

É essencial que se tenha o padrão do substrato. Para substratos de minerais, é necessária a aquisição do espectro desse mineral com um grau de pureza elevado. Assim tem-se os espectros-padrões para comparar com os espectros após o contato com o reagente, para saber se há ou não adsorção.

Além da dificuldade de se atingir a área superficial necessária, ainda se tem a dificuldade de distinguir as raias de adsorção da substância adsorvida, isso porque as raias apresentadas pelo material adsorvido são de intensidade bem menor do que as raias do substrato, o que pode acabar atrapalhando a sua identificação. Daí a necessidade de se utilizar doses altíssimas de reagentes durante o condicionamento dos minerais e seus adsorventes. (BRANDÃO et al. 1990)

No âmbito molecular o número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e sua atividade em cada tipo de espectrometria vibracional (infravermelho e Raman) podem ser previstas a partir da simetria da molécula e da aplicação da teoria de grupo. Embora ambas as espectrometrias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos de pesquisa destas vibrações são distintos em cada uma (Sala, 1995).

A identificação de um mineral através de um espectro IV é feita comparando-se um espectro de uma amostra padrão (geralmente obtidos através das fontes de referência existentes para espectros de IV, na literatura ou através de bancos de dados com o espectro da amostra a ser identificada. Se, por exemplo, a amostra apresentar mais de uma fase mineral, a identificação de cada componente individual, através do espectro IV, depende da disponibilidade desses espectros de referência para cada componente (BRANDÃO et al. 1990).

A espectrometria de infravermelho (EIV) foi utilizada para identificação de íons na estrutura da apatita e carbonatos, assim como suas respostas à adsorção do coletor de interesse. Essa técnica é a mais apropriada para distinguir o carbono proveniente da

apatita ou dos carbonatos nas amostras purificadas. O espectro da apatita é caracterizado por vibrações dos grupos iônicos  $\text{PO}_4$ , que em seu estado livre mostra uma simetria do grupo espacial representada por um tetraedro  $T_d$  (Chula, 2004). Através do espectro da apatita é possível detectar a raia da hidroxila e confirmar a presença do  $\text{F}^-$ , que são informações importantíssimas para classificação do tipo de apatita (Notas de aula BRANDÃO, 2017).

Segundo LEGEROS (1970, apud LENHARO 1994), as posições aproximadas das vibrações fundamentais do íon carbonato nos minerais do grupo da apatita são:

$$\nu_2 = 860-855\text{cm}^{-1} \text{ (flexão)}$$

$$\nu_3 = 1420-1465\text{cm}^{-1} \text{ (estiramento em carbono-apatita do tipo B)}$$

$$\nu_4 = 1465-1542\text{cm}^{-1} \text{ (estiramento em carbono-apatita do tipo A)}.$$

O equipamento de infravermelho utilizado foi da marca Bruker, modelo Alpha, pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. As amostras foram preparadas pelo método do KBr (brometo de potássio), utilizando-se cerca de 8-12mg de amostra e 300mg de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda de  $400-4000\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.3 Catodoluminescência

A luminescência é a transformação de diversos tipos de energia em luz, frequentemente na faixa do visível, mas também em ultravioleta ou infravermelho. Isso resulta de uma emissão de transição de ânions, moléculas ou um cristal de estado eletrônico excitado, seja em um estado fundamental ou um estado com menor energia. Todo o processo inclui três estágios fundamentais: absorção de energia de excitação e estimulação do sistema em um estado excitado; transformação e transferência da energia de excitação; e emissão de luz e relaxamento do sistema em uma condição sem excitação (MARIANO & RING, 1975; MACHEL et al.1991).

A luminescência dos sólidos emana dos centros de luminescência, ou ativadores, que podem estar relacionados a defeitos como vacâncias na rede cristalina, ligações quebradas, ou a incorporação estrutural de certos elementos, por exemplo, Mn, ETR, Cr. O estudo por catodoluminescência também permite a identificação de elementos químicos não detectáveis por microscopia eletrônica e microssonda eletrônica, devido às baixas concentrações dos elementos ativadores (MARIANO & RING, 1975). Diferentes fases podem ser reveladas, bem como defeitos, zoneamentos composicionais, e/ou

estruturas internas (TOLEDO & PEREIRA, 2001). A determinação da natureza do centro responsável pela luminescência não é uma tarefa trivial (GAFT et al. 2008)

MARIANO & RING (1975) detectaram a presença de európio em apatita e outros minerais por catodoluminescência. Os autores mostraram que apatita de carbonatito, ao contrário de apatita de rochas ígneas e metamórficas comuns, luminescem em azul devido à presença do  $\text{Eu}^{2+}$ , sendo considerada a razão  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}_{\text{total}}$  um bom indicador das condições de oxirredução. A presença do elemento  $\text{Mn}^{+2}$  em apatita tem uma resposta diferente dos elementos terras-raras, provocando luminescência na faixa do amarelo ao verde. Isto foi observado em apatita de pegmatitos em depósitos de origem hidrotermal.

Foi utilizada uma platina de catodoluminescência CITL MK5 acoplada a um microscópio ótico Zeiss AxioImager M2m e câmera de vídeo de alta resolução AxioCam MRc5, no CETEM.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura e microsonda eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura foi útil para dar subsídio à caracterização morfológica, e determinação de contaminantes e associações da apatita (no caso da amostra dos estudos de bancada). Foram determinadas as estequiometrias de apatita e carbonatos, para possibilitar o mapeamento das variações composicionais desses minerais.

Dois diferentes tipos de espectrômetros acoplados a microscópios eletrônicos podem ser utilizados para detecção dos raios-X característicos, possibilitando a obtenção de microanálises qualitativas e quantitativas. Estes espectrômetros são conhecidos como dispersão de comprimento de onda (WDS), onde cristais analisadores são empregados para diferenciação dos raios-X segundo o comprimento de onda da radiação; e espectrômetro de dispersão de energia (EDS), que discrimina todo o espectro de energia por detectores de estado sólido como Si(Li), Ge ou silicon strip.

As observações texturais e microanálises foram realizadas com microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com emissão de elétrons por canhão de emissão de campo - FEG (*field emission gun*) da marca FEI, equipado com espectrômetro de dispersão de energia Oxford - Inca *Energy* e operado com tensão 15kV, *spot size* 4.5-5.0 e tempo de contagem de 30segundos para os espectros EDS, no CDM-Vale (Santa Luzia). O recobrimento condutor das amostras com carbono foi feito na evaporadora Jeol

modelo JEE 420, a espessura da película de carbono nas seções foi de aproximadamente 30nm. As imagens foram geradas por elétrons retroespalhados (BSE).

Foram realizadas análises por WDS na microsonda eletrônica no CRTI (Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação) da UFG (Universidade de Goiás), onde as seções polidas foram recobertas com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL - JEE-420. A espectrometria por dispersão de comprimento de onda (WDS) foi realizada em uma microsonda eletrônica JEOL JXA-8230, com cinco detectores WDS com os cristais LDE1, LDE2, TAP, PET/L-H e LIF-L/H. Também se utilizou para controle um detector EDS JEOL acoplado ao microscópio. O equipamento possui um sistema de imagens eletrônicas de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). As análises foram executadas sob uma condição de corrente de 15kV e 20nA com abertura de feixe de 5 $\mu$ m para apatita e 15kV e 5nA com abertura de feixe de 5 $\mu$ m para carbonatos. O tempo de análise variou de 10 a 30segundos por elemento de acordo com a abundância esperada no mineral. E os dados foram tratados pelo software IoGas (Reflex).

Algumas análises de WDS apresentaram baixos valores de fechamento, e foram excluídas da análise do cálculo estrutural; o critério foi cortar as análises com fechamento abaixo de 92%.

#### 4.2.5 Análise mineralógica automatizada

O QEMSCAN e o MLA são sistemas automatizados de análise mineralógica, que automatizam MEV, EDS e softwares para análise de imagens. Através da integração entre o hardware e o software constituintes do sistema, o QEMSCAN identifica os minerais através dos espectros de EDS obtidos em cada ponto de uma malha pré-definida. O objetivo é gerar informação mineralógica de forma rápida e precisa através da integração de microscopia eletrônica, química mineral e análise de imagem.

A identificação das fases na amostra se dá pela comparação imediata do espectro de EDS com os dados de um banco de espectros de fases definidas por sua composição química. As imagens coletadas durante as análises são processadas pelo software, no qual as partículas podem ser classificadas segundo diferentes parâmetros, como composição química e mineralógica, tamanho de partícula, liberação das fases minerais, porosidade, etc. O sistema QEMSCAN efetua a análise e o software individualiza as partículas e as classifica, sendo ele utilizado para quantificação dos minerais presentes

na amostra ROM composta, e nos produtos da flotação, no CDM-Vale. Sistema automatizado de análise de imagem QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Materials by Scanning Electron Microscopy) 650, composto por MEV FEI Quanta 650 operando com fonte de tungstênio, modo alto vácuo, 25kV de aceleração do feixe e 10nA de corrente na amostra, e dois espectrômetros por dispersão de energia (EDS) tipo SDD Bruker XFlash 5030.

O MLA (Mineral Liberation Analyser) utiliza imagens de elétrons retroespalhados para separar, com base nas diferenças de nível de cinza da imagem obtida, resina, partículas e os diferentes domínios em cada partícula, que são classificados por sua composição química através de análises por EDS. Esse sistema foi utilizado para levantamento da composição mineralógica dos litotipos individualmente, e para análise de liberação da amostra ROM, sendo executada no CETEM.

#### 4.2.6 Microflotação

Testes de microflotação normalmente são realizados em tubo de Hallimond com adição de coletores em dosagens pré-determinadas. O intuito da utilização dessa técnica foi avaliar a resposta dos minerais puros perante a flotação tradicional com ar e utilizando CO<sub>2</sub> como gerador de bolhas. Avaliou-se somente o sulfossuccinato como coletor. Os testes foram feitos nas mesmas condições tanto para a apatita, quanto para os carbonatos. O objetivo foi estimar o efeito da troca de ar por dióxido de carbono, e não o tipo de coletor, nem pH.

Nos testes executados nas dependências do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM-Vale) (Figura 4.3) utilizou-se o mesmo pH, variou-se a concentração do sulfossuccinato e o gás utilizado. Seguem os parâmetros operacionais fixados:

- Vazão do fluxo de gás, ar (40mL/min) e CO<sub>2</sub> (100mL/min)
- Faixa granulométrica, -150+74um
- Massa inicial, 1g
- Agitação magnética, o suficiente para manter as partículas em suspensão
- Tempo de condicionamento mineral-reagente, 2minutos
- Tempo de flotação, 1minuto



Figura 4.3 - Foto da montagem dos testes de microflotação, foram utilizados gás de linha, tanto de ar comprimido quanto de CO<sub>2</sub>

Tomou-se o cuidado de utilizar dois tubos, o primeiro serviu para minimizar o efeito do primeiro pulso de gás, quando se aciona a linha.

#### 4.2.7 Potencial zeta

A adsorção de coletores e reagentes modificadores na flotação de minerais de óxido e silicato são controlados pela dupla camada elétrica na interface mineral-água. Nos sistemas onde o coletor é adsorvido fisicamente, a flotação com coletores aniônicos ou catiônicos depende do carregamento da superfície mineral de forma oposta. Ajustar o pH do sistema pode melhorar ou evitar a flotação de um determinado mineral. Assim, o ponto de carga zero (PZC) do mineral é a propriedade mais importante nesses sistemas. O comprimento da cadeia de hidrocarbonetos do coletor também é impactante, porque a associação com a cadeia aumenta a adsorção, uma vez que os íons tensoativos se agregam formando hemimicelas na superfície. Os coletores com forte potencial de quimissorção podem induzir a flotação mesmo quando o coletor e a superfície mineral são carregados de forma semelhante, mas elevar o pH muito acima do PZC pode

atrapalhar a quimissorção. O potencial zeta pode ser usado para delinear fenômenos interfaciais nesses vários sistemas (FUERSTENAU & PALMER, 1976).

As medições de potencial zeta fornecem uma forma direta de determinar mecanismos de adsorção e condições em tais sistemas. Os coletores catiônicos adsorvem quando a carga de superfície no mineral é negativa, e vice-versa para coletores aniônicos. As separações são baseadas em diferenças nos pontos de carga zero (PZC) de minerais em um minério. Para os coletores de adsorção física, os íons do surfactante podem ser aderidos no plano Stern, formando hemimicelas através da associação da cadeia de hidrocarbonetos. (FUERSTENAU & PALMER, 1976).

A determinação da carga elétrica de superfície dos minerais puros foi realizada através de medidas de potencial zeta. Essas medidas foram feitas usando um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA, do laboratório de Engenharia da UFMG.

A suspensão foi preparada com 0,1g de mineral e 100ml de solução em uma proveta que era sempre agitada antes da medição do pH desejado (9,5), o tamanho de partícula foi +37 $\mu$ m. A dosagem utilizada de coletor foi de 100mg/L na solução. Nos testes com adição de CO<sub>2</sub> foi utilizada a parte inferior do tubo de Hallimond para condicionamento e passagem do gás, e pH final resultante ( $\approx$ 4,8).

#### 4.2.8 LA-ICP-MS

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e amostragem por ablação a laser (LA-ICP-MS, do acrônimo em inglês) é uma poderosa técnica para análise geoquímica, que combina limites de detecção extremamente baixos com velocidade de análise. Pode determinar praticamente qualquer elemento da tabela periódica em concentrações de ppm, com resolução espacial de até 20 $\mu$ m (PERKINS & PIERCE, 1995).

O primeiro uso de LA com ICP-MS foi publicado por Alan Gray (Gray, 1985), logo após a primeira instalação do primeiro ICP-MS comercial em 1984. Agora, o número de publicações é enorme e a técnica tem sido amplamente aceita em muitos campos, sendo a geologia uma área na qual têm-se muitas aplicações. Qualquer amostra de sólido ou líquido que pode ser contida em uma célula adequada pode ser analisado (LONGERICH, 2008).

Ablação a laser é a técnica de amostragem sólida mais versátil para ICP-MS. Quando a energia suficiente sob a forma de um raio laser focado é direcionada para a amostra, o material da superfície é pulverizado e vaporizado. A pluma de vapor e matéria em partículas é transportada em um gás portador de argônio para o plasma indutivamente acoplado para atomização e ionização (FRYER et al., 1995). Estes íons são separados em função da sua razão massa/carga no espectrômetro (Figura 4.4).

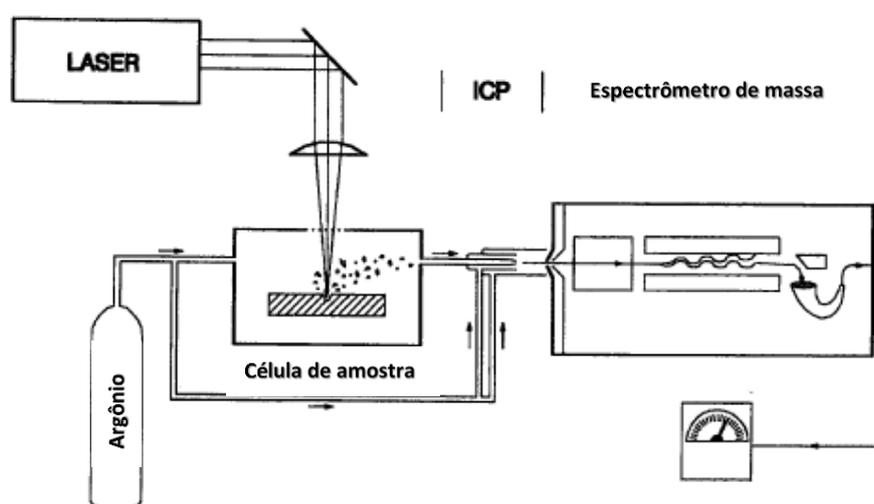


Figura 4.4 - Diagrama esquemático de uma montagem de LA-ICP-MS (FRYER *et al.*, 1995)

Inicialmente, o laser era utilizado na excitação e ionização de amostras pela formação de plasma *in situ* e acoplamento com espectrometrias de emissão ótica (OES), absorção atômica (AAS) ou de massas (MS) (LONGERICH, 2008).

Os limites de precisão e detecção de LA-ICP-MS são funções complexas de muitas variáveis. As variáveis fundamentais são o volume do furo (daí a massa de material ablado) e o tempo de contagem por elemento para a massa de ablação. O tamanho do furo depende de várias condições (tempo de ablação, intensidade do laser e mineral), e determina a quantidade de material apresentado para o ICP para análise. Um furo maior resulta em maiores taxas de contagem e limites de detecção, melhorando a precisão. Como o tempo de ablação é geralmente controlado pela espessura da amostra ou por resolução espacial, o tempo de contagem por elemento é em grande parte em função do número de elementos que serão determinados. Como o espectrômetro de massa é um analisador sequencial, um número maior de elementos em uma análise resulta em menor proporção de tempo de contagem por elemento, estatísticas de contagem mais pobres e, conseqüentemente, degradação dos limites de precisão e detecção. Portanto, os

protocolos são necessários, e não existem valores únicos para esses parâmetros. Da mesma forma, a precisão de uma análise depende da massa de material ablado e o tempo de contagem por elemento utilizado. (JACKSON et al. 1992)

Os elementos traços (Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Th, U.) foram medidos em 100 grãos de apatita, e 50 de carbonatos da amostra composta ROM do SIC-Catalão. Foram realizadas análises nos grãos individualmente para caracterizar a composição química e para ver se são quimicamente diferentes. As análises foram adquiridas em um equipamento ICP-MS Thermo-Finnigan Element acoplado com amostrador laser PHOTONMACHINES G2, com laser com comprimento de onda de 213um, da Universidade Federal de Ouro Preto. O laser foi emitido com uma taxa de repetição de 10Hz, usando 6J/cm<sup>2</sup> de energia e com 30μm de diâmetro do feixe para restringir as variações internas dentro dos grãos. Cada análise consistiu em 20s de background (gas blank) seguido por 50s de ablação de laser. Hélio foi utilizado como gás carreador. Vidro silicático sintético NIST-612 foi utilizado para calibrar os dados de massa dos elementos traços, e o Ca estequiométrico foi utilizado como padrão interno. BHVO, BCR e NIST 610 foram utilizados como padrões secundários e para controle das análises. O sinal do tempo de resolução foi processado utilizando o pacote de software Glitter.

#### 4.2.9 Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

A técnica de XPS é baseada na descoberta de Heinrich Hertz em 1887, o efeito fotoelétrico. O feixe de fotoelétrons incide sobre a superfície e interage com as camadas eletrônicas dos átomos da superfície (BRIGGS, 1998).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) é uma técnica muito usada na investigação da composição química de superfícies. É uma técnica não destrutiva, sensível a praticamente todos os elementos e fornece informação sobre a natureza química da ligação. É adequada para superfícies, mas não tanto para a amostra bulk. (MOULDER, 1992)

A espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) foi desenvolvida no em meados da década de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo de pesquisa no Universidade de Uppsala, Suécia. A técnica foi conhecida pela primeira vez pelo acrônimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). O advento da fabricação comercial de equipamentos de análise de superfície no início de 1970 permitiram a aquisição de equipamentos em laboratórios no

mundo inteiro. Em 1981, Siegbahn foi condecorado com o prêmio Nobel de Física por seu trabalho com XPS (MOULDER, 1992).

A análise de superfície por XPS envolve a irradiação de um sólido em vácuo com raios-X monoenergéticos e análise dos elétrons emitidos por energia. O espectro é plotado do número de elétrons detectados por intervalo de energia versus energia cinética. Cada elemento possui um espectro exclusivo, sendo o espectro de uma amostra o somatório dos constituintes individuais. Como o caminho livre médio de elétrons em sólidos é muito pequeno, os elétrons detectados são originários desde as camadas mais internas até a superfície atômica, tornando o XPS uma técnica sensível à superfície para análises químicas. Os dados quantitativos podem ser obtidos a partir de alturas de pico ou áreas de pico, gerando um gráfico com eixos de contagem de elétrons versus energia de ligação. Os estudos geralmente podem ser feitos a partir da medida exata do pico, posições e separações, bem como de determinadas características espectrais (MOULDER, 1992).

Fotoelétrons são emitidos no processo fotoelétrico, e elétrons Auger são emitidos devido ao relaxamento dos íons energéticos restantes após a fotoemissão. Esta emissão dos elétrons Auger, ocorre aproximadamente  $10^{-14}$  segundos após o evento fotoelétrico. No processo Auger, um elétron cai dentro da vaga orbital interna, e um segundo elétron é emitido, carregando o excesso de energia (Figura 4.5). O elétron Auger possui energia cinética igual a diferença entre a energia do íon inicial e a dupla carga do íon final, e é independente do modo de ionização inicial. O somatório das energias dos elétrons emitidos não pode exceder a energia dos fótons ionizantes (MOULDER, 1992).

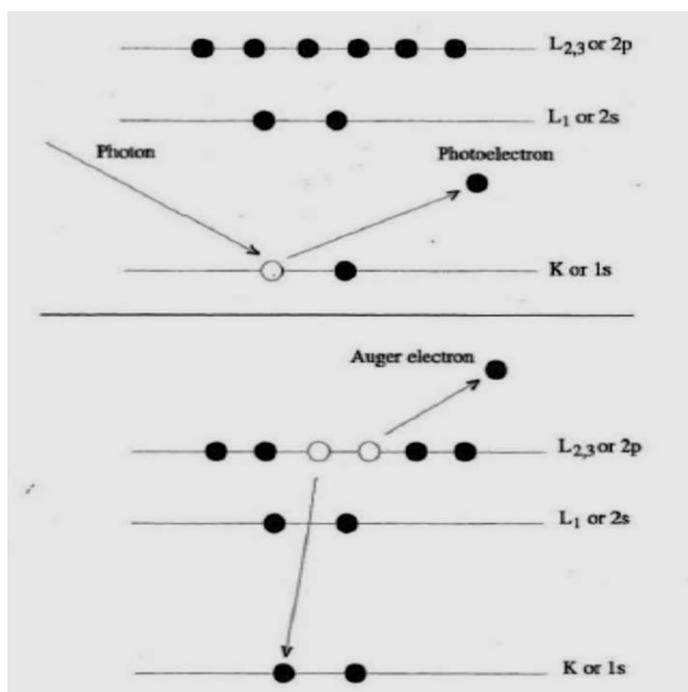


Figura 4.5 - Processo de emissão para um modelo atômico (MOULDER, 1992).

Instrumentos de XPS consistem em uma fonte de raios-X, analisador de energia de fotoelétrons, e um detector de elétrons. Para análise a amostra tem que ser colocada em uma câmara de alto vácuo. Considerando que a energia de fotoelétron depende de energia do raios-X, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é analisada por um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétron ou um detector multicanal (MOULDER, 1992).

As medidas foram efetuadas nas amostras puras de apatita, e em apatita após adsorção de reagente em atmosferas diferentes. As análises foram feitas no equipamento SPECS PHOIBOS 100/150 do laboratório de Superfícies e Nanoestruturas LabSurf do CBPF, com energia monocromática de 1486.6eV produzido pela fonte de AlK $\alpha$ , ângulo de coleta de 20°, E<sub>pass</sub> de 15.5eV e passos de 0.5eV e 0.02eV, para as medidas feitas no espectro survey e nos espectros de alta resolução de energia, respectivamente.

A Figura 4.6 mostra a distribuição dos diversos componentes no espectrômetro utilizado nas análises desse trabalho.

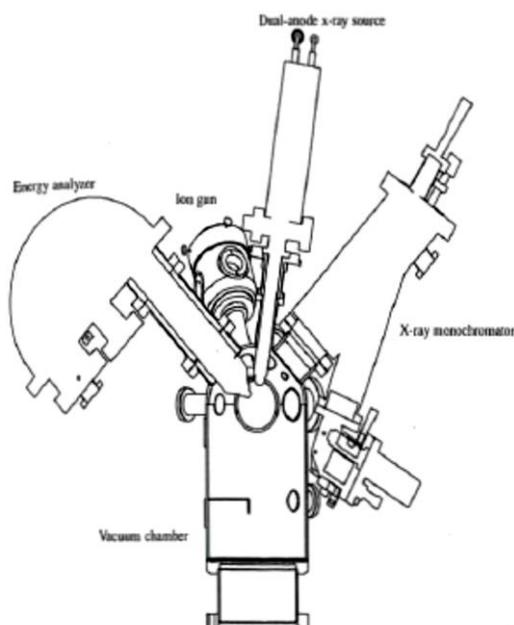


Figura 4.6 - À esquerda diagrama esquemático de um analisador de XPS (Fonte: MOULDER, 1992); à direita equipamento de XPS do laboratório de Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas –LabSurf do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - RJ)

A calibração das amostras foi feita através do pico do C1s = 284,6eV, considerado como carbono puro, hidrocarboneto ou carbono adventício. Para o ajuste dos picos dos fotoelétrons emitidos para o O1s, F1s, C1s, Mg1s, Ca2p, P2p, Si2p, Fe2p e S2p foi utilizado o software CASA-XPS em conjunto com o handbook XPS (MOULDIER, 1992) dentre outros artigos. A diferença de energia dos subníveis  $\Delta(2p_{3/2} - 2p_{1/2})$  do Ca, P, Fe e Si e S foram 3,55eV, 0,84eV, 13,6eV, 0,6eV e 1,18eV. As razões Ca/P, C/S, F/Ca, Mg/Ca, C/Ca, Fe/Ca, Si/Ca e S/Ca foram calculados a partir da relação das áreas de cada pico com respeito ao fator de sensibilidade de cada elemento.

### 4.3 Ensaios de flotação

#### 4.3.1 Preparação das amostras

##### *Moagem e deslamagem*

A etapa de preparação da amostra para a flotação contempla as etapas de moagem, deslamagem e separação magnética de baixo campo. Realizou-se uma moagem em moinho de barras até a obtenção de produto com granulometria P80 em 106 $\mu$ m, o qual alimentou a etapa de deslamagem, que foi realizada no loop de deslamagem em ciclone de 40 mm de diâmetro. As condições operacionais de porcentagem de sólidos, pressão,

diâmetro de inlet, apex e vortex do ciclone foram adequadas para conferir um corte granulométrico para o overflow do ciclone entre 15 e 20  $\mu\text{m}$ . Descartou-se o overflow, e o underflow seguiu para a etapa de separação magnética no equipamento L8 com campo magnético em 1000Gauss.

A Figura 4.7 mostra o desenho esquemático utilizado na etapa de preparação da amostra de minério ROM utilizada neste estudo. Cada operação unitária foi realizada em batelada com amostras de 20kg de sólidos base seca.

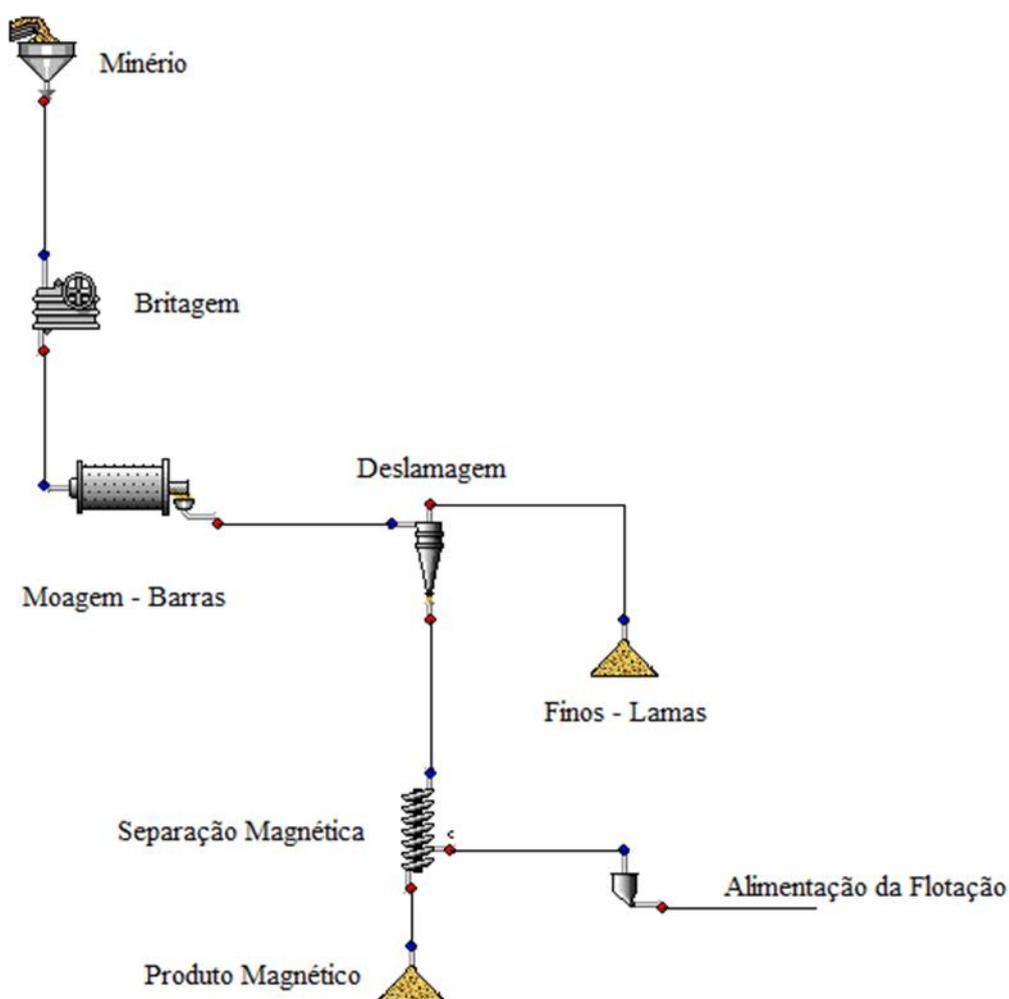


Figura 4.7 - Fluxograma esquemático da etapa de preparação da amostra de minério ROM. Etapas de moagem, deslamagem e separação magnética de baixo campo.

Foram utilizadas alíquotas da amostra de minério SIC de Catalão com  $P_{80}=106 \mu\text{m}$ , por se tratar de uma faixa granulométrica onde a liberação da apatita em relação a ganga carbonática já é favorável à flotação do mineral de interesse. Foram testadas condições diferentes de flotação, a fim de se entender o comportamento dos minerais. Abaixo o balanço de massa das etapas de deslamagem e separação magnética (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Balanço das etapas de deslamagem e separação magnética.

<b>PRODUTOS</b>	<b>BALANÇO</b>	
	<i>MASSA</i>	<i>DISTRIB.</i>
<b>1 - Deslamagem</b>	<i>kg</i>	<i>%</i>
<i>Alimentação</i>	19,03	100,00
<i>Underflow</i>	14,83	77,93
<i>Overflow</i>	4,2	22,07
<b>2 - Separação magnética</b>	<i>kg</i>	<i>%</i>
<i>Magnético</i>	1,14	7,95
<i>Não magnético</i>	12,90	92,05

A composição mineralógica da alimentação da flotação é apresentada no gráfico da Figura 4.8. Ao comparar-se com a amostra global pode-se observar uma redução considerável nos filossilicatos, e minerais de ferro, que são retirados nas etapas de pré-concentração (deslamagem e separação magnética). E tem-se um enriquecimento em apatita, de 15,4 para 19,8%.

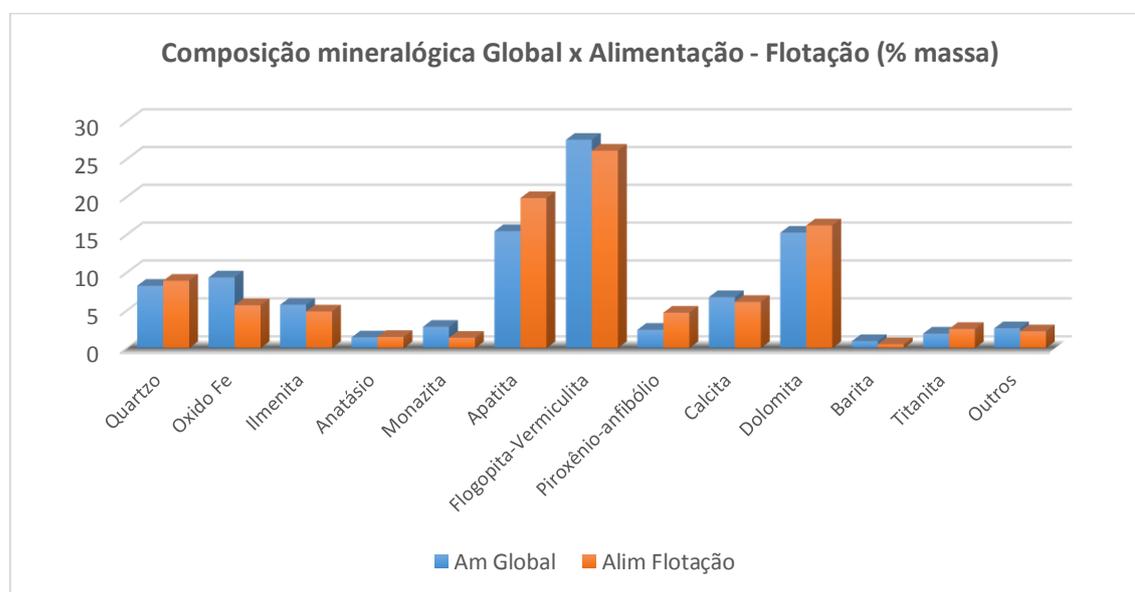


Figura 4.8 - Composição mineralógica da amostra global e alimentação da flotação (% massa)

### 4.3.2 Fluxograma

É importante realizar a flotação da barita no processo, antes da flotação da apatita, caso contrário o concentrado final será contaminado com barita, devido a seu comportamento semelhante à apatita (MATIOLO et al. 2012).

Os ensaios de flotação de barita (Figura 4.9) foram realizados em uma máquina de flotação Denver, com uma etapa rougher utilizando cetil-estearil sulfato de sódio como coletor da barita. O condicionamento da polpa foi feito com 60% de sólidos em peso, e na flotação entre 35-38% de sólidos em peso. O tempo de condicionamento com o coletor foi de 2 minutos, e 15 segundos com o espumante, em pH mantido em 9,5 (regulado com NaOH). Utilizou-se ar com vazão fixa em 2,5L/min. A dosagem de coletor de barita foi fixada em 300g/t e a dosagem de espumante em 30g/t. A flotação foi realizada até a exaustão da espuma (em torno de 4 minutos).

Após a flotação de barita fez-se a filtragem da polpa do afundado, que seguiu para flotação de apatita (Figura 4.9), condicionou-se essa polpa com o depressor (fubá) e coletor sintético de apatita (sulfossuccinato) com 60% de sólidos na própria célula de flotação com um agitador. Após o tempo de condicionamento (5 min depressor, e 3 min coletor) com os reagentes, a polpa foi diluída até aproximadamente 35% de sólidos em peso. Com o concentrado obtido na primeira etapa de flotação (rougher), foi realizada a etapa de flotação cleaner sem adição de reagentes. Nessa etapa o ar foi substituído por CO<sub>2</sub> para geração de bolhas. Com a injeção desse gás, o pH reduz de 9,5 para a faixa entre 5,8-6,2, logo nos primeiros segundos. Realiza-se a flotação até a exaustão da espuma e o concentrado segue para etapa recleaner, onde também se utiliza gás carbônico.

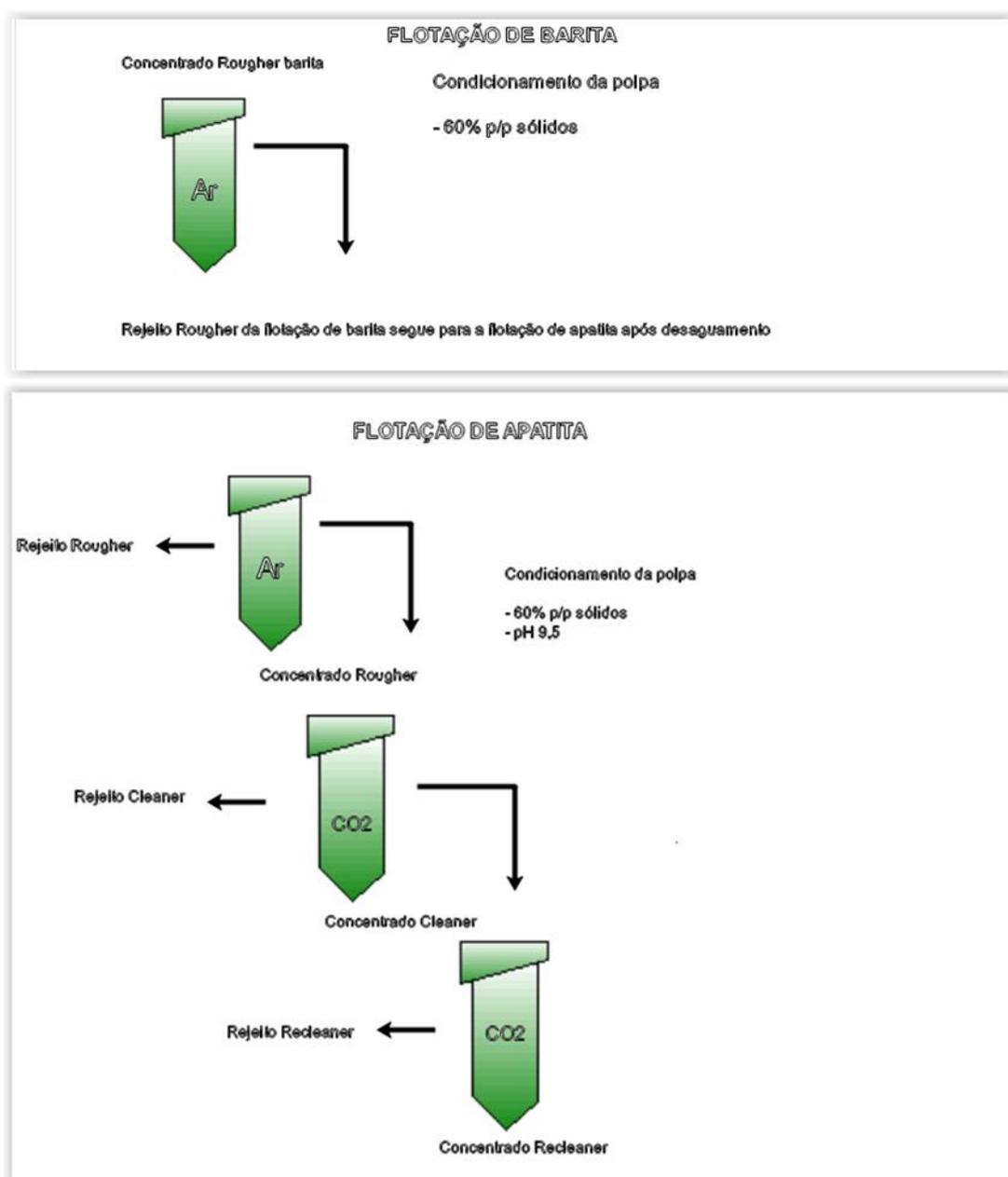


Figura 4.9 - Fluxograma de flotação de apatita com flotação prévia de barita.

Também foi realizado com esse minério SIC Catalão um ensaio que simula a rota utilizada para obtenção de concentrado de apatita no minério SIC de Araxá (Figura 4.10), da mina do Barreiro. A amostra foi preparada da mesma forma com  $P_{80}=106\mu\text{m}$ . Nesse ensaio, também houve a flotação prévia da barita, porém adicionou-se uma etapa de flotação direta de carbonatos com etapas rougher e cleaner, utilizando ácido graxo de coco como coletor de carbonatos e  $\text{CO}_2$  para geração de bolhas. O rejeito cleaner da flotação de carbonatos seguiu para flotação de apatita, onde utilizou-se sulfossuccinato como coletor, fubá como depressor, e ar para geração de bolhas. A flotação de apatitas contou com as etapas rougher, cleaner e recleaner.

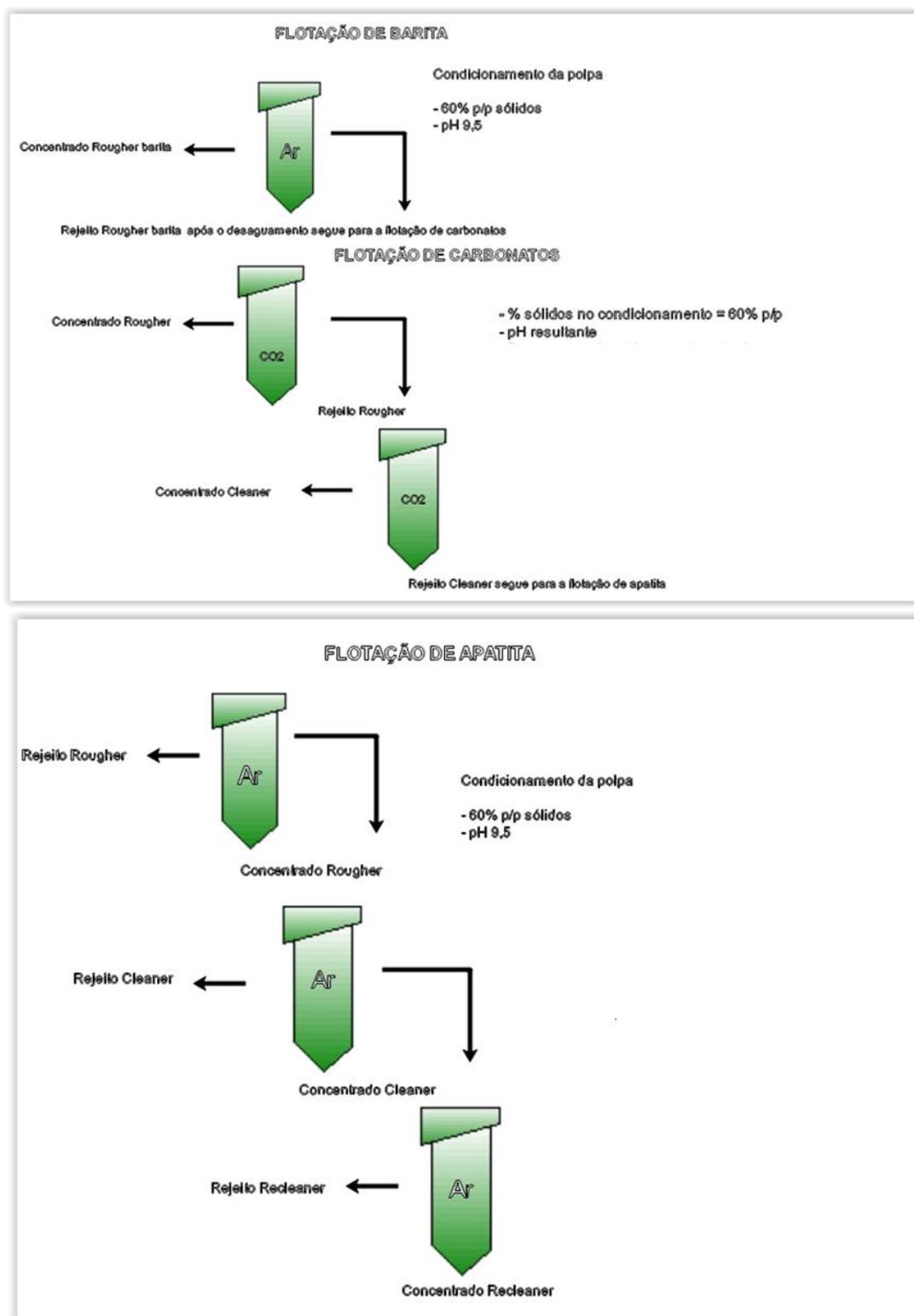


Figura 4.10 - Fluxograma de flotação de apatita com flotação prévia de barita e carbonatos.

Todos os produtos obtidos nos ensaios de flotação (concentrados e rejeitos) foram desaguados e filtrados, e após a secagem, as amostras foram enviadas para os laboratórios de análises químicas e análises mineralógicas no CDM (Vale).

### 4.3.3 Condições dos testes

Nos três ensaios (1, 2 e 3) houve uma flotação prévia de barita, antes da etapa de flotação de carbonato e/ou apatita. Em todos ensaios foi utilizada água de torneira do CDM-Santa Luzia (MG), e os reagentes e condições de flotação são detalhados na Tabela 4.4 e 4.5.

No ensaio 1, o minério fosfático é submetido previamente a uma flotação seletiva de calcita e dolomita com a utilização de um ácido graxo de cadeia curta como coletor de carbonatos, e injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para geração de bolhas. Em seguida, tem-se a flotação da apatita em pH alcalino com a utilização de um coletor sintético.

No ensaio 2 a amostra foi submetida a rota desenvolvida para o minério sílico-carbonatado de Catalão, que consiste em uma etapa de flotação de carbonatos e apatitas utilizando sulfossuccinato como coletor com ar na etapa rougher, seguida de uma flotação de apatita com adição de CO<sub>2</sub> no sistema de geração de bolhas na etapa cleaner. Esse processo de flotação foi testado em escala industrial em duas ocasiões na usina de Catalão (VALE FERTILIZANTES, 2011).

No ensaio 3 foi simulada a flotação direta de apatita com sulfossuccinato sem a adição de CO<sub>2</sub>, utilizando-se somente ar em todas as etapas para geração de bolhas.

Tabela 4.4 - Tabela de reagentes dos ensaios de flotação de barita, carbonatos e apatita.

<b>Reagente</b>	<b>Função</b>	<b>Dosagem utilizada</b>
Cetil-estearil sulfato de sódio	Coletor de barita	300g/t
Ácido graxo de coco	Coletor de carbonatos	200g/t
Dióxido de carbono	Geração de bolhas e modificador de superfície	2,0 – 3,0L/min
Sulfossuccinato	Coletor de apatita	450g/t
Fubá de milho gelatinizado	Depressor	500g/t
Hidróxido de sódio	Regulador de pH e para saponificação do ácido graxo	pH=9,5

Tabela 4.5 - Tabela de condições dos ensaios de flotação de barita, carbonatos e apatita.

Condições	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
<b>Coletor</b>	ácido graxo + sulfossuccinato	sulfossuccinato	sulfossuccinato
<b>pH</b>	resultante + 9,5	9,5+resultante	9,5
<b>atmosfera</b>	CO <sub>2</sub> +ar	ar+CO <sub>2</sub>	ar

## 5. RESULTADOS

### 5.3 Caracterização dos litotipos

Foram recebidas duas amostras dos litotipos que compuseram a amostra ROM, foscorito e flogopitito, para separação dos minerais e realização dos estudos fundamentais. Essas amostras já foram recebidas beneficiadas.

A composição mineralógica (Tabelas 5.1 e 5.2) indica que o flogopitito apresenta maior presença de filossilicatos e minerais de titânio, por se tratar de uma rocha da série petrogenética dos bebedouritos, enquanto o foscorito apresenta altos teores de apatita e carbonatos, quase não ocorrendo quartzo.

Tabela 5.1 - Composição mineralógica por MLA (% em massa) por fração granulométrica - foscorito (KAHN et al. 2012)

Fração (mm)	Total +0,020	+0,15	-0,15+0,074	-0,074+0,037	-0,037+0,020
<b>apatita</b>	25	18	27	27	22
<b>mica</b>	5,3	23	3,3	5,5	4,8
<b>vermiculita</b>	14	26	11	13	19
<b>quartzo</b>	1,2	1,0	1,3	1,1	1,2
<b>calcita</b>	15	7,6	16	15	15
<b>dolomita</b>	31	21	34	30	27
<b>magnetita/goethita</b>	4,2	1,7	4,0	4,4	4,9
<b>ilmenita</b>	2,1	0,6	2,0	2,2	2,7
<b>barita</b>	0,8	0,2	0,8	0,6	1,2
<b>outros</b>	1,4	0,9	0,6	1,2	2,2

Obs: outros = k-feldspato, priderita, minerais de zircônio, anatásio, titanita, piroxênio-anfibólio, pirocloro

Tabela 5.2 - Composição mineralógica por MLA (% em massa) por fração granulométrica - flogopitito (KAHN et al. 2012))

Fração (mm)	Total +0,020	+0,21	- 0,21+0,15	- 0,15+0,074	- 0,074+0,037	- 0,037+0,020
<b>apatita</b>	19	5,3	14	24	20	14
<b>mica</b>	21	57	37	17	17	18
<b>vermiculita</b>	25	22	21	19	26	37
<b>quartzo</b>	10	5,8	10	11	11	9,7
<b>titanita</b>	8,9	3,1	7,3	11	8,9	6,2
<b>piroxênio- anfíbólio</b>	0,8	0,2	0,5	1,2	0,5	0,5
<b>calcita</b>	7,3	4,1	6,2	8,9	7,0	6,0
<b>magnetita/goethita</b>	2,2	1,3	1,8	2,4	1,9	2,4
<b>ilmenita</b>	3,5	0,5	1,7	3,4	4,3	3,8
<b>priderita</b>	1,4	0,2	0,4	1,3	1,6	1,8
<b>outros</b>	0,9	0,5	0,1	0,8	1,8	0,6

Obs: outros = k-feldspato, dolomita, minerais de zircônio, anatásio, Perovskita, barita, monazita, pirocloro

A apatita, tanto no flogopitito como no foscorito, ocorre preferencialmente em partículas livres, como grãos subédricos a subarredondados, com superfície lisa e homogênea, algumas vezes fraturada e zonada; microanálises por EDS mostraram conteúdos variados de Sr, F, e com menor frequência Na, Ce, La, Si, K, Fe e Mg.

As imagens de microscópio ótico da apatita nos dois litotipos mostram apatita na forma mista e/ou impregnada por óxido/hidróxidos de ferro (Figuras 5.1 e 5.2).

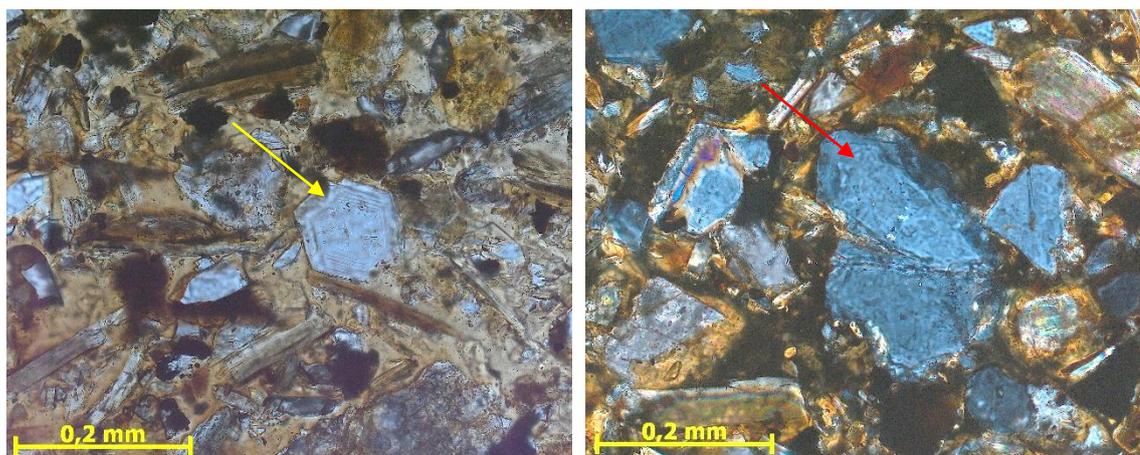


Figura 5.1 - Fotomicrografias de lâminas de grãos de apatita da amostra de flogopitito (seta amarela), à esquerda grão de apatita zonado, e à direita grão misto de apatita e flogopita (seta vermelha).

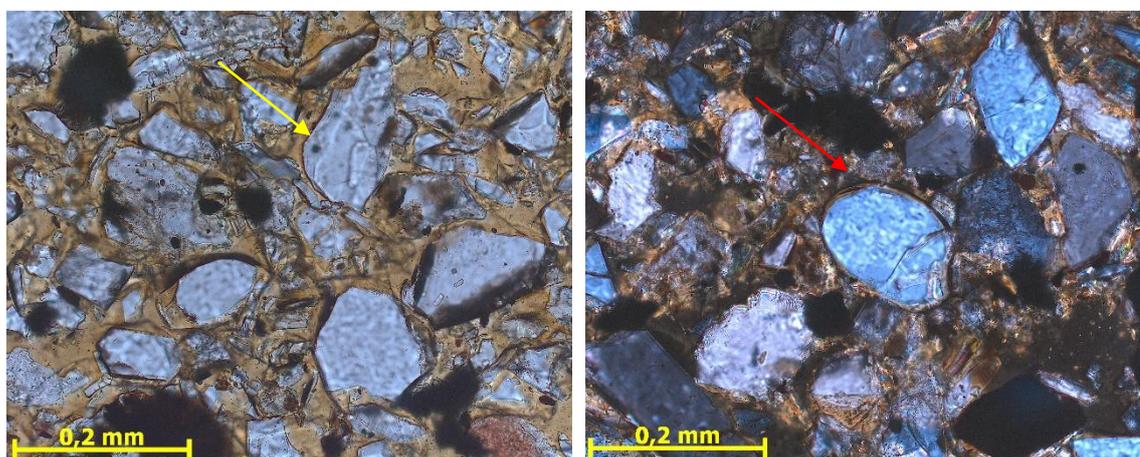


Figura 5.2 - Fotomicrografias de lâminas de grãos de apatita (seta amarela) da amostra de foscrito, à esquerda grãos de apatita associados a carbonato e hidróxido de ferro, e a direita grão arredondado de apatita envolvido por uma película de ferro (seta vermelha).

Em linhas gerais, as duas amostras apresentam mineralogia semelhante, porém em proporções variadas, sendo a amostra de flogopitito responsável pela maior parte dos filossilicatos e minerais de titânio na amostra composta (Tabela 4.1). A amostra de foscrito é responsável pela presença significativa de dolomita e ilmenita.

Nas imagens de catodoluminescência dos dois litotipos (Figuras 5.3 e 5.4) chama a atenção a presença de uma apatita esverdeada e azul. Predominância da apatita azul no flogopitito e a esverdeada no foscrito, com presença pouco frequente da apatita amarela em ambos.

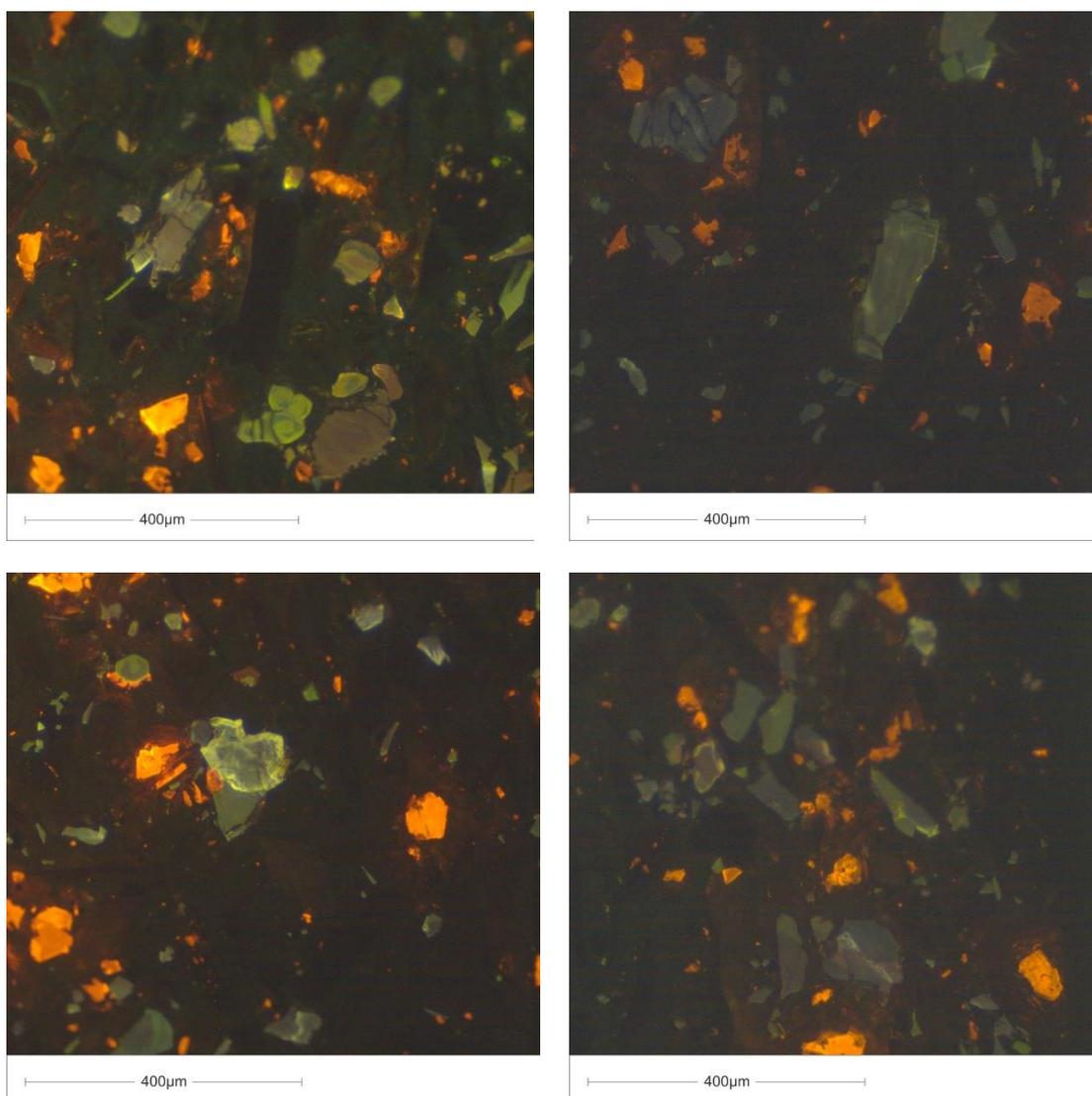


Figura 5.3 - Fotomicrografia de catodoluminescência na amostra de flogopitito mostrando apatita azul e esverdeada; a cor laranja é típica de calcita.

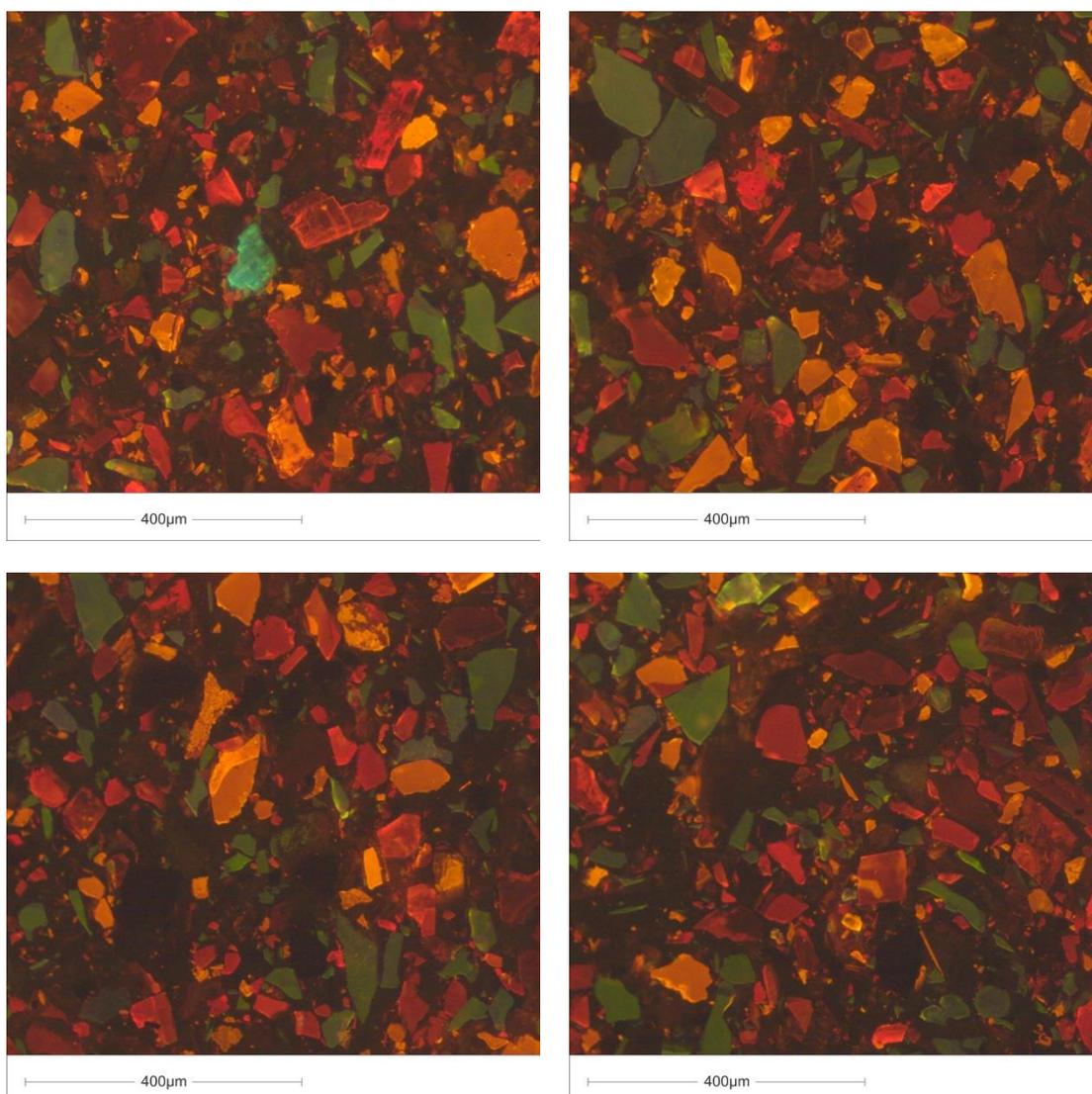


Figura 5.4 - Fotomicrografia de catodoluminescência na amostra de foscorito mostrando apatita azul e esverdeada; as cores vermelha e laranja são típicas de carbonatos.

#### 5.4 Caracterização da amostra ROM

A amostra de minério recebida da mina de Catalão, consiste em uma parte da pilha de homogeneização do minério britado que compôs o teste com CO<sub>2</sub> na usina industrial em 2011. Na Tabela 5.3 está ilustrado a sua composição química, o baixo fechamento analítico se dá por conta da presença de carbonatos. A amostra foi submetida a etapas de secagem, britagem e peneiramento, na qual obteve-se 100% <1mm.

Tabela 5.3 - Análise comparativa de teores dos óxidos majoritários entre a amostra inicial analisadas no CDM (alíquota da amostra ROM) e a amostra da pilha do teste industrial (VALE FERTILIZANTE, 2011).

Amostra	RCP	Teores (%)							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO	TiO <sub>2</sub>	Total
Amostra ROM	2,39	6,45	15,4	15,5	24,8	14,00	0,66	4,48	81,29
Programação da pilha – CMC	2,35	6,77	15,91	17,57	23,20	15,33	0,99	n.d.	82,12

Abaixo segue a curva granulométrica da amostra utilizada nos testes de flotação de bancada. A amostra apresenta aproximadamente 50% de material passante em 149µm (Figura 5.5), e cerca de 61% do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e 55% de CaO encontra-se nas frações granulométricas acima dessa granulometria (Tabela 5.4).

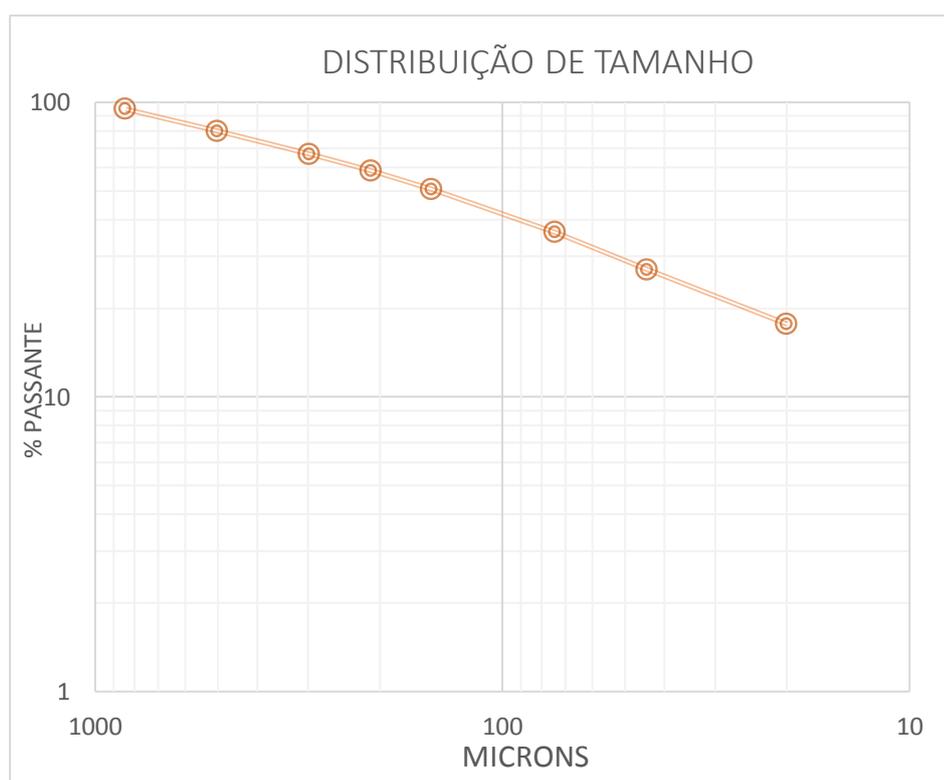


Figura 5.5 - Curva granulométrica da amostra britada <1mm (britador de mandíbulas e rolos).

A seguir a análise química e mineralogia da amostra composta do SIC de Catalão (Figura 5.6 e 5.7). Observa-se que o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se concentra nas frações grossas e intermediárias, mas mesmo nas frações finas ainda tem-se uma parcela significativa.



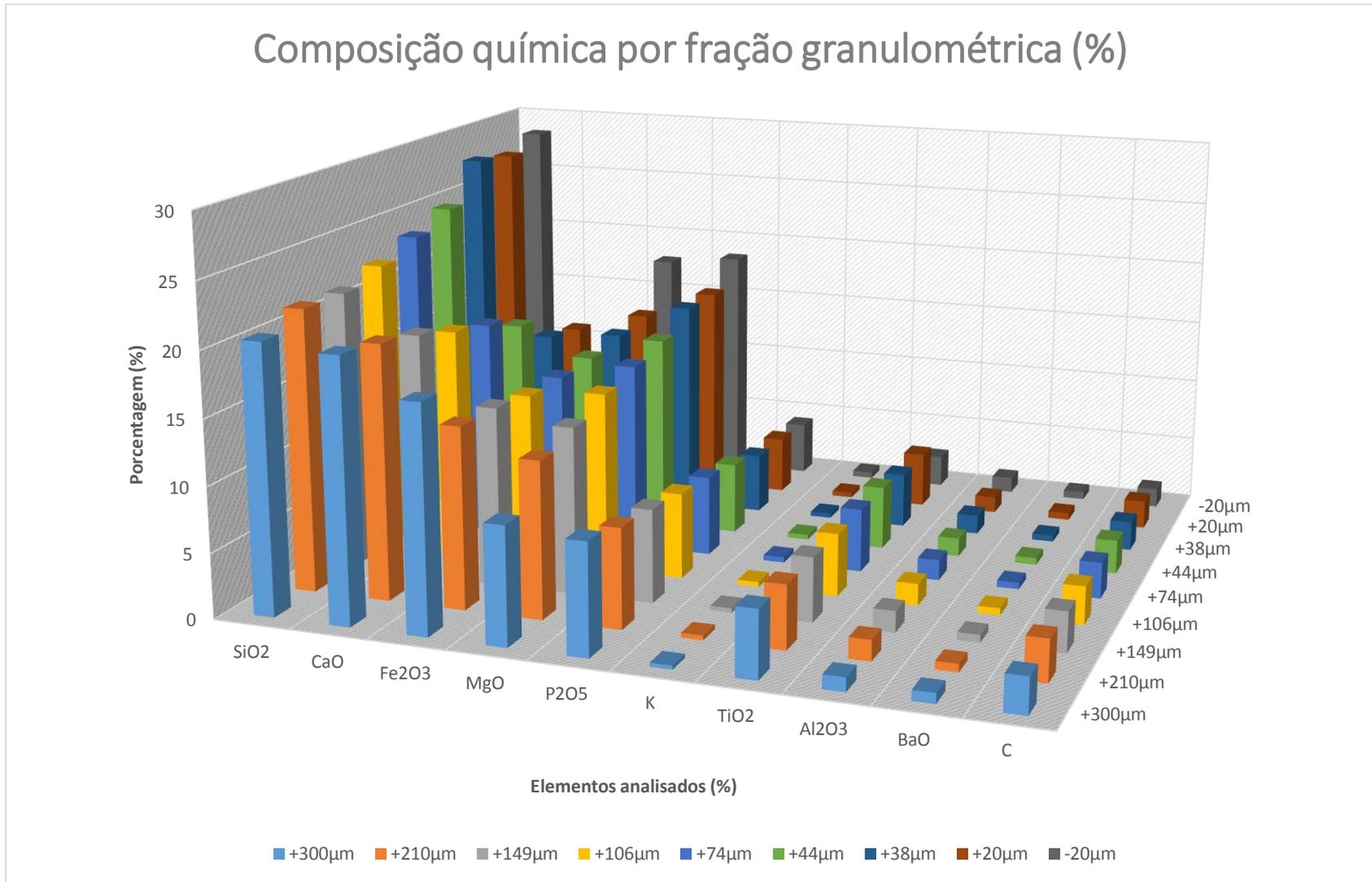
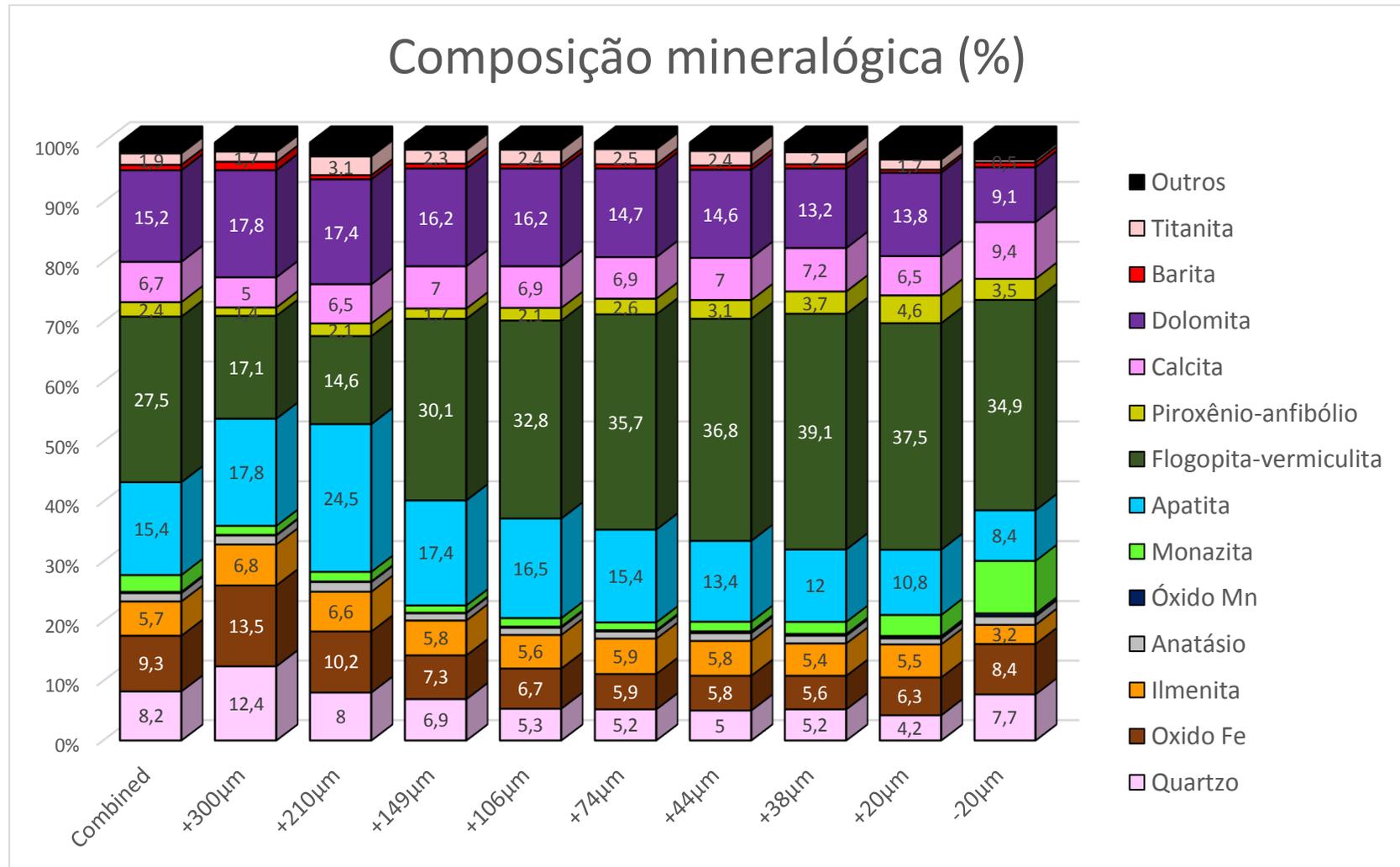


Figura 5.6 - Distribuição dos elementos químicos por fração granulométrica.



Obs: outros = priderita, minerais de zircônio, pirocloro, óx/hidróx. Mn, minerais do grupo da crandalita

Figura 5.7 - Composição mineralógica (QEMSCAN) por fração granulométrica e amostra global calculada.

A amostra inicial apresenta teor acima de 6,8% de  $P_2O_5$ , e carbono de 2,85%, reflexo do alto conteúdo de carbonatos. Os altos valores de Si e Mg se devem à presença de vermiculita, produto de alteração da flogopita. O teor de K de 0,37% confirma a alteração desse mineral, pois o potássio foi lixiviado da estrutura da flogopita formando vermiculita.

A amostra é rica em vermiculita e carbonatos, sendo que esses últimos são os principais desafios no processo de concentração de apatita por flotação. A vermiculita tende a se concentrar nas frações intermediárias e finas, mas uma boa parte irá ser retirada na deslamagem. Os carbonatos têm uma distribuição similar à da apatita, concentrando-se nas frações intermediárias e grossas. Os óxidos/hidróxidos de ferro, representado principalmente por magnetita e goethita, serão reduzidos significativamente nas etapas de separação magnética de baixo campo e de deslamagem.

A liberação da apatita (Figura 5.8) começa a ser significativa a partir da fração -150/+106 $\mu$ m; se considerar liberada uma partícula com teor >80%, tem-se acima de 80% de liberação das partículas mineralizadas nessa fração. A fração -20 $\mu$ m pode apresentar problema de distinção entre as partículas devido ao limite do tamanho do spot, que muitas vezes é maior que a própria partícula dificultando sua individualização.

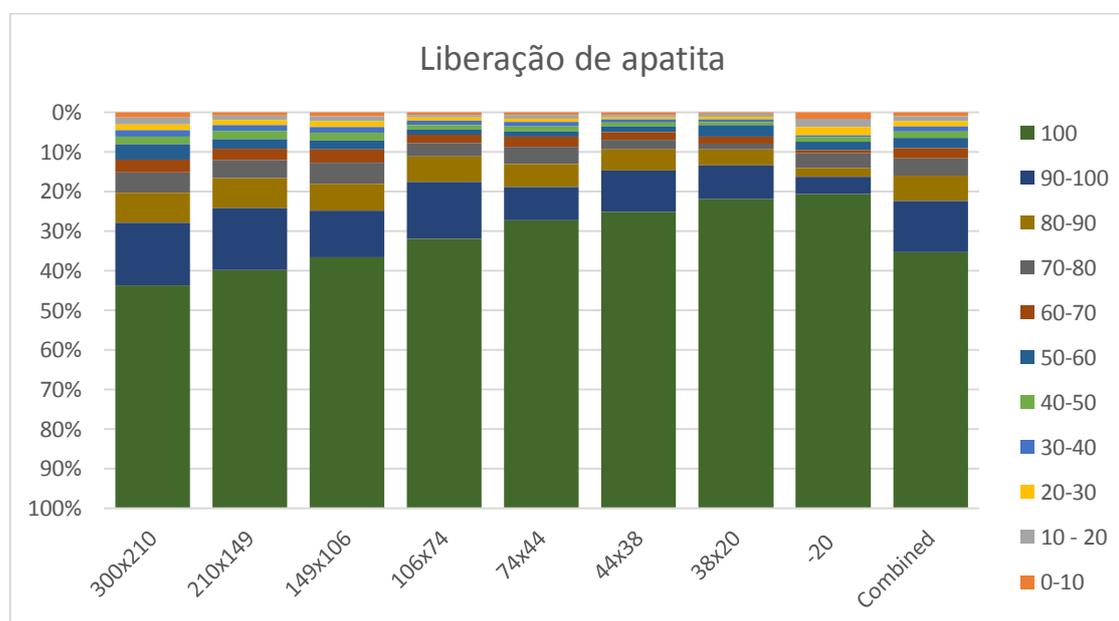


Figura 5.8 - Espectro de liberação da apatita, dado gerado por análise de MLA.

A dolomita e a calcita (Figuras 5.9 e 5.10) também têm uma melhora significativa na fração -149/+106 $\mu$ m, porém a porcentagem de teor nas partículas mineralizadas não representa mais que 80% com teor acima de 80%. Ou seja, os carbonatos encontram-se um pouco menos liberados que a apatita, mas ainda assim apresentam boa liberação. O

que também pode contribuir para a flotação desses minerais, em frações abaixo de 150 $\mu$ m.

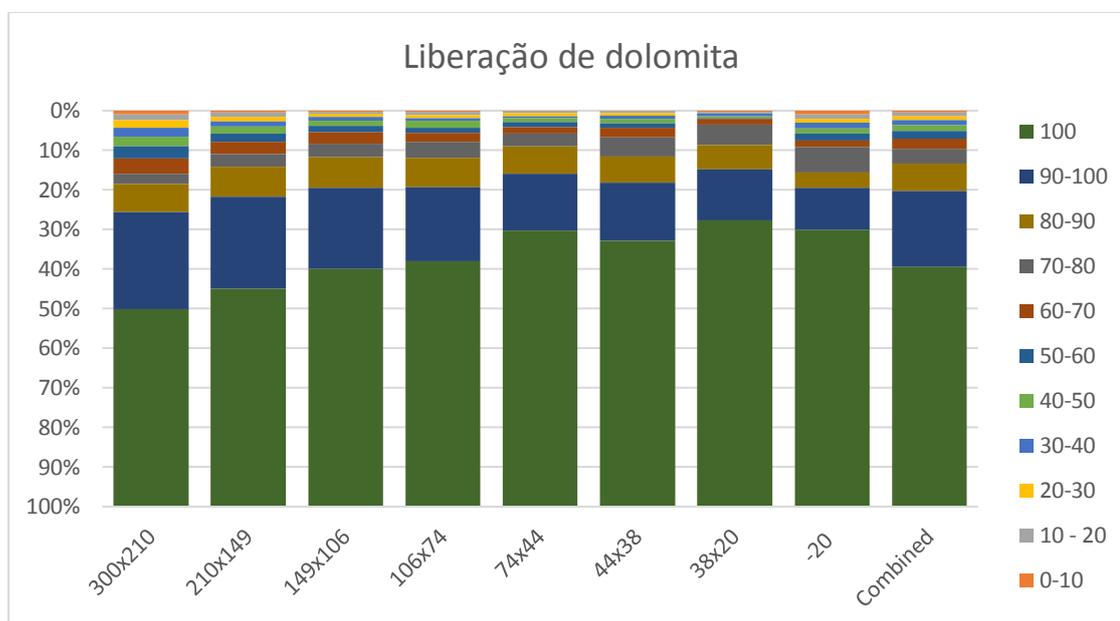


Figura 5.9 - Espectro de liberação da dolomita, dado gerado por análise de MLA.

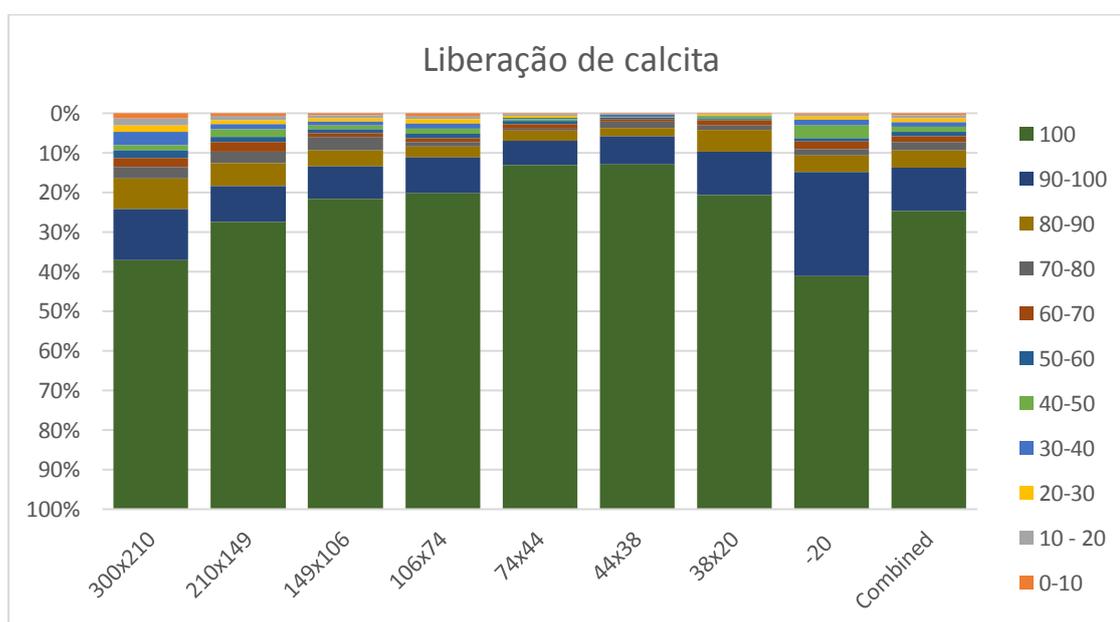


Figura 5.10 - Espectro de liberação da calcita, dado gerado por análise de MLA.

ais uma característica a ser levada em consideração é a associação mineral, pois as partículas de apatita que não estão liberadas estão associadas principalmente a calcita e dolomita, o que pode explicar o fato de algumas partículas não liberadas de carbonatos estarem presentes no concentrado final da flotação.

## 5.5 Química mineral

### 5.5.1 Minerais do grupo da apatita

As características morfológicas, químicas e cristalográficas dos diferentes tipos de apatita do minério sílico-carbonatado foram determinados por microscopia eletrônica, catodoluminescência (CL), microanálise por WDS (microsonda eletrônica) e LA-ICPMS (espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado e amostrador por ablação a laser). Este último foi utilizado para levantamento dos elementos traços, não detectáveis por WDS.

Foi utilizado a catodoluminescência na qual é bem fácil distinguir os tipos de apatita pelas cores, que geralmente, são respostas a esse fenômeno devido a sua variação química. No minério SIC de Catalão, como pode ser observado abaixo identificou-se três tipos: apatita azul, seguida da apatita de coloração esverdeada, e menos frequentemente apatita amarela. É comum observar um zoneamento nos grãos marcado com apatita azul no núcleo e apatita verde nas bordas. (Figura 5.11)

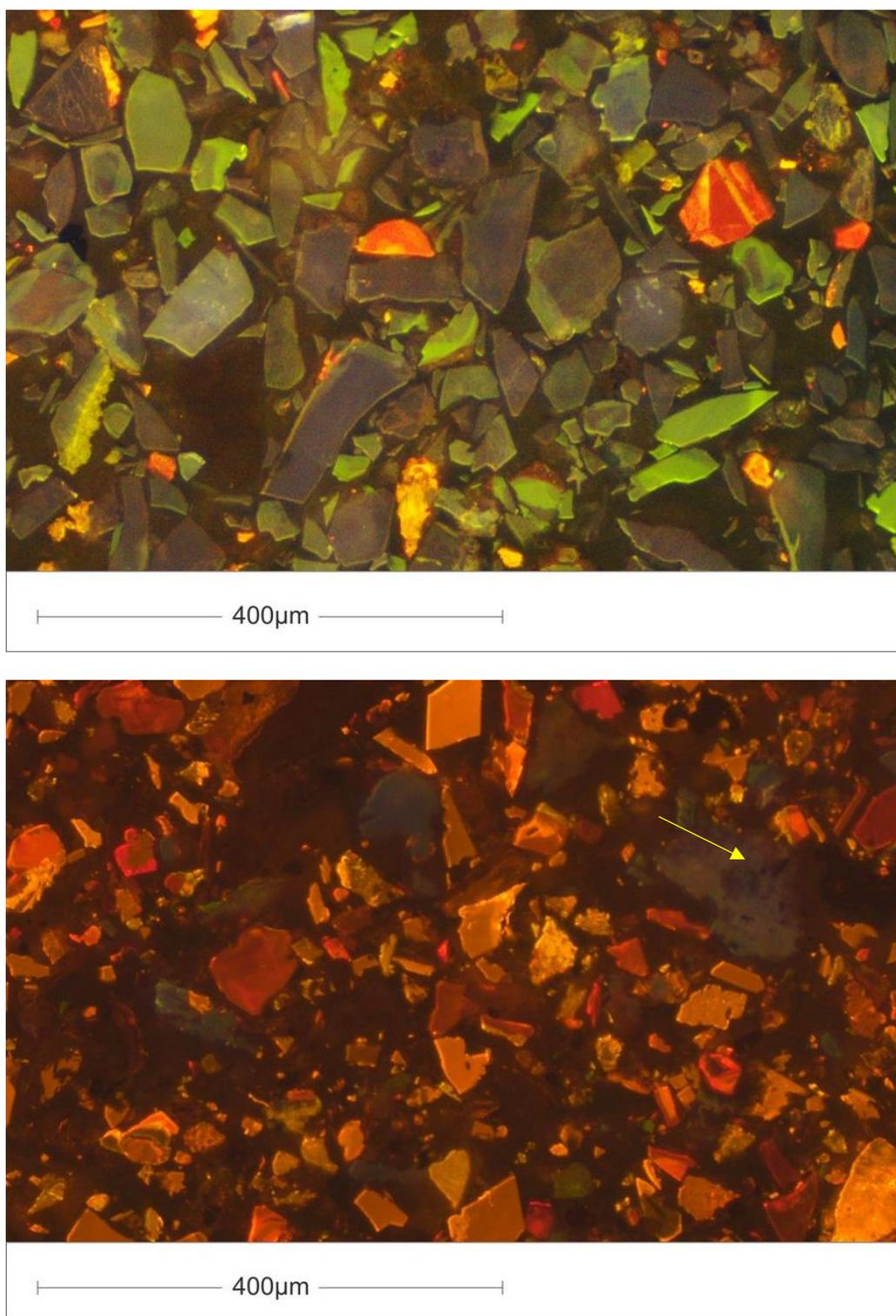


Figura 5.11 - Imagens de catodoluminescência de apatitas do SIC de Catalão de diferentes cores; verde, azul (imagem A); verde, amarela (seta amarela) (imagem B). Os carbonatos estão com cores amarela/laranja (calcita) e vermelha (dolomita).

Foi possível separar através das imagens de catodoluminescência e microanálises por WDS, os elementos químicos que se sobrepõe nos três grupos distintos pelas cores de CL da apatita. (Figura 5.12)

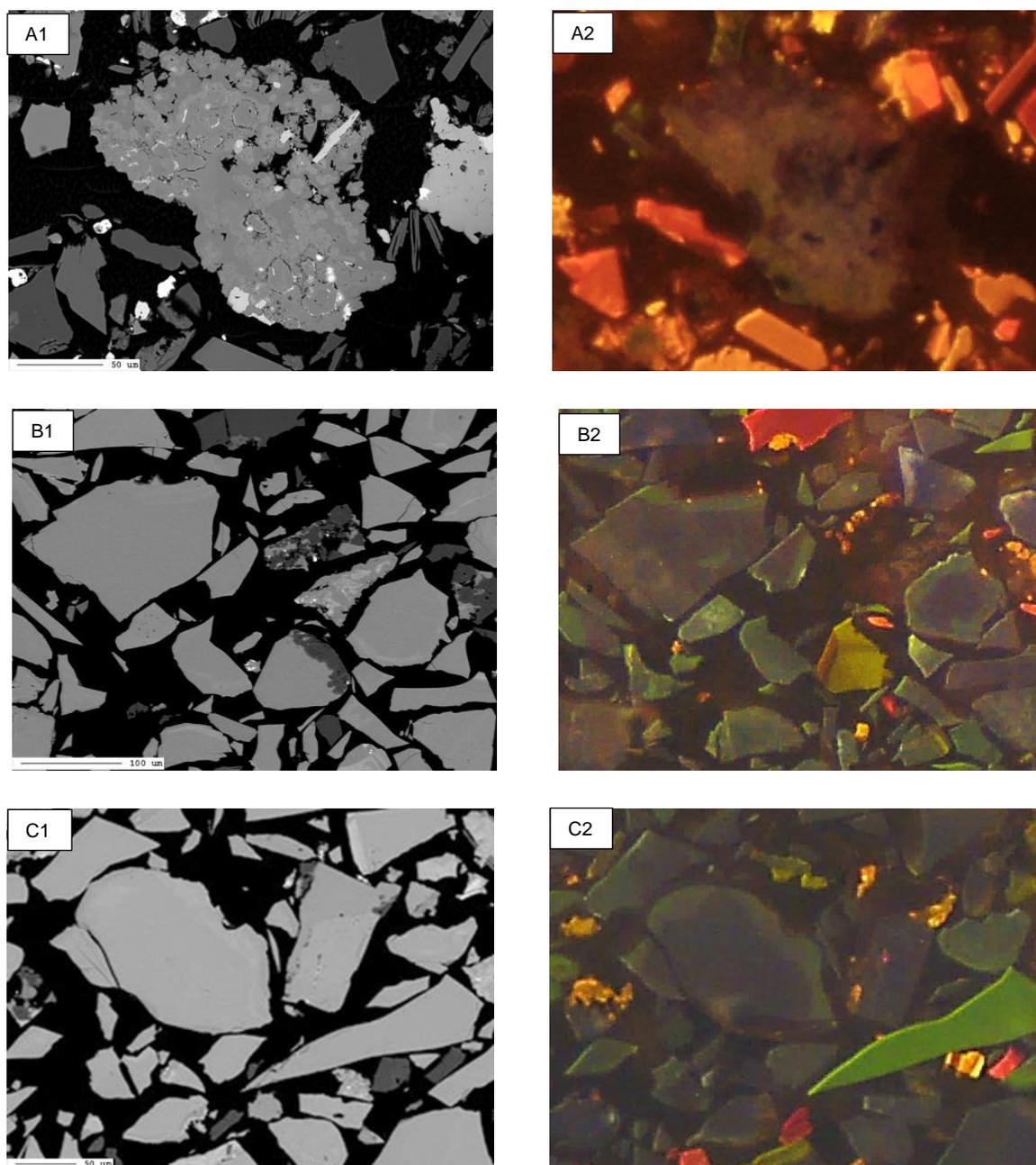


Figura 5.12 - Imagens BSE (1) e imagens de catodoluminescência (2) dos pontos analisados por microsonda. (A) apatita amarela; (B) apatita azul com bordas de apatita verde; (C) apatita verde nas bordas e em partículas livres.

A Figura 5.13 ilustra os principais componentes e sua variância encontradas nos diferentes grupos nas microanálises por WDS.

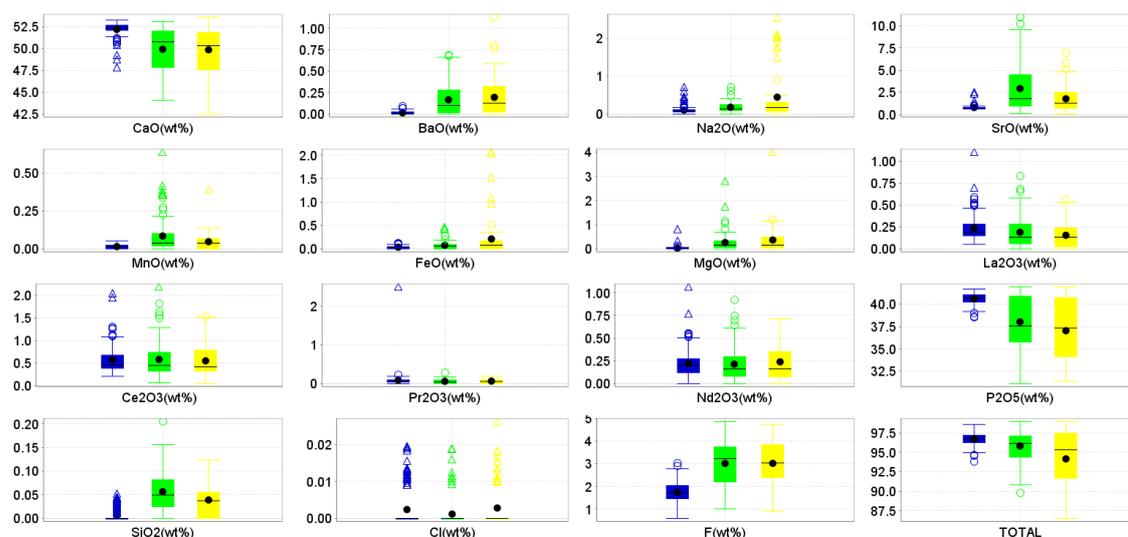


Figura 5.13 - Gráficos tipo box-plot mostrando a variação de elementos químicos entre os tipos de apatita (azul, verde, amarela) determinados.

O tipo de apatita amarela é o mais poroso e com menor conteúdo de  $P_2O_5$  e  $CaO$ , logo é o que tem maior substituição no sítio aniônico e catiônico, seguido do tipo verde. A apatita azul apresenta-se como o tipo mais homogêneo, onde a variância em sua composição química é menor, ao contrário dos outros dois tipos.

O fechamento total das microanálises (Tabela 5.3) é reflexo da preservação dos grãos e presença de elementos não detectáveis por WDS (por exemplo C, OH). Foi observado nos tipos apatita amarela e apatita verde uma grande flutuação nos valores de fechamento das microanálises, algumas vezes abaixo dos limites aceitáveis, o que influencia diretamente o cálculo da fórmula estrutural.

A apatita azul é a mais distinta, com maiores valores de  $P_2O_5$ , e menor teor de flúor (Tabela 5.5). Provavelmente é oriunda da primeira geração, seria a apatita primária, evidenciada pela sua preservação nos núcleos dos grãos. E as outras duas foram geradas posteriormente, ou tratam-se de produto de alteração da apatita primária, mas para tal afirmação se faz necessário uma análise petrográfica mais apurada da distribuição desses tipos na trama da rocha.

Através do mapeamento de raios-X por EDS associada à imagem gerada no FEG (Figura 5.14), pode observar-se que essa variação centro e borda é evidenciada pela variação do conteúdo do flúor, maior nas bordas, acompanhada pelo teor de P menor.

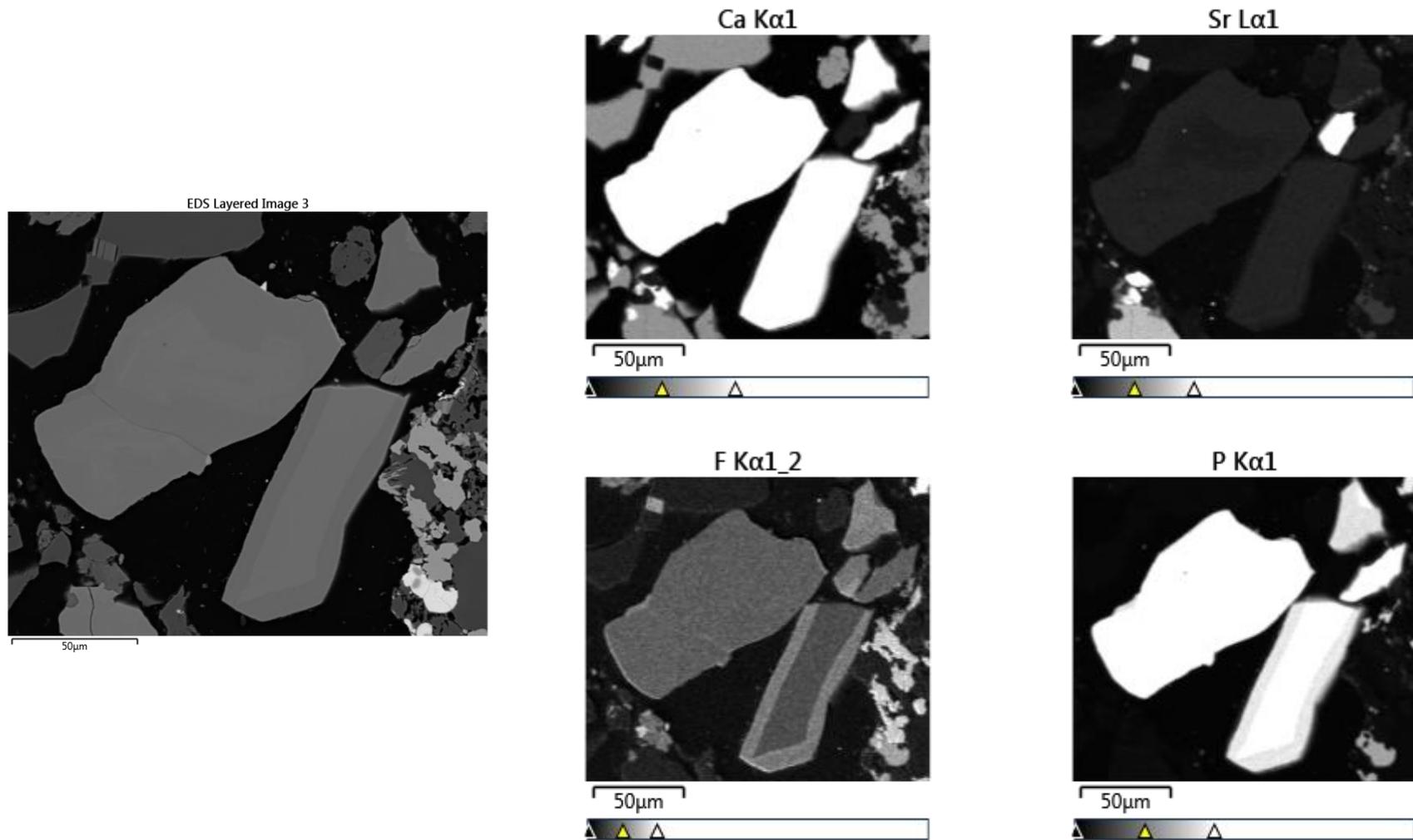


Figura 5.14 - Mapeamento de raios-X de apatita com zoneamento composicional.

E ainda, foi possível inferir valores de carbono para fluorapatita a partir dos cálculos propostos pelos autores citados anteriormente (BINDER & TROLL, 1989; MCARTHUR, 1990; MCCLELLAN, 1980; TOLEDO et al. 2004; TOLEDO & PEREIRA, 2001). (Tabela 5.5). Esse conteúdo de C está de acordo com outras análises realizadas nas apatitas do SIC Catalão (LECO, espectroscopia de infravermelho). Assim como o baixo conteúdo de hidroxila, confirmado pela análise de Karl-Fisher na amostra pura de apatita.

Tabela 5.5 - Composição química (microsonda) e cálculo da fórmula estrutural (base 10 cátions) dos três tipos de apatita diferenciados pela catodoluminescência.

óxidos (wt%)	Apatita azul (128)			Apatita verde (96)			Apatita amarela (62)		
	min	max	med	min	max	med	min	max	med
CaO	49,24	53,23	52,19	44,02	53,03	49,92	42,48	53,59	49,82
BaO	n.d.	0,07	0,1	n.d.	0,69	0,17	n.d.	1,14	0,19
Na <sub>2</sub> O	n.d.	0,70	0,1	n.d.	0,70	0,18	n.d.	2,57	0,44
SrO	0,59	2,53	0,78	0,14	11,04	2,93	0,05	6,93	1,77
MnO	n.d.	0,05	0,01	n.d.	0,64	0,08	n.d.	0,39	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0,12	0,03	n.d.	0,46	0,07	n.d.	2,08	0,21
MgO	n.d.	0,82	0,03	n.d.	2,8	0,25	n.d.	4,02	0,36
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	2,05	0,56	0,07	2,19	0,58	0,05	1,53	0,55
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.d.	0,77	0,21	n.d.	0,92	0,21	n.d.	0,72	0,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,52	41,69	40,62	31,13	41,95	38,01	31,34	41,97	37,02
SiO <sub>2</sub>	n.d.	0,05	0,01	n.d.	0,21	0,06	n.d.	0,12	0,04
SO <sub>3</sub>	n.d.	0,11	0,02	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,07	0,02
Cl	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
F	0,6	3,03	1,77	1,03	4,88	3,02	0,92	4,73	3,02
TOTAL	93,81	98,61	96,74	89,84	98,45	95,77	86,53	99,02	94,16
F=O	0,25	1,28	0,73	0,43	2,05	1,28	0,39	1,99	1,27
cátions (apfu)									
Ca	9,20	9,84	9,60	8,50	9,86	9,37	8,88	9,88	9,47
Ba	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,01	n.d.	0,04	0,01
Na	n.d.	0,15	0,03	n.d.	0,25	0,05	n.d.	0,18	0,05
Sr	0,06	0,26	0,08	0,01	1,15	0,19	0,01	0,71	0,13
Mn	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,06	0,01	n.d.	0,06	0,01
Fe	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,07	0,01	n.d.	0,05	0,01
Mg	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	0,75	0,04	n.d.	0,28	0,02
Ce	0,01	0,13	0,03	n.d.	0,15	0,04	n.d.	0,11	0,04
Nd	n.d.	0,04	0,01	n.d.	0,05	0,03	n.d.	0,05	0,01
P	5,71	6,00	5,89	5,33	6,00	5,68	5,25	5,95	5,72
Si	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,15	0,04	n.d.	0,09	0,03
F	0,33	1,62	0,94	0,55	2,57	1,77	0,5	2,65	1,69
OHa	0,38	1,67	1,06	n.d.	1,45	0,23	n.d.	1,5	0,21
OHb	0,57	1,7	1,16	n.d.	1,45	0,61	n.d.	1,56	0,63
OHc	0,46	1,68	1,10	n.d.	1,44	0,37	n.d.	1,52	0,33
C(calc)	n.d.	0,29	0,11	n.d.	0,67	0,32	0,05	0,75	0,30

\*\* valores abaixo de 92% do fechamento em massa foram excluídos no cálculo da fórmula estrutural.

Observa-se pelos valores da tabela acima que as apatitas amarela e verde apresentam altos teores de flúor, às vezes até excedendo a ocupação do sítio X, o que pode ser uma evidência de carbonatação segundo TOLEDO & PEREIRA, 2001. Além do F, esses dois tipos também se destacam pelos elevados valores de Na, Sr e Si, quando comparadas ao tipo azul.

GULBRANDSEN (1966) sugere que a substituição do sítio aniônico  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{CO}_3^-$  é mais plausível se for acompanhado por um íon  $\text{F}^-$ . Não só para manter o balanço de carga, mas também para a preservação dos átomos na coordenação tetraédrica para a posição P. Algumas vezes, observa-se um excesso de F (valores acima do necessário para ocupação dos canais) em quantidade inferior à exigida para equilíbrio dos átomos de carbono, mas esses valores aparentemente baixos podem ocorrer devido à dificuldade em determinar o flúor com precisão. E se nenhum desses íons estiver presente em excesso, vacâncias serão deixadas na estrutura, e uma deficiência de Ca poderá manter um equilíbrio na compensação de carga.

A substituição dos ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  por outros ânions além do  $\text{CO}_3^{2-}$  já é aceita por diversos autores, apesar da controvérsia do mecanismo. Mas além dessa, outras substituições são consideradas como mecanismos de compensação de cargas nesse sítio: Si, S, V, As, Cr, Ge, Se, Al, Nb e Zr. Segundo Hoggarth (1989) (apud TOLEDO & PEREIRA 2011) as substituições mais importantes dentre estas são por Si e S, porém S é mais restrito a apatitas de origem sedimentar. FLEET & PAN (1995) atribuem uma relação direta entre aumento no conteúdo em Si e em ETR, em resposta a substituição do P pelo Si, sobretudo para compensar as substituições catiônicas, com cátions trivalentes de ETR entrando no lugar do  $\text{Ca}^{2+}$ .

A seguir a Tabela 5.6 que ilustra as principais correlações nos sítios aniônicos, a partir dos valores encontrados nas análises de WDS dos principais elementos constituintes da apatita.

Tabela 5.6 - Matriz de correlação entre os valores normalizados por coloração; azul (b); verde (g); amarelo (y).

[Visible]	b	g	y	P205	F	CaO	SiO2	[Visible]	b	g	y	P205	F	CaO	SiO2
P205				1	-0.63	-0.14	0.19	P205				1	-0.85	0.076	-0.65
F				-0.63	1	-0.56	-0.045	F				-0.85	1	-0.18	0.64
CaO				-0.14	-0.56	1	-0.24	CaO				0.076	-0.18	1	-0.6
SiO2				0.19	-0.045	-0.24	1	SiO2				-0.65	0.64	-0.6	1

[Visible]	b	g	y	P205	F	CaO	SiO2
P205				1	-0.85	0.25	-0.66
F				-0.85	1	-0.53	0.61
CaO				0.25	-0.53	1	-0.59
SiO2				-0.66	0.61	-0.59	1

Observa-se uma forte correlação entre os valores de P e F, isso é mais nítido quando comparamos os tipos entre si, essa relação é predominante em todas, mas em especial na apatita do tipo verde e amarela. (Figura 5.15)

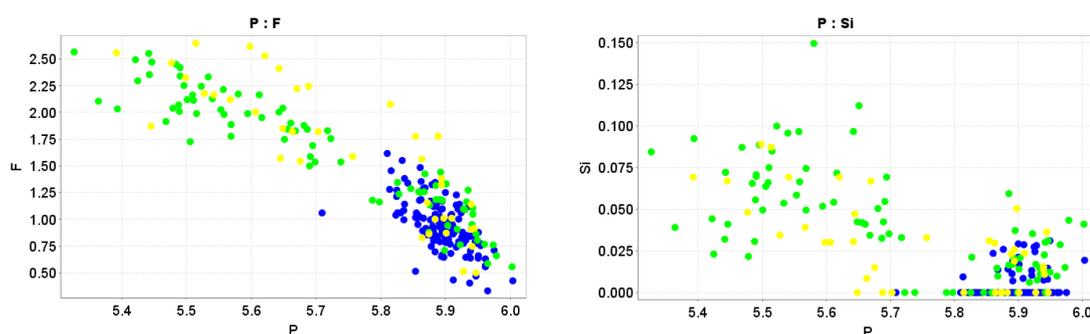


Figura 5.15 - gráficos de correlação entre os valores normalizados de P, F e Si.

Assim como na matriz de correlação, os gráficos não deixaram dúvidas da relação direta entre P e F, é nítido que nas apatitas com teores maiores de fósforo o flúor é mais baixo (apatita azul). A relação com os teores de Si é mais evidente nos tipos amarela e verde, isso porque os teores nas apatitas azul são baixos, na maioria dos casos no limite de detecção da técnica.

O cálcio no sítio M pode ser substituído por Na, K, Ag, Sr, Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Ba, Sn, Zn, Cd, Sc, Y, ETR, Bi, U. Essas substituições ocorrem de acordo com a disponibilidade dos elementos no ambiente formador, e de acordo com a necessidade de compensação de cargas (TOLEDO & PEREIRA, 2001).

Observa-se nas matrizes de correlação da Tabela 5.7 uma tendência à substituição de Sr no sítio do Ca, principalmente nas apatitas verde e amarela, e os teores desses elementos tendem a ser mais baixos na apatita azul. Também chama a atenção a relação com ETR e Na na apatita azul.

Os gráficos da Figura 5.16 corroboram a forte correlação de Ca com Sr na apatita verde e amarela, mas não na azul. As apatitas verde e amarela também apresentam uma correlação menos marcada entre Ca e os ETR Ce e Nd. Mas, para as três variedades de apatita, a melhor relação do Ca é com o somatório de  $Ca = Na + Sr + Ce + Nd$ .

Tabela 5.7 - Matriz de correlação para ocupação do sítio catiônico M entre os valores normalizados para as variedades de apatita: azul (b); verde (g); amarelo (y).

[Visible]	b	g	y	CaO_pct	BaO_pct	Na2O_pct	SrO_ppm	MnO_pct	FeO_pct	MgO_pct	La2O3_pct	Ce2O3_pct	Pr2O3_pct	Nd2O3_pct
CaO_pct	1													
BaO_pct	-0.31	1												
Na2O_pct	-0.7	0.35	1											
SrO_ppm	-0.59	0.43	0.56	1										
FeO_pct	0.033	0.2	-0.063	0.039	1									
MgO_pct	0.14	0.086	-0.032	-0.11	0.16	1								
La2O3_pct	-0.21	0.12	-0.0072	0.1	0.11	-0.056	1							
Ce2O3_pct	-0.43	0.28	0.64	0.36	-0.14	-0.08	-0.043	1						
Pr2O3_pct	-0.52	0.36	0.69	0.47	-0.11	-0.092	-0.023	0.96	1					
Nd2O3_pct	0.084	0.0064	-0.0077	0.022	-0.11	0.044	0.034	0.097	0.16	1				
	-0.51	0.42	0.63	0.52	-0.079	-0.096	-0.042	0.84	0.89	0.0084	1			

[Visible]	b	g	y	CaO_pct	BaO_pct	Na2O_pct	SrO_ppm	MnO_pct	FeO_pct	MgO_pct	La2O3_pct	Ce2O3_pct	Pr2O3_pct	Nd2O3_pct
CaO_pct	1													
BaO_pct	-0.2	1												
Na2O_pct	0.0083	0.47	1											
SrO_ppm	-0.7	0.37	-0.047	1										
MnO_pct	-0.15	0.44	0.16	0.26	1									
FeO_pct	-0.14	0.36	-0.014	0.12	0.021	1								
MgO_pct	-0.31	0.5	0.18	0.23	0.51	0.26	1							
La2O3_pct	-0.22	0.023	0.56	-0.067	-0.16	-0.053	-0.075	1						
Ce2O3_pct	-0.32	0.29	0.62	0.089	-0.03	0.08	0.11	0.94	1					
Pr2O3_pct	-0.19	0.22	0.49	-0.053	0.019	-0.047	0.17	0.66	0.7	1				
Nd2O3_pct	-0.37	0.14	0.42	0.095	-0.11	0.049	0.06	0.84	0.89	0.65	1			

[Visible]	b	g	y	CaO_pct	BaO_pct	Na2O_pct	SrO_ppm	MnO_pct	FeO_pct	MgO_pct	La2O3_pct	Ce2O3_pct	Pr2O3_pct	Nd2O3_pct
CaO_pct	1													
BaO_pct	0.028	1												
Na2O_pct	-0.23	0.63	1											
SrO_ppm	-0.55	0.41	0.37	1										
MnO_pct	0.18	0.69	0.94	0.2	1									
FeO_pct	0.15	0.31	-0.027	0.07	0.21	1								
MgO_pct	0.017	0.98	0.57	0.38	0.7	0.35	1							
La2O3_pct	-0.07	0.23	0.73	0.37	0.36	-0.29	0.15	1						
Ce2O3_pct	-0.22	0.44	0.85	0.48	0.43	-0.22	0.35	0.93	1					
Pr2O3_pct	-0.28	0.14	0.53	0.27	0.24	-0.16	0.075	0.66	0.66	1				
Nd2O3_pct	-0.38	0.29	0.74	0.53	0.2	-0.25	0.15	0.82	0.89	0.61	1			

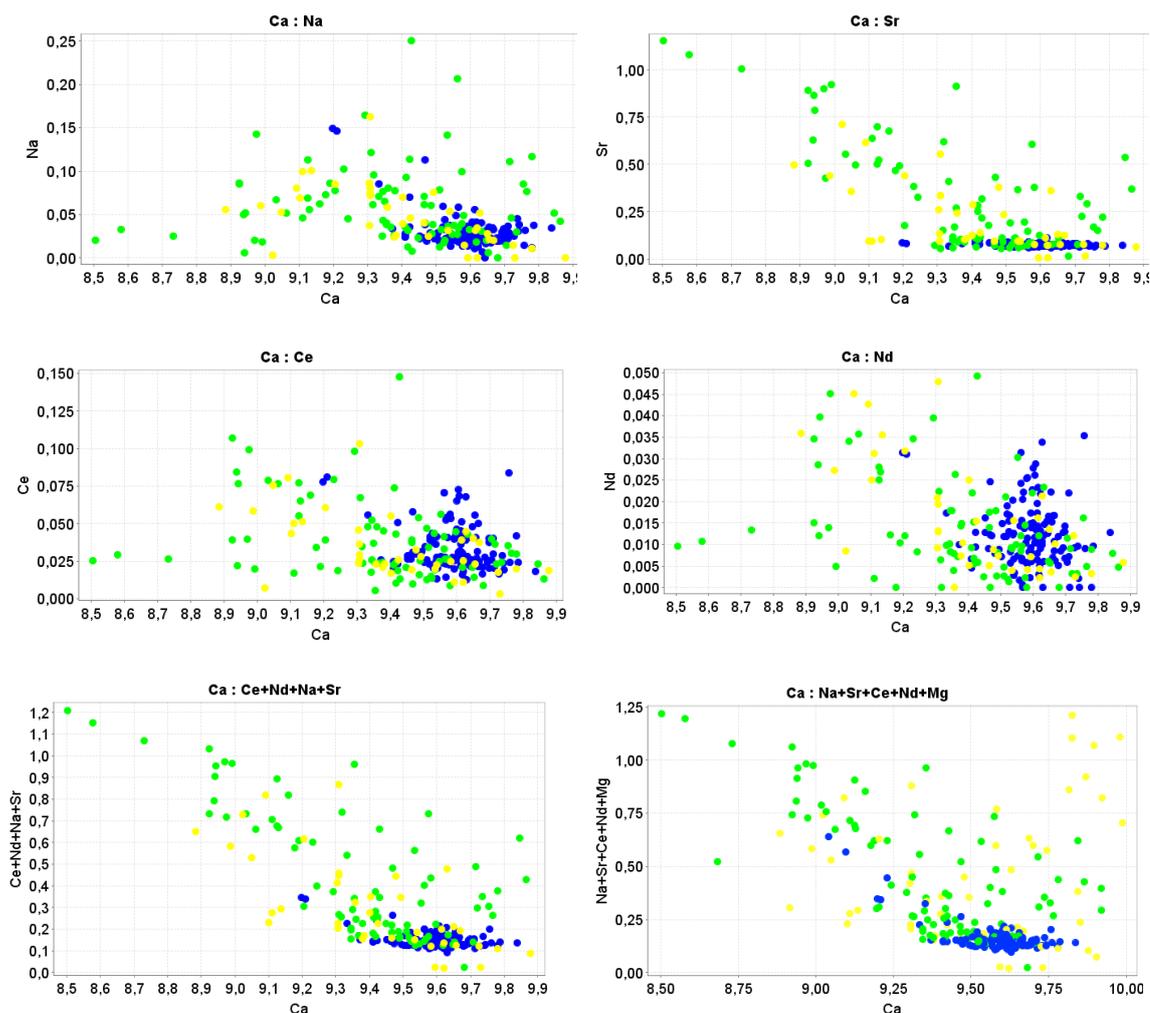


Figura 5.16 - Gráficos de correlação para a ocupação do sítio catiônico M dos valores normalizados de Ca, Sr, Ce, Nd, Na e Mg para as variedades de apatita azul, verde e amarela.

Através do diagrama de componentes principais (Figura 5.17) observa-se em destaque a dispersão dos pontos dos tipos verde e amarela em direção aos eixos do SrO, enquanto a apatita azul concentra-se próximo ao eixo do Ca, o que significa que há pouca substituição catiônica.

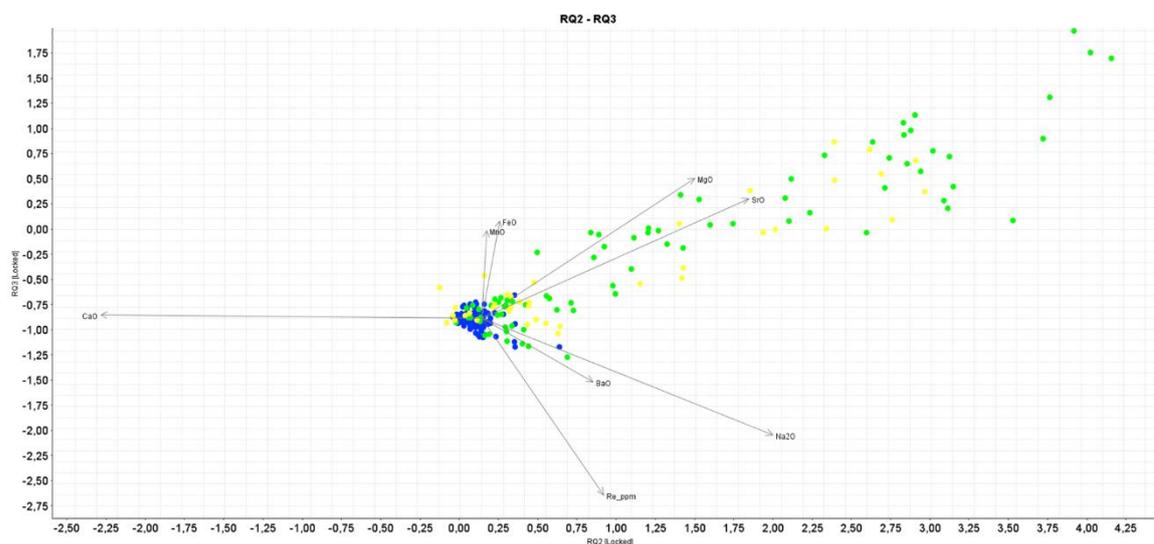


Figura 5.17 - diagrama de componentes principais dos valores normalizados nos diferentes tipos de apatita.

A posição X, nos canais da estrutura, é ocupada pelos ânions/grupos aniônicos F, OH e Cl. Nas apatitas ígneas, é mais frequente a presença de F e OH, o conteúdo de Cl é insignificante (normalmente <0,15% em peso) (HEINRICH, 1966). No caso de Catalão o valor de Cl máximo foi 0,15% em massa, mas a média <0,01%.

Para determinação de OH, analisou-se a amostra pura de apatita através do método de Karl-Fisher, ou seja, análise bulk, onde encontrou-se o valor de 0,26% em peso (desvio de 0.05), o que confirmou a predominância absoluta do flúor nesses canais.

Assim como já tinha sido demonstrado anteriormente, a melhor correlação entre os valores normalizados para o flúor é em relação ao fósforo. Também existe uma relação negativa entre o somatório de Ca+P e P+Si com o elemento flúor (Tabela 5.8, Figura 5.18).

Tabela 5.8 - Matriz de correlação para os canais entre os valores normalizados por coloração; azul (b); verde (g); amarelo (y).

[Visible]	b	g	y	F_pct	P205_pct	SiO2_pct	Cl_pct	Ca+P	P+Si
F_pct				1	-0.65	0.081	-0.12	-0.72	-0.61
P205_pct				-0.65	1	0.075	0.042	0.33	0.98
SiO2_pct				0.081	0.075	1	-0.071	-0.47	0.28
Cl_pct				-0.12	0.042	-0.071	1	0.094	0.026
Ca+P				-0.72	0.33	-0.47	0.094	1	0.22
P+Si				-0.61	0.98	0.28	0.026	0.22	1

[Visible]	b	g	y	F_pct	P205_pct	SiO2_pct	Cl_pct	Ca+P	P+Si
F_pct				1	-0.94	0.58	0.0057	-0.63	-0.92
P205_pct				-0.94	1	-0.57	0.045	0.56	0.99
SiO2_pct				0.58	-0.57	1	-0.2	-0.74	-0.45
Cl_pct				0.0057	0.045	-0.2	1	-0.15	0.016
Ca+P				-0.63	0.56	-0.74	-0.15	1	0.48
P+Si				-0.92	0.99	-0.45	0.016	0.48	1

[Visible]	b	g	y	F_pct	P205_pct	SiO2_pct	Cl_pct	Ca+P	P+Si
F_pct				1	-0.69	0.55	0.077	-0.74	-0.66
P205_pct				-0.69	1	-0.49	-0.18	0.5	0.99
SiO2_pct				0.55	-0.49	1	0.094	-0.58	-0.4
Cl_pct				0.077	-0.18	0.094	1	-0.026	-0.17
Ca+P				-0.74	0.5	-0.58	-0.026	1	0.46
P+Si				-0.66	0.99	-0.4	-0.17	0.46	1

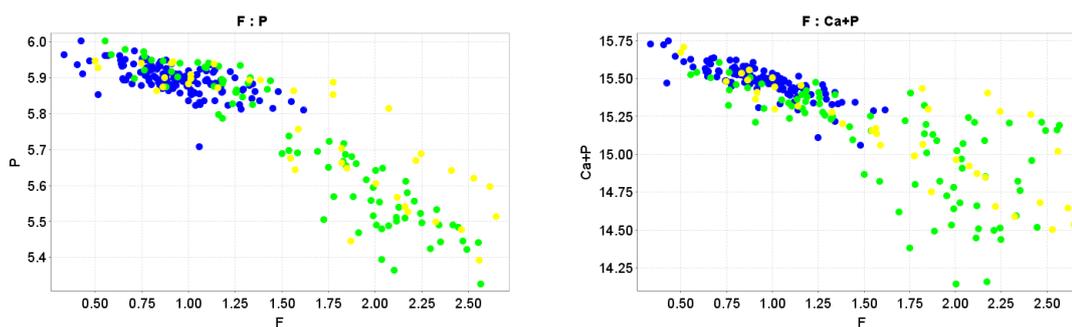


Figura 5.18 - gráficos de correlação entre os valores normalizados de F, P e Ca+P.

### 5.5.2 Carbonatos

Na figura 5.19, podem-se observar variações na composição dos carbonatos que não são visíveis nas imagens por BSE, mas sim nas de catodoluminescência. E essas diferenças de cores se deve a variações de Fe e Mn, segundo MACHEL & BURTON (1991).

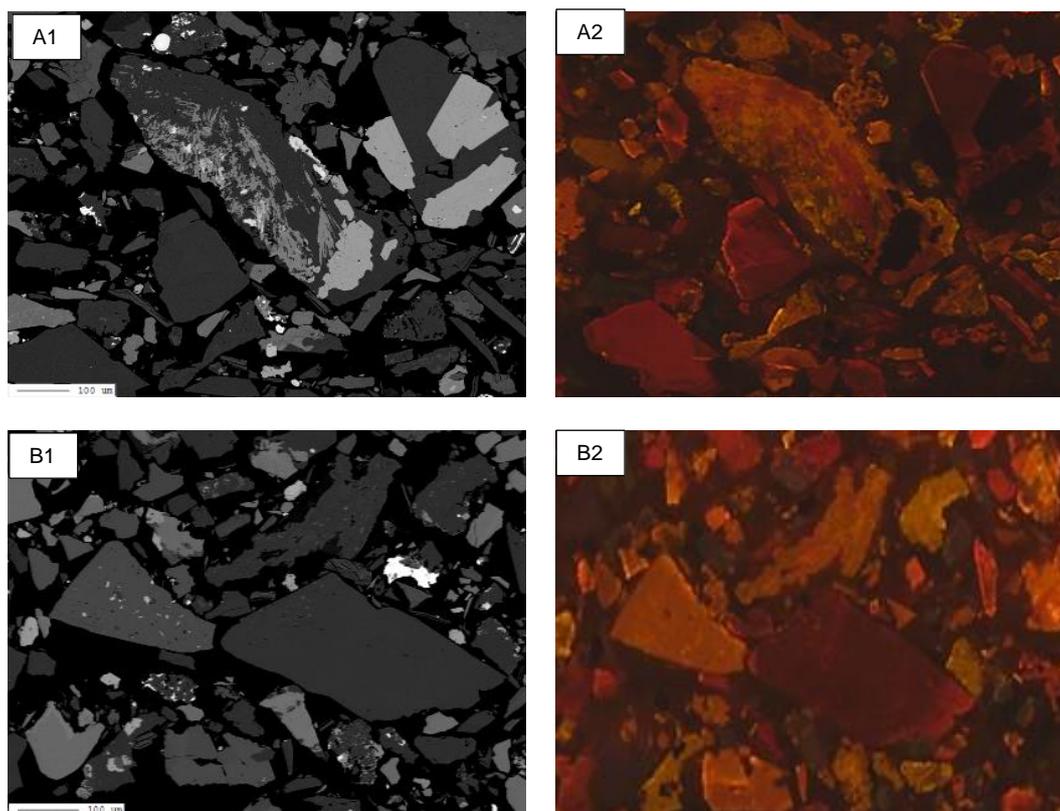


Figura 5.19 - Imagens de catodoluminescência e de BSE dos pontos analisados por microsonda. (A) partículas de dolomita, imagens de elétrons retroespalhados; (B) imagens de catodoluminescência das mesmas partículas, calcita em laranja, partículas vermelhas de dolomita.

A Figura 5.20 ilustra os principais elementos (apresentados como carbonatos) e sua variância encontradas nas microanálises por WDS de calcita e dolomita. Só foi possível detectar bário na calcita, e os teores de Sr são baixos em ambos os carbonatos. Fe e Mn ocorrem principalmente na dolomita.

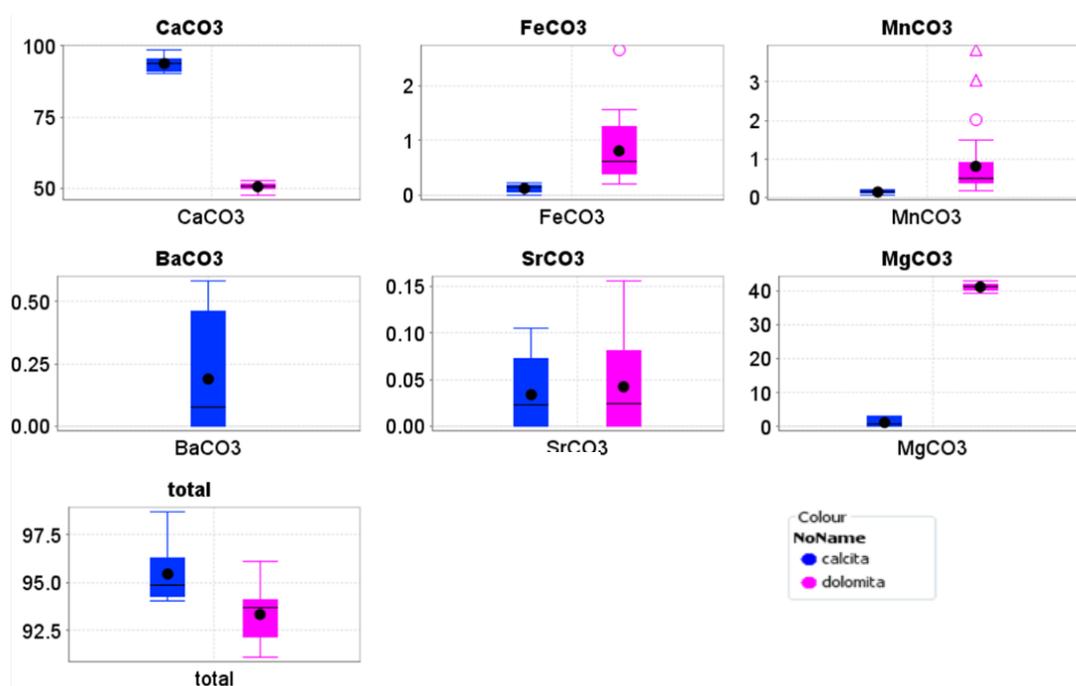


Figura 5.20 - Gráficos tipo box-plot mostrando a variação de elementos químicos (apresentados como carbonatos) em calcita e dolomita (% molar).

Nas tabelas 5.9 e 5.10 observa-se que os principais substituintes do Mg na dolomita são o Mn e o Fe. O cálcio na calcita pode ser substituído pelo Mg e Ba. Também foram identificadas algumas partículas de dolomita com excesso de cálcio ( $apfu > 1,0$ ). Essas afirmações estão de acordo com o que foi visto nas análises de difração de raios-X das amostras puras.

Tabela 5.9 - Composição química por WDS (recalculada para carbonato) e proporção molar dos cátions (calculada para 2 carbonos) de calcita e dolomita.

Elementos (como carbonatos) (%)	Dolomita (n=48)			Calcita (n=13)		
	min	max	med	min	max	med
FeCO <sub>3</sub>	0,20	2,65	0,84	0,06	0,22	0,15
MnCO <sub>3</sub>	0,19	3,83	0,68	0,12	2,31	0,15
MgCO <sub>3</sub>	40,13	42,91	41,57	0,15	2,98	1,23
CaCO <sub>3</sub>	49,16	52,79	51,39	90,36	98,54	93,74
BaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,58	0,19
SrCO <sub>3</sub>	-	0,14	0,03	-	0,11	0,03
<b>Total</b>	<b>91,1</b>	<b>96,11</b>	<b>93,34</b>	<b>94,06</b>	<b>98,69</b>	<b>95,45</b>
<b>cations (apfu) base 2C</b>						
Fe	-	0,04	0,01	-	-	-
Mn	-	0,09	0,01	-	-	-
Mg	0,91	0,99	0,96	-	0,07	0,03
Ca	0,91	1,04	1,00	1,84	2,01	1,91
Ba	-	-	-	-	0,01	-
Sr	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	<b>1,92</b>	<b>2,03</b>	<b>1,98</b>	<b>1,94</b>	<b>2,02</b>	<b>1,98</b>

Tabela 5.10 - Matriz de correlação os valores normalizados dos carbonatos.

[Visible]	calcita	dolomita	MgO	CaO	FeO	MnO	BaO	SrO
MgO			1	-0.88	0.4	0.39	0.96	-0.2
CaO			-0.88	1	-0.66	-0.69	-0.8	0.1
FeO			0.4	-0.66	1	0.59	0.3	0.042
MnO			0.39	-0.69	0.59	1	0.21	0.34
BaO			0.96	-0.8	0.3	0.21	1	-0.31
SrO			-0.2	0.1	0.042	0.34	-0.31	1
[Visible]	calcita	dolomita	MgO	CaO	FeO	MnO	BaO	SrO
MgO			1	0.12	-0.64	-0.2	0.077	-0.092
CaO			0.12	1	-0.46	-0.85	0.014	0.052
FeO			-0.64	-0.46	1	0.41	-0.03	-0.062
MnO			-0.2	-0.85	0.41	1	-0.011	-0.07
BaO			0.077	0.014	-0.03	-0.011	1	-0.13
SrO			-0.092	0.052	-0.062	-0.07	-0.13	1

### 5.5.3 Análise dos elementos traços

Essas análises foram feitas com o intuito de complementar as microanálises de WDS, uma vez que vários elementos indicados, estão abaixo do limite de detecção da técnica.

A Figura 5.21 ilustra os pontos feitos pela ablação a laser nas partículas. Observa-se que devido ao diâmetro do feixe de 30 $\mu$ m, não foi possível mapear a variação dentro das partículas zonadas, como foi feito nas microanálises por WDS. Procurou-se analisar apatitas de todos os tipos, porém devido à limitação de imageamento do equipamento acabou-se analisando mais apatitas azul e verde do que amarela. Além disso a apatita amarela não é muito homogênea, e na tentativa de analisa-la provavelmente materiais além dela foram vaporizados (Figura 5.22).

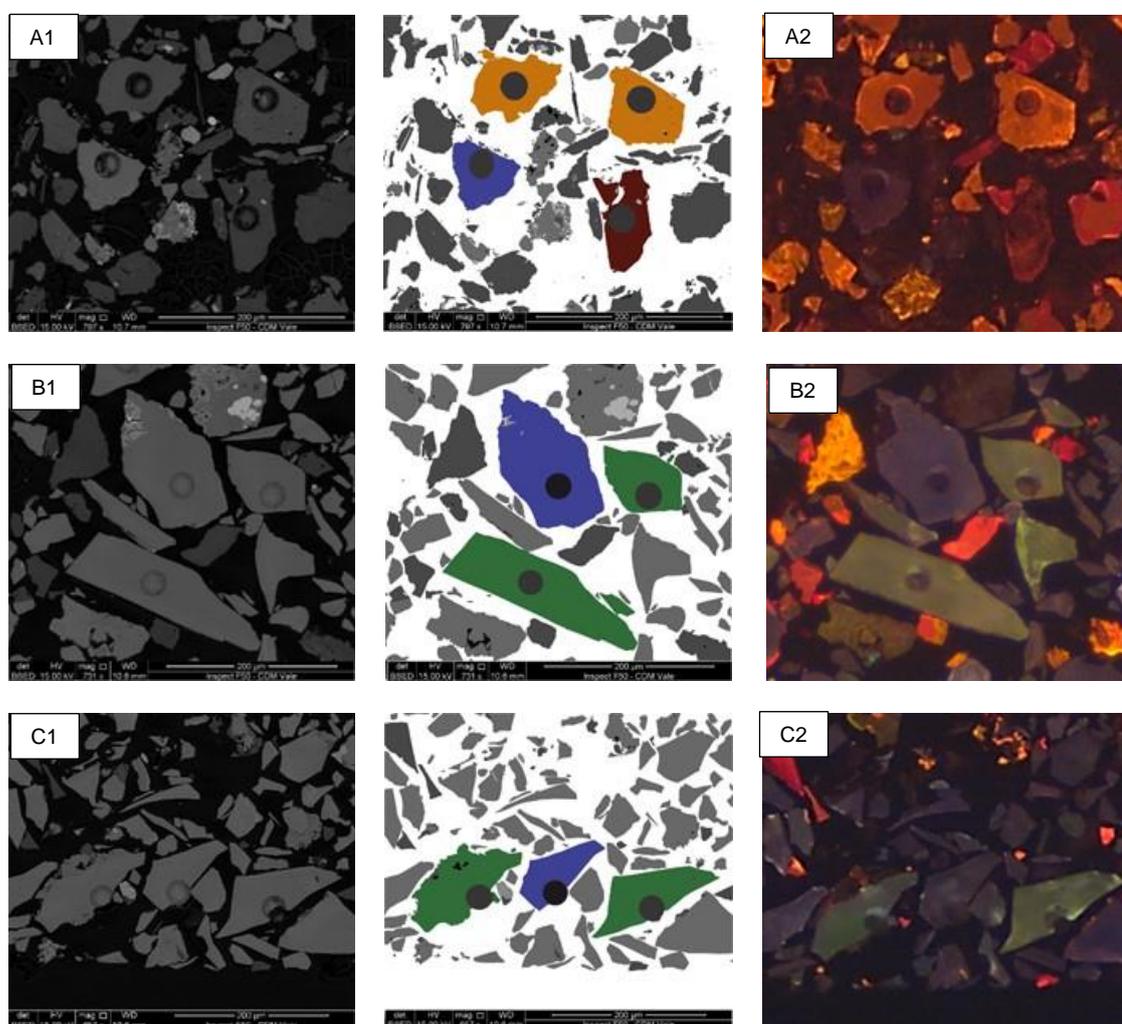


Figura 5.21 - Imagens de BSE (A1, B1,C1) dos pontos analisados por LA-ICP-MS; imagem de catodoluminescência (A2, B2, C2); e diagrama esquemático para ilustrar os pontos e os contornos das partículas com a escala; em laranja, calcita, e vermelho, dolomita.

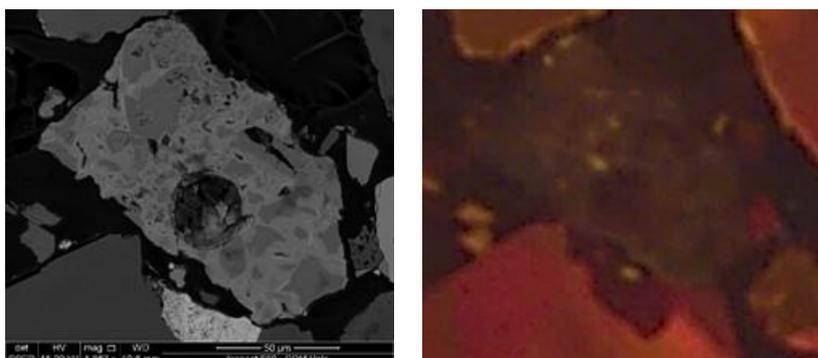


Figura 5.22 - Imagem de BSE (esquerda) e CL(direita) da apatita amarela analisada por LA-ICP-MS

Os elementos detectáveis e que se encontram em maior abundância nos minerais do grupo da apatita analisados por LA-ICPMS encontram-se nas Figura 5.23. Como pode ser observado as análises de apatita amarela apresentaram maior variância, isso ocorre devido a fina textura e presença de poros, o que provavelmente dificultou uma medida do ponto somente da apatita amarela.

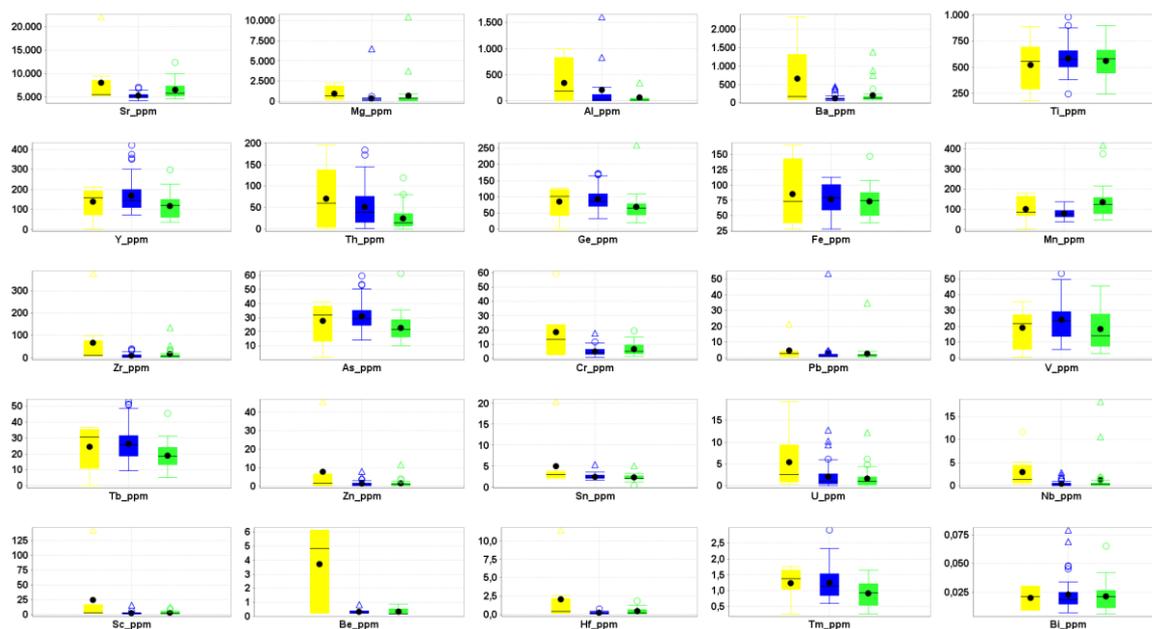


Figura 5.23 - Gráfico de box plot dos elementos traços analisados por LA-ICP-Ms, por tipo de apatita

A Figura 5.24 mostra os elementos terras-raras e sua variância por grupo classificado por CL, com o predomínio dos lantanídeos leves (La-Nd), particularmente Ce e Nd. Os níveis mais elevados de ETR são observados na apatita azul.

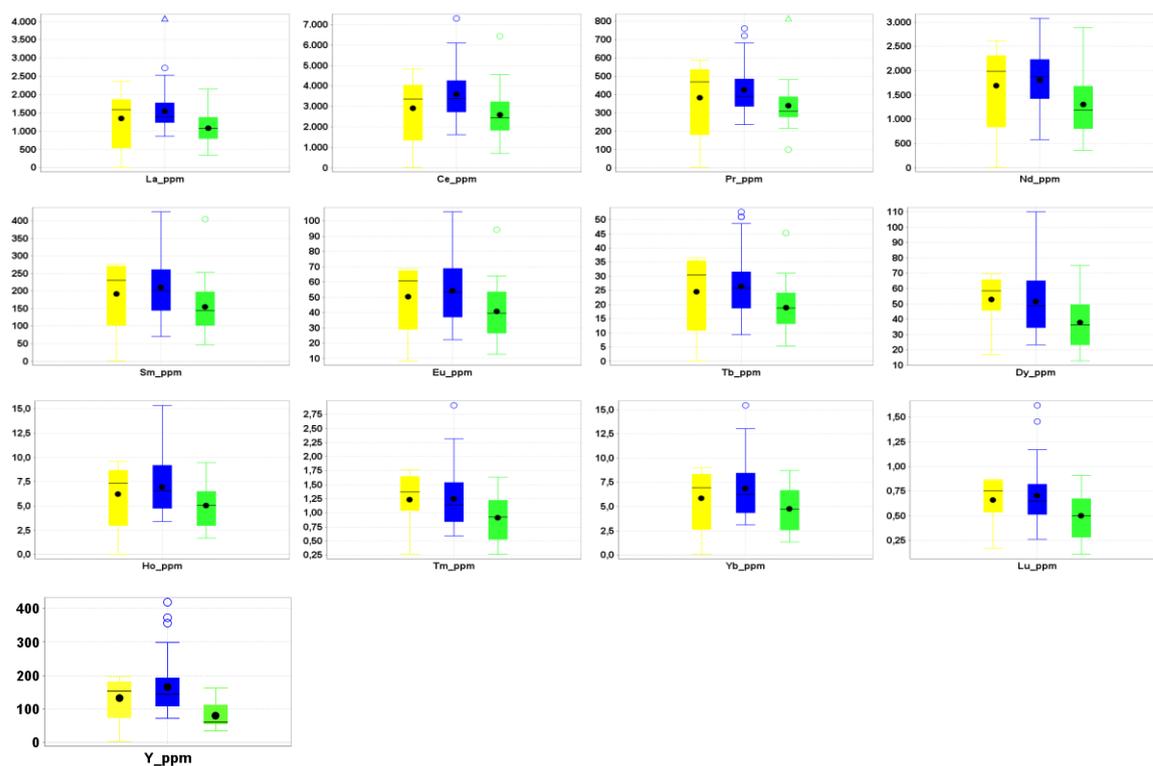


Figura 5.24 - Gráfico de box plot dos elementos terras-raras analisados por LA-ICP-MS, por tipo de apatita.

As análises por LA-ICPMS de carbonatos encontram-se nas Figura 5.25. Observa-se que quase todos elementos traços apresentam valores baixos, destacando-se (>10ppm): Cr, Mn, Fe, Sr, Ba, Pb, ETR.

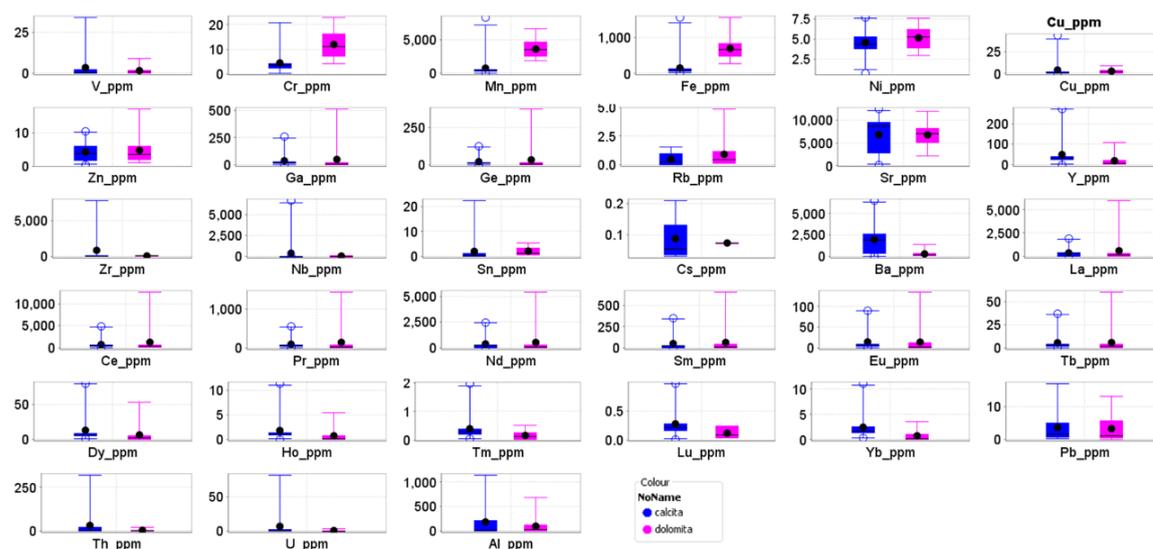


Figura 5.25 - Gráfico de box plot dos elementos traços analisados por LA-ICP-MS dos carbonatos.

O conteúdo de Ba é bem variável na apatita, vai de 77 a 1291ppm, e nos carbonatos, de 16 a 1326ppm na dolomita e 31 a 6533ppm na calcita. Os maiores valores foram encontrados na calcita, como era de se esperar.

Os valores encontrados de Mn variaram de 38 a 418ppm para as variedades de apatita, de 1838 a 6713ppm para dolomita, e 1 a 723ppm para calcita. No caso do Mn, o mineral portador com maior teor é a dolomita, a substituição de Mg por Mn representa uma das principais possibilidades.

Os valores de Pb em apatita variaram entre 0,2 e 53ppm, para dolomita varia de nulo a 13ppm, e calcita ficou entre nulo e 17ppm.

Os teores de U também foram baixos, apatita entre 0,02 e 13ppm, dolomita entre nulo e 3ppm, calcita entre nulo e 81ppm. Os valores de Th foram mais altos do que os de U e Pb: encontrou-se entre 0,2 e 125ppm para apatita, dolomita entre nulo e 20ppm, e calcita entre nulo e 322ppm.

É interessante observar em detalhe (Figura 5.26) que a hipótese sobre o fenômeno de catodoluminescência para apatita levantados por MARIANO (1975) e TOLEDO & PEREIRA (2001) se confirmaram nas análises dos elementos traços. A apatita azul é a mais rica em Eu, e as variedades de apatita verde e amarela mais ricas em Mn, podendo ser essa uma razão para diferentes cores de luminescência encontradas.

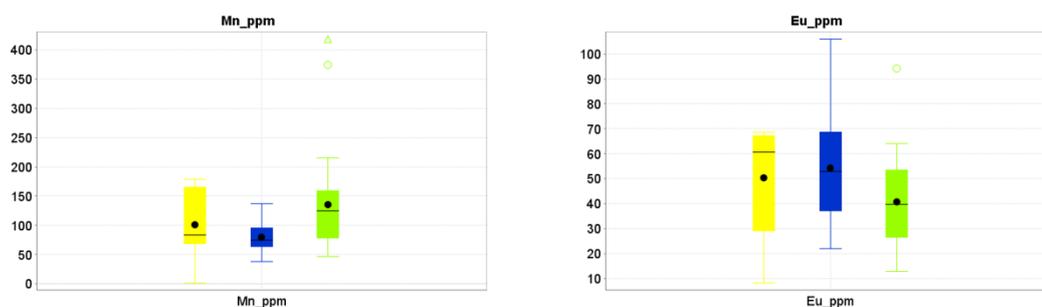


Figura 5.26 - Gráfico de box plot dos elementos Eu e Mn analisados por LA-ICP-Ms, por tipo de apatita.

O padrão de normalização por condrito, segundo TAYLOR & MCLENMAN (1985), ilustrado na Figura 5.27, mostra um enriquecimento dos elementos leves (La-Nd) em relação aos elementos pesados (Sm-Lu).

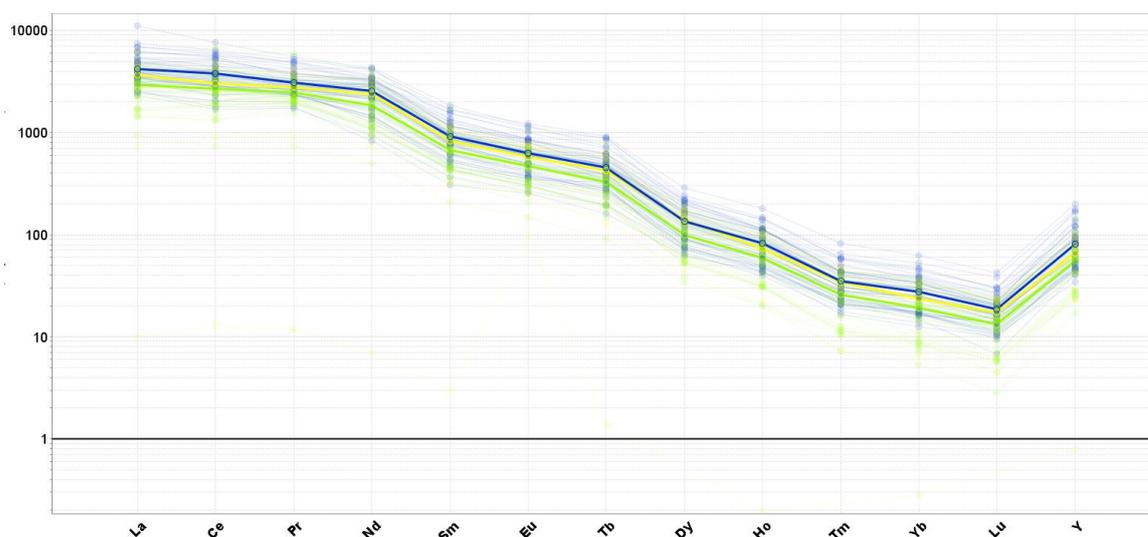


Figura 5.27 - Diagrama de rede de normalização por condrito para apatita azul, verde e amarela, segundo TAYLOR & MCLENNAN, 1985.

#### 5.5.4 Estudos Fundamentais

##### 5.5.5 Amostras Puras

As amostras foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP (LCT-POLI-USP) e CETEM-RJ onde foram obtidos os minerais puros, apatita, calcita e dolomita nas granulometrias adequadas para caracterização mineralógica, química e realização dos testes de microflotação e potencial zeta.

As etapas de concentração consistiram em moagem, classificação e deslamagem, separações densitárias em tetrabrometano (TBE) e bromofórmio das frações entre 0,037 e 0,150mm; seguidas de separações magnéticas dos produtos afundados em imã de terras-raras e separador magnético Frantz (modelo de barreiras), em 0,25 e 1,9A. A Tabela 5.11 mostra a análise química das amostras de minerais puros obtidos

Tabela 5.11 - Análise química por FRX dos minerais purificados.

<i>Elements (%)</i>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SrO</b>	<b>MgO</b>	<b>PF</b>	<b>Total</b>
<b>apatita (+75µm)</b>	39,8	52,9	0,72	<0,10	0,14	1,33	0,31	0,96	96,16
<b>apatita (+37µm)</b>	39,7	53,0	<0,10	<0,10	0,14	1,37	0,18	1,30	95,69
<b>calcita (+75µm)</b>	0,43	51,4	0,94	<0,10	0,28	1,26	1,37	43,2	98,88
<b>calcita (+37µm)</b>	0,62	51,5	1,17	0,5	0,26	1,22	1,25	43,2	99,72
<b>dolomita (+75µm)</b>	3,1	31,2	0,39	<0,10	1,65	1,05	17,7	41,3	96,39
<b>dolomita (+37µm)</b>	0,65	30,7	0,50	<0,10	1,09	0,97	20,2	45,7	99,81

Com o intuito de complementar as análises de FRX, realizou-se a análise química completa da apatita por ICP-OES e Leco para avaliação dos principais componentes das complexas substituições isomórficas da apatita. Onde destaca-se a presença de C, e alto conteúdo de F e Sr. Os elementos terras-raras que apresentaram maior teor foram na respectiva ordem: Ce, Nd e La. (Tabela 5.12)

Tabela 5.12 - Análise química por ICP-OES da amostra de apatita.

<i>Elementos (%)</i>	<i>C</i>	<i>Ba</i>	<i>Mg</i>	<i>Sr</i>	<i>Na</i>	<i>Ce</i>	<i>Eu</i>	<i>La</i>	<i>Nd</i>	<i>Pr</i>	<i>Sm</i>	<i>F</i>
<b>Apatita</b>	0,292	0,051	0,147	1,13	0,102	0,37	0,01	0,16	0,17	0,05	0,02	2,54

As análises de quantificação pelo método de Rietveld (Figura 5.28, Tabelas 5.13 e 5.14) mostraram que quase todas amostras de minerais purificados apresentaram mais de 95% de pureza, sendo os principais contaminantes os demais minerais entre apatita, calcita, dolomita e quartzo. E no caso da amostra de dolomita +75um foi identificado mais de 89% de pureza, sendo o principal contaminante, além da apatita, monazita.

A calcita ocorre de duas formas na amostra analisada, 73% de calcita sem substituição, e 23% de calcita magnesiana, com  $\pm 2,1\%$  (at) de Mg substituindo o Ca.

A dolomita ocorre na forma estequiométrica (31%), e em uma fase com um pouco de substituição de Fe e Mn (34%), com menos de 1%(at) de Mn e 5%(at) de Fe, e ocupação de Mg para 94%(at). Ocorre dolomita não estequiométrica (30%), com excesso de Ca refinado por volta de 2% (at).

A amostra de apatita foi refinada a partir das três estruturas de apatita que se encaixaram bem no perfil difratométrico, fluorapatita estequiométrica (13%), fluorapatita com acomodação de carbono (64%) (FLEET & LIU, 2008), e apatita com substituição de Sr (21%), com 1,6%(at) no sítio catiônico. Também foi identificada a presença de quartzo nas amostras. As dimensões de cela unitária são semelhantes entre os tipos fluorapatita-C e fluorapatita-Sr, eixo "a" entre 9,388 $\approx$ 9,394 e "c" entre 6,88 $\approx$ 6,89, já a fluorapatita estequiométrica difere em ambas as dimensões. (Tabela 5.13) LENHARO (1994) levantou valores próximos dos dois tipos com substituições isomórficas, que a autora classificou como apatita primária de Catalão, os valores encontrados foram eixo "a" entre 9,387 $\approx$ 9,397 e eixo "c" entre 6,874 $\approx$ 6,895. O aumento das dimensões dos eixos segundo LENHARO (1994) pode estar relacionado a substituições na estrutura cristalina.

Tabela 5.13 - Parâmetros cristalinos dos componentes minerais purificados do minério SIC-Catalão.

Parâmetros cristalinos	a (Å)	c(Å)	Volume
Fluorapatita-C	9,3876446	6,89056	525,89476
Fluorapatita	9,3489357	6,90071	522,33492
Fluorapatita-Sr	9,3945150	6,88975	526,60288
Dolomita	4,8016402	15,99726	319,41526
Dolomita I	4,8076844	16,01945	320,66402
Dolomita (Mn+Fe)	4,8155445	16,07310	322,79092
Calcita	4,9800000	17,04764	366,14547
Calcita Mg	4,9862000	17,00712	366,18537

Tabela 5.14 - Composição dos componentes minerais das amostras purificadas do minério SIC-Catalão.

%(massa)	apatita	calcita	dolomita
Fluorapatita-C	64,26	0,19	0,66
Fluorapatita	12,97	0,78	0,30
Fluorapatita-Sr	20,69	-	2,72
$\Sigma_{\text{apatita}}$	<b>97,92</b>	<i>0,97</i>	<i>3,68</i>
Dolomita	0,04	0,33	30,98
Dolomita I	0,76	2,26	30,09
Dolomita (Mn+Fe)	0,22	-	32,50
$\Sigma_{\text{dolomita}}$	<i>1,02</i>	<i>2,59</i>	<b>93,57</b>
Calcita	0,27	72,79	0,25
Calcita Mg	0,02	22,71	2,02
$\Sigma_{\text{calcita}}$	<i>0,29</i>	<b>95,5</b>	<i>2,27</i>
Quartzo	0,78	0,86	0,09
Estroncianita	-	0,06	0,35
Monazita	-	-	0,03
Total	100	100	100
Figuras de mérito	$R_{\text{exp}} : 11,81$ $R_{\text{wp}} : 13,79$ $\text{gof} : 1,17$	$R_{\text{exp}} : 7,18$ $R_{\text{wp}} : 10,13$ $\text{gof} : 1,44$	$R_{\text{exp}} : 6,38$ $R_{\text{wp}} : 9,79$ $\text{gof} : 1,53$

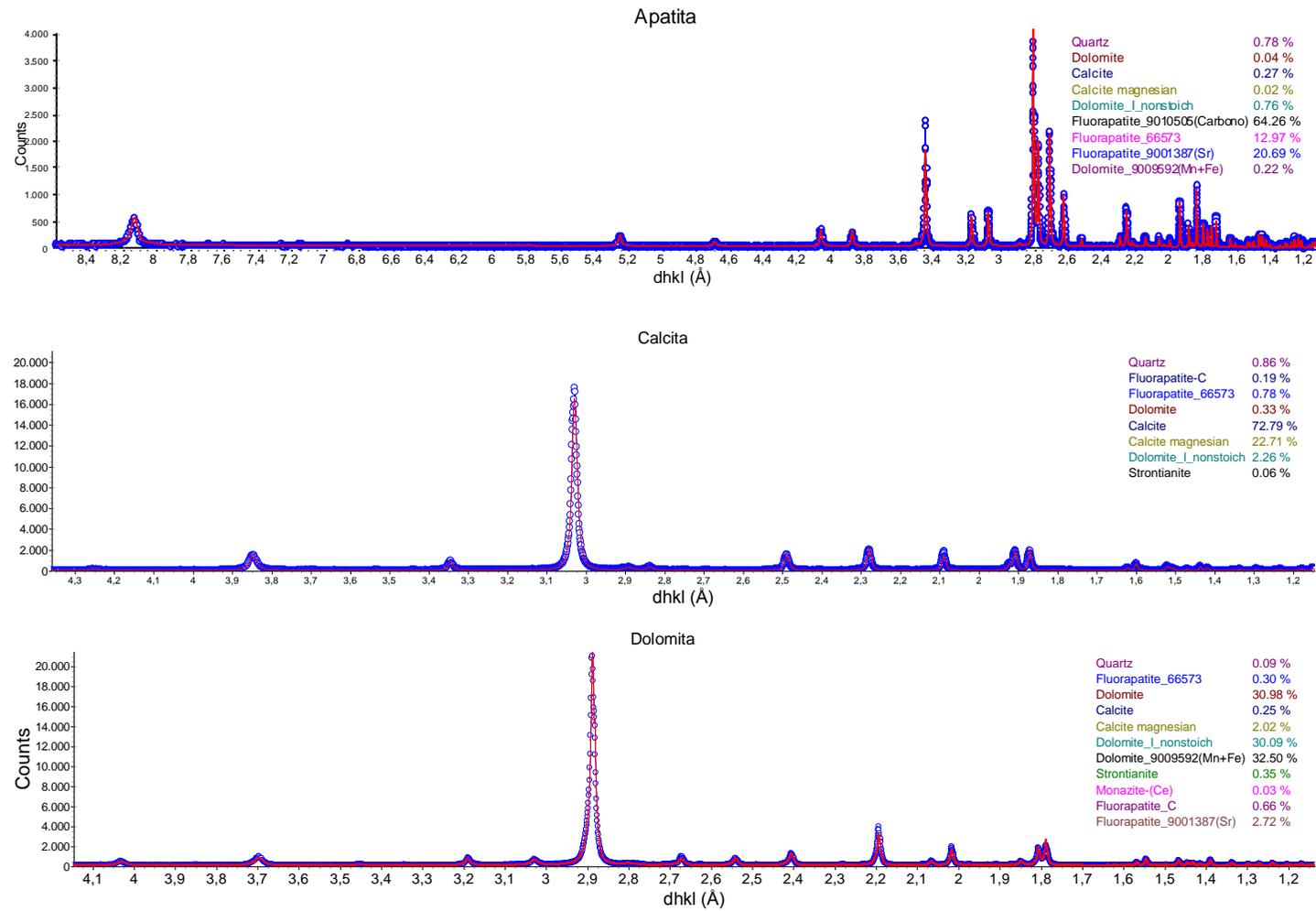


Figura 5.28 - Refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas das amostras purificadas do minério sílico-carbonatado de Catalão. Difratograma medido em esferas azuis, calculado linha vermelha.

SANTOS et al. (2017) propuseram um modelo de correlação dos parâmetros cristalográficos da dolomita com excesso de Ca na estrutura cristalina. A tabela 5.15 ilustra as relações propostas, identificou-se a dolomita com excesso de cálcio no minério SIC de Catalão, como dolomita I.

Tabela 5.15 - Parâmetros da estrutura cristalina para substituições da dolomita. (Fonte: SANTOS et al. 2017)

<b>Fases</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
	a(Å)	4,8070	4,8187
<b>Dolomita I (baixo excesso-Ca)</b>	c(Å)	16,0032	16,0895
	$\Delta n_{Ca}$	0,00	0,10
	a(Å)	4,8187	4,8362
<b>Dolomita II (alto excesso-Ca)</b>	c(Å)	16,0895	16,2190
	$\Delta n_{Ca}$	0,10	0,25

Nas imagens *in natura* da apatita ao MEV, podem-se observar hábitos diferentes, ora na forma de cristais com faces de bipirâmides, ora em massas granulares. Com superfície lisa e limpa, nas massas observa-se um aumento da rugosidade. (Figura 5.29)

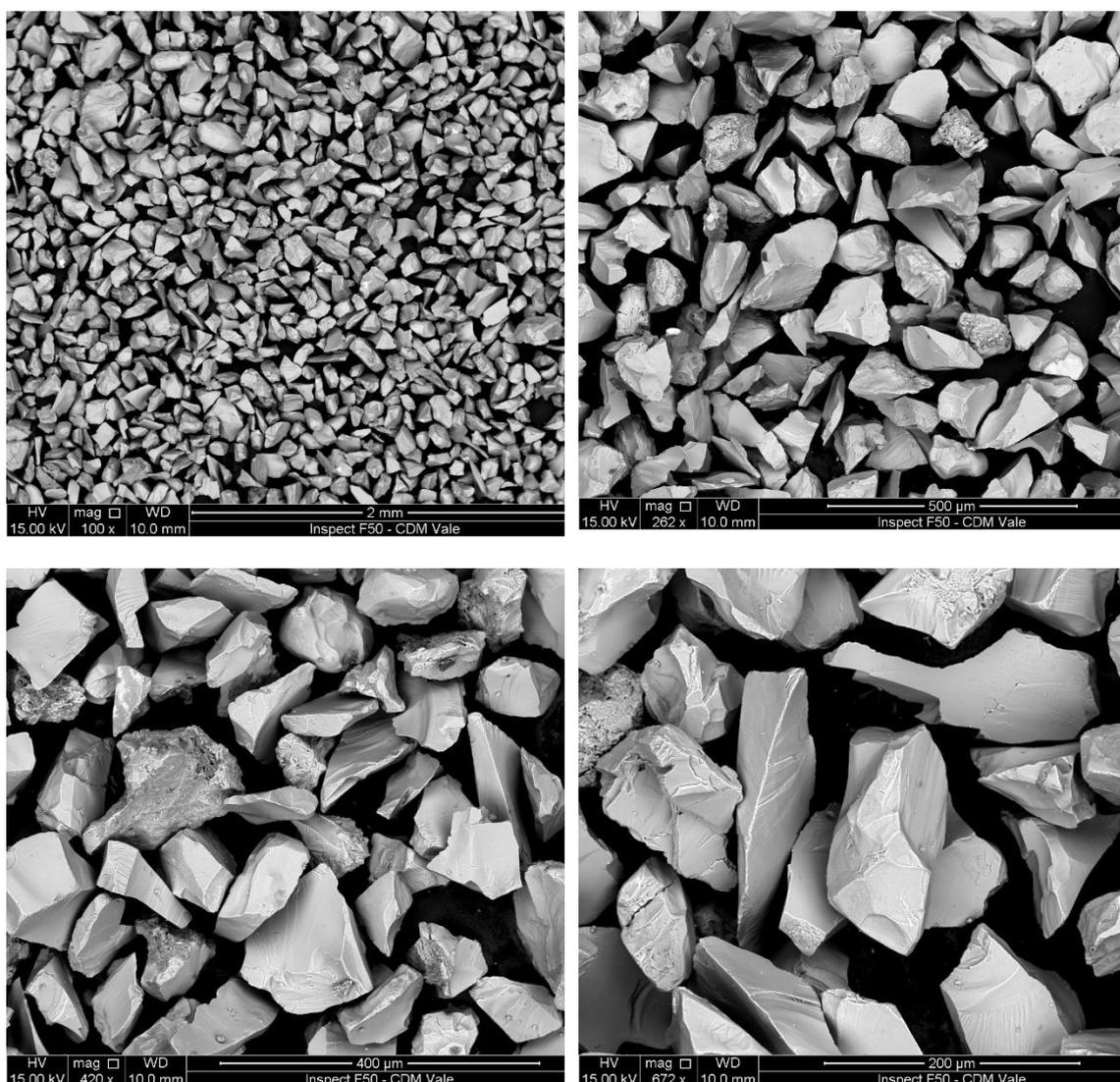


Figura 5.29 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de apatita da amostra pura.

A calcita apresenta clivagem perfeita e romboédrica, com três principais hábitos: 1) prismático, prismas longos ou curtos, com base ou terminações romboédricas; 2) romboédrico, na qual a forma romboédrica é predominante; 3) escalenoédrico, na qual a forma escalenoédrica predomina. Todas as variações são encontradas comumente. Na foto abaixo da calcita purificada, observa-se grãos com faces lisas e porosas, sendo o mais comum a última, assim como inclusões de minerais com alto contraste BSE (KLEIN & HURLBUT JR., 1993) (Figura 5.30).

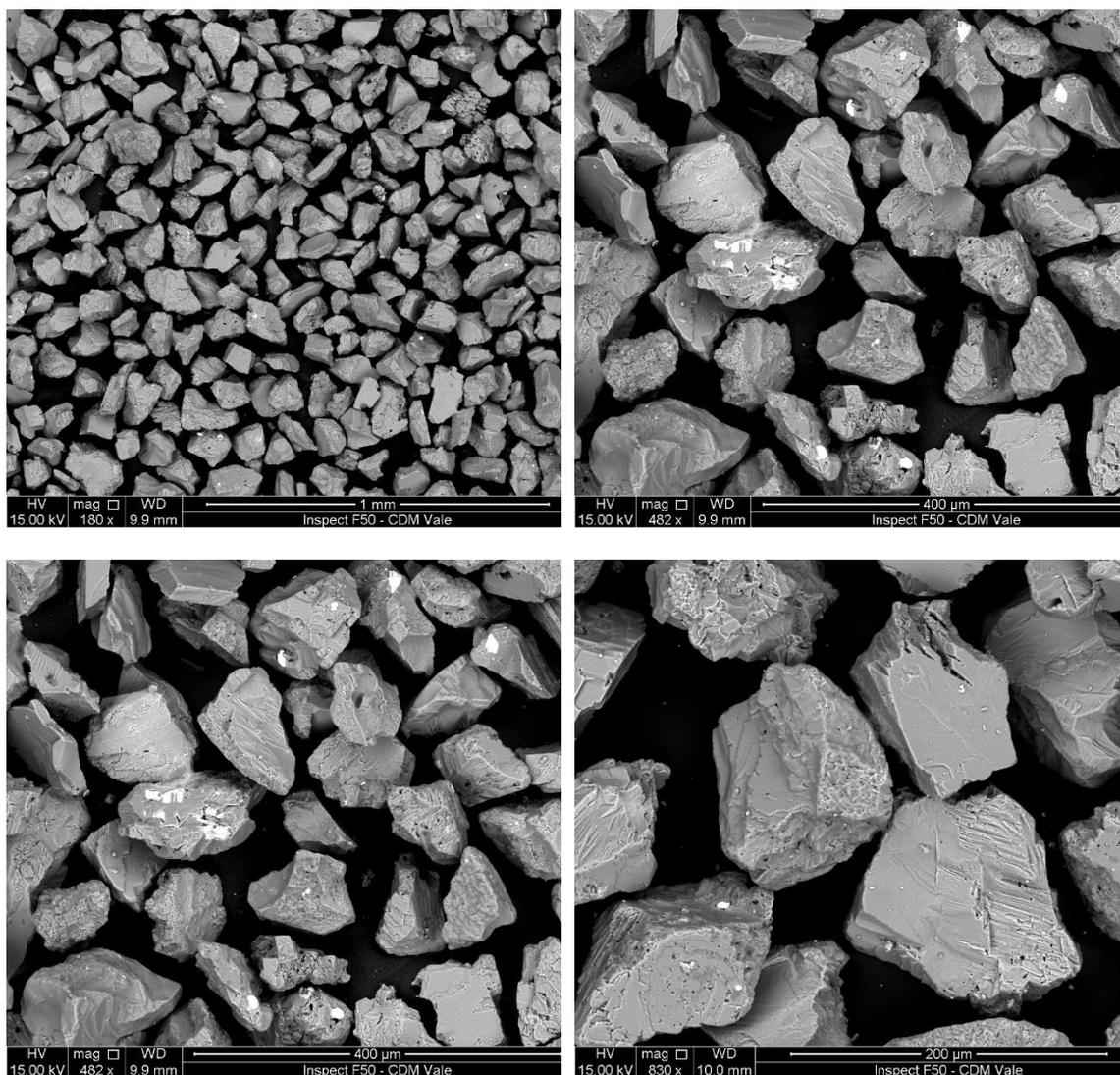


Figura 5.30 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de calcita da amostra pura. A dolomita ocorre como cristais comumente cristais romboédricos únicos, mais raramente com uma base. As faces, algumas vezes, podem ser tão curvadas, que chegam a formar cristais semelhantes à uma sela (Figura 5.31). É possível ocorrer em massas granulares de grosseiras a finas, ou como agregados compactos. (KLEIN & HURLBUT JR., 1993)

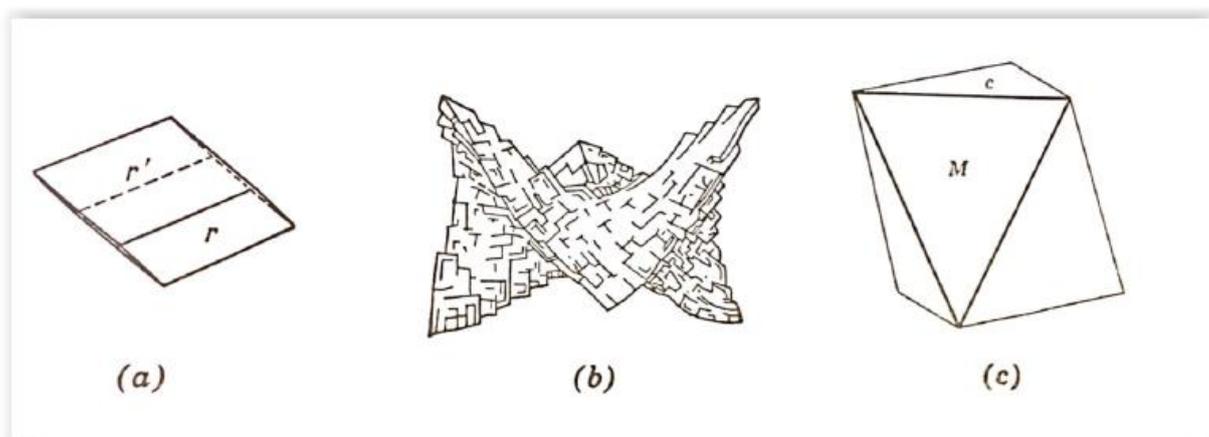


Figura 5.31 - Imagens ilustrativas do hábito cristalino da dolomita. a) romboédrico; b) em sela; c) romboedro com bases íngremes. (Fonte: KLEIN & DUTROW, 2012)

A Figura 5.32 ilustra os hábitos encontrados na dolomita purificada, observa-se que apresentam faces lisas e límpidas, e é comum associação com minerais brilhantes (monazita e estroncianita).

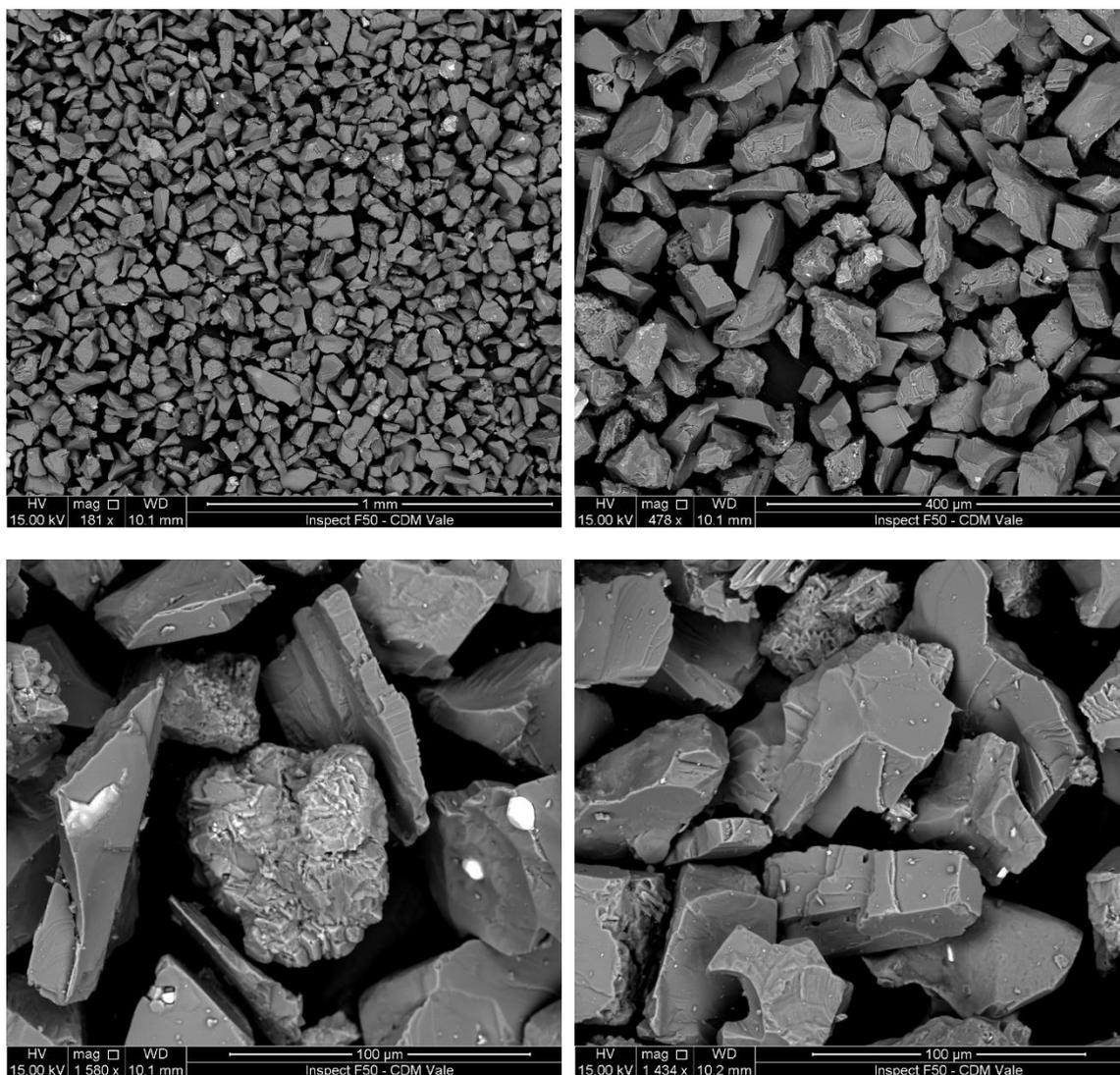


Figura 5.32 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) de cristais de dolomita da amostra pura.

### 5.5.6 Microflotação

Os ensaios no tubo de Hallimond foram utilizados para determinar o arraste de partículas hidrofílicas. O objetivo foi avaliar o efeito da utilização de gás carbônico na superfície e flotabilidade com sulfossuccinato, dos minerais purificados do minério sílico-carbonatado de Catalão, e comparativamente na presença de ar.

Testes de microflotação de apatita e calcita com oleato de sódio são facilmente encontrados na literatura. No entanto, a maioria dos trabalhos utilizam minerais sintéticos ou padrões adquiridos comercialmente, e isso pode não refletir o comportamento na flotação de bancada.

OLIVEIRA (2007) descreveu testes de microflotação em minerais de Catalão com o coletor MC711, que também é um coletor da família do sulfossuccinato, e os resultados obtidos apontaram que o aumento da quantidade da dosagem do coletor reflete na flotabilidade dos minerais na seguinte ordem: apatita < dolomita < calcita, para concentração de MC711 até aproximadamente 15mg/L. Para concentrações maiores que essa, a calcita mostrou-se flotar mais facilmente que a dolomita.

Nos resultados dos testes ilustrados nas Figuras 5.33 e 5.34, observa-se que na presença de ar a calcita tende a flotar melhor do que a dolomita em todas as dosagens de sulfossuccinato, e a apatita é com distância o mineral com melhor desempenho de flotabilidade.

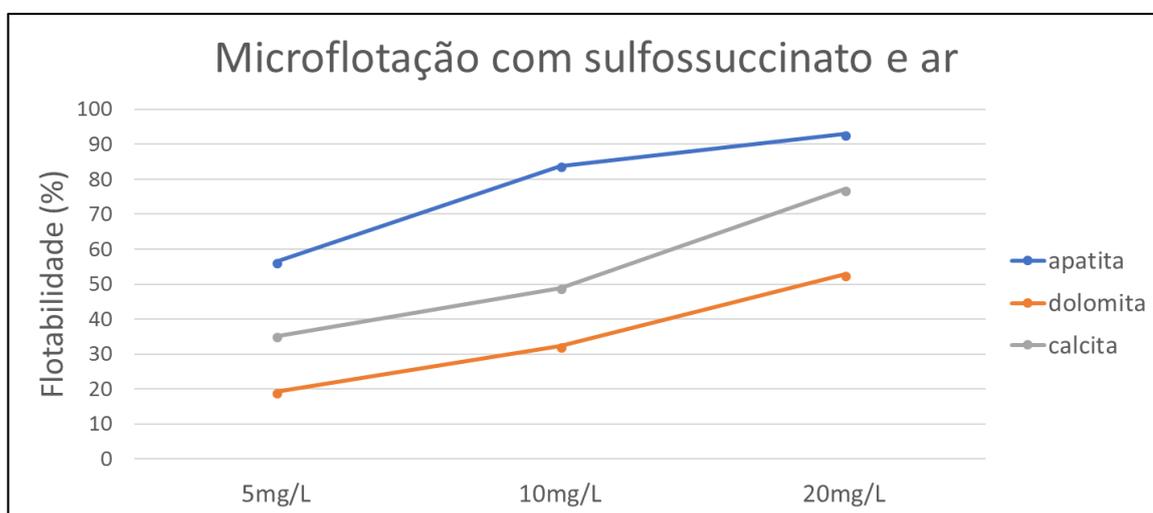


Figura 5.33 - Resultados de microflotação com tubo de Hallimond modificado com sulfossuccinato e ar (pH 9,5).

Nos testes com utilização de  $\text{CO}_2$  observou-se que com baixas dosagens a dolomita apresenta desempenho de flotabilidade maior ou próximo a calcita, comportamento similar ao encontrado no trabalho de OLIVEIRA (2007). Entretanto, com o aumento da dosagem a calcita volta a ter melhor desempenho. Quanto ao comportamento da apatita, tanto faz utilizar ar ou  $\text{CO}_2$  na microflotação, esse mineral apresenta excelente desempenho nos dois casos, e como era de se esperar seu desempenho aumenta com a maior dosagem do coletor. O pH final nos testes com dióxido de carbono, teve uma variação entre 4,2 e 5,1.

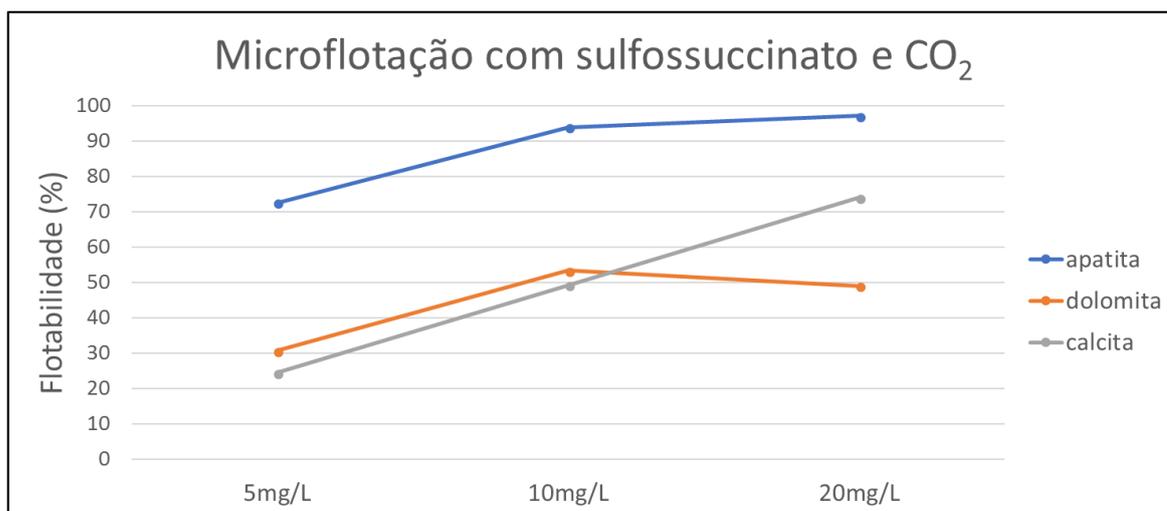


Figura 5.34 – Resultados de microflotação com tubo de Hallimond modificado com sulfossuccinato e CO<sub>2</sub> (pH resultante).

### 5.5.7 Potencial zeta

Foram medidas soluções com diferentes valores de pH (pH 2, 4, 6, 8, 10), as quais foram preparadas usando KOH e HCl (1N). A força iônica foi ajustada em 1mM com solução de KCl.

Encontra-se na literatura uma enorme gama de variação dos valores de ponto de carga zero ou ponto isoelétrico para cada um dos minerais, isso pode ocorrer de acordo com as características dos minerais analisados, e/ou a técnica empregada na leitura.

Após condicionamento com a solução com sulfossuccinato todos minerais permanecem com carga negativa por toda a faixa de pH analisados, assim como no trabalho realizado por WANG et al 2013.

A Figura 5.35 apresenta os resultados do potencial zeta para a apatita medida em água deionizada em diferentes valores de pH, observa-se que os valores encontrados revelam que o potencial zeta se torna mais negativo com o aumento do pH. O ponto isoelétrico da apatita está em torno de pH 3. Após o condicionamento com o coletor (sulfossuccinato), o potencial zeta da apatita condicionado com o reagente mostra-se carregado negativamente em toda gama de pH analisados (valor máximo  $\approx -90\text{mV}$ ).

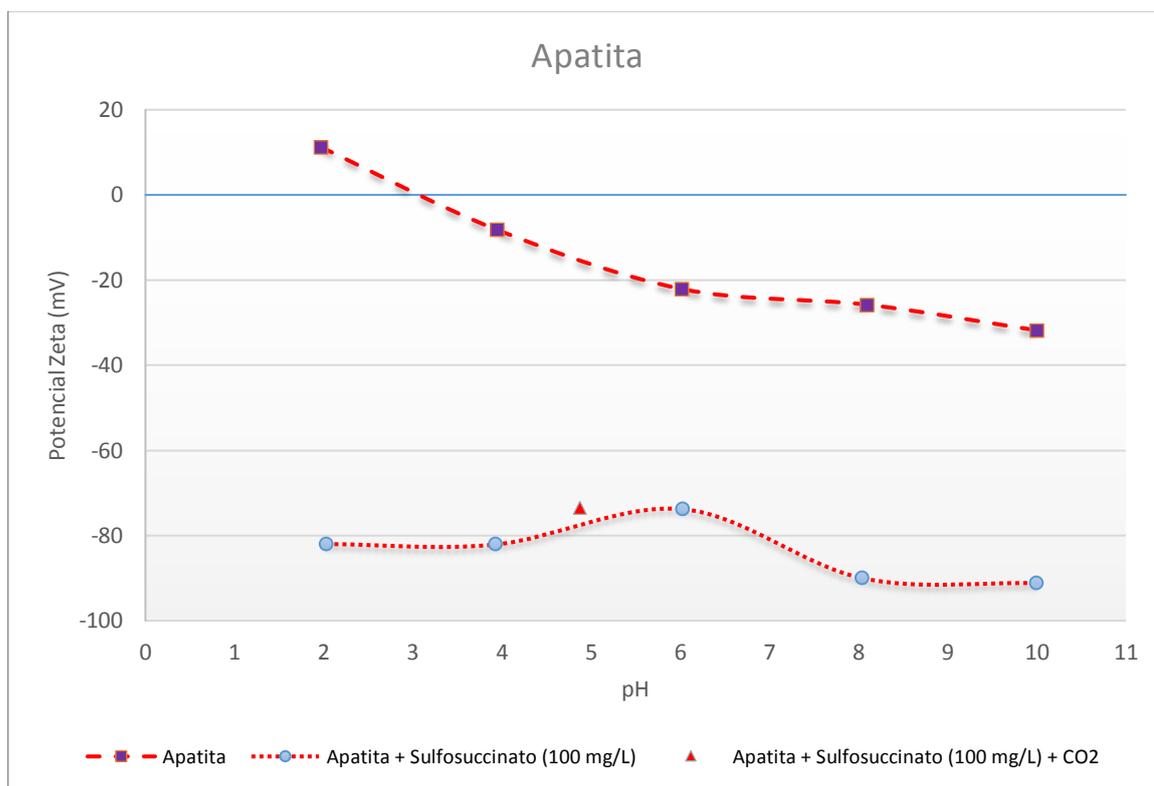


Figura 5.35 - Potencial zeta da apatita em função do pH.

Os resultados das medições do potencial zeta para calcita condicionada com sulfosuccinato demonstram que a superfície da calcita é mais negativa após o condicionamento com os reagentes, assim como a apatita. Indicando que alguma adsorção de reagente ocorre na calcita (Figura 5.36). Valor do ponto isoelétrico (p.i.e) ficou bem próximo da apatita, em torno de pH 3, e o valor máximo de carga negativa encontrada após o condicionamento foi de  $\approx -73\text{mV}$ .

O potencial zeta da dolomita em função do pH (Figura 5.37) mostrou um ponto isoelétrico em torno de pH 6. O valor de potencial zeta torna-se mais negativo após à adsorção de reagente, com valor máximo de carga negativa de  $\approx -83\text{mV}$ .

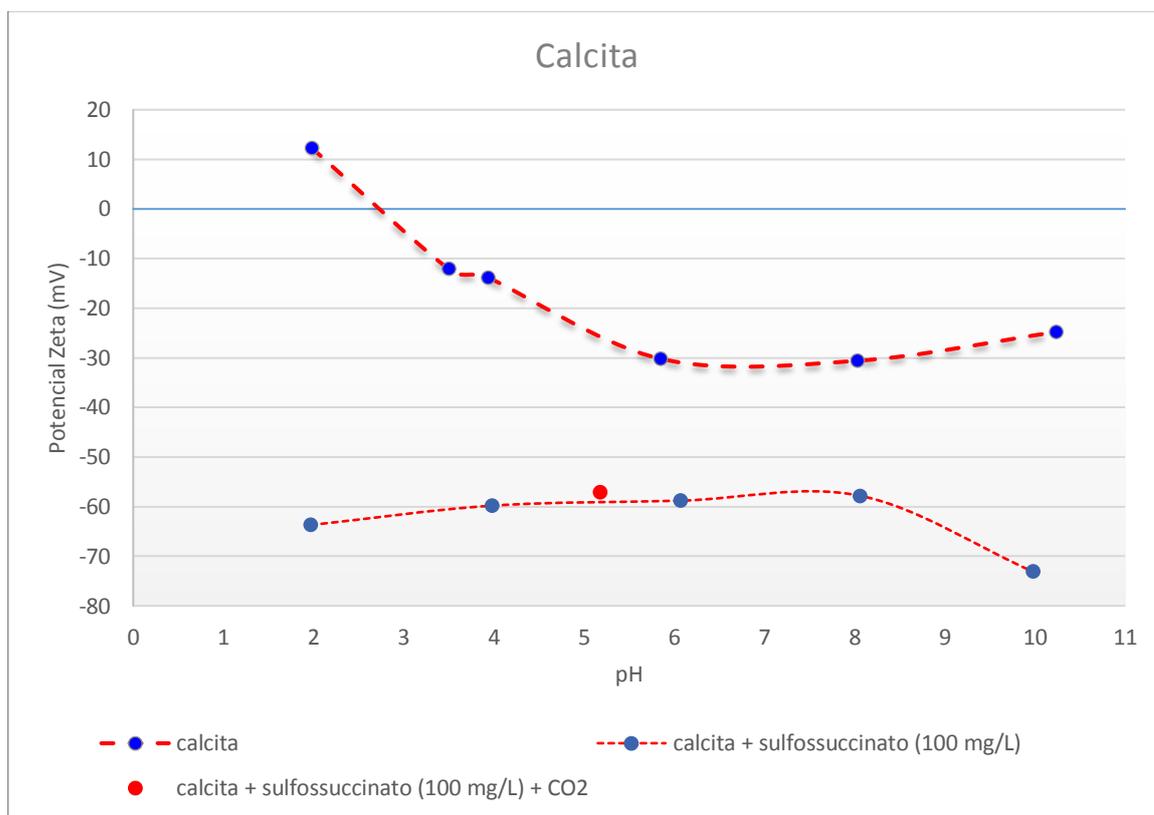


Figura 5.36 - Potencial zeta da calcita em função do pH.

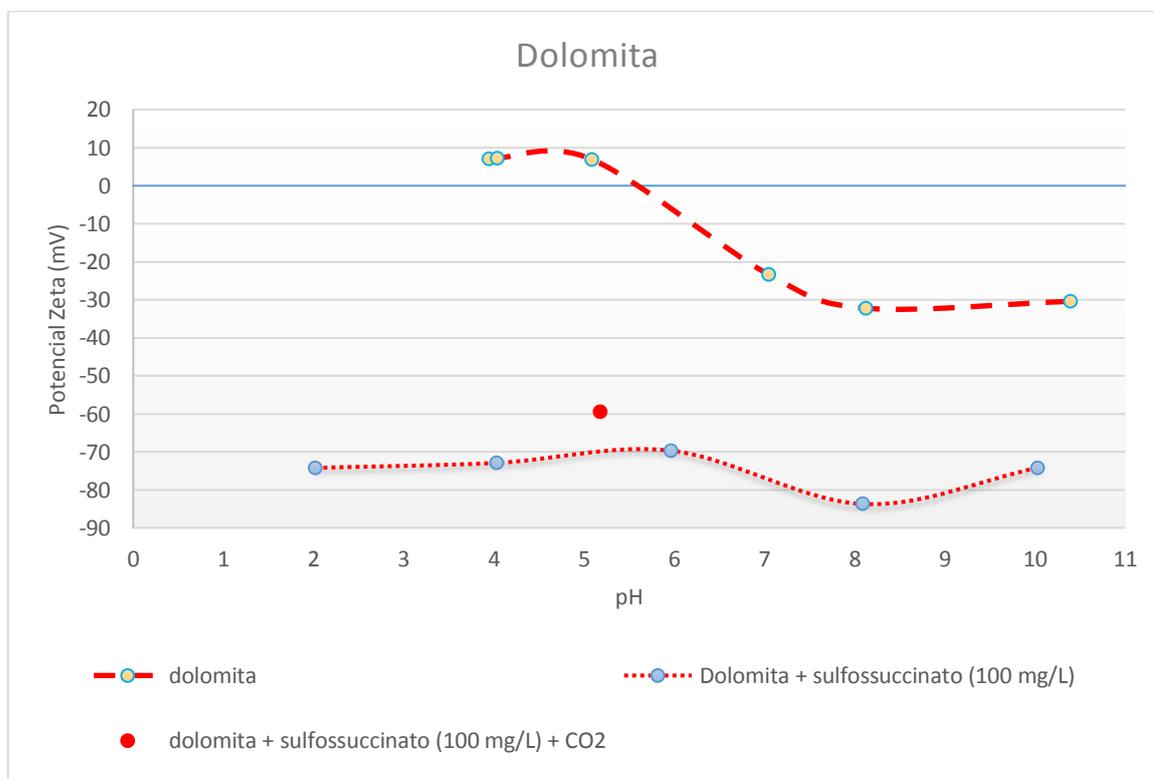


Figura 5.37 - Potencial zeta da dolomita em função do pH.

Após a adição de CO<sub>2</sub> no sistema observa-se uma leve queda nos valores de carga negativos da dolomita ( $\approx -59\text{mV}$ ), já para apatita ( $\approx -73\text{mV}$ ) e calcita ( $\approx -57\text{mV}$ ) essa diferença foi quase nula, quando comparado ao valor encontrado nesse pH no condicionamento com o coletor. Essa mudança de comportamento da dolomita na presença de CO<sub>2</sub>, segundo WANG et al. 2013 se deve a reação entre CO<sub>2</sub> e água com formação de HCO<sup>3-</sup> na superfície dos minerais e, por sua vez, ocorre uma competição com a espécie aniônica do coletor causando redução da hidrofobicidade dos carbonatos.

### 5.5.8 Espectrometria de Infravermelho

A espectrometria de infravermelho é a técnica de espectrometria mais utilizada para a determinação das interações entre minerais e reagentes utilizados no processo de flotação. Um exemplo, é a adsorção de oleato de sódio em minerais de cálcio. Na maioria das vezes, os espectros foram obtidos pela técnica de espectrometria de infravermelho por transmissão que utiliza pastilha de sal, geralmente KBr. Devido à baixa sensibilidade do equipamento de infravermelho, a concentração na solução de oleato é, geralmente, de ordem de grandeza bem maior do que a utilizada nos processos. (GONG et al. 1992)

Os espectros foram obtidos por transmitância com pastilha de KBr. Devido à dificuldade de se atingir a sensibilidade instrumental necessária, neste caso da detecção de película de adsorvato com massa extremamente pequena, a concentração do sulfossuccinato foi de 500mg/L, uma concentração bem alta. O objetivo foi entender o mecanismo de absorção na apatita e carbonatos do minério sílico-carbonatado de Catalão em atmosferas diferentes.

Segundo SIS & CHANDER (2003), numerosos coletores aniônicos já foram testados na flotação de minérios de fosfato, como alternativa para minérios complexos, especialmente os que apresentam ganga carbonática. O disódio-dodecilsulfato foi testado para flotação seletiva entre calcita e fosfato de quartzo em pH acima de 9,0, porém nenhuma seletividade foi alcançada. Sulfossuccinato e sulfossuccinamato foram utilizados sozinhos e com oleato de sódio com o intuito de entender a cinética de flotação da apatita, e foi relatado que, quando os coletores foram usados individualmente, a performance da flotação de apatita (com tamanho adequado para flotação) melhorou significativamente.

A comparação do espectro infravermelho foi feita entre os minerais puros, e após o tratamento em solução com 500mg/L de sulfossuccinato em pH 9,5 (Figuras 5.38, 5.39, 5.40, 5.41, 5.42, 5.43). Para o tratamento em solução, os minerais puros foram

condicionados em dois tipos de atmosferas, com ar e CO<sub>2</sub>. A vazão de gás utilizada foi a mesma dos testes de microflotação, 100mL/min. A espumação quando se utiliza CO<sub>2</sub> é visivelmente superior. O produto, filtrado em aparelho Millipore (0,4µm de diâmetro), foi lavado com água destilada, pelo menos cinco vezes em cada teste.

Hanumantha Rao et al. 1991, observaram ao analisar espectros de infravermelho de fluorita na presença de oleato de sódio, que com maiores dosagens do reagente há um aumento da densidade de adsorção. Esse aumento da densidade é observado pelas vibrações atribuídas ao coletor que se tornam mais nítidas e bem definidas no espectro do mineral após seu condicionamento. No presente estudo, foram testadas diferentes dosagens de sulfossuccinato no condicionamento dos minerais, e a melhor condição encontrada foi 500mg/L, e mesmo assim, as bandas de adsorção são bem discretas, o que pode sugerir que o sulfossuccinato seja um coletor de baixa densidade de adsorção.

As bandas identificadas como espécies de sulfossuccinato adsorvidas foram atribuídas a vibrações particulares referenciadas a duas regiões nos espectros dos minerais condicionados, uma entre 1750 e 1600cm<sup>-1</sup>, que se refere ao grupo funcional carboxilato, e a segunda, localizada entre 3000 e 2800cm<sup>-1</sup>, que é atribuída a cadeias hidrocarbônicas.

#### Região 1100-1300cm<sup>-1</sup>

Segundo MORAN et al. (1995) as vibrações nesta região no espectro infravermelho correspondem a uma mistura complexa de estiramento simétrico C-O e C-C, estiramento assimétrico de SO<sub>3</sub> e modo de torção de CH<sub>2</sub>.

Segundo os autores a vibração em 1161cm<sup>-1</sup>, pode ser atribuída a uma combinação de C-O e modos de estiramento C-C da ligação éster. Mas no caso da apatita, não é possível distingui-la das fortes bandas atribuídas ao grupo PO<sub>4</sub>.

#### Região 3100-2800cm<sup>-1</sup>

Essa região apresenta as vibrações de estiramento dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> (Smith, 1999). Na faixa de 3000-2800cm<sup>-1</sup>, duas vibrações fortes em 2922cm<sup>-1</sup> e 2851cm<sup>-1</sup> foram identificadas no espectro do sulfossuccinato. Estas raias foram detectadas nos três minerais estudados, nos condicionamentos com ar e CO<sub>2</sub>.

#### Região 1800-1500cm<sup>-1</sup>

Esta região tem sido relatada em trabalhos anteriores como a região nos espectros onde as espécies de ácidos carboxílicos são adsorvidas em óxidos (GONG et al. 1992).

Duas bandas também foram observadas no espectro do sulfossuccinato, em  $1735\text{cm}^{-1}$  e  $1711\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Porém na apatita condicionada com o coletor, observa-se apenas uma vibração em  $1725\text{cm}^{-1}$  como evidência de quimissorção do coletor neste mineral (Figura 5.44). Esta raia foi detectada nos condicionamentos de apatita com ar e  $\text{CO}_2$ . Esta comprovação é um dado original desta pesquisa e é um resultado relevante. Esta raia não foi detectada nos espectros da calcita e da dolomita.

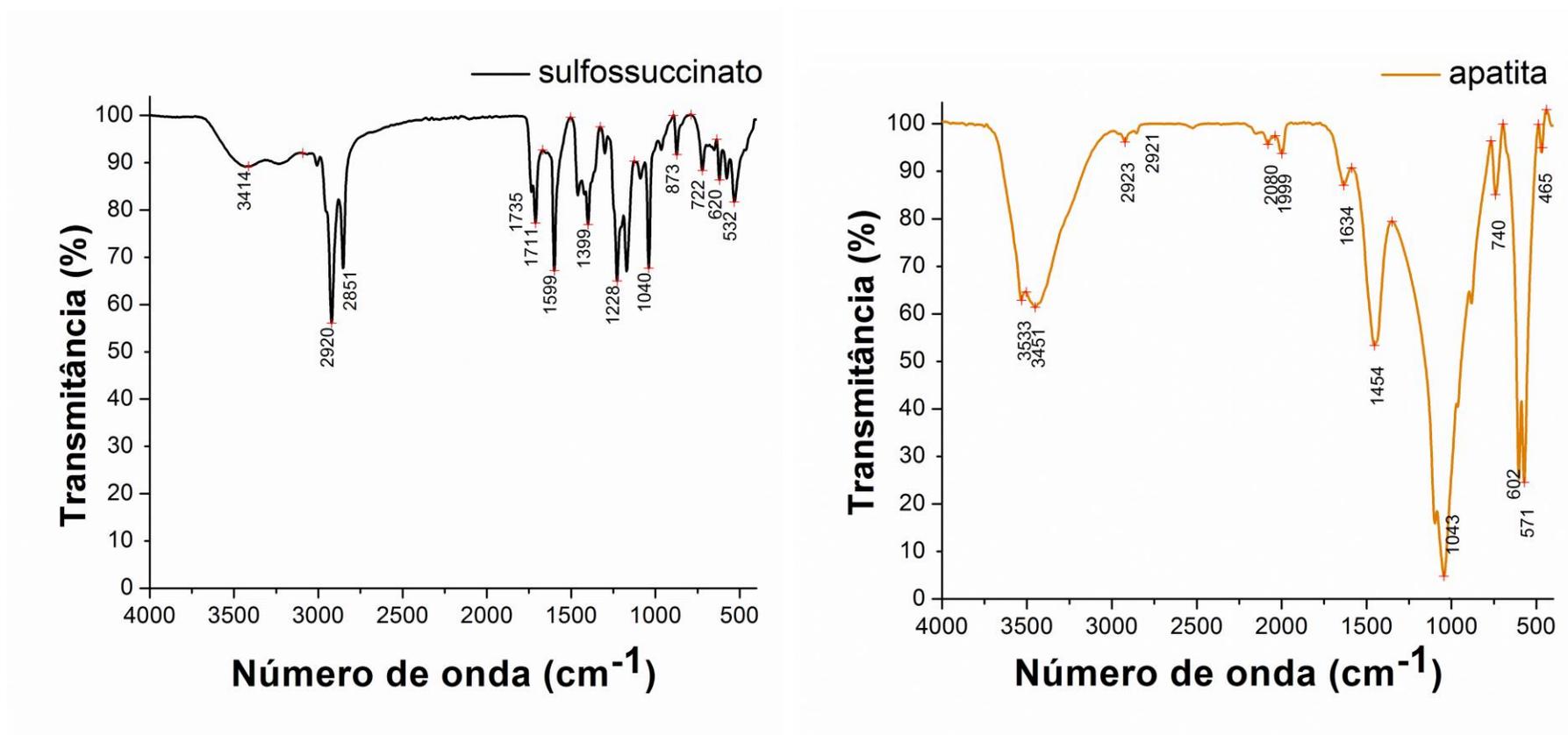


Figura 5.38 - Espectros de infravermelho da apatita e do coletor.

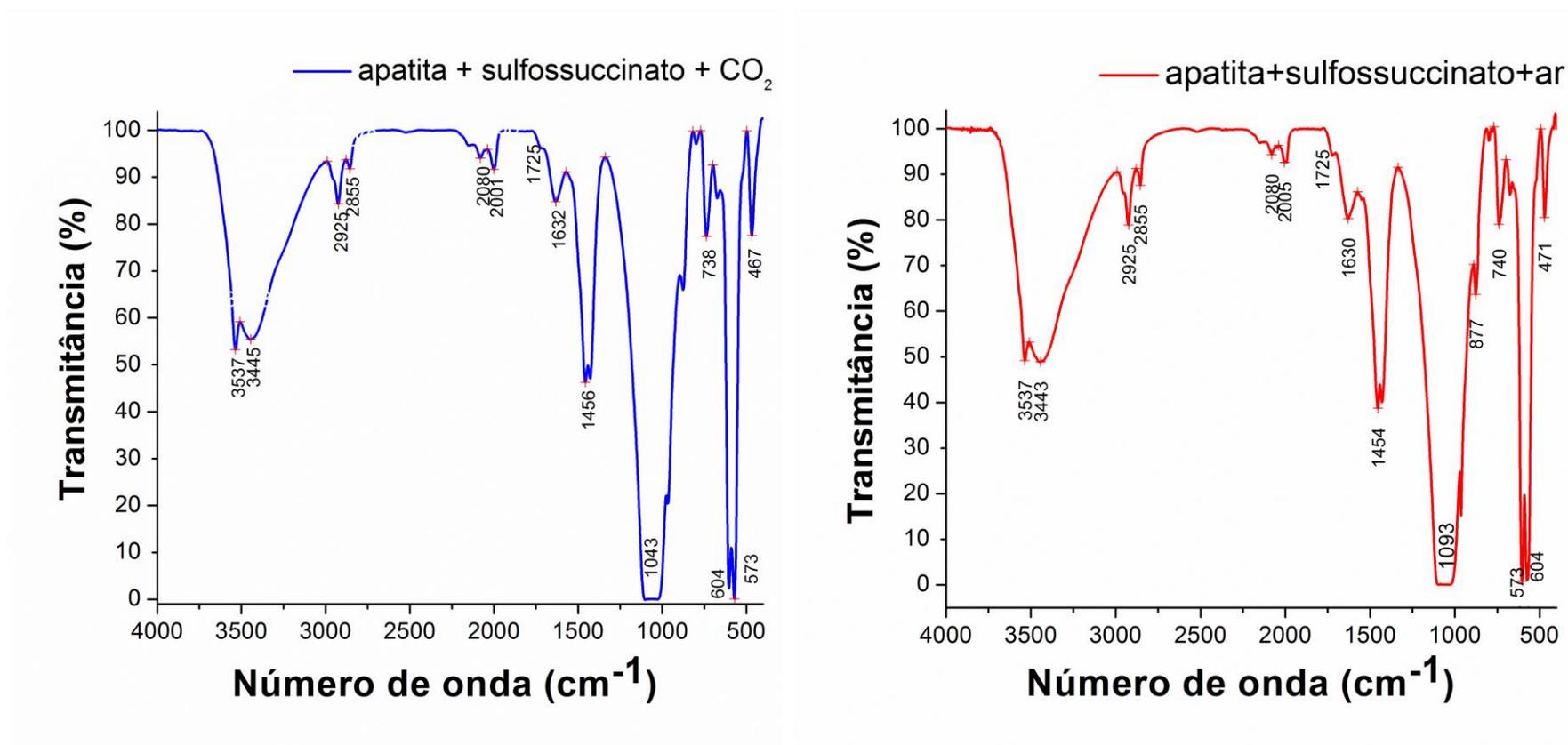


Figura 5.39 - Espectros de infravermelho da apatita condicionada com o coletor.

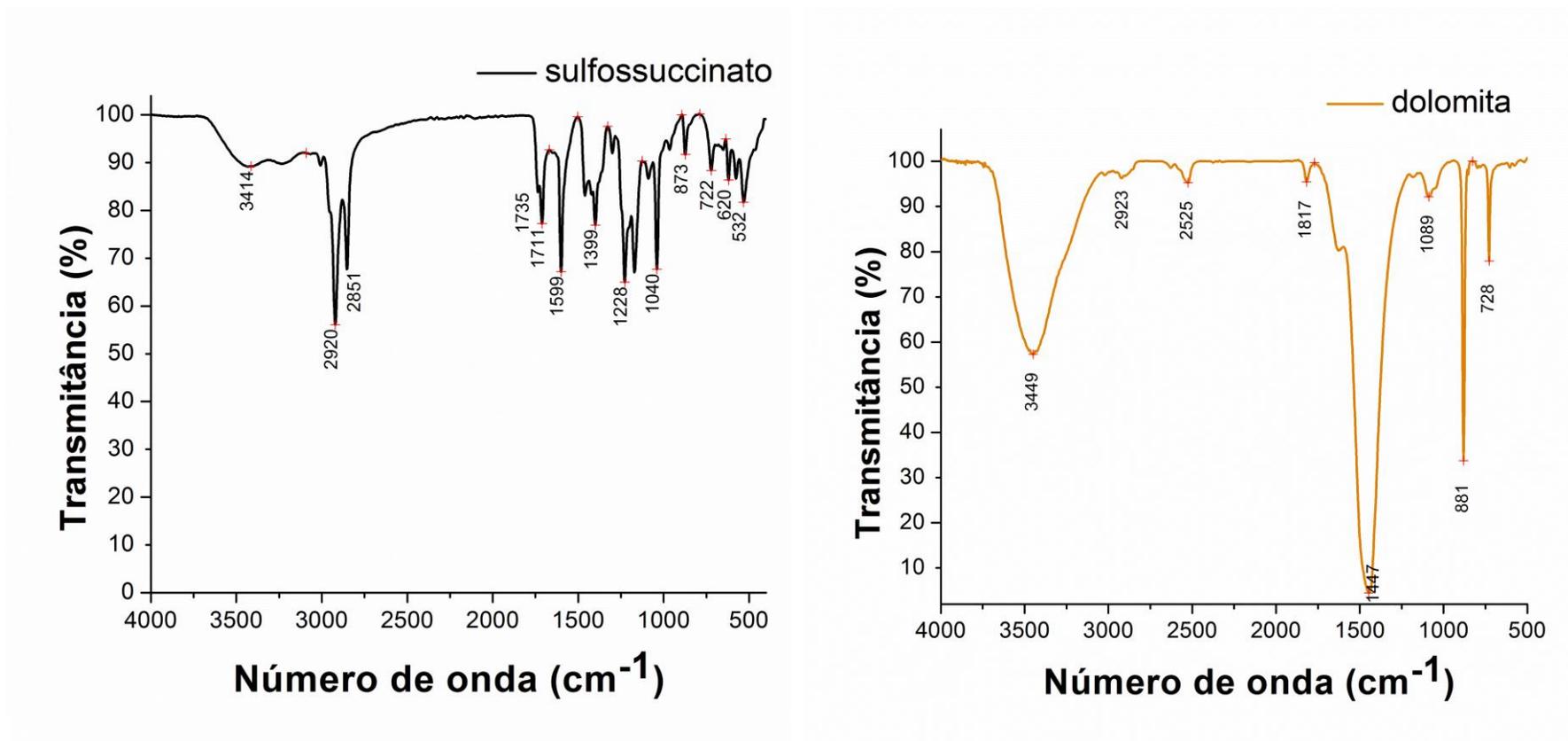


Figura 5.40 - Espectros de infravermelho da dolomita e do coletor.

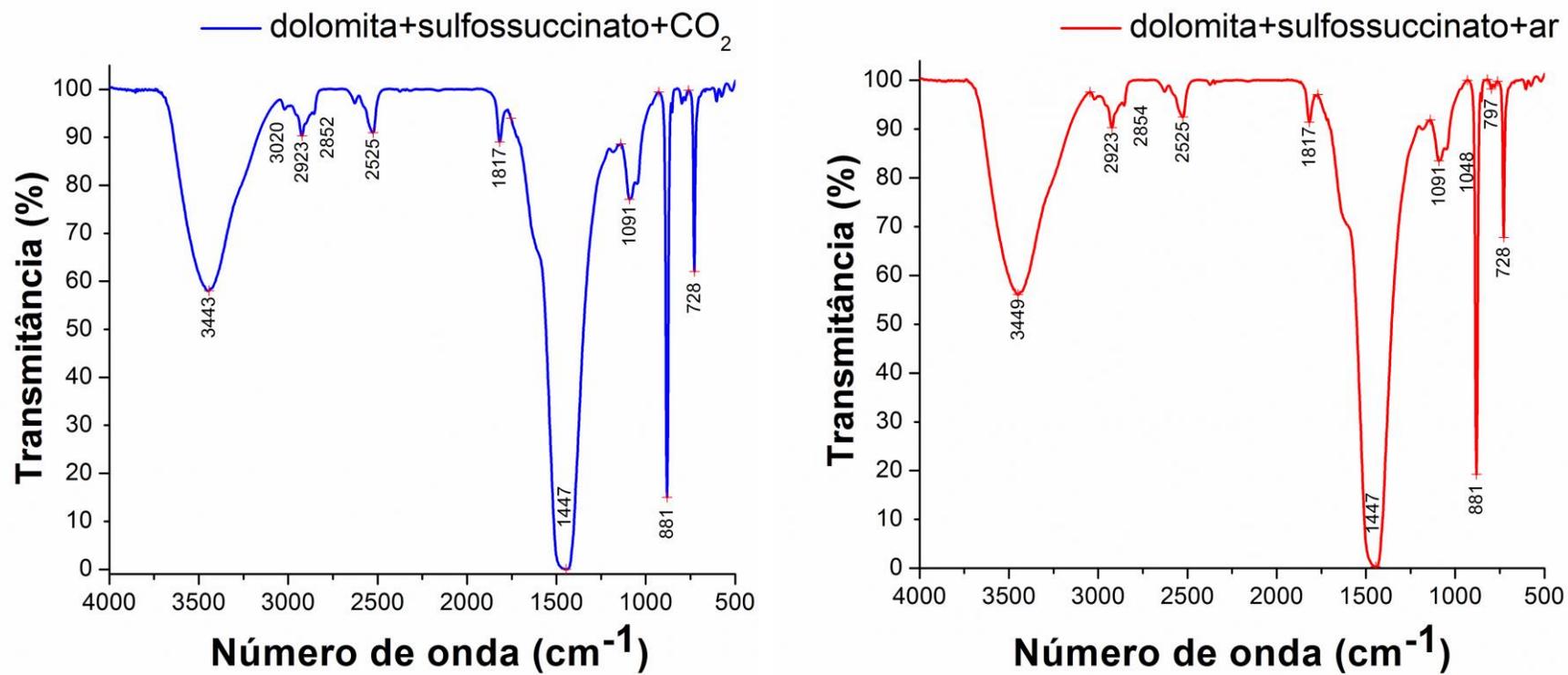


Figura 5.41 - Espectros de infravermelho da dolomita condicionada com o coletor.

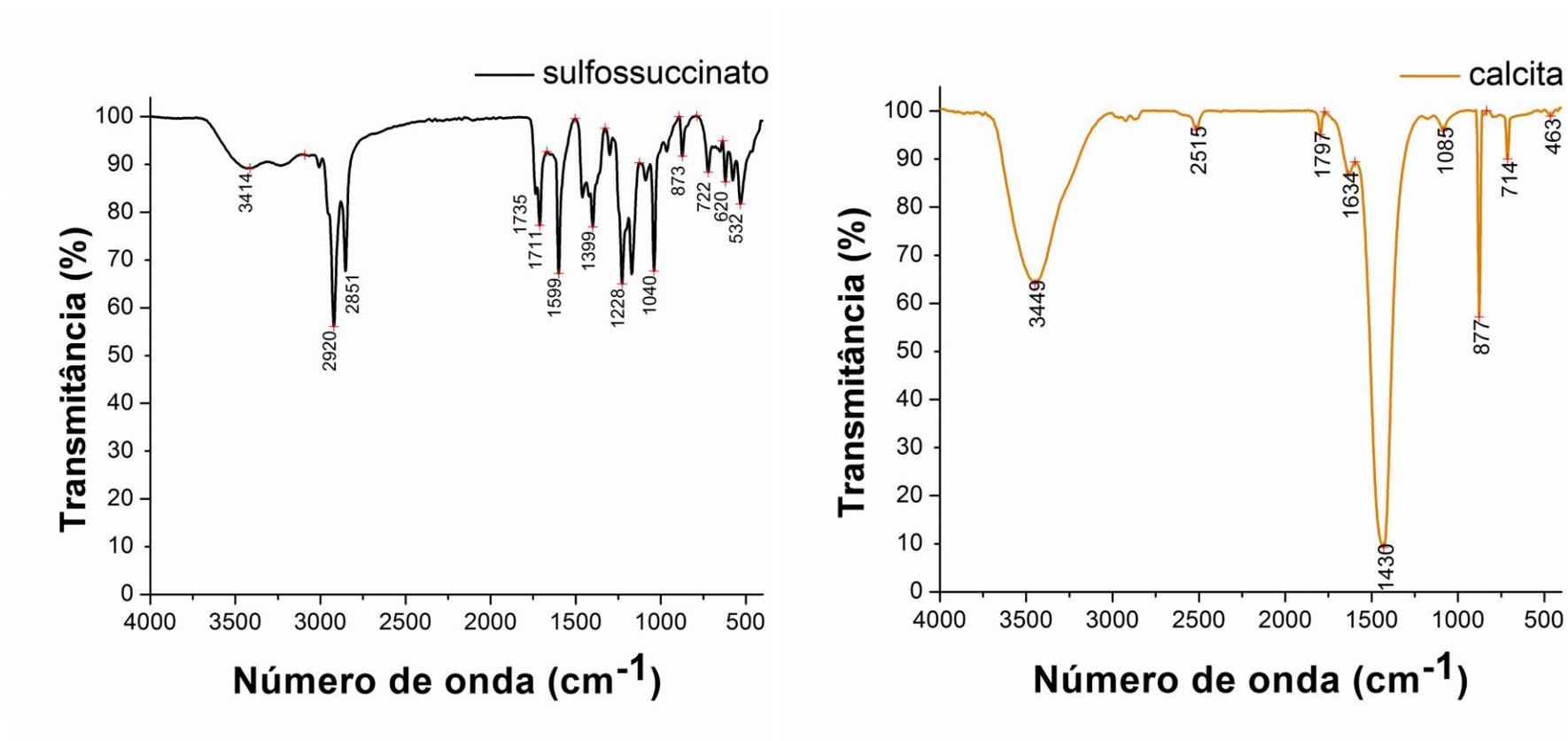


Figura 5.42 - Espectros de infravermelho da calcita e do coletor.

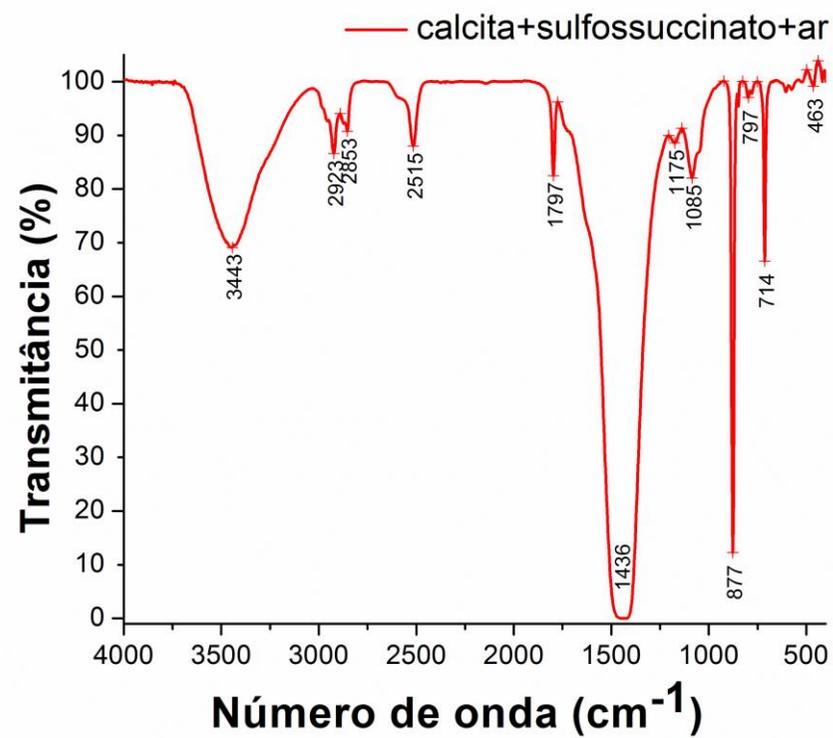
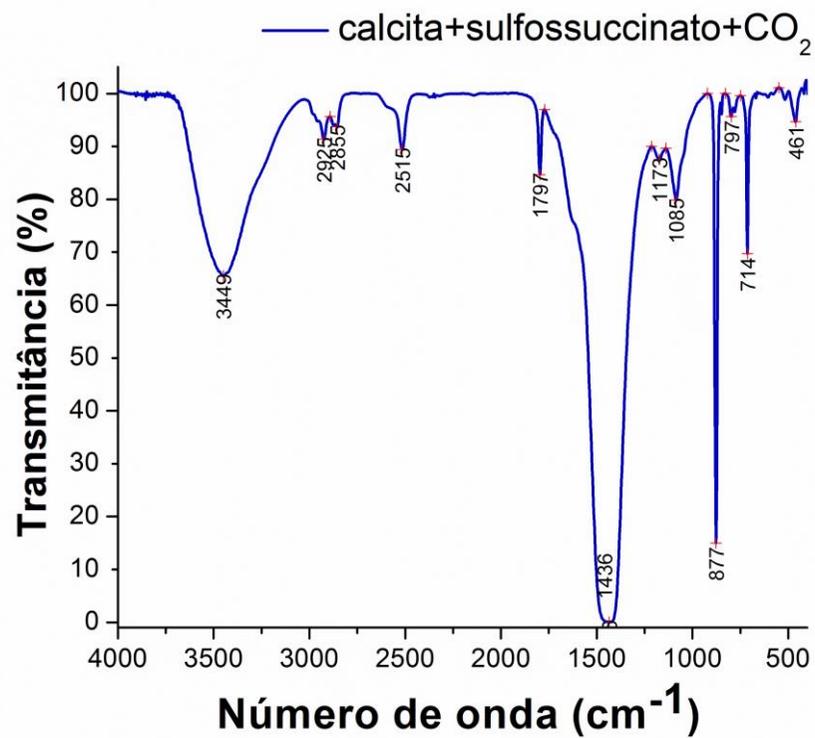


Figura 5.43 - Espectros de infravermelho da calcita condicionada com o coletor.

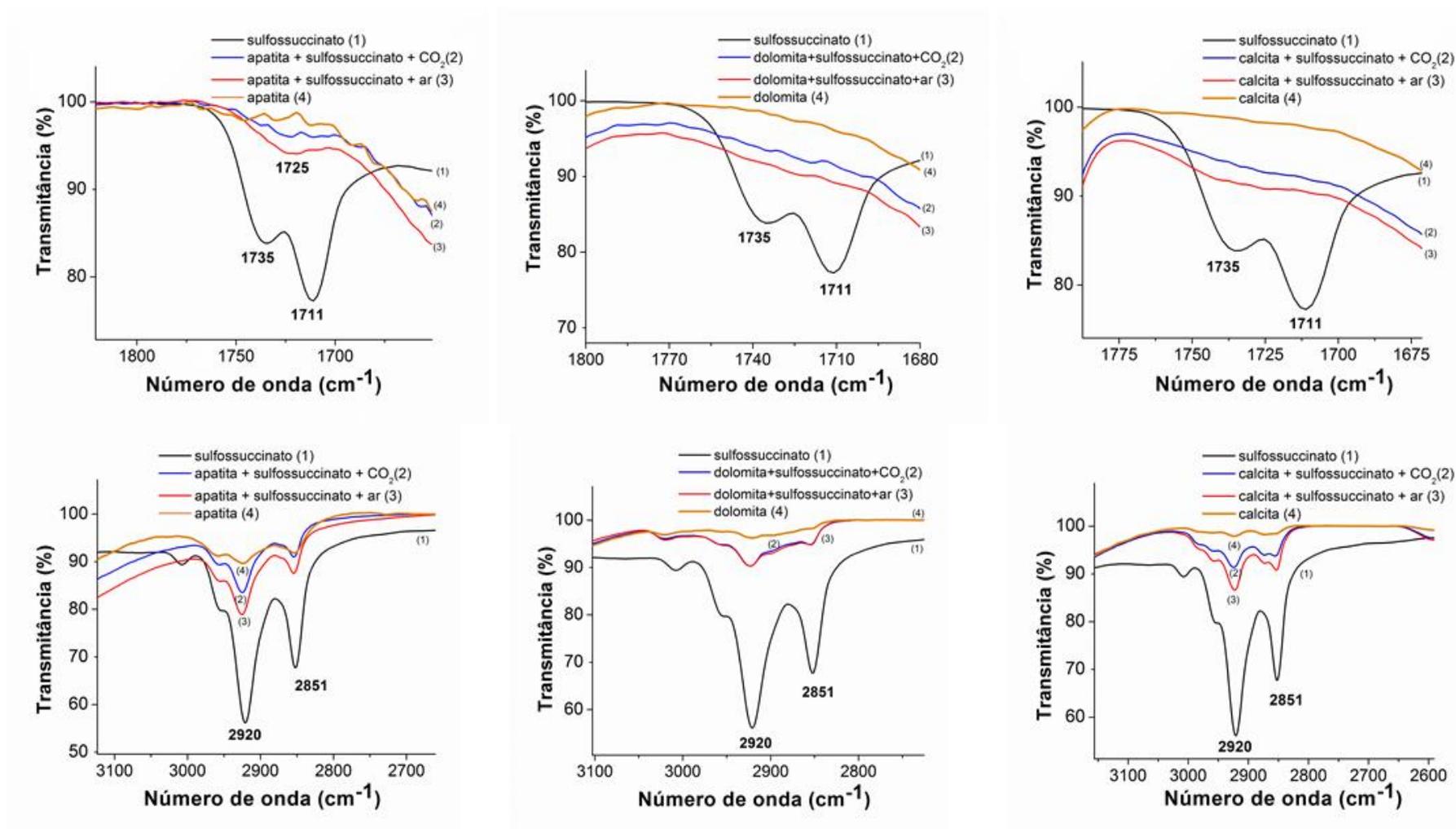


Figura 5.44 - Zoom dos espectros de infravermelho nas principais regiões de adsorção do sulfossuccinato, da apatita, dolomita e calcita, com e sem coletor.

### 5.5.9 Análise por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS)

Optou-se por focar o estudo por XPS apenas na amostra pura de apatita, por de não ter sido possível visualizar as bandas atribuídas ao sulfossuccinato nas amostras de carbonatos, após o condicionamento, no estudo de espectroscopia de infravermelho.

A Figura 5.45 mostra os espectros de XPS em modo survey do sulfossuccinato, apatita pura, apatita adsorvida com sulfossuccinato em pH 10,5 e apatita adsorvida com sulfossuccinato na presença de CO<sub>2</sub>. Foi observada a presença de magnésio e carbono na superfície da amostra de apatita.

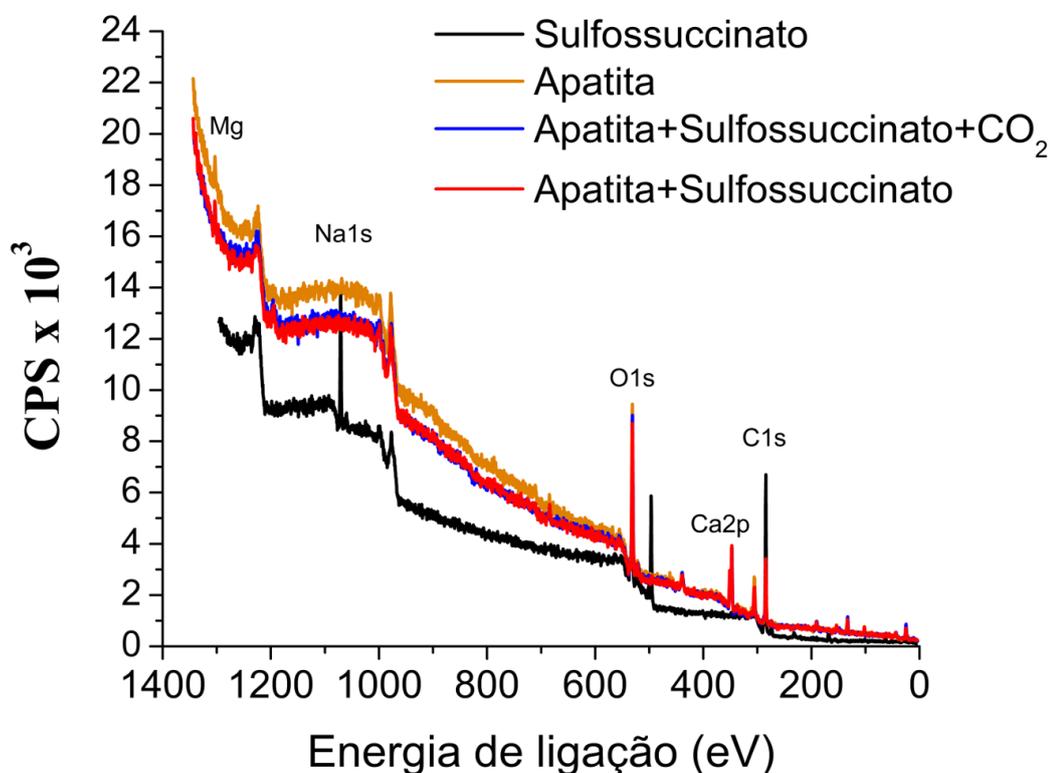


Figura 5.45 - Espectro XPS do sulfossuccinato, apatita, apatita + sulfossuccinato, apatita + sulfossuccinato + CO<sub>2</sub>.

O reagente (sulfossuccinato) que é comercializado na forma de pasta teve de ser totalmente seco para ser colocado no vácuo da câmara do XPS. Como se observa na Figura 5.46, somente composições elementares de C, O, S e Na foram observados nesta amostra. A Tabela 5.16 apresenta as energias de ligação de cada um destes elementos referentes a amostra de sulfossuccinato. A razão entre S/C= 0,036 servirá de indicativo para associar a incorporação deste reagente à superfície da apatita.

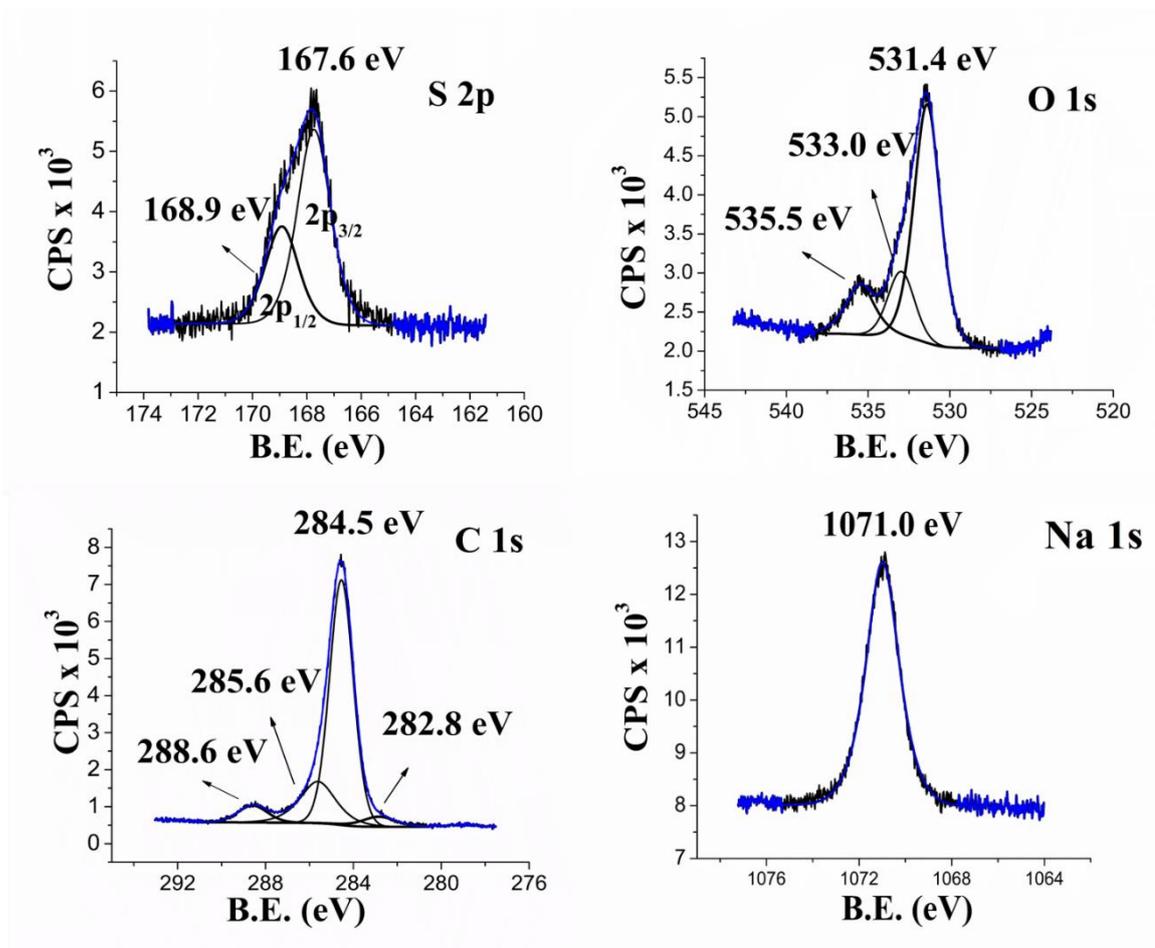


Figura 5.46 - Ajuste de cada pico de alta resolução de energia do sulfossuccinato.

Tabela 5.16 - Análise química de superfície do reagente sulfossuccinato.

Nível	B.E. (eV)	Ligação	Composição	Referência
C 1s	284,5	C-C / CHx	hidrocarboneto	MOULDER et al. 1992
	288,6	C-O-O	Carboxil	MOULDER et al. 1992
	285,6	C-S	C-SO <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
	282,8	C - metal	Carbeto	MOULDER et al. 1992
O 1s	535,5	O-OH	Orgânico	CLARK et al. 1980
	533,0	O-C	O-(C-O)-O	
	531,4	O-S	SO <sub>3</sub>	
S 2p <sub>3/2</sub>	167,6	S-O	SO <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Na 1s	1071,0	Na-O	NaSO <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992

**S/C = 0,036**

Na Figura 5.47 e na Tabela 5.17, encontram-se as energias de ligação dos picos ajustados de Ca 2p, P 2p, F1s e O1s, que demonstram um espectro típico de fluorapatita (LANDIS et al. 1984; LÓPEZ et al. 2015, MOULDER et al. 1992). A presença do pico de Si 2p<sub>3/2</sub> = 102,0eV e O1s = 533,4eV, revela a presença de óxido de silício na superfície da amostra natural de apatita (HOLLINGER et al. 1981). Assim como outros óxidos, como de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e magnésio também foram identificados.

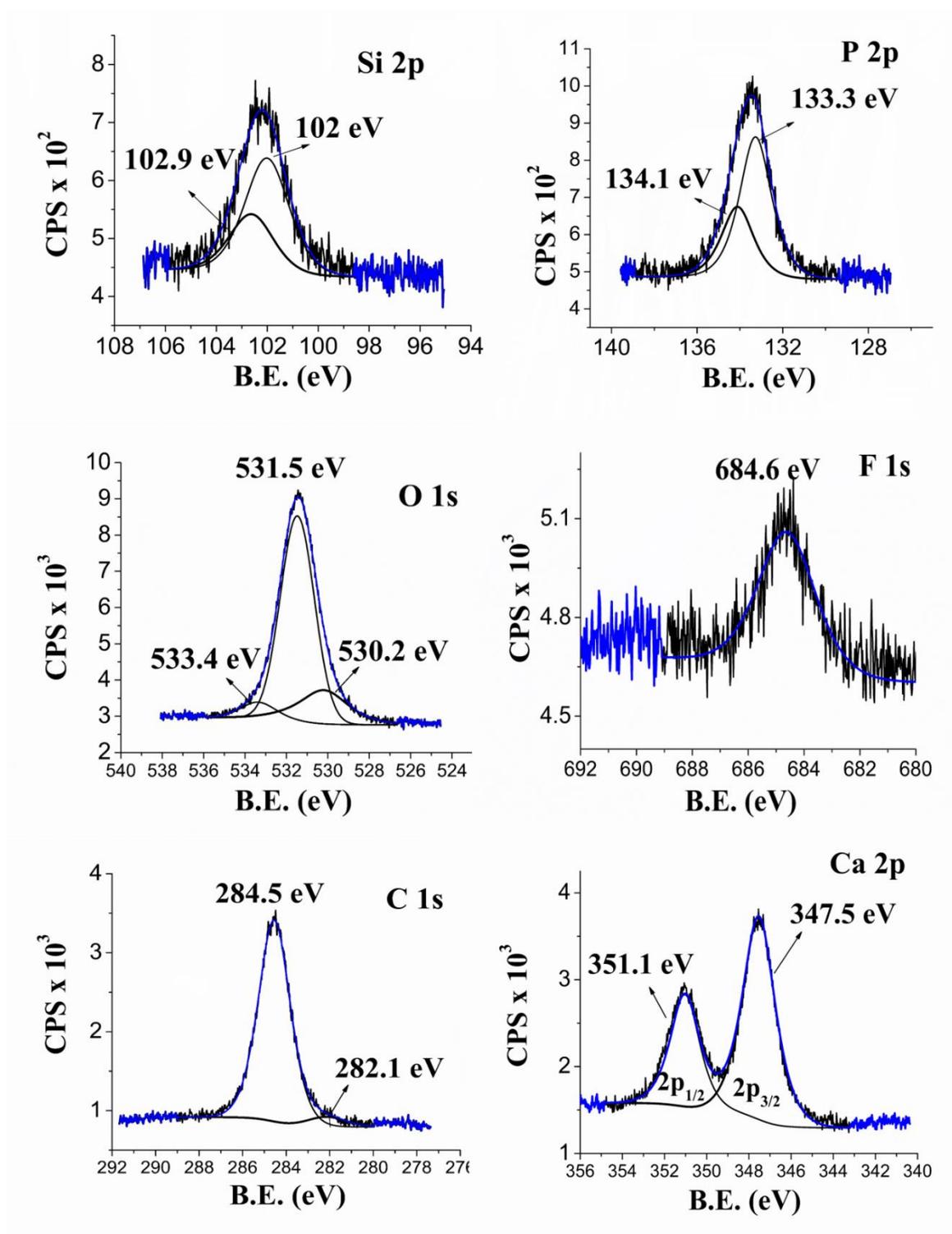


Figura 5.47 - Ajuste de cada pico de alta resolução de energia da apatita (substrato).

Tabela 5.17 - Análise química de superfície da apatita.

Nível	B.E. (eV)	Ligação	Composição	Referência
Ca 2p <sub>3/2</sub>	347,5	Ca-O / Ca-F	Fluorapatita	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015
P 2p <sub>3/2</sub>	133,3	P-O	PO <sub>4</sub>	MOULDER et al. 1992
F 1s	684,6	F-Ca	Fluorapatita	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015
O 1s	533,4	O-Si	SiO <sub>x</sub>	HOLLINGER et al. 1981
	531,5	O-P	PO <sub>4</sub>	MOULDER et al. 1992 LÓPEZ et al. 2015
	530,2	O-Ca / O-Fe	Apatita / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Si 2p <sub>3/2</sub>	102,0	Si-O	SiO <sub>x</sub>	HOLLINGER et al. 1981
Fe 2p <sub>3/2</sub>	711,0	Fe-O	Tipo Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Mg 1s	1303,3	Mg-Mg	Mg metálico	FUGGLE et al. 1997
C 1s	284,5	C-C / CH <sub>x</sub>	hidrocarbonetos	MOULDER et al. 1992
	282,1	C - metal	Carbeto	MOULDER et al. 1992
<b>Ca/P = 1,58</b> C/Ca = 3,33   Si/Ca = 0,53 <b>F/Ca = 0,2</b> <b>Fe/Ca = 0,18</b> <b>Mg/Ca = 1,76</b>				

A amostra de apatita adsorvida com sulfossuccinato em atmosfera de ar mostrou as mesmas energias de ligação que a amostra pura de apatita. Outras ligações químicas como F1s = 688,4eV e C1s = 286,5eV também foram observadas nestas amostras e associadas a ligações com átomos de carbono (Figura 5.48 e Tabela 5.18). A razão Ca/P (1,47) foi menor do que na amostra de apatita pura (1,58), isto devido a um incremento da concentração de átomos de cálcio na superfície adsorvida. Este resultado é reforçado pela diminuição das razões Fe/Ca e Mg/Ca na superfície das amostras. Porém, a concentração de S/C ficou abaixo de 0,036, valor observado no reagente puro de sulfossuccinato. Isto sugere uma baixa adsorção deste reagente na superfície da amostra de apatita nestas condições.

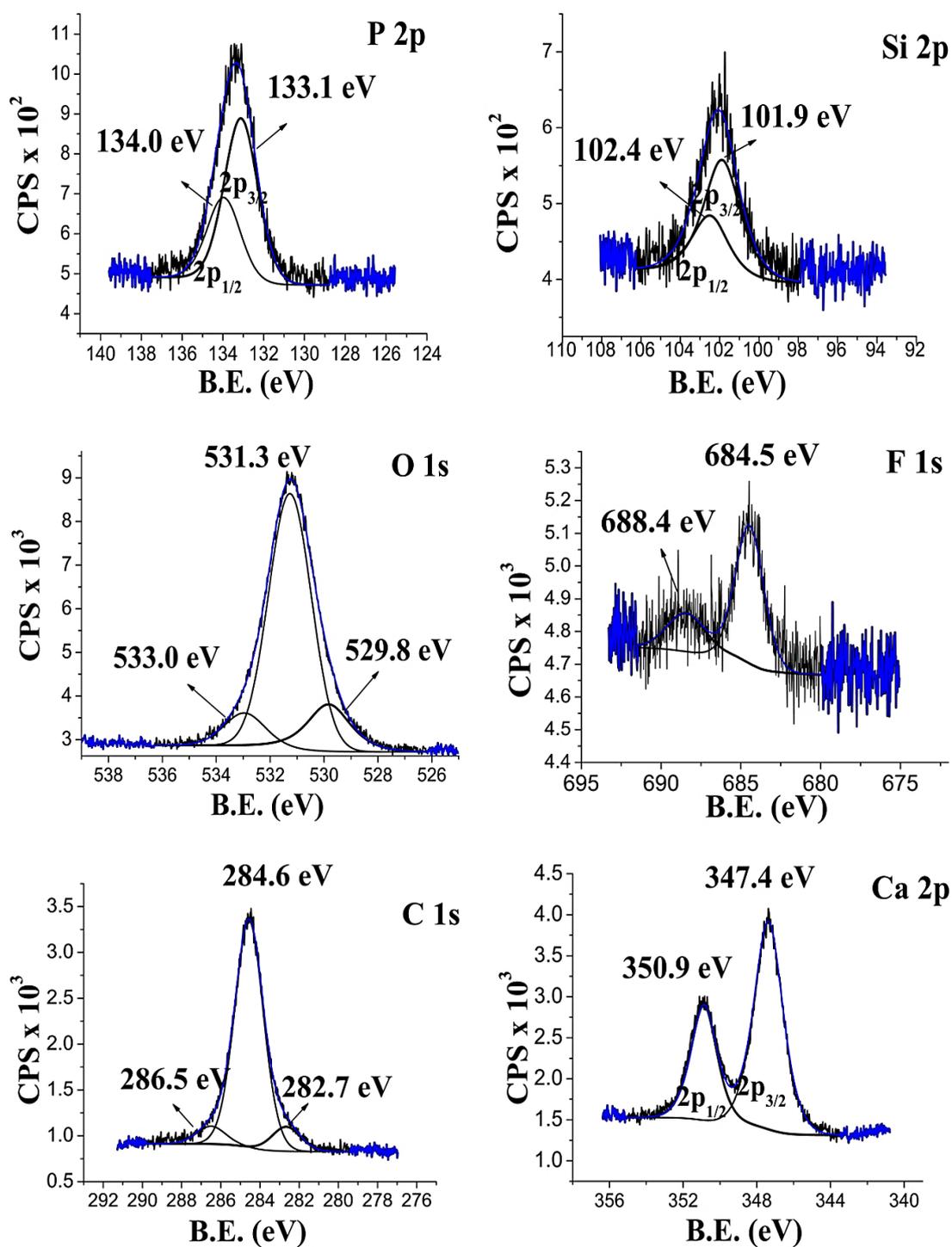


Figura 5.48 - Ajuste de cada pico de alta resolução em energia da apatita adsorvida com sulfossuccinato em atmosfera de ar.

Tabela 5.18 - Análise química de superfície da apatita adsorvida com sulfossuccinato e ar.

Nível	B.E. (eV)	Ligação	Composição	Referência
Ca 2p <sub>3/2</sub>	347,4	Ca-O / Ca-F	Fluorapatita	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015
P 2p <sub>3/2</sub>	133,1	P-O	PO <sub>4</sub>	MOULDER et al. 1992
F 1s	684,5 688,4	F-Ca F-C	Fluorapatita Orgânico	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015 MOULDER et al. 1992
O 1s	533,0 531,3 529,8	O-Si O-P O-Ca / O-Fe	SiOx PO <sub>4</sub> Apatita / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HOLLINGER et al. 1981 MOULDER et al. 1992 LÓPEZ et al. 2015 MOULDER et al. 1992
Si 2p <sub>3/2</sub>	101,9	Si-O	SiOx	HOLLINGER et al. 1981
Fe 2p <sub>3/2</sub>	710,7	Fe-O	Tipo Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Mg 1s	1303,2	Mg-Mg	Mg metálico	Fuggle et al. 1997
C 1s	284,6 286,5 282,7	C-C / CHx C-OH C - metal	hidrocarboneto Tipo álcool Carbeto	MOULDER et al. 1992 MOULDER et al. 1992 MOULDER et al. 1992
S 2p <sub>3/2</sub>	168,0	S-O	SO <sub>3</sub>	MOULDER et al. 199)
<b>Ca/P = 1,47</b> C/Ca = 3,41 Si/Ca = 0,44 S/Ca = 0,04 F/Ca = 0,21 <b>Fe/Ca = 0,14</b> <b>Mg/Ca = 1,51</b> <b>S/C = 0,012</b>				

Os espectros das amostras de apatita adsorvida com sulfossuccinato na presença de dióxido de carbono apresentaram as mesmas energias de ligação que a amostra natural (Figura 5.49), mas observa-se uma queda na razão Ca/P e Mg/Ca, indicando uma maior disponibilidade de cálcio na superfície, em relação as amostras de apatita anteriores. A concentração de S/C foi a mesma que foi encontrada no reagente puro (S/C = 0,036, Tabela 5.19), indicando que a adsorção da amostra de apatita na presença de CO<sub>2</sub> foi bem mais eficiente do que em atmosfera de ar.

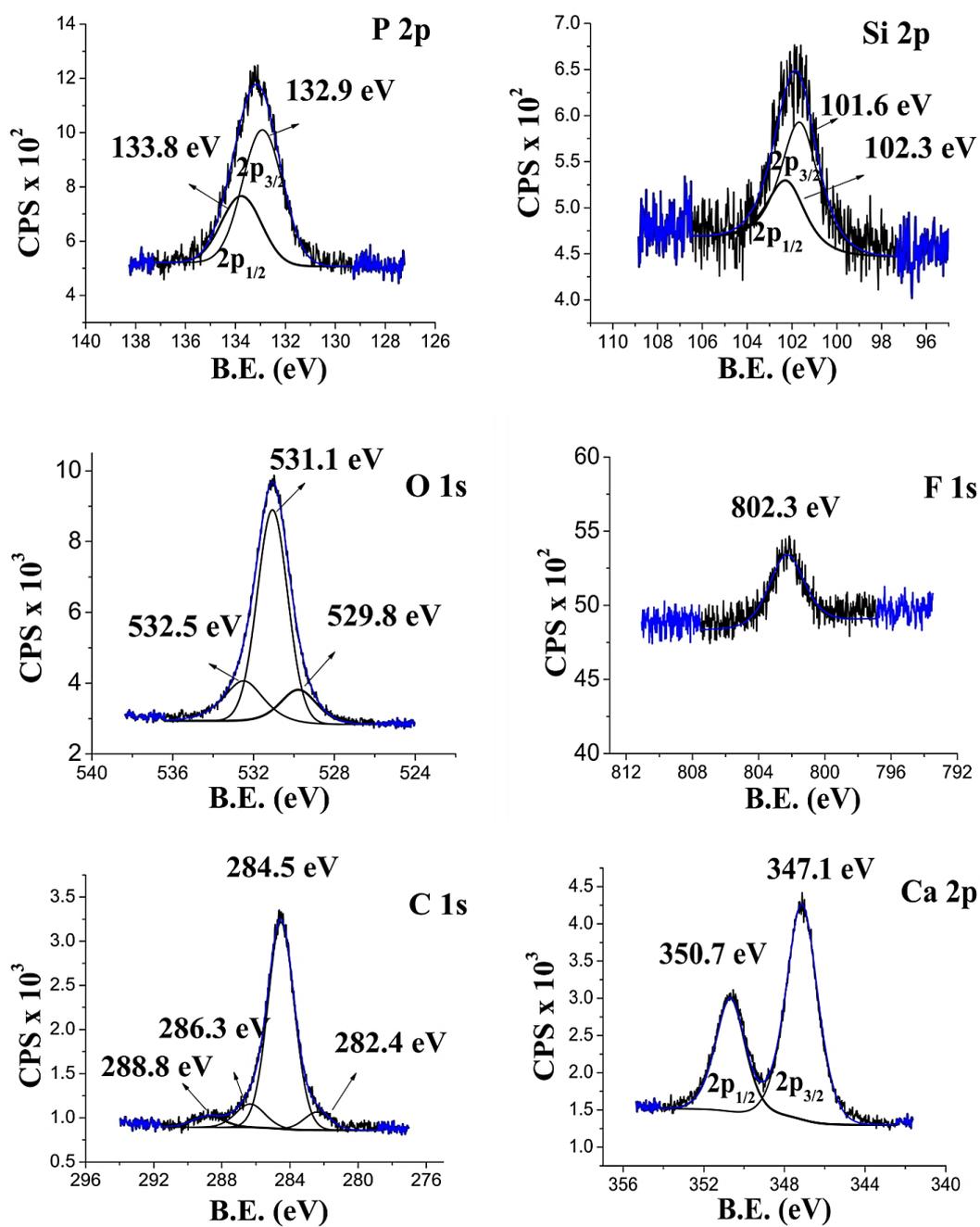


Figura 5.49 - Ajustes dos picos de varredura em alta resolução de energia da apatita adsorvida com sulfossuccinato em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

Tabela 5.19 - Análise química de superfície da apatita adsorvida com sulfossuccinato no CO<sub>2</sub>.

Nível	B.E. (eV)	Ligação	Composição	Referência
Ca 2p <sub>3/2</sub>	347,1	Ca-O / Ca-F	Fluorapatita	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015
P 2p <sub>3/2</sub>	132,9	P-O	PO <sub>4</sub>	MOULDER et al. 1992
F 1s	684,3	F-Ca	Fluorapatita	LANDIS et al. 1984 LÓPEZ et al. 2015
O 1s	532,5	O-Si	SiO <sub>x</sub>	HOLLINGER et al. 1981
	531,1	O-P	PO <sub>4</sub>	MOULDER et al. 1992 LÓPEZ et al. 2015
	529,8	O-Ca / O-Fe	Apatita / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Si 2p <sub>3/2</sub>	101,6	Si-O	SiO <sub>x</sub>	HOLLINGER et al. 1981
Fe 2p <sub>3/2</sub>	710,8	Fe-O	Tipo Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
Mg 1s	1303,3	Mg-Mg	Mg metálico	FUGGLE et al. 1997
C 1s	284,5	C-C / CH <sub>x</sub>	hidrocarboneto	MOULDER et al. 1992
	288,8	C-O-O	Carboxila	MOULDER et al. 1992
	286,3	C-OH	Tipo álcool	MOULDER et al. 1992
	282,4	C - metal	Carbeto	MOULDER et al. 1992
S 2p <sub>3/2</sub>	168,2	S-O	SO <sub>3</sub>	MOULDER et al. 1992
<b>Ca/P = 1,44 C/Ca = 3,29 Si/Ca = 0,32 S/Ca = 0,12</b>				
<b>F/Ca = 0,21 Fe/Ca = 0,12 Mg/Ca = 1,10 S/C = 0,036</b>				

## 5.6 Resultados ensaios de bancada de flotação

### ENSAIO 1

No ensaio 1 foi realizada a flotação prévia de carbonatos utilizando ácido graxo de coco e CO<sub>2</sub> com etapas rougher e cleaner, o afundado da etapa rougher e cleaner seguiram para a flotação de apatita. Na flotação de apatita foi utilizado sulfossuccinato e somente ar para geração de bolhas. Nas tabelas 5.20, 5.21 e 5.22 encontram-se resultados do ensaio.

Tabela 5.20 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio.

Flotação barita	Recuperação(%)			Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	4,14	1,76	78,56	3,35	24,13	5,63	4,90	11,53	8,47	13,51

Tabela 5.21 - Resultados da flotação de carbonato com ácido graxo de coco e CO<sub>2</sub>.

Flotação carbonato	Recuperação(%)			Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	22,32	22,02	69,68	7,78	34,83	9,82	1,98	2,05	13,48	0,14

Tabela 5.22 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato e ar.

Flotação apatita	Recuperação(%)			Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	9,79	47,60		38,32	51,06	0,61	0,53	1,19	0,60	0,08

Os dados das tabelas destacam os principais resultados obtidos nos ensaios de flotação, observa-se que a perda de apatita (1,76% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na flotação de barita foi baixa, com apenas 3,35% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado de barita. Porém no concentrado de carbonato, tem-se uma quantidade considerável de apatita, refletindo em teores de 7,78% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. E no concentrado final de apatita, tem-se teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acima de 38%, mas com recuperação global de fósforo próximo de 40% (Anexo 2).

Análises mineralógicas (Figura 5.50) realizadas nos produtos da flotação mostraram que a dolomita e a calcita ocorrem na mesma proporção no concentrado recleaner, mas no concentrado de barita, a calcita ocorre com mais frequência. Quase todos os carbonatos foram retirados na flotação com ácido graxo e CO<sub>2</sub>, os carbonatos remanescentes permaneceram nos rejeitos cleaner e recleaner, e por isso o teor de C no concentrado recleaner encontra-se tão baixo. Apesar da flotação de carbonatos ter sido muito eficiente para retirada de carbonatos, uma boa parte do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - da ordem de 22%, também segue para o concentrado de carbonato (Figura 5.51), reduzindo a recuperação de apatita global.

Os silicatos foram retirados na etapa rougher da flotação de apatita, e uma boa parte já tinha sido eliminado na flotação de barita, como era de se esperar. Uma pequena parte segue para as etapas seguintes, mas o concentrado recleaner é praticamente livre de silicatos, não representando nenhum problema de diluição do concentrado final de apatita.

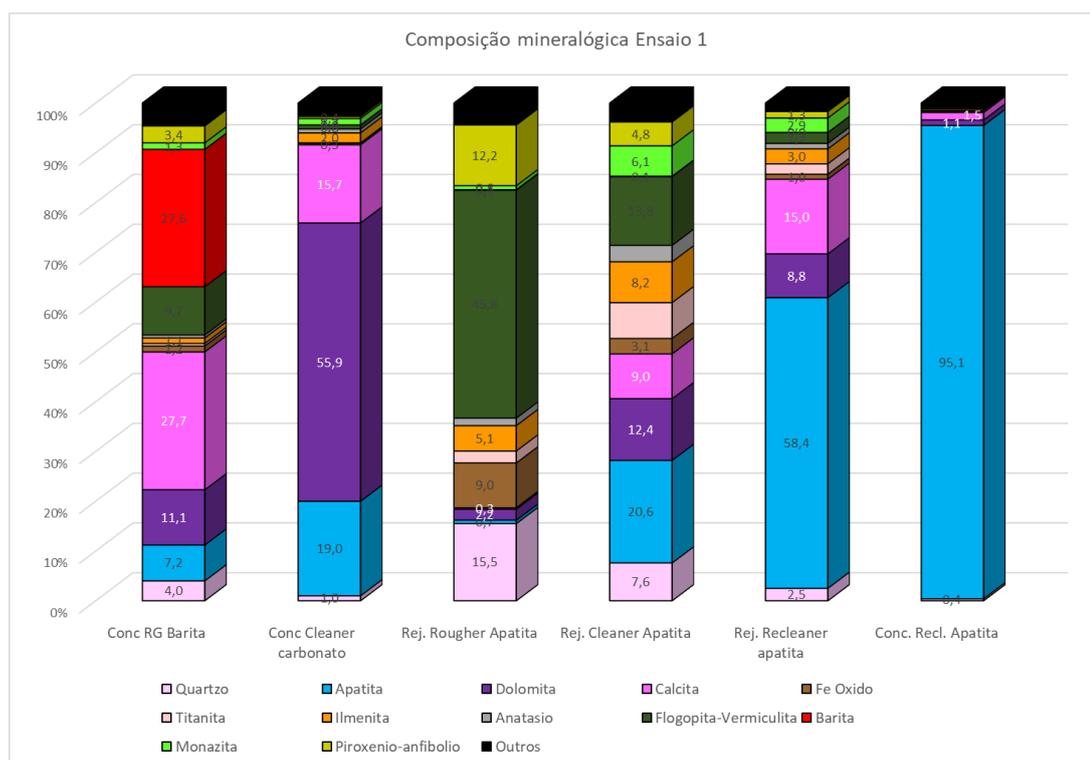


Figura 5.50 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 1.

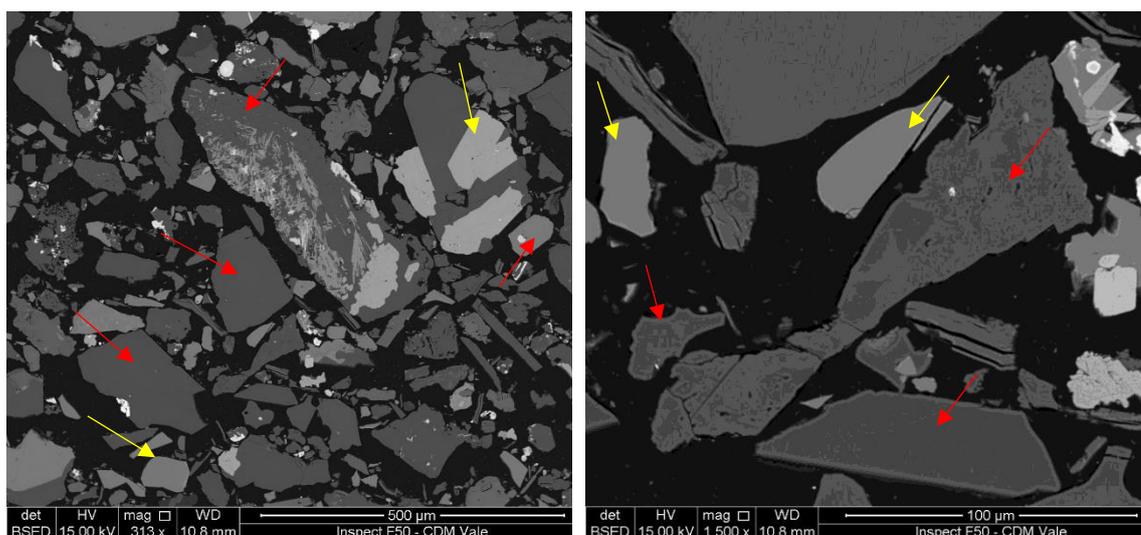


Figura 5.51 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) dos grãos de apatita no concentrado de carbonato do ensaio 1, os grãos de apatita (seta amarela) podem estar liberados e/ou associados aos carbonatos (seta vermelha).

A Figura 5.52 ilustra imagens de catodoluminescência dos produtos obtidos no ensaio 1. Observa-se que os carbonatos, representados pelas cores laranja e vermelho, são mais abundantes no rejeito cleaner. O concentrado recleaner, apresenta tanto apatitas do tipo azul quanto verde, e os carbonatos presentes (cores laranja e vermelho), estão preferencialmente associados à apatita, formando partículas mistas.

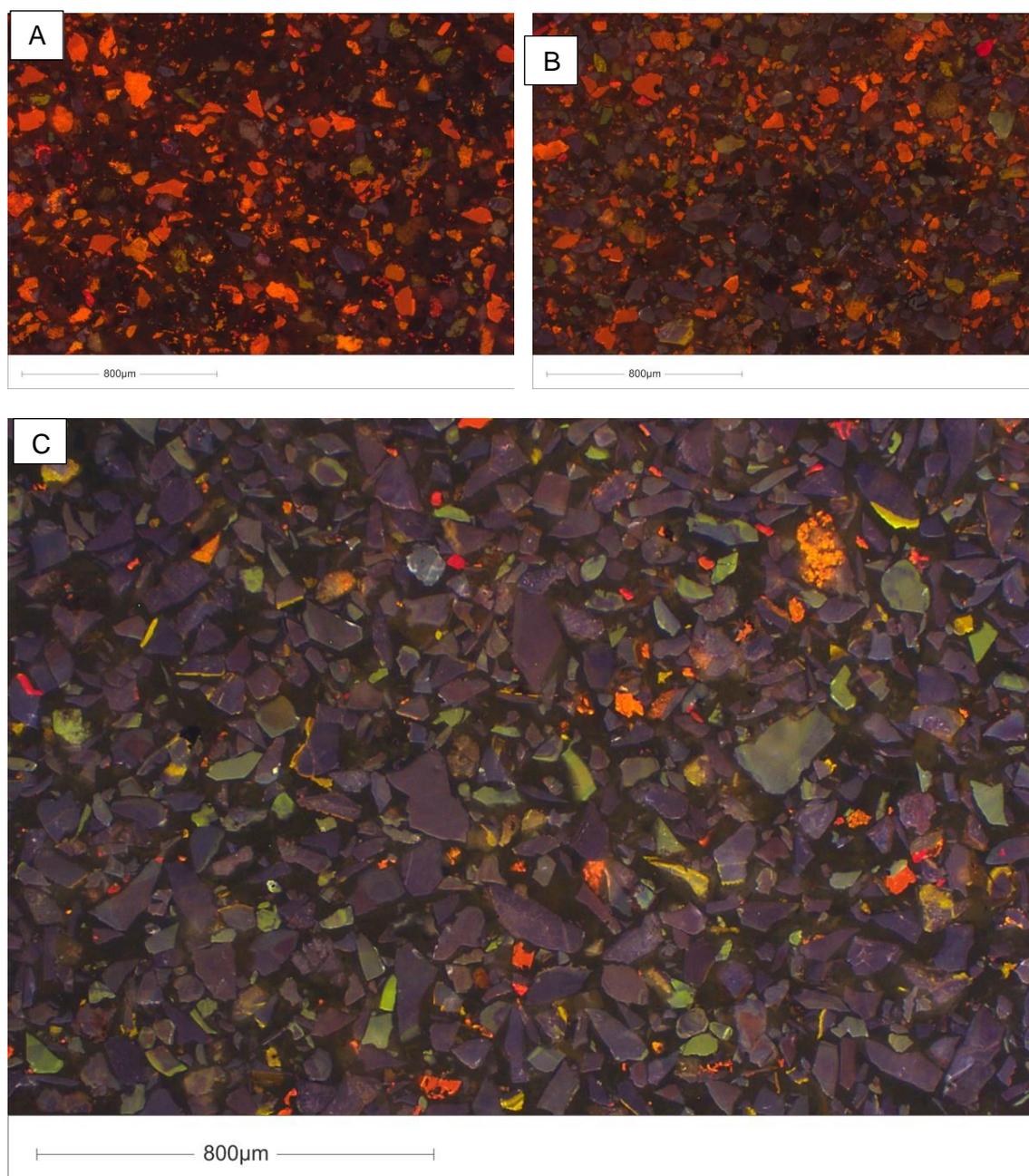


Figura 5.52 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 1. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.

Os minerais do grupo da apatita identificados por difração de raios-X foram fluorapatita, fluorapatita-C e fluorapatita-Sr, onde se observa que a distribuição desses tipos varia por produto da flotação; a que tem o comportamento mais diferente é a fluorapatita-Sr, que tende a permanecer nos rejeitos. A fluorapatita não substituída e a fluorapatita-C tendem a se acumular no concentrado recleaner, talvez tenham maior afinidade com o coletor por apresentarem menor substituição no sítio catiônico.

Os carbonatos foram subdivididos em dolomita, dolomita I (pouco excesso de Ca) (Santos et al. 2017) e dolomita com substituição de Mn e Fe; calcita e calcita magnesiana. No concentrado rougher de barita a calcita magnesiana ocorre com mais frequência. (Figura 5.53)

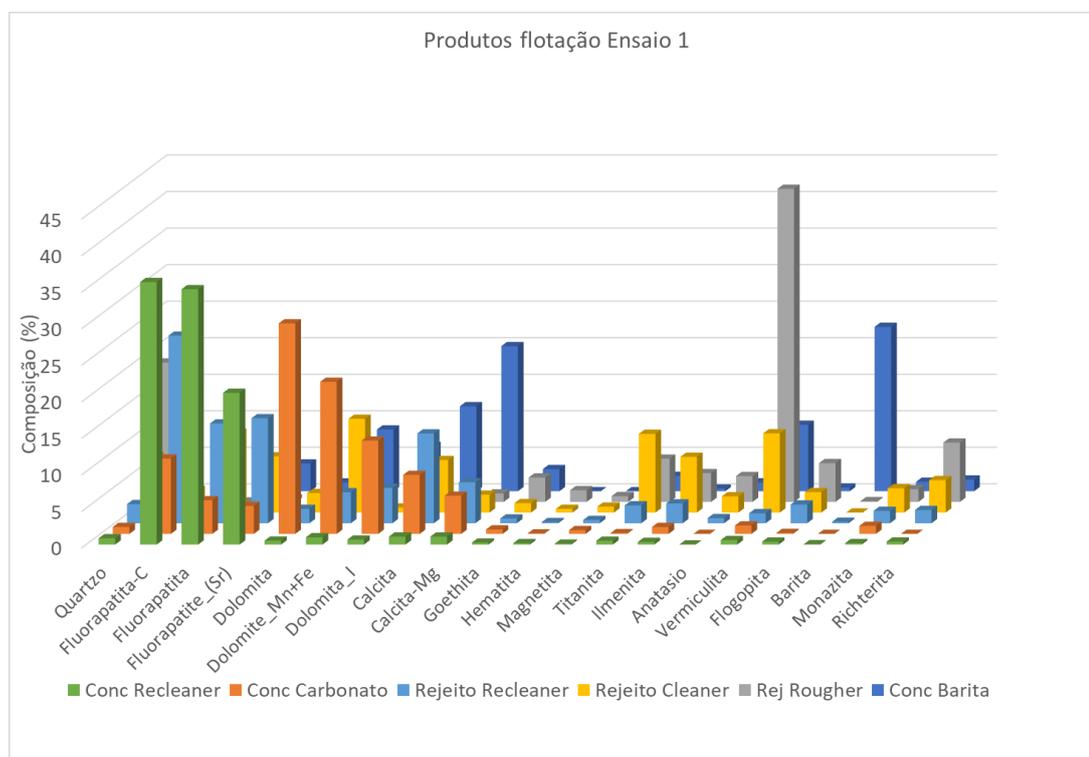


Figura 5.53 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação do Ensaio 1 (quantificação por DRX/método de Rietveld).

O concentrado Recleaner apresenta altos teores de  $P_2O_5$ , com mais de 95% de apatita, atingindo 38,8% de  $P_2O_5$ . Os poucos contaminantes da família dos carbonatos, são representados principalmente pela dolomita I (com pouco excesso de Ca) e calcita magnesiana.

## ENSAIO 2

Foi realizado um ensaio nos mesmos moldes da rota projetada para o SIC de Catalão, utilizando sulfossuccinato como coletor, ar na etapa rougher, e  $CO_2$  nas etapas cleaner. A seguir os principais resultados e condições (Tabelas 5.23 e 5.24).

Tabela 5.23 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio.

Flotação barita	Recuperação			Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	4,25	1,92	78,65	3,51	18,14	3,96	6,95	16,75	10,0	13,21

Tabela 5.24 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato ar e CO<sub>2</sub>.

Flotação apatita	Recuperação		Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	11,43	55,20	37,47	50,79	0,99	0,41	1,08	1,18	0,07

Os dados das tabelas destacam os principais resultados obtidos nos ensaios de flotação, onde nota-se que a perda de apatita na flotação de barita foi baixa (1,92%), com apenas 3,51% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado de barita. E no concentrado final de apatita, tem-se teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> próximo de 38%, e recuperação global de fósforo por volta de 47% (Anexo 2).

Análises mineralógicas (Figura 5.54) realizadas nos produtos da flotação demonstraram que a calcita e a dolomita ocorrem quase na mesma proporção em massa no concentrado recleaner, mas no concentrado de barita, a calcita é de longe mais frequente. Os carbonatos são retirados com mais eficiência nas etapas cleaner e recleaner, mas uma parte deles ainda segue para o concentrado recleaner diluindo um pouco o teor. Mas mesmo assim o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcança valores acima de 34%, para atender a especificação do produto. A recuperação de apatita não foi melhor porque uma parte considerável é perdida no rejeito recleaner.

Os silicatos foram retirados na etapa rougher, como era de se esperar. Uma pequena parte seguiu para as etapas seguintes, mas no rejeito recleaner foram praticamente totalmente retirados. Isto não representa nenhum problema de diluição do concentrado recleaner.

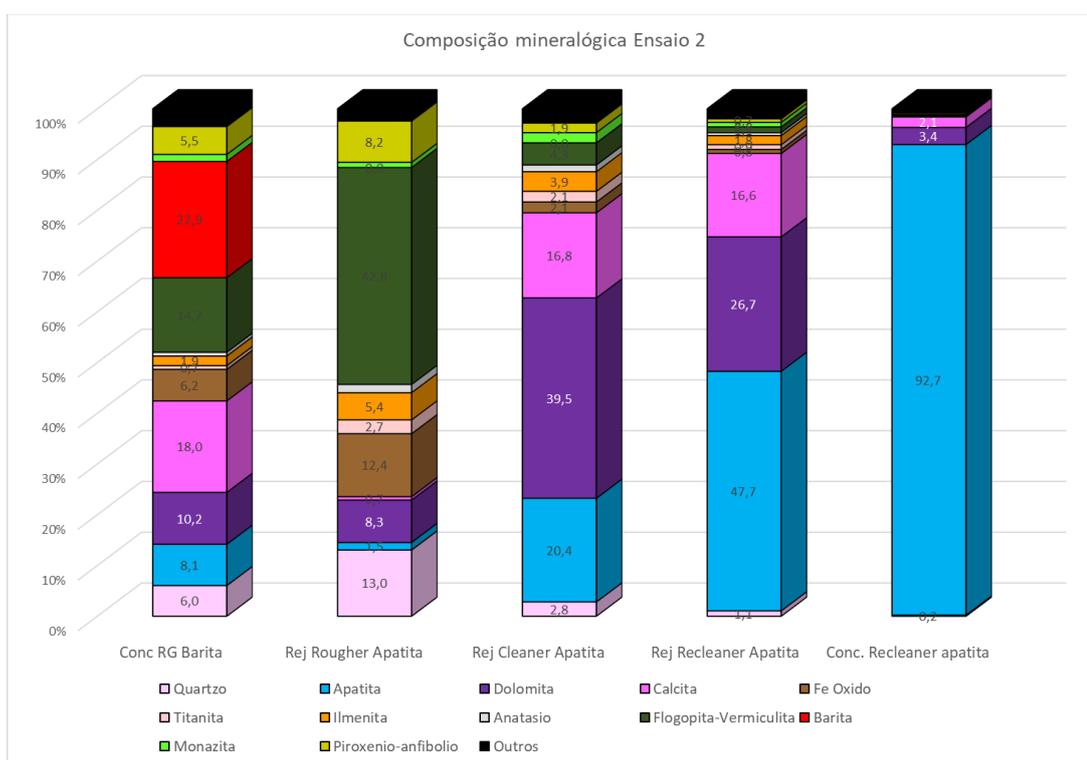


Figura 5.54 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 2.

Os minerais do grupo de apatita identificados na difração de raios-X foram fluorapatita, fluorapatita-C e fluorapatita-Sr, onde observa-se que a distribuição desses tipos varia por produto da flotação, e a que tem o comportamento mais diferente é a fluorapatita-Sr, que tende a permanecer nos rejeitos como no teste anterior. A fluorapatita-C tende a se acumular no concentrado recleaner, mas a fluorapatita se divide entre rejeito e concentrado recleaner.

Os carbonatos foram subdivididos em dolomita, dolomita I (pouco excesso de Ca) e dolomita\_Mn+Fe; e calcita e calcita magnesiana. A calcita magnesiana concentra-se no concentrado de barita e no rejeito recleaner, e nos demais produtos a calcita ocorre em maior proporção. (Figura 5.55)

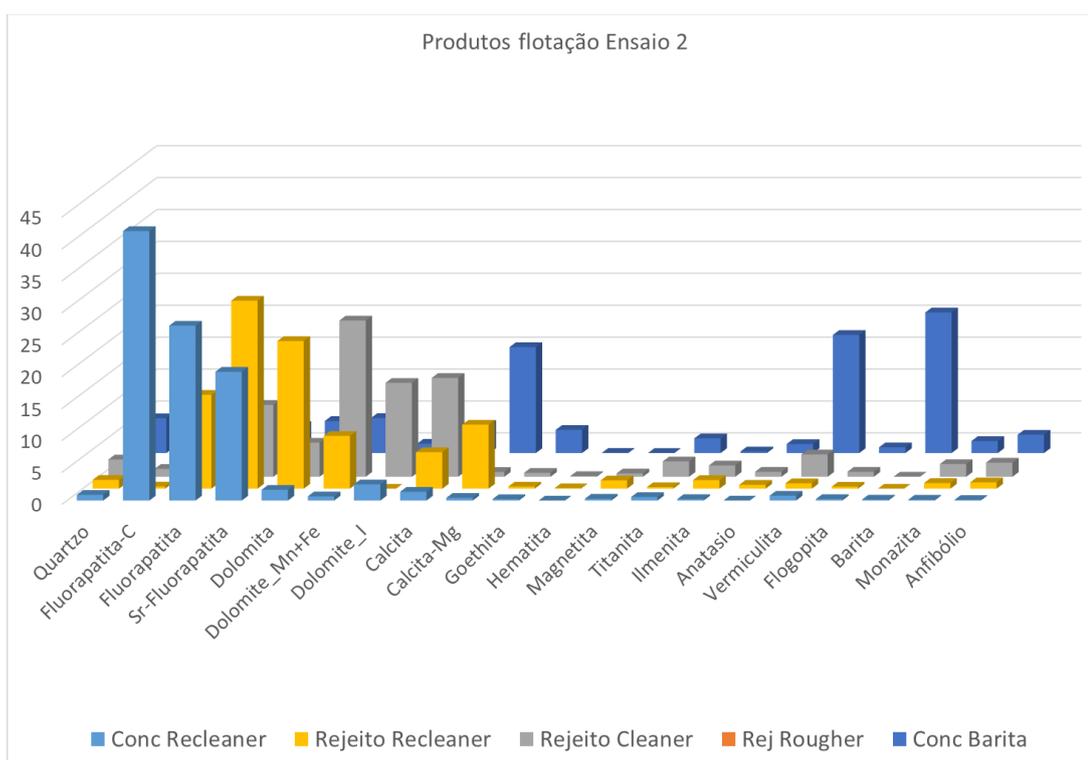


Figura 5.55 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação (quantificação por DRX/método de Rietveld).

O concentrado recleaner apresenta altos teores de  $P_2O_5$ , com mais de 92% de apatita somando-se suas variedades, atingindo 37,5% de  $P_2O_5$ . Os contaminantes, da família dos carbonatos, são representados principalmente pela dolomita I (excesso de Ca) e calcita. (Figura 5.56)

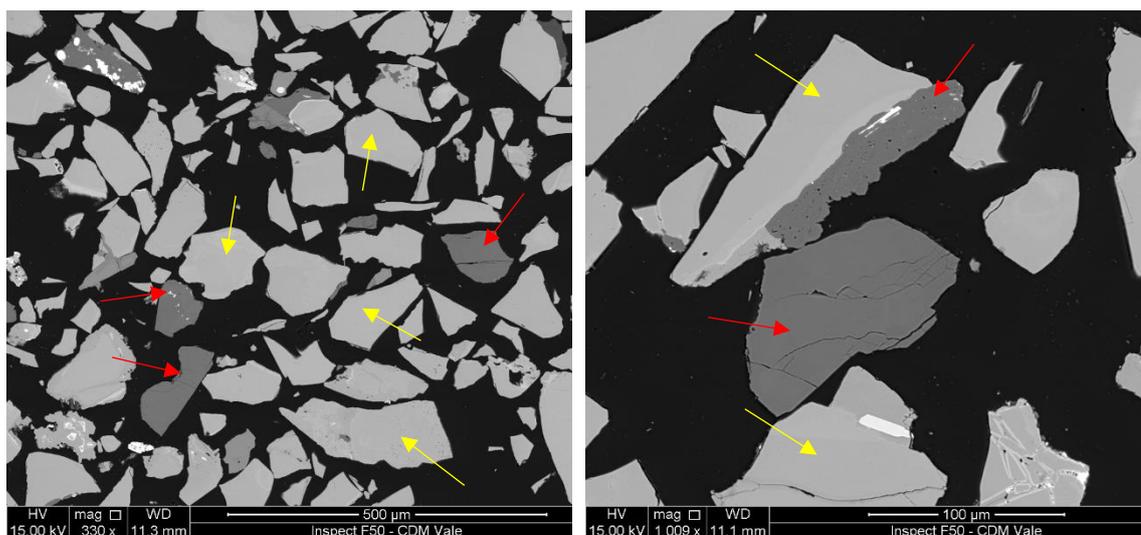


Figura 5.56 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) das associações da apatita no concentrado recleaner do ensaio 2, observa-se que os carbonatos (seta vermelha) ocorrem de duas formas, liberados e associados a apatita (seta amarela).

A Figura 5.57 ilustra as imagens de catodoluminescência dos produtos obtidos no Ensaio 2. Observa-se que os carbonatos, representados pelas cores laranja e vermelho, são mais abundantes no rejeito cleaner. O concentrado recleaner apresenta tanto apatitas do tipo azul quanto verde, associadas ou livres, sendo sua principal associação com os carbonatos.

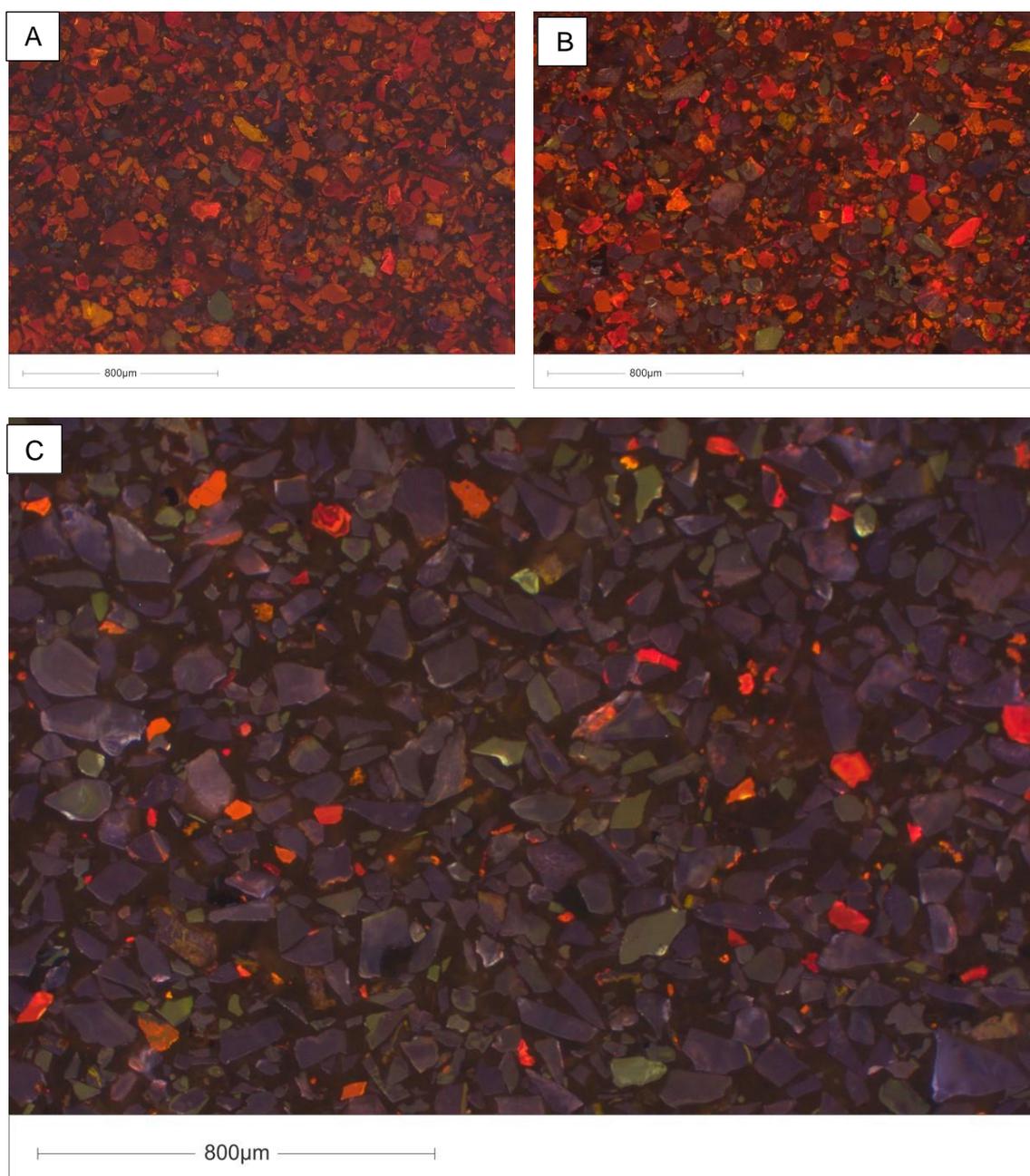


Figura 5.57 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 2. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.

### ENSAIO 3

Foi realizado um ensaio com os mesmos reagentes da rota Catalão, porém só foi utilizado ar em todas as etapas para geração de bolhas. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.25 e 5.26.

Tabela 5.25 - Resultados da flotação de barita com cetil-estearil sulfato de sódio.

Flotação barita	Recuperação			Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	2,63	1,26	72,35	3,71	17,88	4,21	4,79	11,15	7,98	15,00

Tabela 5.26 - Resultados da flotação de apatita com sulfossuccinato e ar.

Flotação apatita	Recuperação		Análise química (%)						
	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	BaO
<b>Concentrado</b>	18,32	73,18	30,96	49,45	2,87	0,83	1,37	2,58	0,12

Os dados nas tabelas acima destacam os principais resultados obtidos nos ensaios de flotação, onde nota-se que a perda de apatita na flotação de barita foi baixa (1,26), com apenas 3,71% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado de barita (valores próximos aos demais ensaios). No concentrado final de apatita, observa-se teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abaixo de 31% e 2,87% de C, apesar da recuperação global de fósforo estar próxima de 62% (Anexo 2).

Análises mineralógicas (Figura 5.58) realizadas nos produtos da flotação revelaram que a calcita ocorre ligeiramente com maior frequência no concentrado recleaner, e a dolomita ocorre com mais frequência nos rejeitos. Uma boa parte desses carbonatos segue para o concentrado final, diluindo bastante o teor, impossibilitando o atingimento do objetivo de 34% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os silicatos foram retirados na etapa rougher, como era de se esperar. Uma pequena parte segue para as etapas seguintes, mas no rejeito recleaner são praticamente totalmente retirados.

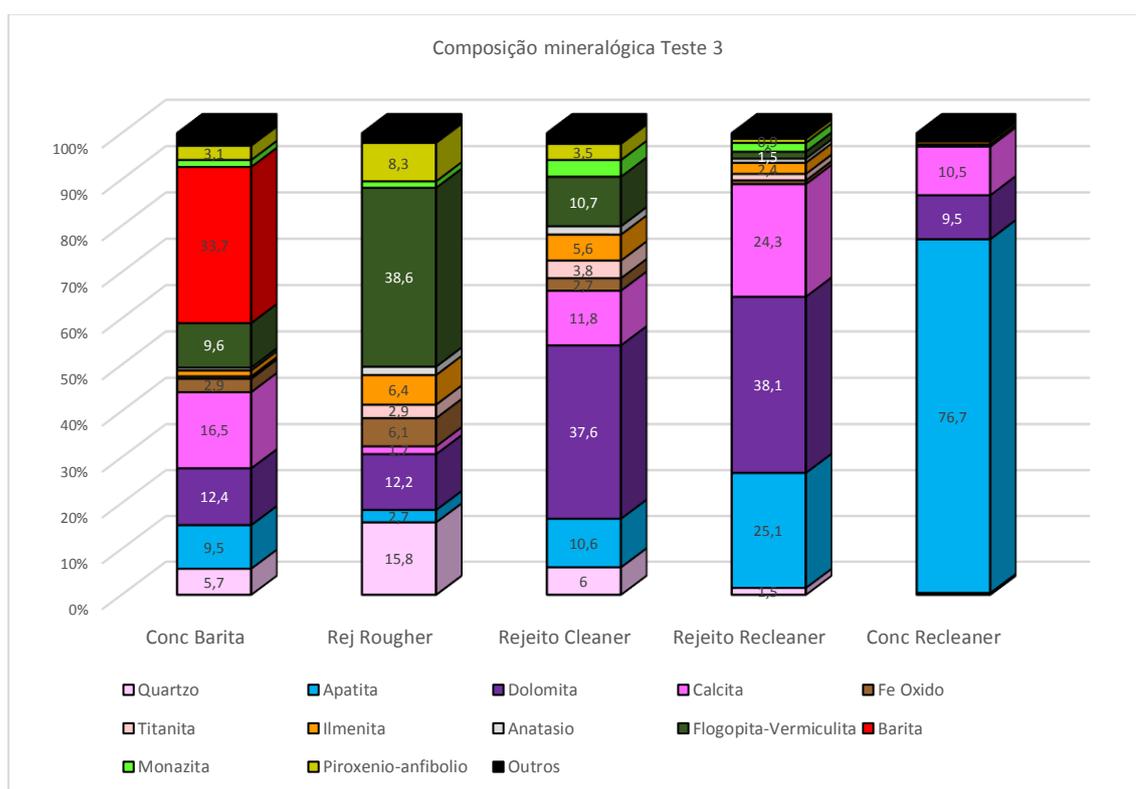


Figura 5.58 - Composição mineralógica por QEMSCAN dos produtos da flotação do Ensaio 3.

Os minerais do grupo de apatita identificados na difração de raios-X foram fluorapatita, fluorapatita-C e fluorapatita-Sr, e observa-se que a distribuição desses tipos varia por produto da flotação. A fluorapatita tende a se acumular no concentrado recleaner.

Os carbonatos foram subdivididos em dolomita, dolomita I (pouco excesso de Ca) e dolomita\_Mn+Fe; e calcita e calcita magnesiana. A calcita magnesiana concentra-se no concentrado de barita, como nos outros ensaios. Nesse concentrado de apatita encontrou-se uma quantidade considerável de dolomita com substituição de Mn+Fe, o que não aconteceu anteriormente; provavelmente a presença de dióxido de carbono tinha algum efeito na sua superfície (Figura 5.59)

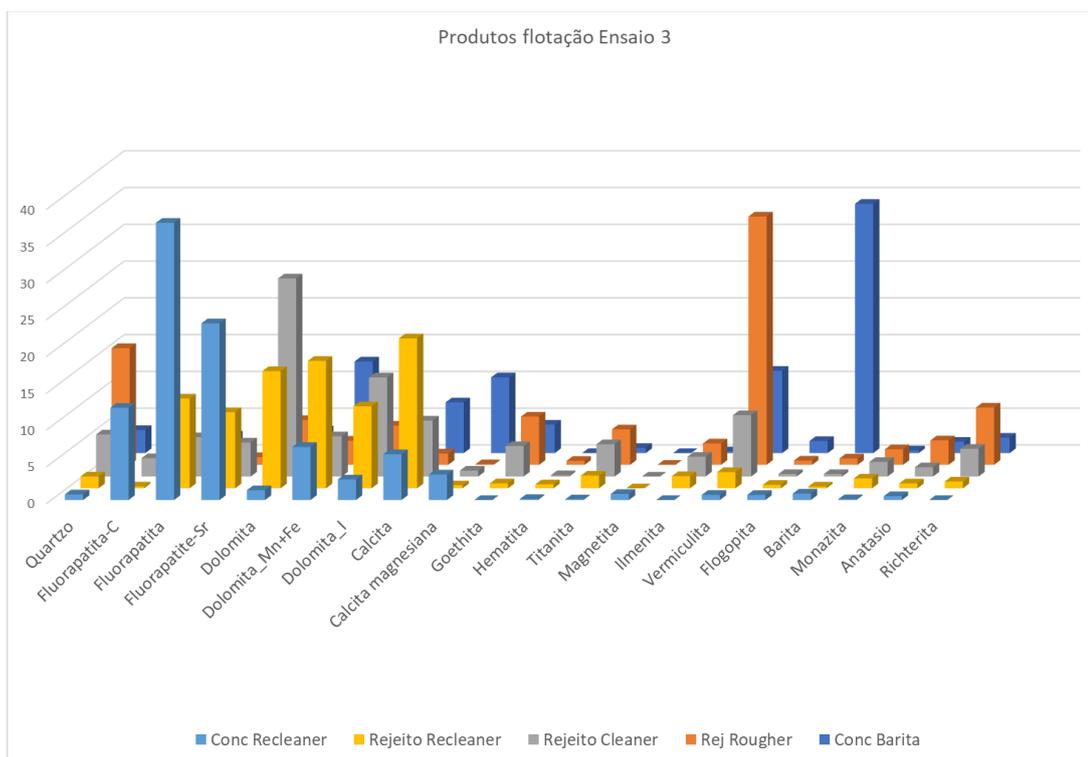


Figura 5.59 - Distribuição dos minerais nos produtos da flotação (quantificação pelo método de Rietveld).

O concentrado recleaner do ensaio 3 contém mais carbonatos do que no ensaio 2, e essa é a principal razão por não alcançar o teor da especificação do concentrado de apatita. (Figura 5.60)

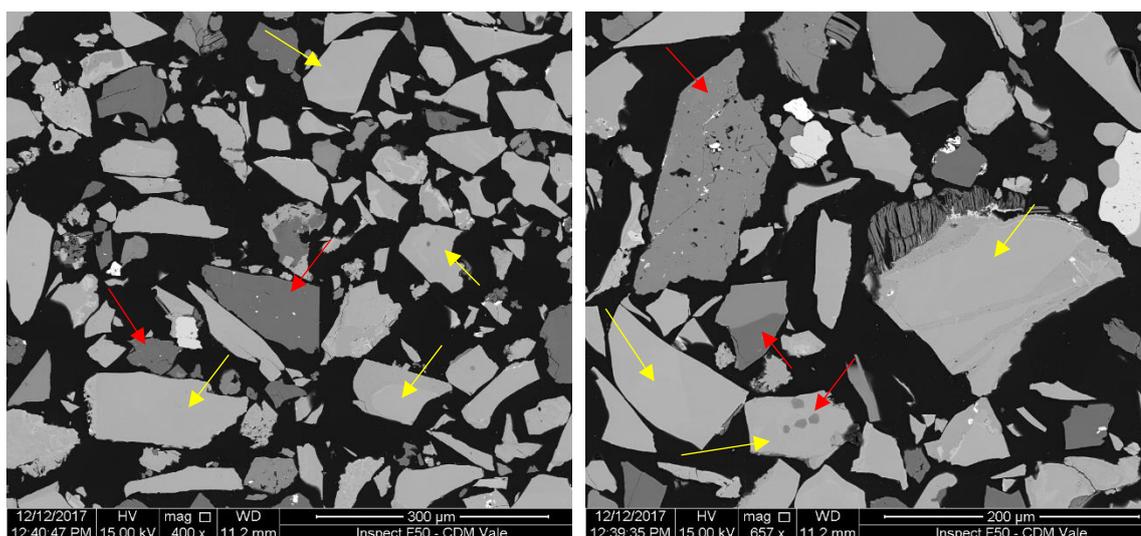


Figura 5.60 - Imagens por elétrons retroespalhados (BSE) das associações da apatita no concentrado recleaner do ensaio 3, observa-se que os carbonatos (seta vermelha) estão liberados e associados a apatita (seta amarela).

A Figura 5.61 ilustra imagens de CL dos produtos obtidos no ensaio 3, observa-se que os carbonatos, representados pelas cores laranja e vermelho, estão mais presentes nos rejeitos, e neste ensaio com destaque para o rejeito recleaner. O concentrado recleaner apresenta tanto apatitas do tipo azul quanto verde, e assim como os outros dois ensaios não se observa apatita do tipo amarela, essa é mais comum nos rejeitos. Porém ao contrário dos outros ensaios, nesse concentrado os carbonatos são bem frequentes, e ocorrem tanto associado a apatita quanto em partículas livres.

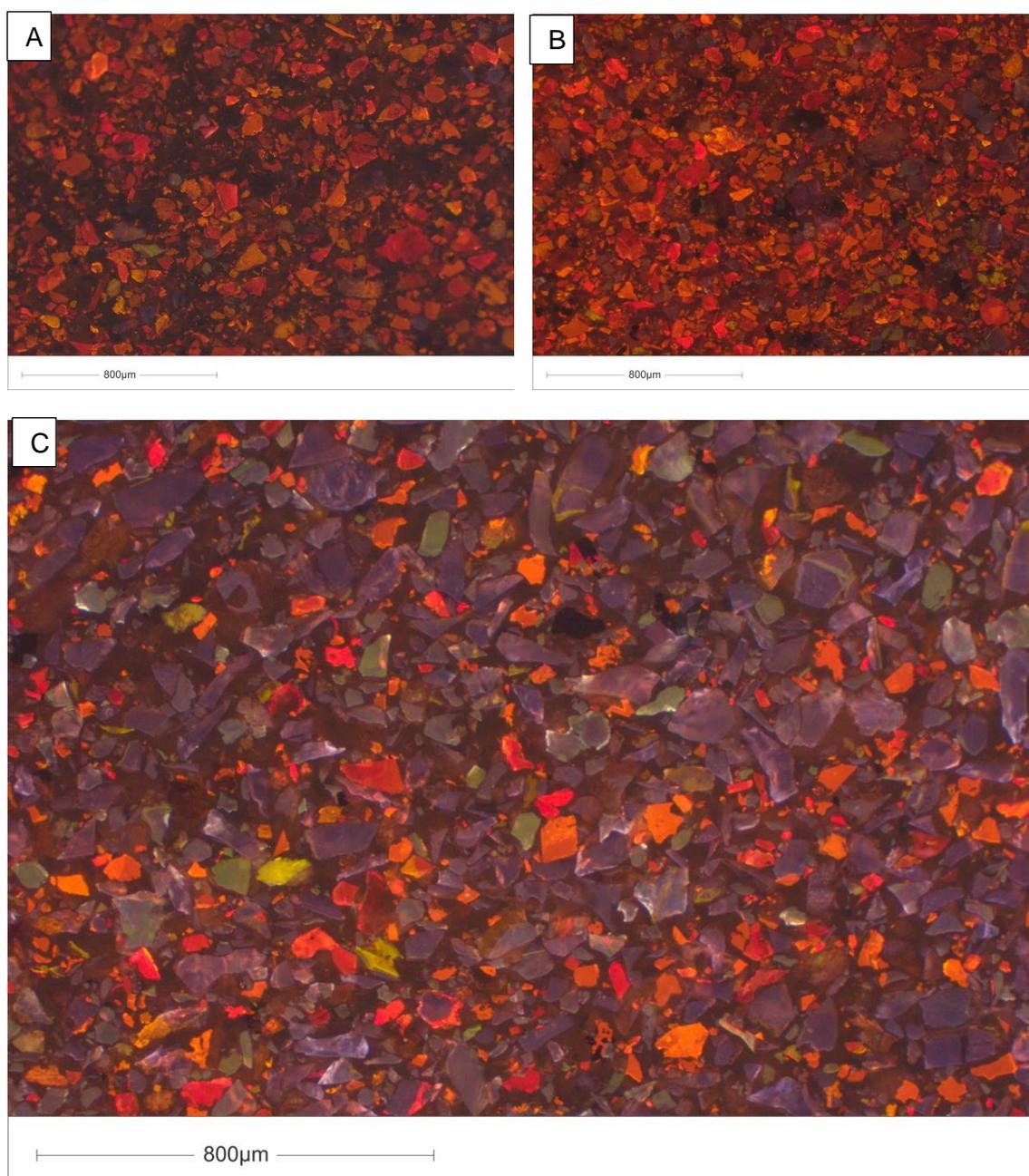


Figura 5.61 - Imagens de catodoluminescência das amostras dos produtos (A) rejeito cleaner; (B) rejeito recleaner; (C) concentrado recleaner do ensaio 3. Apatita: verde e azul, carbonatos vermelho e amarelo.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse estudo, que englobam caracterização mineralógica e química mineral, estudos eletrocínéticos, microflotação, avaliação de adsorção nos minerais, e avaliação do desempenho em flotação de bancada, é possível estabelecer as seguintes conclusões:

- 1) A amostra de foscorito é composta por: apatita, mica, vermiculita, quartzo, calcita, dolomita, óxido/hidróxido de ferro, ilmenita, barita; e a amostra de flogopitito: apatita, mica, vermiculita, quartzo, titanita, piroxênio-anfibólio, calcita, óxido/hidróxido de ferro, priderita. A amostra composta seguindo as proporções dessas litologias no depósito contém essa mesma composição mineralógica, sendo o flogopitito responsável pela maior presença de filossilicatos e minerais de titânio. E o foscorito pelos altos valores de dolomita.
- 2) A liberação, na amostra de alimentação da flotação de apatita, calcita e dolomita é satisfatória, com a maior parte dos grãos liberados nas frações abaixo de 150 $\mu$ m. O espectro de liberação da apatita é melhor que dos carbonatos, com mais de 80% das partículas mineralizadas com liberação acima de 80%. Ao comparar-se a liberação dos carbonatos, dolomita e calcita, o espectro da última apresenta maiores valores de partículas liberadas.
- 3) Foram identificados três tipos de apatita no minério SIC de Catalão. Apatita azul que representa a apatita primária, evidenciada pela sua preservação no núcleo dos grãos, e é o tipo mais frequente no concentrado de flotação. Apatita verde, que acredita-se ter sido gerada em um estágio posterior, ou como produto da alteração da apatita azul, devido à sua posição na borda. Este tipo também teve um bom desempenho na flotação. Apatita amarela, que mostra características de intemperismo, tais como revestimento de óxido de ferro e intercrescimento de impurezas muito finas. Provavelmente, devido a sua heterogeneidade composicional, a interação do tipo amarela com o coletor foi prejudicada, pois este tipo permaneceu nos rejeitos da flotação.
- 4) Foram encontrados, tanto em microsonda quanto por LA-ICP-MS, Mg, Ba e Sr na calcita, porém predomina o tipo de calcita sem substituição ou estequiométrica. A dolomita apresenta substituições por Mn e Fe, e algumas vezes excesso de Ca, mas também predomina a estequiométrica. Ou seja, os carbonatos, sob o ponto de vista de química mineral não apresentam grandes variações/substituições.
- 5) As medições de potencial zeta dos minerais puros de apatita, calcita e dolomita na ausência e presença do sulfossuccinato evidenciaram que o condicionamento

com o coletor nos três minerais provoca a redução do potencial zeta para valores de carga negativa em toda faixa de pH analisado. E a apatita na presença da solução com o sulfossuccinato apresentou dentre os três minerais analisados, os maiores valores de carga negativa.

- 6) Nos resultados de microflotação com sulfossuccinato, foi observado que a calcita tende a flotar melhor do que a dolomita em todas as dosagens, e que a apatita é disparadamente o mineral com melhor desempenho de flotabilidade. Quando se injeta  $\text{CO}_2$  para geração de bolhas, a performance da apatita se mantém, porém, os carbonatos tendem a uma redução da flotabilidade. Isso ocorre porque na presença do gás, os carbonatos tendem a ter uma maior dissolução, reduzindo sua hidrofobicidade.
- 7) Nos espectros de infravermelho, atribuiu-se à banda encontrada em  $1725\text{cm}^{-1}$  na apatita condicionada como evidência de quimissorção do sulfossuccinato neste mineral. Esta raia foi detectada nos condicionamentos de apatita com ar e  $\text{CO}_2$ , e não foi detectada nos espectros de calcita e dolomita.
- 8) O sulfossuccinato apresenta bandas de adsorção pouco pronunciadas mesmo nos espectros da apatita, o que sugere que se trata de um coletor com baixa densidade de adsorção. Isso poderia ajudar a explicar a melhor seletividade entre apatita e carbonatos, quando comparado aos ácidos graxos.
- 9) Os espectros de XPS das amostras de apatita adsorvida com sulfossuccinato, na presença de dióxido de carbono ou não, apresentaram as mesmas energias de ligação da amostra de apatita natural e a presença de enxofre na superfície. Porém, a relação das concentrações de enxofre/carbono da amostra adsorvida na presença de  $\text{CO}_2$  foi a mesma encontrada no reagente puro:  $\text{S/C} = 0,036$ . Isto indica que a adsorção do sulfossuccinato na presença de  $\text{CO}_2$  é mais eficiente do que em atmosfera de ar, onde esta relação foi 0,012.
- 10) Na flotação de bancada na presença de ar, parte dos carbonatos acaba sendo flotada juntamente com a apatita nos ensaios realizados; porém, quando se utiliza o dióxido de carbono, este efeito é reduzido significativamente.

## 7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Com o estudo de química mineral, envolvendo LA-ICP-MS, conseguiu-se comprovar a diferença de elementos traços, que confere a apatita diferentes cores de luminescência. Sabe-se, pelos resultados desta pesquisa e por experiência industrial, que diferentes feições da apatita podem ser correlacionadas com seu desempenho na flotação. Além disso, pôde-se comparar os tipos de apatita entre si e, a partir dos dados químicos e texturais, entender o que influencia no seu comportamento no processo.

Com os estudos de EIV constatou-se que o sulfossuccinato é um coletor de baixa densidade de adsorção. Esta afirmação pôde ser feita a partir da dificuldade de se detectar as bandas características do reagente na apatita, após o condicionamento mineral-coletor, mesmo por um longo tempo de tratamento e com alta dosagem. No final, a presença da banda característica em  $1725\text{cm}^{-1}$  foi comprovada. No caso dos carbonatos, já se sabia pelos resultados de microflotação, que a adsorção seria discreta, e nem se detectou esta banda nas amostras condicionadas.

E, finalmente, pelas análises de adsorção por XPS, que ainda é uma técnica pouco difundida na área de tratamento de minérios, observou-se que, na presença de dióxido de carbono, a apatita apresentou maior disponibilidade de cálcio na superfície e menor quantidade de impurezas.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se um estudo similar a esse realizado no presente trabalho, em amostras representativas do minério silico-carbonatado de Araxá, que é o depósito com características mineralógicas mais próximas de Catalão. O conhecimento da variação dos tipos de apatita entre as amostras poderá elucidar qual o real impacto desses tipos de apatita na adsorção de coletores no processo de flotação.

Seria enriquecedor para a linha de estudo de química de superfície, se os mesmos estudos de adsorção realizados por EIV e XPS fossem feitos em outros tipos de minério desses depósitos, para a apatita do nível oxidado, por exemplo. Assim avaliar-se-ia o se o fator determinante das condições de superfície desse mineral, é o protólito ou o nível intempérico. Também seria adequado testar a adsorção de outros coletores nesses minérios, com e sem a presença de CO<sub>2</sub>.

Outra sugestão é avaliar o impacto do coletor da barita na flotação dos carbonatos, pois observou-se que uma parte da calcita, principalmente, foi para o concentrado na flotação de barita.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, R.O. *Alternativas de processo para concentração do minério fosforouranífero de Itataia*. 2010. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG. 214p. Tese de Doutorado.

ANGÉLICA, R. Notas de aula da disciplina Difração de raios-X. Departamento de Geologia, Universidade Federal do Pará, 2009.

AZZONE, R.G., RUBERTI, E. Evolução composicional dos filossilicatos no perfil intempérico do complexo ultramáfico alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO). *Revista do Instituto de Geociências - USP. Série Científica* v.10 (2), p. 23-43, 2010.

BARBOSA, E.S.R., BROD, J.A., CORDEIRO, P.F.O., JUNQUEIRA-BROD, T.C. Variações composicionais de olivinas do complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, MG. *Revista Brasileira de Geociências*. v. 42(4), p 729-743, 2012.

BARROS, L. A.F., FERREIRA, E. E., PERES, A. E.C., Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Minerals Engineering*, v.21, n.12, p. 994-999, 2008.

BINDER, G., TROLL, G. Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. Contributions. *Mineralogy and Petrology*, v.101, p. 394-401, 1989.

BIZZI, L.A., SCHOBENHAUS, VIDOTTI, R.M., GONÇALVES, J.H. Depósitos Minerais no Tempo Geológico e Épocas Metalogenéticas. In: *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. CPRM, Brasília, Capítulo VII, p. 365-447, 2003.

BNAMERICAS, *Mining intelligence series, feeding a growing world: the potash and phosphate opportunity in Latin America*. <http://www.bnamericas.com/en/intelligence-series/mining/feeding-a-growing-world-the-potash-and-phosphate-opportunity-in-latin-america/> acessado em dezembro de 2017.

BRAGA, J.R.K., BORN, H. *Características geológicas e mineralógicas da mineralização apatítica de Araxá*. In: 35º Congresso Brasileiro de Geologia, Pará. 1988. Anais 1: p. 219-226.

BRANDÃO, P.G.R., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. *Espectrometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas*. In: Simpósio EPUSP de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral. São Paulo. 1990. p. 211-230.

BRANDÃO. Notas de aula da disciplina Métodos de Instrumentação e análise. Escola de Engenharia da UFMG, 2017.

BROD, J. A., RIBEIRO, C., GASPAR, J.C., JUNQUEIRA-BROD, T. C., BARBOSA, E.S.R. RIFFEL, B. F., SILVA, J. F., CHABAN, N. *Geologia e Petrologia dos complexos alcalinos de Araxá, Tapira e Catalão*. In: 42 Congresso Brasileiro de Geologia, 2004, Araxá, MG. Programa oficial, 2004. p. 112-112.

BROD, J. A., GIBSON, S. A., THOMPSON, R. N., JUNQUEIRA-BROD, T. C., SEER, H. J., MORAES, L. C., BOAVENTURA, G. R. Kamafugite affinity of the Tapira alkaline-carbonatite complex (Minas Gerais, Brazil). *Revista Brasileira de Geociências*, v.30, p. 404-408, 2000.

BROD, J.A., RIBEIRO, C.C., GASPAR, J.C., JUNQUEIRA-BROD, T.C., BARBOSA, E.S.R., RIFFEL, B.F., SILVA, J.F., CHABAN, N., FERRARRI, A.J.D. *Geologia e Mineralizações dos Complexos Alcalino-Carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba*. In: 42º Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, Minas Gerais, Excursão 1:2004, p. 1-29 (CD-ROM).

BROD, J.A. *Depósitos Associados a Magmatismo Alcalino-Carbonatítico*. In: Seminário interno Vale - Terras-raras. 2012. Araxá.

BISH, D. L., HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method: *J. Appl. Crystallography.*, v.21, p. 86-91, 1988.

BISH, L.D., POST, E.J. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, v.78, p. 932-940, 1993.

BISWAS, A. K. Role of carbon dioxide in flotation of carbonate Minerals. *Indian J. Technol.*, v.5, p. 187-189, 1966.

BRIGGS D. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. New York: Cambridge University Press, 1998. 65p.

CHAIRAT, C. OELKERS, E.H., SCHOTT, J., LARTIGUE, J.E., Kinetics and Mechanism of Natural Fluorapatite Dissolution at 25 Degrees C and pH from 3 to 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, No. 24, p. 5901-5912, 2007.

CHAKHMOURADIAN, A.R., REGUIR, E.P., COUËSLAN, C., XU, C., KYNICKÝ, J., YANG, P. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace-element variations, *Mineral Petrol*, v.1(10), p. 361-377, 2016.

CHAKHMOURADIAN, A.R., REGUIR, E.P., ZAITSEV, A.N., COUËSLAN, C., XU, C., KYNICKÝ, J., MUMIN, A.H., YANG, P. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*, v.274, p. 188-213, 2017.

CHEARY, R.W., COELHO, A., A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, v.25, p. 109-121, 1992.

CHULA, A. M. D., *Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de Tapira-MG*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004. 378 p. Tese de Doutorado.

CLARK, D. T., FEAST, W.J., TWEEDALE, P.J., THOMAS, H.R. ESCA applied to polymers. XXVI. Investigation of a series of aliphatic, aromatic, and fluorine-containing polycarbonates. *J.Polym.Sci.Polym. Chem.*, v.18, p. 1651-1664, 1980.

COMODI, P., LIU, Y. CO<sub>3</sub> substitution in apatite: further insight from new crystal-chemical data of kasekere (Uganda) apatite. *Eur. J. Mineral*, v.12, p. 965-974, 2000.

CORDEIRO, P.F.O., BROD, J.A., PALMIERI, M., OLIVEIRA, C.G., BARBOSA, E.S.R., SANTOS, R.V., GASPAR, J.C., ASSIS, L.C. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: resources, geology and pyrochlore chemistry. *Ore Geology Reviews*, v. 41, p. 112-121, 2011.

CULLITY, B.D. Elements of X-ray diffraction. 2 ed. Addison Wesley Publishing Co., Inc., New York, 1978, 555p.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. Minerais constituintes das rochas - uma introdução. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966, 558p.

DUTRA C.V., FORMOSO M.M.L. 1995. Considerações sobre os elementos terras raras em Apatitas. *Revista Brasileira de Geoquímica*, v.9(2), p185-199,1995.

ELGILLANI. D.A., ABOUZEID. A.Z.M. Flotation of carbonates from phosphates ores in acidic media. *International Journal of Mineral Processing*. v. 38. p235-256, 1993.

ELLIOT, J.C., HOLCOMB D.W., YOUNG, R.A. Infrared determination of the degree of substitutions of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. *Calcif. Tissue Int.*, v.37, p. 372-375, 1973.

FERREIRA, A. A. P., YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 137-142, 2006.

FERRARI, V.C., TOLEDO, M.C.M., SANTOS, C.N., KAHN, H. Aspectos cristalquímicos, mineralógicos e tecnológicos da apatita de Tapira (MG). *Geochimica Brasiliensis*, v. 15 (1/2): p. 93-112, 2001.

FERRARI, V.C. Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços alcalino-carbonatíticos de Juquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Universidade de São Paulo, 2000, 261p. Tese de Doutorado.

FLEET, M.E., PAN, YUANMING. Crystal chemistry of rare-earth elements in fluorapatite and some calc-silicates. *Eur. J. Mineral.* v.7, p. 591-605, 1995.

FLEET M. E., LIU X., Accommodation of the carbonate ion in fluorapatite synthesized at high pressure, *American Mineralogist*, v.93, p. 1460-1469, 2008.

FLEET, M.E., LIU, X., AND PAN, Y. Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]. *Journal of Solid State Chemistry*, v.149, p. 391-398, 2000.

FRYER, B.J., JACKSON, S.E., LONGERICH, H. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma - mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *The Canadian Mineralogist*, v.33, p. 303-312, 1995.

FUGGLE, J.C. XPS, UPS and XAES studies of oxygen adsorption on polycrystalline Mg at ~100 and ~300K. *Surface Science*, v.69, p. 581-608, 1977.

FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN. Flotation Fundamentals. In: FUERSTENAU, D. W. G. J. R.-H. Y. (Ed.). Froth Flotation: a century of innovation. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2007. p. 904.

FUERSTENAU, M.C., PALMER., B.R. Anionic flotation of oxides and silicates. In: AIME (Ed.). Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume. New York: AIME, 1976, v.1, cap. 7. p. 148-196.

GAFT, M., REISFELD, R., PANCZER, G., Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2008, 356 p.

GIBSON, S. A., THOMPSON, R. N., LEONARDOS, O. H., DICKIN, A. P., MITCHELL, J. G. The Late Cretaceous Impact of the Trindade mantle plume. Evidence from large volume mafic, potassic magmatism in SE, Brazil. *Journal of Petrology*. v.36, p. 189-230, 1995.

GITTINS, J. The origin and evolution of carbonatite magmas. In: BELL, K. (Ed.). Carbonatites: genesis and evolution. London: Unwin Hyman, 1989. p. 580–600.

GITTINS, J., BECKETT, M.F., JAGO, B.C. Composition of the fluid phase accompanying carbonatite magma: a critical examination. *Am. Mineral*. n. 75, p. 1106-1109, 1990.

GOBBO, L.A., Aplicação da Difração de raios-X e Método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Universidade de São Paulo, 2009, 223 p. Tese de Doutorado.

GOMES C.B., RUBERTI E., MORBIDELLI L. Carbonatite complexes from Brazil: A review. *J South Amer Earth Science*, v.3, p. 51-63, 1990.

GOMES, C. B., MORBIDELLI, L., RUBERTI, E., COMIN-CHIARAMONTI, P. Comparative aspects between post-Palaeozoic alkaline rocks from the western and eastern margins of the Parana Basin, 1998. In: COMIN-GETRWOOD, J. C. Barian-titanian micas from Ilha da Trindade, South Atlantic. *Mineralogical Magazine*, n. 62, p. 687-695, 1996b.

GONÇALVES, G. O., LANA, C., SCHOLZ, R., BUICK, I. S., GERDES, A., KAMO, S. L., CORFU, F., RUBATTO, D., WIEDENBECK, M., NALINI, H. A. AND OLIVEIRA, L. C. A.

The Diamantina Monazite: A New Low-Th Reference Material for Microanalysis. *Geostand Geoanal Res*, v.42, p. 25-47, 2018.

GONG, W. I., A. PARENTICH, L. H. LITTLE, WARREN, L.J. Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy *Langmuir* v.8(1), p.118-124, 1992.

GORYAEVA, A. M., URUSOV, VADIM S. , NIKOLAY N. IN EREMIN, Atomistic simulations of mixing properties and the local structure of the (Ca, Sr)<sub>10</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>F<sub>2</sub> solid solution. *European Journal of Mineralogy*, v.25 (6): p. 947-955, 2013.

GÖTZE, J. Application of cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in geosciences. *Microscopy and Microanalysis*, v.18, p. 1270-1284, 2012.

GRASSO, C.B, CAMISASSA, I. A. Projeto Sílico-carbonatado de Araxá Geologia. Relatório Interno - Vale Fertilizantes. Araxá. 2013.

GRASSO, C.B. *Geologia e geometalurgia dos minérios de fosfato na base do manto de intemperismo da mina do Barreiro, Araxá*. Universidade de Brasília, Brasília, 2015. 261p. Tese de Doutorado.

GRAY, A. L. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, v.110, p. 551-556, 1995.

GULBRANDSEN, R.A., KRAMER, I.R., BEATTY, L.B., MAYS, R.E. Carbonate bearing apatite from Faraday township, Canada, *Am Mineral*, v.51, p. 819-824, 1966.

HANUMANTHA RAO, K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG, E. Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. *International Journal of Mineral Processing*, v.26, p. 123-140, 1989.

HEINRICH, E. W., *The Geology of carbonatites* Rand McNally and Co., Chicago.1966. 689p.

HOLLINGER, G. Structures chimique et electronique de l'interface SiO<sub>2</sub>-Si, *Applications of Surface Science*, v.8, p. 318-336, 1981.

HORTA, D. G. *Efeito da cristalinidade e da cinética de dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. 182 p. Tese de Doutorado.

HORTA, D.H., MONTE, M.B.M., LEAL FILHO, L.S. The effect of dissolution Kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, v.46, p. 97-104, 2016.

HUGHES, J.M., CAMERON, M., MARIANO, A.N. Rare-Earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *Am. Mineral.* v.76, p. 1165-1173, 1991.

HUGHES, J.M. AND RAKOVAN, J.F. Structurally robust, chemically diverse: Apatite and apatite supergroup minerals. *Elements*, v.3, p. 165-170, 2015.

JACKSON, S.E., LONGERICH, H.P., DUNNING, G.R., FRYER, B.J. The application of laser ablation micropobe: inductively coupled plasma mass spectrometry (LA ICP MS) to in situ trace element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, v.30, part 4, p. 1049-1064, 1992.

JENKINS, R., SNYDER, R.L. *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. In: Chemical Analysis: A series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*. 1996, 432p. ISBN: 978-0-471-51339-1

JONES, A.P, GENGE, M., CARMODY, L. Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. v.75, p. 289-322, 2013.

JOHNSTON, D.J., LEJA, J. Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. *Trans. Inst. Min. Metall. (Section C : Mineral Process. Extrat. Metall.)* 87. C237. 1978.

KAHN, H. Subprojeto de investigações dos testemunhos de sondagens do minério de fosfato de Catalão. São Paulo, Paulo Abib Engenharia. Relatório Interno Ultrafertil. Doc 120-01-00-12-20010, 1987.

KAHN, H. Estudos de caracterização tecnológica em amostras de minério sílico-carbonatado. Relatório LCT-USP. 2012. Relatório Interno Vale. São Paulo.

KLEIN, C. & HURLBUT, C. S., JR. *Manual of Mineralogy* - after J.D. Dana. John Wiley & Sons Inc, 1993, 21st edition. 681p.

KLEIN, C., DUTROW, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. 23. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 724p.

KUMAR, V.T.S., MOHAN, N., *Fundamental studies on the role of carbon dioxide in a calcite flotation system*. *transactions SME/AIME*, v.250, n°3, p. 182-186, 1971.

LANDIS, W.J. X-ray photoelectron spectroscopy applied to gold decorated mineral standards of biological interest. *Vac. Sci. Technol.*, A2, p. 1108-1111, 1984.

LEJA, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. New York: Plenum Press, 1982. 758 p.

LENHARO, S.L. R. *Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato*. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994. 131p. Dissertação de Mestrado.

LÓPEZ, E. O., ROSSI, A.L., ARCHANJO, B.S., OSPINA, R.O, MELLO, A., ROSSI, A.M. Crystalline nano-coatings of fluorine-substituted hydroxyapatite produced by magnetron sputtering with high plasma confinement. *Surface & Coatings Technology*, v.264, p. 163-174, 2015.

LOPES, G. M., *Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. 162p. Tese de Doutorado.

LONGERICH, H., 2008. *Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS): an introduction*, in: Sylvester, P. (Ed.), *Laser ablation ICP-MS in the earth sciences: current practices and outstanding issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, BC. 118p.

MACHEL, H.G., BURTON, E.A. Factors governing cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implications for studies of carbonate diagenesis. *Geoscience Canada*, v.12(4), p. 139-147, 1991.

MAO M., ALEXEI S. RUKHLOV, STEPHEN M. ROWINS, JODY SPENCE, LAURENCE A. COOGAN. Apatite Trace Element Compositions: A Robust New Tool for Mineral Exploration. *Economic Geology*. v.111 (5), p. 1187-1222, 2016.

MARIANO, A.N., RING, P.J. Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.89, p. 649-660, 1975.

MACHADO, D. L. J., *Geologia e aspectos metalogenéticos do Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão II (GO)*. UNICAMP, Campinas, 1991. 95p. Dissertação de mestrado.

MATIOLO, E., FERREIRA, E., AVELAR, A.N., GONÇALVES, K., TAVARES, A., KWITKO-RIBEIRO, R. PATZCHKE, TEIXEIRA, L.V. ALVES, V. *Silico-carbonatado de Catalão (GO) - Vale Fertilizantes*. Estudos de processo, mineralogia, mecanismos de flotação e avaliação econômica. Relatório Interno, 2012.

MATIOLO, E., GONZAGA, L.M., GUEDES, A.L. *Flotação reversa com o uso do gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria*. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2015, Poços de Caldas, Anais, p. 564-572.

MEHROTRA, V.P., SIVARAMAKRISHNAN, N., Beneficiation of high carbonate phosphate rock. US 4568454 A, United States Patent. 1986.

MCCLELLAN, G. H. Mineralogy of carbonate-fluorapatite. *J. Geol. Soc. London*, v.137, p.675-81. 1980.

MCCLELLAN, G.H., LEHR, J.R. Crystal chemical investigation of natural apatites. *Am. Mineral.* v.54, p. 1374-1391, 1969.

MCCLELLAN, G. H. Mineralogy of carbonate-fluorapatite. *J. Geol. Soc. London*, v.137, p.675-81. 1980.

MCCLELLAN, G. H. E KAUWENBERG, S. J. Mineralogy of sedimentary apatites. Phosphorite research and development, *Geol. Special Publ.*, v.52, p. 23-31, 1990.

MCARTHUR, J.M. Fluorine-deficient apatite. *Mineral Magazine*. v.54, p. 508-510, 1990.

MCCUSKER, L. B., VON DREELE, R. B., COX, D. E., LOUËR, D., AND SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* v32, p. 36-50, 1999.

MCCONNELL D. The problem of the carbonate-apatites. IV. Structural substitutions involving CO<sub>3</sub> and OH. *Bull Soc Fr Mineral Crystallogr.* v.75, p. 428-445, 1952.

MISHRA, S.K. Eletrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, v.9, p. 59-13, 1982.

MORAN, P. D., BOWMAKER, G. A., COONEY, R. P., BARTLETT, J. R., WOOLFREY, J. L. Langmuir Vibrational Spectra of Metal Salts of Bis (2=ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). *J. Mater. Chem.*, v.5(2), p. 295-302, 1995.

MOULDER, J. F., STICKLE, W. F., SOBOL, P. E., BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Perkin-Elmer corp., Eden Praire.1992. 260p.

NEUMANN R., SCHNEIDER C.L., NETO A.A., *Caracterização Tecnológica de Minérios*. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., ALMEIDA, S.L.M. Tratamento de Minérios. CETEM/CNPq. 4a edição, Rio de Janeiro. 2004, Capítulo 3, p. 55-109.

OLIVEIRA, S.M.B., IMBERNON, R.A.L. Weathering alteration and related concentration in the Catalão I carbonatite complex, Central Brazil. *J. South America Earth Science*, v.11, p. 379-388, 1998.

OLIVEIRA, M.S., *Minério fosfático sílico-carbonatado: Estudo fundamental*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. 223p. Tese de Doutorado.

PASERO M., KAMPF, A. R., FERRARIS C., PEKOV I.V., RAKOVAN J., WHITE T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Journal of Mineralogy*, v. 21, p. 1073-1080, 2010.

PERKINS, W.T., PEARCE, N.J.G. Mineral microanalysis by laser probe inductively coupled mass spectrometry, in: Potts, P.J., Bowles, J.F.W., Reed, S.J.B., Cave, M.R. (Eds.), *Microprobe techniques in the earth sciences*. Chapman & Hall, London, p. 291-326, 1995.

PEREIRA, V. P. *Alteração no maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. 1995, 279p. Tese de Doutorado.

PERES, A.E.C. Notas de aula da disciplina Flotação. Escola de Engenharia, UFMG, 2014.

PINTO, C.A.F. YARA, B. ARAÚJO, A.C. *Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors*. Preprint 91-80, SME, Annual Meeting. Denver. Colorado. February 25-28, 1991.

PETRUK, W. *Applied Mineralogy in the mining industry*. Elsevier. 268 2000p.

POST, J.E, BISH, D.L. Rietveld Refinement of Crystal Structures using Powder X-ray Diffraction Data. *Modern Powder Diffraction Reviews in Mineralogy*, v.20, p. 73-99, Mineralogical Society of America, 1989.

RAPOSO, D. B., PEREIRA, S.Y. Caracterização litológica e hidrodinâmica do aquífero associado ao complexo alcalino carbonático do Barreiro, oeste de Minas Gerais. *Revista de Geociências (São Paulo)*, v. 32, n. 1, p. 33-50, 2013.

REGNIER, P., LASAGA, A.C., BERNER, R.A., HAN, O.H., ZILM, K.W. Mechanism of  $\text{CO}_3^{2-}$  substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy,  $^{13}\text{C}$  NMR, and quantum mechanical calculations. *American Mineralogist*, v.79, p. 809-818, 1994.

REZENDE, S. E., MARTINS, J. S., TAKATA, L. A., MATIOLO, E. *Processo para obtenção de concentrados de apatita por flotação*. PI 0902233-3. Brazilian Patent, 2011.

RIBEIRO, C.C. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras-raras e titânio do complexo carbonatítico Catalão I, GO. Universidade de Brasília, Brasília, 2008, 473p. Tese de Doutorado.

RIBEIRO, C.C., BROD, J.A., JUNQUEIRA-BROD, T.C., GASPAR, J.C., PALMIERI, M., CORDEIRO, P.F.O., TORRES, M., GRASSO, C.B., BARBOSA, E.S., BARBOSA, P.A.R., FERRARI, A.J.D., GOMIDE, C.S. Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb em províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras. In: *Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras*. CPRM, Belo Horizonte, 2014, p. 559-589.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUES, A.J., BRANDÃO, P.G.R. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. *Minerals Engineering*, v. 6, p. 643-653, 1993.

SALA, O., *Fundamentos de espectrometria Raman e no infravermelho*, Ed. UNESP: São Paulo, 1995. 280p.

SANTOS, H., NEUMANN, R., ÁVILA, C.A. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. *Minerals*, v.7, p. 1-14, 2017.

SATO K. & KAWASHITA K., Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. *Geologia USP, Série Científica*, v.2, p. 57-77. 2002.

SINCLAIR, R.G. MCKAY, A.F., MYERS, G.S., NORMAN JONES, R. The Infrared Absorption Spectra of Unsaturated Fatty Acids and Esters. *J.Amer. Chem. Soc.*, v.74, p, 2578-2585, 1952.

SIS, H. AND CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review. *Minerals Engineering*, v.16, p. 577-585, 2003a.

SIS, H. AND CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. *Minerals Engineering*, v.16, p. 587-595, 2003b.

SHA, L. K., CHAPPELL, B.W., Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, v.22, p. 3861–388,1999.

SMITH, B. Infrared Spectral Interpretation - A Systematic Approach. CRC Press, Boca Raton, 1999, 265p.

SOMASUNDARAN, P., OFORI AMANKONAH, J., ANANTHAPADMABHAN. Mineral-solution equilibria in sparingly soluble minerals systems. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 309-333, 1985.

TAKATA, L.A., SHIMABUKURO, N.T. Processo para obtenção de concentrados de apatita. PI 0504210-0 A. 2006.

TAKATA, L. A. *Flotação em Coluna*. In: CHAVES, A. P., Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Flotação o Estado da Arte no Brasil, 1ª ed., Vol. 4, Cap. 3. 2006.p. 45-73.

TANAKA, Y., KATAYAMA, N., ARAI, S. *Reagents in phosphate flotation*. In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. Reagents in Mineral Technology, 1998. Chap. 20, p. 645-662.

TAYLOR S. R. AND MCCLENNAN S. M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford. 1985. 312p.

TOLEDO, M.C.M. *Mineralogia dos principais fosfatos do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. 198p. Tese de Livre Docência.

TOLEDO, M.C.M. O grupo da crandallita no manto laterítico sobre o maciço carbonatítico de Catalão I, GO - Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v.14 (1), p. 71-75. 2000.

TOLEDO, M. C. M., PEREIRA, V. P. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v. 22, p. 27-64. 2001.

TOLEDO, M.C.M., FERRARI, V.C., NETO, A.A., FONTAN, F., MARTIN, F., SANTOS, C.N., CARVALHO, F.M.S. Fosfatos aluminosos com ferro do grupo da crandalita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Jiquiá e Tapira (Brasil) e Chiriguelo (Paraguai). *Revista Brasileira de Geociências*, v.32(4), p. 393-406, 2002.

TOLEDO, M.C.M., LENHARO, S.L.R., FERRARI, V.C., FONTAN, F., PARSEVAL, P.D., LEROY, G. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I Alkaline-carbonatitic Complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v. 42, p. 1139-1158, 2004.

TORRES, M.G. GASPAR, J.C. *Geoquímica do Manto de Intemperismo da Mina de Fosfato do Complexo Alcalino-Carbonatítico do Barreiro, Araxá - MG*. In: V Congresso Brasileiro de Geoquímica. Anais, 1995.

TORRES M. G. *Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina da Arafertil S. A., no complexo carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG*. Universidade de Brasília, Brasília. Dissertação de Mestrado, 1996. 149p.

TORRES, M. G. *Composição química superficial e nanotopográfica da apatita do proto-minério da mina do Barreiro Araxá-MG*. Universidade de Brasília, Instituto de Geociências (IG). Brasília, DF, 2008. 246 p. Tese de Doutorado nº89.

<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs> (acessado em abril-2018)

VALE FERTILIZANTES. Testar industrialmente nova rota de processo para Sílico Carbonatado na unidade de Catalão. Relatório Interno - Vale Fertilizantes. Catalão. 2011.

WANG, X., MILLER, J., MATIOLO, E., FERREIRA, E, AVELAR, A.N., GONÇALVES, K, BARROS, L.A.F. *Understanding the effect of CO<sub>2</sub> on apatite flotation from Catalão's siliceous carbonate phosphate ore*. In: Flotation 2013, 2013. Cape Town. Proceedings Falmouth: MEI, Vol. 1.

# ANEXO

Anexo 1 - Microanálises por WDS e LA-ICP-MS.

Anexo 2 - Balanço de massa dos ensaios de flotação em bancada.

Anexo 3 - Figuras de mérito dos produtos de flotação em bancada analisados pelo método de Rietveld.

Tabela – Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	11	12	20	21	22	26	27	28	29	37	38	45	46	73	74	75	76	77	78	79	80
CaO(%)	52,47	51,83	52,90	52,63	52,45	52,13	52,45	52,22	52,21	52,99	52,49	52,06	52,19	50,69	50,42	53,10	51,28	52,89	52,66	52,90	52,19
BaO(%)	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
Na2O(%)	0,11	0,06	0,06	0,04	0,04	0,11	0,10	0,08	0,06	0,06	0,04	0,07	0,06	0,46	0,44	0,06	0,21	0,07	0,18	0,12	0,15
SrO(%)	0,81	0,73	0,79	0,79	0,79	0,77	0,74	0,71	0,72	0,67	0,67	0,71	0,71	0,88	0,83	0,59	1,03	0,90	0,62	0,66	0,69
MnO(%)	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,04	0,03	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00
FeO(%)	0,05	0,02	0,11	0,09	0,06	0,09	0,09	0,09	0,05	0,08	0,06	0,05	0,07	0,02	0,05	0,02	0,03	0,08	0,04	0,04	0,01
MgO(%)	0,02	0,03	0,05	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00
La2O3(%)	0,11	0,17	0,14	0,15	0,09	0,12	0,11	0,07	0,14	0,16	0,15	0,16	0,13	0,51	0,57	0,05	0,31	0,09	0,15	0,16	0,17
Ce2O3(%)	0,38	0,48	0,37	0,32	0,33	0,35	0,32	0,26	0,27	0,41	0,37	0,39	0,37	1,26	1,30	0,21	0,81	0,34	0,40	0,40	0,44
Pr2O3(%)	0,03	0,12	0,00	0,07	0,05	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,06	0,12	0,15	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
Nd2O3(%)	0,16	0,20	0,15	0,15	0,06	0,08	0,11	0,15	0,19	0,14	0,10	0,12	0,19	0,52	0,51	0,00	0,21	0,14	0,10	0,20	0,03
P2O5(%)	41,69	40,98	41,05	41,18	41,18	40,53	40,21	40,13	39,84	40,96	40,86	41,07	41,29	40,87	40,87	41,49	40,69	41,39	40,70	40,48	40,67
SiO2(%)	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl(%)	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	2,31	2,03	1,64	1,49	1,86	1,59	1,62	1,24	2,09	2,21	2,02	1,97	1,63	2,77	2,32	1,48	1,92	2,07	2,50	2,37	2,12
TOTAL	98,29	96,82	97,36	97,11	97,14	95,99	95,93	95,17	95,78	97,88	96,84	96,67	96,87	98,39	97,79	97,13	96,64	98,19	97,60	97,60	96,68
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,10	0,07	0,10	0,05	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,05
CaO	9,42	9,47	9,62	9,59	9,54	9,62	9,70	9,73	9,68	9,59	9,58	9,50	9,52	9,20	9,21	9,63	9,42	9,53	9,57	9,63	9,56
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,15	0,15	0,02	0,07	0,02	0,06	0,04	0,05
SrO	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08	0,06	0,10	0,09	0,06	0,07	0,07
MnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
MgO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
La2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,08	0,08	0,01	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03
Pr2O3	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Nd2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
P2O5	5,92	5,92	5,90	5,93	5,92	5,91	5,88	5,91	5,84	5,86	5,89	5,92	5,95	5,86	5,90	5,95	5,91	5,89	5,84	5,82	5,89
SiO2	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
F	1,23	1,10	0,88	0,80	1,00	0,86	0,88	0,68	1,14	1,18	1,09	1,06	0,88	1,48	1,25	0,79	1,04	1,10	1,34	1,27	1,15
OHa	0,77	0,90	1,12	1,20	1,00	1,14	1,12	1,32	0,86	0,82	0,91	0,94	1,12	0,52	0,75	1,21	0,96	0,90	0,66	0,73	0,85
OHb	0,86	0,99	1,22	1,26	1,08	1,22	1,24	1,41	1,02	0,96	1,02	1,02	1,17	0,66	0,85	1,26	1,05	1,00	0,82	0,90	0,97
OHc	0,81	0,94	1,16	1,22	1,03	1,17	1,17	1,36	0,92	0,88	0,95	0,97	1,14	0,57	0,79	1,23	1,00	0,94	0,72	0,80	0,90
C	0,08	0,08	0,10	0,07	0,08	0,09	0,12	0,09	0,16	0,14	0,11	0,08	0,05	0,14	0,10	0,05	0,09	0,11	0,16	0,18	0,11

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	81	91	92	93	94	99	100	102	103	104	114	115	126	116	127	128	129	130	131	132	133	134
CaO(%)	53,22	52,54	52,31	52,46	52,51	52,31	52,28	52,07	52,12	51,82	51,59	50,74	52,71	49,72	52,64	51,94	52,44	52,72	52,06	52,05	51,68	52,44
BaO(%)	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,03	0,06	0,02	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01
Na2O(%)	0,09	0,09	0,08	0,12	0,13	0,08	0,07	0,07	0,06	0,11	0,07	0,04	0,09	0,70	0,07	0,05	0,07	0,09	0,07	0,07	0,11	0,06
SrO(%)	0,63	0,70	0,76	0,73	0,67	0,70	0,66	0,65	0,70	0,76	0,76	0,63	0,71	1,51	0,68	0,71	0,71	0,68	0,66	0,75	0,74	0,74
MnO(%)	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,02
FeO(%)	0,00	0,04	0,07	0,04	0,03	0,01	0,06	0,01	0,03	0,04	0,10	0,10	0,05	0,04	0,06	0,00	0,03	0,07	0,11	0,01	0,03	0,04
MgO(%)	0,01	0,04	0,00	0,06	0,01	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,04	0,03
La2O3(%)	0,14	0,16	0,19	0,17	0,18	0,29	0,28	0,30	0,25	0,26	0,36	0,59	0,15	1,11	0,16	0,27	0,30	0,16	0,29	0,42	0,44	0,35
Ce2O3(%)	0,33	0,41	0,51	0,51	0,49	0,62	0,64	0,70	0,63	0,73	0,83	1,27	0,43	2,05	0,49	0,72	0,64	0,47	0,65	0,86	0,87	0,80
Pr2O3(%)	0,07	0,09	0,03	0,05	0,06	0,10	0,14	0,06	0,08	0,11	0,14	0,13	0,04	0,09	0,10	0,17	0,11	0,04	0,07	0,11	0,12	0,03
Nd2O3(%)	0,00	0,18	0,22	0,21	0,17	0,17	0,25	0,27	0,21	0,24	0,33	0,55	0,10	0,77	0,28	0,28	0,36	0,17	0,22	0,36	0,36	0,27
P2O5(%)	40,95	40,77	40,48	41,10	40,91	40,60	40,27	40,22	39,69	40,16	40,36	38,52	40,96	40,21	41,03	40,06	40,28	41,40	40,60	40,08	39,94	40,00
SiO2(%)	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	1,43	1,80	1,83	2,55	1,45	1,50	1,56	2,69	1,82	1,71	1,35	0,91	1,91	1,41	1,46	1,89	1,19	1,17	1,69	2,23	1,17	1,95
TOTAL	97,12	97,09	96,71	98,22	96,81	96,52	96,39	97,24	95,96	96,08	96,20	93,81	97,23	96,84	97,21	96,29	96,30	97,18	96,60	97,19	95,57	96,93
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,03	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	9,71	9,61	9,61	9,47	9,62	9,63	9,66	9,53	9,70	9,60	9,57	9,76	9,59	9,25	9,61	9,61	9,71	9,61	9,57	9,57	9,65	9,67
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,03	0,23	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02
SrO	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,15	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,07
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
MgO	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
La2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,07	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
Ce2O3	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,08	0,03	0,13	0,03	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06	0,05
Pr2O3	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Nd2O3	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,05	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
P2O5	5,91	5,89	5,88	5,86	5,92	5,90	5,88	5,82	5,84	5,88	5,92	5,85	5,89	5,73	5,92	5,86	5,89	5,96	5,90	5,82	5,90	5,83
SiO2	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,77	0,97	0,99	1,36	0,79	0,82	0,85	1,45	1,00	0,93	0,74	0,52	1,03	0,34	0,79	1,03	0,65	0,63	0,92	1,21	0,65	1,06
OHa	1,23	1,03	1,01	0,64	1,21	1,18	1,15	0,55	1,00	1,07	1,26	1,48	0,97	0,34	1,21	0,97	1,35	1,37	1,08	0,79	1,35	0,94
OHb	1,33	1,14	1,13	0,78	1,29	1,28	1,27	0,73	1,17	1,19	1,34	1,63	1,08	0,75	1,29	1,11	1,45	1,41	1,18	0,97	1,46	1,11
OHc	1,27	1,07	1,06	0,70	1,25	1,22	1,20	0,62	1,07	1,12	1,29	1,54	1,02	1,25	1,24	1,02	1,39	1,38	1,12	0,86	1,39	1,01
C	0,09	0,11	0,12	0,14	0,08	0,10	0,12	0,18	0,16	0,12	0,08	0,15	0,11	1,52	0,08	0,14	0,11	0,04	0,10	0,18	0,10	0,17

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	135	139	140	141	154	155	156	157	158	159	160	162	163	168	169	176	177	178	179	180	181
CaO(%)	51,98	51,51	51,70	52,58	52,22	52,26	52,26	52,11	52,20	51,89	52,28	52,14	49,24	52,52	52,36	51,06	51,48	51,46	51,28	50,88	51,41
BaO(%)	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,02	0,04	0,00	0,02	0,06	0,02	0,01
Na2O(%)	0,10	0,10	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02	0,04	0,04	0,12	0,13	0,25	0,11	0,10	0,08	0,08	0,09	0,12	0,08	0,08
SrO(%)	0,72	0,82	0,85	0,68	0,78	0,68	0,71	0,72	0,73	0,78	0,70	0,69	2,53	0,72	0,71	0,77	0,77	0,75	0,74	0,71	0,80
MnO(%)	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,03	0,00	0,01	0,03	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03
FeO(%)	0,00	0,03	0,00	0,03	0,03	0,06	0,05	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,10	0,07	0,01	0,03	0,00	0,02	0,03	0,04
MgO(%)	0,01	0,32	0,82	0,00	0,01	0,03	0,05	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02
La2O3(%)	0,42	0,13	0,16	0,15	0,17	0,31	0,18	0,28	0,27	0,30	0,21	0,25	0,35	0,15	0,12	0,46	0,50	0,51	0,52	0,49	0,52
Ce2O3(%)	0,76	0,42	0,40	0,40	0,58	0,70	0,66	0,65	0,63	0,68	0,50	0,61	1,05	0,30	0,29	1,02	1,08	1,06	1,13	1,10	1,11
Pr2O3(%)	0,03	0,03	0,08	0,11	0,05	0,12	2,51	0,07	0,03	0,08	0,04	0,07	0,10	0,00	0,03	0,10	0,18	0,15	0,17	0,14	0,07
Nd2O3(%)	0,27	0,16	0,07	0,20	0,33	0,36	0,00	0,24	0,22	0,21	0,23	0,21	0,54	0,00	0,20	0,44	0,46	0,54	0,42	0,50	0,39
P2O5(%)	40,17	41,19	41,00	41,22	40,75	40,41	38,61	40,15	39,93	40,25	40,86	41,20	39,17	40,01	39,82	39,24	39,48	39,79	39,71	39,52	39,70
SiO2(%)	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	1,44	2,12	1,72	1,95	2,08	1,61	1,91	1,85	2,36	1,51	1,30	1,43	2,61	1,63	0,78	1,91	1,89	1,26	1,35	1,65	1,97
TOTAL	95,98	96,95	97,03	97,50	97,14	96,72	97,21	96,22	96,72	95,89	96,37	96,83	96,32	95,72	94,66	95,38	96,21	95,83	95,86	95,37	96,41
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,09	0,08	0,03	0,00	0,01	0,03	0,01	0,05
CaO	9,65	9,37	9,41	9,54	9,54	9,62	9,78	9,63	9,62	9,62	9,61	9,53	9,23	9,74	9,84	9,60	9,61	9,63	9,61	9,56	9,56
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,08	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03
SrO	0,07	0,08	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,26	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
MgO	0,00	0,08	0,21	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
La2O3	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Ce2O3	0,05	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,07	0,02	0,02	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Pr2O3	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Nd2O3	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
P2O5	5,89	5,92	5,90	5,91	5,88	5,88	5,71	5,87	5,81	5,90	5,94	5,95	5,80	5,86	5,91	5,83	5,82	5,88	5,88	5,87	5,83
SiO2	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,79	1,14	0,92	1,05	1,12	0,87	1,06	1,01	1,28	0,83	0,71	0,77	1,44	0,89	0,43	1,06	1,04	0,70	0,75	0,92	1,08
OHa	1,21	0,86	1,08	0,95	0,88	1,13	0,94	0,99	0,72	1,17	1,29	1,23	0,56	1,11	1,56	0,94	0,96	1,30	1,25	1,08	0,92
OHb	1,32	0,94	1,18	1,05	1,00	1,25	1,23	1,12	0,91	1,28	1,36	1,28	0,76	1,24	1,66	1,11	1,14	1,42	1,38	1,21	1,08
OHc	1,26	0,89	1,12	0,99	0,93	1,17	1,06	1,04	0,79	1,21	1,32	1,25	0,64	1,16	1,60	1,01	1,03	1,35	1,30	1,14	0,98
C	0,11	0,08	0,10	0,09	0,12	0,12	0,29	0,13	0,19	0,10	0,06	0,05	0,20	0,14	0,09	0,17	0,18	0,12	0,12	0,13	0,17

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	186	187	188	195	196	197	198	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213
CaO(%)	51,86	51,13	51,68	52,67	52,36	53,23	52,62	50,44	53,03	52,25	51,78	52,08	52,84	52,30	52,68	52,95	52,83	52,84	52,98	53,09	52,55
BaO(%)	0,04	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00
Na2O(%)	0,07	0,11	0,11	0,07	0,09	0,12	0,11	0,40	0,06	0,06	0,26	0,07	0,09	0,07	0,08	0,08	0,06	0,09	0,04	0,05	0,00
SrO(%)	0,76	0,68	0,66	0,79	0,73	0,74	0,77	0,99	0,69	0,77	0,69	0,96	0,84	0,85	0,84	0,78	0,81	0,85	1,16	0,80	0,78
MnO(%)	0,04	0,00	0,01	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00
FeO(%)	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04	0,00	0,02	0,04	0,00
MgO(%)	0,04	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,10	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00
La2O3(%)	0,34	0,36	0,31	0,17	0,13	0,13	0,22	0,27	0,17	0,19	0,41	0,08	0,15	0,15	0,15	0,16	0,12	0,15	0,05	0,17	0,17
Ce2O3(%)	0,85	0,88	0,80	0,39	0,38	0,41	0,48	0,90	0,42	0,45	0,91	0,32	0,39	0,43	0,44	0,38	0,33	0,42	0,26	0,43	0,34
Pr2O3(%)	0,15	0,17	0,05	0,05	0,04	0,00	0,00	0,02	0,07	0,12	0,16	0,00	0,05	0,07	0,00	0,06	0,04	0,04	0,00	0,15	0,01
Nd2O3(%)	0,41	0,41	0,37	0,24	0,00	0,17	0,12	0,55	0,20	0,12	0,29	0,11	0,17	0,15	0,14	0,16	0,10	0,19	0,05	0,11	0,25
P2O5(%)	40,29	40,05	39,83	41,32	41,38	41,29	40,26	40,02	41,59	40,74	41,30	41,58	41,26	41,38	41,11	40,91	41,14	40,90	41,12	40,73	41,03
SiO2(%)	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl(%)	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	1,61	1,16	1,84	1,65	1,32	1,84	1,58	2,33	2,22	2,07	2,52	2,09	1,77	2,12	1,73	1,86	2,42	2,21	1,77	1,91	1,22
TOTAL	96,63	95,09	95,83	97,47	96,51	98,10	96,32	96,45	98,61	96,91	98,56	97,57	97,83	97,77	97,26	97,59	98,07	97,76	97,49	97,64	96,47
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,03	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,02	0,03	0,00
CaO	9,58	9,58	9,62	9,56	9,57	9,61	9,71	9,35	9,51	9,55	9,33	9,41	9,58	9,46	9,59	9,63	9,53	9,58	9,62	9,66	9,64
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04	0,13	0,02	0,02	0,09	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,00
SrO	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	0,10	0,07	0,08	0,07	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,11	0,08	0,08
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
MgO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La2O3	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Ce2O3	0,05	0,06	0,05	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,06	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
Pr2O3	0,01	0,01	0,00	0,00	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	0,01	0,00	0,00
Nd2O3	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
P2O5	5,88	5,93	5,86	5,93	5,98	5,89	5,87	5,86	5,89	5,88	5,88	5,94	5,91	5,92	5,91	5,88	5,87	5,86	5,90	5,86	5,95
SiO2	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,88	0,64	1,01	0,88	0,71	0,98	0,86	1,28	1,17	1,12	1,34	1,12	0,95	1,13	0,93	1,00	1,29	1,18	0,95	1,03	0,66
OHa	1,12	1,35	0,98	1,12	1,29	1,02	1,14	0,72	0,83	0,88	0,66	0,88	1,05	0,87	1,07	1,00	0,71	0,82	1,05	0,97	1,34
OHb	1,24	1,42	1,13	1,19	1,31	1,13	1,27	0,86	0,93	1,00	0,77	0,95	1,14	0,95	1,16	1,12	0,85	0,95	1,15	1,12	1,39
OHc	1,17	1,38	1,05	1,15	1,30	1,06	1,19	0,78	0,87	0,93	0,70	0,91	1,09	0,90	1,11	1,05	0,76	0,87	1,09	1,03	1,36
C	0,12	0,07	0,14	0,07	0,02	0,11	0,13	0,14	0,11	0,12	0,12	0,06	0,09	0,08	0,09	0,12	0,13	0,14	0,10	0,14	0,05

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	214	215	223	224	225	230	231	232	233	234	235	240	241	242	243	244	245	246	251	252	253
CaO(%)	52,77	52,59	52,60	52,73	52,36	52,20	52,47	52,32	52,62	52,76	52,58	52,77	52,29	52,71	52,49	52,92	52,27	52,34	52,08	52,09	52,18
BaO(%)	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,04	0,00	0,00
Na2O(%)	0,03	0,07	0,05	0,10	0,17	0,05	0,11	0,10	0,08	0,09	0,14	0,11	0,10	0,08	0,06	0,09	0,09	0,06	0,18	0,11	0,06
SrO(%)	0,79	0,81	0,71	0,70	0,70	0,79	0,81	0,85	0,81	0,81	0,81	0,70	0,67	0,71	0,68	0,67	0,72	0,75	0,66	0,68	0,71
MnO(%)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,04	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,05	0,02	0,03
FeO(%)	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,04	0,03	0,09	0,07	0,04	0,05	0,00	0,06	0,02	0,00	0,04	0,02	0,03	0,12	0,02	0,03
MgO(%)	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,05	0,02	0,02
La2O3(%)	0,17	0,17	0,17	0,17	0,25	0,23	0,18	0,18	0,17	0,21	0,20	0,19	0,18	0,14	0,15	0,20	0,12	0,12	0,23	0,28	0,23
Ce2O3(%)	0,35	0,34	0,42	0,50	0,58	0,43	0,45	0,40	0,41	0,40	0,46	0,38	0,39	0,39	0,29	0,38	0,38	0,34	0,66	0,63	0,66
Pr2O3(%)	0,08	0,03	0,00	0,00	0,03	0,13	0,08	0,00	0,09	0,00	0,05	0,03	0,08	0,14	0,08	0,02	0,04	0,03	0,10	0,04	0,10
Nd2O3(%)	0,11	0,08	0,21	0,27	0,13	0,04	0,11	0,14	0,10	0,21	0,16	0,16	0,10	0,15	0,04	0,04	0,15	0,18	0,31	0,28	0,21
P2O5(%)	40,87	40,83	40,86	40,75	41,08	40,74	40,90	40,10	40,27	40,34	40,28	40,51	40,36	40,51	40,91	40,44	40,42	40,85	41,04	41,22	41,07
SiO2(%)	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
Cl(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01
F(%)	1,95	1,18	1,44	1,45	1,05	1,65	2,19	1,86	1,58	1,76	1,22	0,74	1,57	1,55	1,54	1,47	0,60	1,02	1,44	1,44	1,57
TOTAL	97,21	96,22	96,60	96,82	96,50	96,33	97,45	96,25	96,41	96,83	96,03	95,69	95,95	96,59	96,38	96,38	94,91	95,75	97,15	96,96	97,00
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,08	0,11	0,05	0,07	0,05	0,01	0,06	0,04	0,04	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00
CaO	9,61	9,68	9,65	9,66	9,61	9,59	9,54	9,67	9,71	9,69	9,74	9,79	9,67	9,69	9,62	9,74	9,76	9,67	9,52	9,52	9,54
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,01	0,02	0,02	0,03	0,06	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,06	0,04	0,02
SrO	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
La2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04
Pr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Nd2O3	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
P2O5	5,88	5,94	5,92	5,90	5,96	5,92	5,88	5,85	5,87	5,86	5,89	5,94	5,90	5,89	5,92	5,88	5,96	5,96	5,93	5,95	5,93
SiO2	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
F	1,05	0,64	0,78	0,78	0,57	0,89	1,17	1,02	0,86	0,95	0,67	0,40	0,86	0,84	0,83	0,80	0,33	0,55	0,78	0,78	0,85
OHa	0,95	1,36	1,22	1,22	1,43	1,11	0,83	0,98	1,14	1,05	1,33	1,60	1,14	1,16	1,16	1,20	1,67	1,45	1,22	1,22	1,15
OHb	1,07	1,42	1,30	1,32	1,47	1,19	0,95	1,13	1,27	1,19	1,44	1,66	1,25	1,27	1,24	1,32	1,70	1,48	1,30	1,27	1,22
OHc	1,00	1,38	1,25	1,26	1,45	1,14	0,88	1,04	1,19	1,10	1,38	1,62	1,19	1,21	1,20	1,25	1,68	1,46	1,25	1,24	1,18
C	0,12	0,06	0,08	0,10	0,04	0,08	0,12	0,15	0,13	0,14	0,11	0,06	0,10	0,11	0,08	0,12	0,04	0,04	0,07	0,05	0,07

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo azul, análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	254	255	256	257	268	269	270	271	272	273	280	281	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295
CaO(%)	51,13	52,25	51,39	52,20	52,61	52,29	52,39	52,41	52,88	52,46	52,16	52,28	52,18	52,27	52,31	52,35	52,08	52,29	52,54	52,14	52,17	51,51
BaO(%)	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,00	0,04	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
Na2O(%)	0,11	0,09	0,10	0,12	0,06	0,07	0,07	0,05	0,09	0,08	0,06	0,09	0,06	0,08	0,06	0,09	0,07	0,07	0,09	0,09	0,11	0,34
SrO(%)	0,68	0,68	0,73	0,77	0,70	0,71	0,68	0,67	0,88	0,81	0,79	0,78	0,89	0,87	0,90	0,91	0,87	0,87	0,89	0,85	0,85	0,69
MnO(%)	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00
FeO(%)	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
MgO(%)	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,04	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00
La2O3(%)	0,25	0,26	0,28	0,25	0,21	0,16	0,22	0,20	0,10	0,10	0,24	0,28	0,18	0,20	0,19	0,24	0,16	0,18	0,18	0,25	0,23	0,43
Ce2O3(%)	0,62	0,64	0,63	0,68	0,44	0,45	0,51	0,41	0,22	0,23	0,59	0,67	0,44	0,43	0,43	0,56	0,46	0,49	0,48	0,65	0,67	0,92
Pr2O3(%)	0,09	0,09	0,06	0,09	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,07	0,04	0,03	0,04	0,09	0,05	0,06	0,00	0,12	0,15	0,08
Nd2O3(%)	0,28	0,24	0,25	0,32	0,14	0,10	0,15	0,09	0,05	0,01	0,23	0,18	0,11	0,27	0,26	0,25	0,21	0,19	0,13	0,23	0,37	0,40
P2O5(%)	40,13	40,59	40,65	40,78	40,42	40,70	40,97	41,10	41,66	41,25	40,47	40,25	40,77	40,82	40,84	40,68	40,99	40,70	40,74	40,54	40,31	41,33
SiO2(%)	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Cl(%)	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	1,15	1,72	1,38	1,20	1,67	1,48	2,42	1,56	1,71	1,58	0,86	1,95	1,82	2,91	1,82	2,57	2,48	1,61	3,03	1,63	1,89	0,78
TOTAL	94,56	96,74	95,56	96,51	96,41	96,14	97,71	96,70	97,85	96,83	95,58	96,72	96,65	97,93	96,96	97,87	97,51	96,54	98,22	96,69	96,88	96,75
F=O(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO3(%)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,04	0,04	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00
CaO	9,59	9,59	9,53	9,61	9,68	9,63	9,49	9,58	9,54	9,57	9,70	9,62	9,57	9,45	9,56	9,50	9,45	9,61	9,48	9,59	9,60	9,47
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,04	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,11
SrO	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,07
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
La2O3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03
Ce2O3	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06
Pr2O3	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Nd2O3	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
P2O5	5,95	5,89	5,95	5,93	5,88	5,92	5,87	5,94	5,94	5,95	5,95	5,86	5,91	5,83	5,90	5,84	5,88	5,91	5,81	5,89	5,86	6,00
SiO2	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
F	0,64	0,93	0,75	0,65	0,91	0,81	1,29	0,84	0,91	0,85	0,47	1,06	0,98	1,55	0,98	1,38	1,33	0,87	1,62	0,88	1,03	0,42
OHa	1,36	1,07	1,24	1,35	1,09	1,19	0,71	1,16	1,09	1,15	1,53	0,94	1,01	0,45	1,02	0,62	0,67	1,13	0,38	1,12	0,97	1,58
OHb	1,41	1,18	1,29	1,42	1,21	1,27	0,84	1,22	1,15	1,20	1,58	1,09	1,11	0,62	1,12	0,78	0,80	1,22	0,57	1,22	1,11	1,57
OHc	1,38	1,11	1,27	1,38	1,14	1,22	0,76	1,18	1,11	1,17	1,55	1,00	1,05	0,51	1,06	0,69	0,72	1,16	0,46	1,16	1,03	1,57
C	0,05	0,11	0,05	0,07	0,12	0,08	0,13	0,06	0,06	0,05	0,05	0,14	0,09	0,17	0,10	0,16	0,12	0,09	0,19	0,11	0,14	0,00

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo verde análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	16	17	18	19	23	24	25	30	31	54	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
CaO(%)	49,83	44,02	49,01	45,31	52,67	53,03	52,81	50,79	52,47	49,73	50,76	46,70	47,02	45,55	47,03	46,48	51,03	52,32	46,33	51,58	51,85	50,23
BaO(%)	0,30	0,13	0,21	0,23	0,01	0,01	0,01	-	-	0,07	0,26	0,30	0,36	0,18	0,56	0,34	0,11	-	0,08	0,14	0,01	0,13
Na2O(%)	0,12	0,06	0,13	0,07	0,05	0,12	0,11	0,23	0,06	0,14	0,22	0,15	0,20	0,15	0,29	0,25	0,12	0,08	0,14	0,14	0,10	0,09
SrO(%)	2,64	11,04	3,20	9,63	0,75	0,81	0,86	0,88	0,82	5,02	1,45	4,73	4,79	7,39	3,62	4,86	3,52	0,73	6,03	2,20	0,76	2,80
MnO(%)	0,08	0,07	0,08	0,06	0,03	-	0,03	0,01	0,01	-	0,04	0,08	0,11	0,06	0,14	0,08	-	-	0,09	0,08	-	0,03
FeO(%)	0,17	0,10	0,11	0,12	0,10	0,06	0,07	0,09	0,08	0,04	0,07	0,07	0,13	0,08	0,13	0,15	0,09	0,11	0,13	0,18	0,09	0,28
MgO(%)	0,64	0,28	0,69	0,28	0,04	0,05	0,05	-	0,02	0,12	0,24	0,46	0,54	0,28	0,70	0,26	0,20	-	1,05	0,15	-	0,11
La2O3(%)	-	0,10	0,04	0,10	0,19	0,13	0,11	0,36	0,06	0,09	0,14	0,37	0,38	0,39	0,37	0,58	0,04	0,23	0,37	0,07	0,16	0,08
Ce2O3(%)	0,37	0,38	0,29	0,40	0,34	0,33	0,43	0,71	0,33	0,34	0,46	1,16	1,16	1,14	1,18	1,63	0,20	0,53	1,28	0,36	0,55	0,37
Pr2O3(%)	0,03	0,04	0,01	0,03	-	-	0,03	0,12	-	0,10	0,07	0,14	0,09	0,14	0,17	0,13	-	0,07	0,09	0,02	0,05	-
Nd2O3(%)	0,13	0,15	0,13	0,21	0,20	0,26	0,16	0,24	0,10	0,12	0,08	0,55	0,43	0,61	0,53	0,54	0,07	0,20	0,44	0,05	0,35	0,05
P2O5(%)	38,12	36,96	37,66	37,11	41,04	41,62	40,70	40,40	40,11	34,28	35,82	36,09	36,21	35,42	35,90	37,54	34,87	40,87	36,15	36,54	40,40	35,40
SiO2(%)	0,06	0,13	0,08	0,16	0,05	-	-	0,05	0,03	0,05	0,06	0,07	0,08	0,12	0,07	0,10	0,12	0,03	0,10	0,05	-	0,06
Cl(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-
F(%)	3,33	3,51	3,89	3,08	1,41	1,74	2,51	2,16	2,28	3,60	4,35	4,07	3,54	3,88	3,07	2,98	4,50	1,74	3,71	4,59	2,32	4,36
TOTAL	95,88	97,07	95,68	97,05	96,98	98,30	97,97	96,22	96,45	93,73	94,11	95,12	95,19	95,54	93,84	96,07	94,92	97,10	96,11	96,19	96,73	93,96
F=O	1,40	1,48	1,64	1,30	0,60	0,73	1,06	0,91	0,96	1,52	1,83	1,71	1,49	1,63	1,29	1,26	1,89	0,73	1,56	1,93	0,98	1,84
Total	94,48	95,59	94,05	95,76	96,39	97,57	96,91	95,31	95,49	92,21	92,27	93,41	93,70	93,90	92,55	94,81	93,02	96,36	94,55	94,25	95,75	92,13
SO3(%)	0,02	0,05	0,07	0,07	-	0,03	0,01	0,02	-	-	-	0,04	-	-	-	0,04	0,02	-	0,01	-	0,03	-
CaO	9,36	8,50	9,24	8,73	9,62	9,55	9,57	9,38	9,65	9,85	9,77	9,06	9,12	8,94	9,23	8,92	9,86	9,56	8,94	9,72	9,52	9,74
BaO	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	-	-	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,00	0,01
Na2O	0,04	0,02	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	0,08	0,05	0,07	0,05	0,10	0,09	0,04	0,03	0,05	0,05	0,03	0,03
SrO	0,27	1,15	0,33	1,00	0,07	0,08	0,08	0,09	0,08	0,54	0,15	0,50	0,50	0,79	0,38	0,51	0,37	0,07	0,63	0,22	0,08	0,29
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	-	0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	-	-	0,01	0,01	-	0,00
FeO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,04
MgO	0,17	0,08	0,18	0,08	0,01	0,01	0,01	-	0,00	0,03	0,06	0,13	0,15	0,08	0,19	0,07	0,05	-	0,28	0,04	-	0,03
La2O3	-	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01
Ce2O3	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,03	0,08	0,08	0,08	0,08	0,11	0,01	0,03	0,08	0,02	0,03	0,02
Pr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	0,01	-	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,00	0,01	0,00	0,00	-
Nd2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,00	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00
P2O5	5,66	5,64	5,61	5,65	5,92	5,92	5,83	5,89	5,83	5,36	5,45	5,53	5,55	5,50	5,57	5,69	5,33	5,90	5,51	5,44	5,86	5,42
SiO2	0,04	0,10	0,05	0,11	0,04	-	-	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,09	0,05	0,07	0,08	0,02	0,08	0,03	-	0,04
F	1,84	2,00	2,17	1,75	0,76	0,92	1,34	1,18	1,24	2,10	2,47	2,33	2,03	2,25	1,78	1,69	2,57	0,94	2,11	2,56	1,26	2,49
OHa	0,16	-0,00	-0,17	0,25	1,24	1,08	0,66	0,82	0,76	-0,10	-0,47	-0,33	-0,03	-0,25	0,22	0,31	-0,57	1,05	-0,11	-0,56	0,74	-0,49
OHb	0,50	0,35	0,22	0,60	1,32	1,15	0,83	0,93	0,94	0,53	0,08	0,14	0,42	0,25	0,65	0,61	0,11	1,16	0,38	0,00	0,88	0,08
OHc	0,29	0,14	-0,01	0,39	1,27	1,11	0,73	0,86	0,83	0,15	-0,25	-0,14	0,15	-0,05	0,39	0,43	-0,30	1,10	0,08	-0,33	0,80	-0,26
C	0,34	0,36	0,39	0,35	0,08	0,08	0,17	0,11	0,17	0,64	0,55	0,47	0,45	0,50	0,43	0,31	0,67	0,10	0,49	0,56	0,14	0,58

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo verde análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	69	70	71	83	84	85	87	88	89	90	95	96	97	98	122	123	124	125	136	137	138	142
CaO(%)	47,91	48,74	46,09	51,75	47,65	50,76	47,81	48,10	50,37	48,06	51,97	51,50	52,09	52,29	50,25	49,95	46,74	45,40	44,08	45,02	46,28	51,61
BaO(%)	0,42	0,25	0,46	0,42	0,19	0,19	0,56	0,63	0,21	0,20	0,02	0,02	0,06	-	0,16	0,15	0,21	0,14	0,19	0,41	0,69	0,04
Na2O(%)	0,28	0,20	0,41	0,07	0,16	0,24	0,27	0,28	0,34	0,25	0,13	0,25	0,19	0,11	0,14	0,12	0,18	0,21	0,09	0,24	0,32	0,20
SrO(%)	2,64	3,96	4,07	1,81	5,03	1,63	5,88	5,62	1,15	4,75	1,21	0,93	0,73	0,61	3,67	4,22	6,37	5,47	10,26	8,32	6,56	1,74
MnO(%)	0,17	0,11	0,09	0,15	0,06	0,15	0,03	0,01	0,08	0,08	-	0,02	0,04	0,03	0,34	0,26	0,22	0,10	0,27	0,18	0,07	-
FeO(%)	0,21	0,27	0,43	0,07	0,07	0,18	0,07	0,05	0,17	0,13	0,08	0,04	0,01	0,05	0,05	0,02	0,07	0,15	0,06	0,02	-	0,04
MgO(%)	1,14	0,33	0,81	0,38	0,25	0,39	0,38	0,42	0,56	0,64	0,05	0,01	0,02	-	0,18	0,15	0,26	0,68	0,28	0,28	0,32	0,03
La2O3(%)	0,09	0,25	0,48	0,05	0,27	0,17	-	0,05	0,05	0,07	0,12	0,38	0,28	0,13	0,01	-	0,41	0,44	0,12	0,11	0,15	0,20
Ce2O3(%)	0,52	0,74	1,49	0,33	1,00	0,54	0,36	0,38	0,29	0,33	0,42	0,77	0,60	0,31	0,13	0,15	1,03	1,13	0,44	0,58	0,82	0,60
Pr2O3(%)	-	0,14	0,12	-	0,13	0,02	0,03	0,03	0,02	-	0,07	0,10	0,08	0,05	-	0,02	0,04	0,08	-	0,08	0,08	0,11
Nd2O3(%)	0,16	0,15	0,70	0,04	0,42	0,25	-	0,03	0,10	0,16	0,14	0,43	0,23	0,15	-	-	0,19	0,50	0,17	0,23	0,38	0,30
P2O5(%)	36,35	36,29	36,12	39,37	37,59	36,14	35,33	34,29	38,21	37,03	41,53	41,36	40,86	40,84	36,57	36,65	35,52	35,02	36,29	35,55	35,40	41,73
SiO2(%)	0,04	0,10	0,09	0,07	0,08	0,04	0,10	0,12	0,06	0,07	0,02	0,03	0,02	0,02	0,09	0,10	0,07	0,05	0,21	0,10	0,12	0,02
Cl(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
F(%)	3,21	4,14	3,45	3,48	2,80	3,65	4,09	3,46	3,70	3,53	2,51	1,78	2,35	2,20	3,84	4,32	3,66	3,89	3,78	3,22	3,42	1,42
TOTAL	93,21	95,70	94,85	98,11	95,90	94,71	94,98	93,55	95,61	95,42	98,35	97,77	97,75	96,98	95,45	96,19	95,01	93,35	96,35	94,37	94,72	98,16
F=O	1,35	1,75	1,45	1,47	1,18	1,54	1,72	1,46	1,56	1,48	1,06	0,75	0,99	0,93	1,62	1,82	1,54	1,64	1,59	1,36	1,44	0,60
SO3(%)	-	-	-	-	-	0,05	0,02	0,01	-	-	0,01	-	0,04	-	0,02	-	-	-	0,04	-	0,02	0,04
CaO	9,31	9,33	8,97	9,45	9,13	9,75	9,32	9,58	9,42	9,19	9,34	9,36	9,47	9,54	9,58	9,47	9,16	9,02	8,58	8,92	9,13	9,35
BaO	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,04	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,05	0,00
Na2O	0,10	0,07	0,14	0,02	0,06	0,09	0,10	0,10	0,11	0,09	0,04	0,08	0,06	0,04	0,05	0,04	0,06	0,07	0,03	0,09	0,11	0,07
SrO	0,28	0,41	0,43	0,18	0,52	0,17	0,62	0,61	0,12	0,49	0,12	0,09	0,07	0,06	0,38	0,43	0,68	0,59	1,08	0,89	0,70	0,17
MnO	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	-	0,00	0,01	0,00	0,05	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01	-
FeO	0,03	0,04	0,07	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	-	0,01
MgO	0,31	0,09	0,22	0,10	0,07	0,10	0,10	0,12	0,15	0,17	0,01	0,00	0,01	-	0,05	0,04	0,07	0,19	0,08	0,08	0,09	0,01
La2O3	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,01	-	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	-	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,03	0,05	0,10	0,02	0,07	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,04	0,02	0,01	0,01	0,07	0,08	0,03	0,04	0,06	0,04
Pr2O3	-	0,01	0,01	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,01	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,01	-	0,01	0,01	0,01
Nd2O3	0,01	0,01	0,05	0,00	0,03	0,02	-	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	-	-	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02
P2O5	5,58	5,49	5,56	5,68	5,69	5,49	5,44	5,39	5,65	5,59	5,90	5,94	5,87	5,88	5,51	5,49	5,50	5,50	5,58	5,57	5,51	5,97
SiO2	0,03	0,07	0,07	0,05	0,05	0,03	0,07	0,09	0,04	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,07	0,07	0,05	0,03	0,15	0,07	0,08	0,01
F	1,84	2,34	1,98	1,88	1,59	2,07	2,35	2,04	2,04	1,99	1,33	0,95	1,26	1,18	2,16	2,42	2,12	2,28	2,17	1,88	1,99	0,76
OHa	0,16	-0,34	0,02	0,12	0,41	-0,07	-0,35	-0,04	-0,04	0,01	0,67	1,05	0,74	0,81	-0,16	-0,42	-0,12	-0,28	-0,17	0,12	0,01	1,24
OHb	0,58	0,17	0,46	0,44	0,72	0,44	0,21	0,57	0,31	0,42	0,77	1,11	0,87	0,93	0,33	0,09	0,38	0,22	0,25	0,55	0,49	1,27
OHc	0,33	-0,14	0,20	0,25	0,54	0,13	-0,13	0,21	0,10	0,17	0,71	1,07	0,79	0,86	0,04	-0,21	0,08	-0,08	-0,01	0,29	0,20	1,25
C	0,42	0,51	0,44	0,32	0,31	0,51	0,56	0,61	0,35	0,41	0,10	0,06	0,13	0,12	0,49	0,51	0,50	0,50	0,42	0,43	0,49	0,03

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo verde análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	172	173	174	175	182	183	184	189	190	191	219	220
CaO(%)	51,07	47,84	52,00	51,59	49,35	51,21	52,16	52,18	52,02	51,95	51,28	50,31	51,63	49,83	50,30	48,10	47,63	52,00	52,32	52,45	46,40	46,48
BaO(%)	-	0,49	-	0,09	0,12	-	-	-	-	-	0,01	0,15	0,10	0,09	0,11	0,32	0,67	0,03	-	0,03	0,02	-
Na2O(%)	0,19	0,70	0,09	0,10	0,11	0,04	0,11	0,08	0,10	0,11	0,04	0,02	0,02	0,04	0,09	0,14	0,21	0,12	0,08	0,12	0,02	0,05
SrO(%)	1,55	2,02	0,75	1,24	1,88	0,73	1,08	1,04	1,07	1,14	2,52	3,14	1,12	1,85	2,78	6,24	4,50	0,91	0,98	0,87	8,30	8,81
MnO(%)	0,05	0,04	0,01	0,03	0,02	-	0,03	0,02	0,02	0,03	0,14	0,12	0,22	0,11	0,01	0,07	0,15	-	0,04	0,02	0,07	0,06
FeO(%)	0,01	0,01	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06	-	0,02	0,06	0,08	0,10	0,02	0,11	0,04	0,02	0,41	0,03	0,04	-	0,05	0,08
MgO(%)	0,05	0,20	0,04	0,14	0,07	-	0,05	0,04	0,05	0,04	0,15	0,18	0,19	0,25	0,15	0,39	0,51	0,05	0,06	0,06	0,23	0,11
La2O3(%)	0,25	0,83	0,23	0,25	0,31	0,27	0,14	0,09	0,11	0,13	-	0,05	0,03	0,06	0,30	0,04	0,02	0,10	0,09	0,15	0,13	0,10
Ce2O3(%)	0,56	2,19	0,68	0,70	0,85	0,62	0,39	0,29	0,39	0,37	0,17	0,21	0,22	0,20	0,68	0,27	0,52	0,41	0,40	0,42	0,34	0,30
Pr2O3(%)	0,07	0,28	0,13	0,12	0,03	0,03	0,05	-	0,09	0,05	0,02	0,03	0,04	-	0,02	0,04	-	0,09	-	0,04	-	0,01
Nd2O3(%)	0,11	0,75	0,38	0,36	0,47	0,18	0,12	0,17	0,09	0,15	0,11	0,09	0,09	0,04	0,24	0,03	-	0,13	0,24	0,24	0,19	0,08
P2O5(%)	40,71	35,18	40,12	39,44	37,25	39,38	41,80	41,94	41,54	41,42	39,40	38,23	38,36	37,70	38,78	37,53	37,37	41,23	41,95	41,35	36,50	36,13
SiO2(%)	0,01	0,03	-	-	0,05	-	0,02	0,02	-	0,01	0,05	0,06	0,05	0,05	-	0,10	0,06	0,05	0,04	0,04	0,13	0,14
Cl(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-	0,01	-	-	-	-	-
F(%)	2,64	3,50	1,61	2,11	2,69	1,27	2,19	2,41	1,96	2,04	3,38	3,43	3,32	3,27	2,78	3,49	2,64	1,61	2,09	1,09	3,89	3,93
TOTAL	97,31	94,34	96,16	96,46	94,28	93,91	98,26	98,38	97,54	97,55	97,57	96,74	95,53	93,83	96,41	96,82	94,92	96,78	98,44	96,92	96,32	96,41
F=O	1,11	1,47	0,68	0,89	1,13	0,53	0,92	1,02	0,83	0,86	1,42	1,45	1,40	1,38	1,17	1,47	1,11	0,68	0,88	0,46	1,64	1,66
SO3(%)	-	-	-	0,02	0,02	0,01	-	-	0,02	0,02	0,04	0,04	0,01	0,01	-	-	-	-	0,01	0,04	0,04	0,04
CaO	9,32	9,43	9,63	9,60	9,55	9,71	9,37	9,34	9,42	9,41	9,42	9,43	9,65	9,51	9,42	9,11	9,18	9,49	9,38	9,58	8,94	8,99
BaO	-	0,04	-	0,01	0,01	-	-	-	-	-	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,05	0,00	-	0,00	0,00	-
Na2O	0,06	0,25	0,03	0,03	0,04	0,01	0,04	0,03	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,05	0,07	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02
SrO	0,15	0,22	0,08	0,12	0,20	0,08	0,10	0,10	0,10	0,11	0,25	0,32	0,11	0,19	0,28	0,64	0,47	0,09	0,09	0,09	0,87	0,92
MnO	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,01	0,02	-	0,01	0,00	0,01	0,01
FeO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	-	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01	-	0,01	0,01
MgO	0,01	0,05	0,01	0,04	0,02	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,05	0,05	0,07	0,04	0,10	0,14	0,01	0,02	0,01	0,06	0,03
La2O3	0,02	0,06	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,03	0,15	0,04	0,04	0,06	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
Pr2O3	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-	0,01	-	0,00	-	0,00
Nd2O3	0,01	0,05	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
P2O5	5,87	5,48	5,87	5,80	5,70	5,90	5,93	5,93	5,94	5,93	5,72	5,66	5,67	5,69	5,74	5,62	5,69	5,95	5,94	5,96	5,56	5,52
SiO2	0,01	0,02	-	-	0,04	-	0,01	0,01	-	0,01	0,03	0,04	0,03	0,03	-	0,07	0,04	0,03	0,03	0,03	0,10	0,10
F	1,42	2,04	0,88	1,16	1,54	0,71	1,16	1,28	1,05	1,09	1,83	1,90	1,83	1,84	1,54	1,95	1,50	0,87	1,11	0,59	2,21	2,25
OHa	0,58	-0,04	1,12	0,84	0,46	1,29	0,84	0,72	0,95	0,91	0,17	0,10	0,17	0,15	0,46	0,05	0,50	1,13	0,89	1,41	-0,21	-0,25
OHb	0,71	0,48	1,25	1,04	0,76	1,39	0,90	0,79	1,01	0,98	0,45	0,44	0,50	0,47	0,72	0,43	0,81	1,19	0,95	1,45	0,23	0,23
OHc	0,63	0,17	1,17	0,92	0,58	1,33	0,86	0,75	0,97	0,94	0,28	0,24	0,30	0,28	0,57	0,20	0,62	1,16	0,92	1,43	-0,04	-0,05
C	0,13	0,52	0,13	0,20	0,30	0,10	0,07	0,07	0,06	0,07	0,28	0,34	0,33	0,31	0,26	0,38	0,31	0,05	0,06	0,04	0,44	0,48

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo verde análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	221	222	229	236	237	238	239	247	248	249	250	259	262	277	278	279	283	284	285	296
CaO(%)	46,49	46,78	50,60	51,43	50,97	52,04	52,32	47,99	50,41	48,97	46,54	49,62	52,73	52,84	52,20	52,45	51,79	51,01	52,14	52,54
BaO(%)	0,03	0,03	0,04	0,06	0,08	0,01	0,01	0,36	0,33	0,40	0,28	0,39	0,28	-	-	0,03	0,03	-	-	0,03
Na2O(%)	0,06	0,11	0,50	0,28	0,61	0,24	0,08	0,23	0,33	0,40	0,19	0,31	-	0,09	0,05	0,06	0,24	0,37	0,18	0,22
SrO(%)	8,61	8,43	0,72	0,65	1,44	0,60	0,70	1,37	2,11	3,49	5,27	3,13	0,14	1,13	1,10	1,13	0,60	0,56	0,56	0,91
MnO(%)	0,07	0,03	0,02	0,03	-	0,03	0,06	0,42	0,39	0,37	0,16	0,36	-	0,02	0,01	0,03	-	-	0,03	0,02
FeO(%)	0,07	0,02	0,04	0,02	0,05	-	0,02	0,01	-	-	0,08	0,07	0,46	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	-
MgO(%)	0,13	0,07	0,03	0,02	0,05	-	0,04	2,80	0,22	0,28	0,53	0,23	0,06	0,04	0,06	0,05	-	0,03	-	-
La2O3(%)	0,21	-	0,68	0,53	0,27	0,31	0,14	-	0,15	0,15	0,31	0,12	-	0,09	0,10	0,04	0,37	0,50	0,43	0,28
Ce2O3(%)	0,60	0,08	1,56	1,18	0,64	0,75	0,40	0,25	0,45	0,66	1,19	0,54	0,14	0,26	0,24	0,22	0,85	1,08	0,87	0,64
Pr2O3(%)	-	-	0,11	0,09	0,06	-	0,05	0,14	0,03	0,17	0,12	0,02	0,07	0,04	0,02	0,03	0,10	0,09	0,18	0,06
Nd2O3(%)	0,22	0,06	0,64	0,36	0,14	0,08	0,16	-	0,14	0,14	0,53	0,14	-	0,05	0,03	0,02	0,30	0,37	0,30	0,29
P2O5(%)	36,34	34,60	40,77	40,43	39,04	41,20	40,64	36,10	35,38	35,68	35,76	35,58	39,45	41,52	41,64	41,66	41,28	41,10	40,87	41,86
SiO2(%)	0,13	0,12	0,01	-	-	0,02	-	0,06	0,03	0,08	0,09	0,09	-	0,03	0,06	0,06	0,09	0,02	-	0,01
Cl(%)	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F(%)	3,74	3,24	1,67	2,39	2,13	1,49	2,33	3,75	4,01	3,50	4,27	2,99	3,24	2,24	1,03	1,23	2,48	2,03	2,11	1,44
TOTAL	96,83	93,60	97,57	97,54	95,61	96,92	97,03	93,56	94,08	94,38	95,50	93,72	96,63	98,45	96,58	97,19	98,27	97,30	97,83	98,43
F=O	1,57	1,36	0,70	1,00	0,90	0,63	0,98	1,58	1,69	1,47	1,80	1,26	1,36	0,94	0,43	0,52	1,04	0,86	0,89	0,61
SO3(%)	0,02	-	0,05	0,02	-	0,02	0,05	-	0,04	-	-	-	0,03	0,01	-	-	-	-	0,03	-
CaO	8,97	9,35	9,29	9,41	9,56	9,51	9,55	9,20	9,78	9,53	9,03	9,72	9,68	9,49	9,52	9,53	9,34	9,31	9,49	9,47
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	-	-	0,00	0,00	-	-	0,00
Na2O	0,02	0,04	0,16	0,09	0,21	0,08	0,03	0,08	0,12	0,14	0,07	0,11	-	0,03	0,02	0,02	0,08	0,12	0,06	0,07
SrO	0,90	0,91	0,07	0,06	0,15	0,06	0,07	0,14	0,22	0,37	0,55	0,33	0,01	0,11	0,11	0,11	0,06	0,06	0,06	0,09
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,01	0,06	0,06	0,06	0,03	0,06	-	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00	0,00
FeO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	-	0,00	0,00	-	-	0,01	0,01	0,07	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	-
MgO	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	-	0,01	0,75	0,06	0,08	0,14	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-	-
La2O3	0,01	-	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,02	0,01	-	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02
Ce2O3	0,04	0,01	0,10	0,07	0,04	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,08	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,07	0,05	0,04
Pr2O3	-	-	0,01	0,01	0,00	-	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Nd2O3	0,01	0,00	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01	-	0,01	0,01	0,03	0,01	-	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02
P2O5	5,54	5,47	5,92	5,85	5,79	5,95	5,86	5,47	5,42	5,49	5,48	5,51	5,72	5,89	6,00	5,98	5,88	5,93	5,88	5,96
SiO2	0,10	0,09	0,01	-	-	0,01	-	0,04	0,02	0,06	0,07	0,06	-	0,02	0,04	0,04	0,06	0,02	-	0,01
F	2,13	1,91	0,91	1,29	1,18	0,80	1,25	2,12	2,30	2,01	2,45	1,73	1,76	1,19	0,55	0,66	1,32	1,09	1,14	0,77
OHa	-0,13	0,09	1,09	0,71	0,82	1,20	0,75	-0,12	-0,30	-0,01	-0,45	0,27	0,24	0,81	1,45	1,34	0,68	0,91	0,86	1,23
OHb	0,33	0,62	1,18	0,87	1,03	1,25	0,89	0,41	0,28	0,50	0,07	0,77	0,52	0,92	1,44	1,36	0,80	0,98	0,99	1,27
OHc	0,06	0,30	1,13	0,77	0,90	1,22	0,80	0,09	-0,07	0,20	-0,24	0,47	0,36	0,86	1,44	1,35	0,73	0,93	0,91	1,25
C	0,46	0,53	0,08	0,15	0,21	0,05	0,14	0,53	0,58	0,51	0,52	0,49	0,28	0,11	-0,00	0,02	0,12	0,07	0,12	0,04

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo amarela análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	14	15	39	40	41
CaO(%)	50,50	50,29	50,80	51,66	47,68	47,45	46,79	52,93	52,75	53,59	52,74	52,38	52,24	52,49
BaO(%)	0,02	0,03	0,02	0,02	0,07	0,08	0,07	0,06	0,08	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00
Na2O(%)	0,31	0,31	0,21	0,23	0,15	0,18	0,16	0,00	0,00	0,00	0,16	0,08	0,08	0,12
SrO(%)	0,95	1,06	0,96	0,98	3,48	4,28	4,85	0,08	0,05	0,17	0,94	1,05	1,12	0,97
MnO(%)	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04
FeO(%)	0,00	0,00	0,05	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,35	0,09	0,07	0,06	0,10
MgO(%)	0,06	0,03	0,04	0,03	0,08	0,24	0,16	0,06	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07
La2O3(%)	0,24	0,23	0,13	0,16	0,30	0,23	0,26	0,01	0,03	0,03	0,14	0,10	0,09	0,09
Ce2O3(%)	0,82	0,83	0,71	0,59	1,16	0,90	0,94	0,18	0,18	0,05	0,37	0,34	0,38	0,31
Pr2O3(%)	0,10	0,10	0,18	0,10	0,14	0,08	0,15	0,04	0,00	0,08	0,10	0,08	0,00	0,00
Nd2O3(%)	0,52	0,59	0,42	0,32	0,71	0,43	0,57	0,04	0,12	0,04	0,26	0,13	0,17	0,08
P2O5(%)	40,80	40,78	41,59	41,40	37,33	37,89	37,46	39,28	39,58	39,75	41,56	41,97	41,52	41,72
SiO2(%)	0,00	0,05	0,03	0,04	0,04	0,09	0,10	0,04	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,05
Cl(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F(%)	3,90	3,31	3,36	2,60	4,67	3,97	4,51	4,49	4,18	3,40	1,40	2,15	2,50	1,72
TOTAL	98,79	98,22	99,02	98,54	96,35	96,38	96,72	97,75	97,51	97,75	98,07	98,50	98,37	97,79
F=O	1,64	1,39	1,41	1,10	1,97	1,67	1,90	1,89	1,76	1,43	0,59	0,91	1,05	0,73
SO3(%)	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,04	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00
CaO	9,11	9,14	9,10	9,31	9,05	8,99	8,88	9,62	9,59	9,73	9,54	9,38	9,38	9,47
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,10	0,10	0,07	0,07	0,05	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	0,04
SrO	0,09	0,10	0,09	0,10	0,36	0,44	0,50	0,01	0,01	0,02	0,09	0,10	0,11	0,09
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
FeO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,06	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
La2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,05	0,05	0,04	0,04	0,08	0,06	0,06	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02
Pr2O3	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Nd2O3	0,03	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
P2O5	5,81	5,85	5,89	5,89	5,60	5,67	5,62	5,64	5,69	5,70	5,94	5,94	5,89	5,94
SiO2	0,00	0,03	0,02	0,03	0,03	0,07	0,07	0,03	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04
F	2,07	1,77	1,78	1,39	2,62	2,22	2,53	2,41	2,25	1,82	0,75	1,14	1,33	0,92
OHa	-0,07	0,23	0,22	0,61	-0,62	-0,22	-0,53	-0,41	-0,25	0,18	1,25	0,86	0,67	1,08
OHb	0,11	0,37	0,34	0,72	-0,21	0,11	-0,15	-0,05	0,07	0,48	1,31	0,92	0,78	1,14
OHc	0,00	0,28	0,27	0,66	-0,45	-0,09	-0,38	-0,27	-0,12	0,30	1,28	0,89	0,72	1,10
C	0,19	0,15	0,11	0,11	0,40	0,33	0,38	0,36	0,31	0,30	0,06	0,06	0,11	0,06

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo amarela análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	42	43	44	47	48	49	50	52	53	105	106	107	108	109	110
CaO(%)	52,73	51,82	51,81	49,35	48,59	48,67	49,69	47,60	49,85	50,36	51,55	49,53	51,54	50,31	49,91
BaO(%)	0,03	0,03	0,02	0,38	0,49	0,43	0,40	0,06	0,21	0,01	-	0,07	-	0,14	0,36
Na2O(%)	0,10	0,14	0,11	0,22	0,21	0,23	0,17	0,01	0,12	0,09	0,08	0,07	0,06	0,26	0,28
SrO(%)	0,97	1,42	1,38	2,26	3,24	3,23	2,39	6,93	2,82	1,28	1,29	3,66	1,24	2,59	1,73
MnO(%)	0,03	-	0,02	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08	0,06	0,05	0,01	0,04	0,01	0,06	0,09
FeO(%)	0,02	0,08	0,04	0,10	0,15	0,15	0,18	0,16	0,13	0,03	0,04	0,02	0,01	0,11	0,06
MgO(%)	0,04	0,03	0,04	0,78	0,81	0,71	0,89	0,19	0,53	0,21	0,17	0,23	0,05	0,09	0,55
La2O3(%)	0,07	0,18	0,13	0,01	0,02	0,06	-	-	-	0,27	0,22	0,15	0,21	0,26	0,27
Ce2O3(%)	0,32	0,42	0,39	0,43	0,40	0,45	0,36	0,11	0,26	0,59	0,63	0,50	0,58	0,73	0,92
Pr2O3(%)	0,03	0,04	0,06	-	0,06	-	0,02	-	0,02	0,09	0,07	0,09	0,13	0,10	0,08
Nd2O3(%)	0,07	0,25	0,15	0,12	0,20	0,21	-	0,13	0,08	0,36	0,22	0,14	0,16	0,34	0,35
P2O5(%)	41,35	41,33	41,31	37,14	36,61	36,84	37,67	36,81	37,99	37,26	38,19	37,53	39,55	39,39	34,40
SiO2(%)	0,03	0,02	0,04	0,07	0,10	0,05	0,04	0,12	0,01	-	-	0,02	-	0,05	0,06
Cl(%)	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-	0,01	-	-
F(%)	1,90	1,69	2,95	2,77	3,82	3,75	3,61	4,73	3,27	1,36	3,35	2,74	1,50	2,91	3,89
TOTAL	97,76	97,51	98,60	93,80	94,89	94,93	95,56	97,01	95,42	92,09	95,92	94,88	95,16	97,47	93,11
F=O	0,80	0,71	1,24	1,16	1,61	1,58	1,52	1,99	1,38	0,57	1,41	1,15	0,63	1,23	1,64
SO3(%)	0,02	-	0,02	0,04	0,03	-	0,01	0,07	0,02	0,02	0,04	-	-	-	0,02
CaO	9,53	9,42	9,31	9,49	9,31	9,31	9,36	9,02	9,40	9,85	9,65	9,48	9,67	9,30	9,84
BaO	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03
Na2O	0,03	0,05	0,04	0,08	0,07	0,08	0,06	0,00	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,09	0,10
SrO	0,10	0,14	0,13	0,24	0,34	0,33	0,24	0,71	0,29	0,14	0,13	0,38	0,13	0,26	0,18
MnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
FeO	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01
MgO	0,01	0,01	0,01	0,21	0,21	0,19	0,23	0,05	0,14	0,06	0,04	0,06	0,01	0,02	0,15
La2O3	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Ce2O3	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06
Pr2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Nd2O3	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
P2O5	5,91	5,94	5,86	5,64	5,54	5,57	5,61	5,51	5,66	5,76	5,65	5,68	5,86	5,76	5,36
SiO2	0,02	0,01	0,03	0,05	0,07	0,04	0,03	0,09	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,04
F	1,01	0,91	1,57	1,57	2,16	2,12	2,01	2,65	1,82	0,79	1,85	1,55	0,83	1,59	2,26
OHa	0,99	1,09	0,43	0,43	-0,17	-0,12	-0,01	-0,65	0,18	1,21	0,15	0,45	1,17	0,41	-0,26
OHb	1,08	1,15	0,57	0,78	0,30	0,31	0,39	-0,16	0,51	1,45	0,50	0,78	1,31	0,65	0,37
OHc	1,02	1,12	0,49	0,57	0,02	0,05	0,15	-0,45	0,31	1,31	0,29	0,58	1,23	0,51	-0,01
C	0,09	0,06	0,14	0,36	0,46	0,43	0,39	0,49	0,34	0,24	0,35	0,32	0,14	0,24	0,64

Tabela - Análises de WDS de apatita do tipo amarela análises calculadas com base 10 cátions.

Ponto	111	112	113	117	118	119	164	166	167	192	193	194	216	217	218
CaO(%)	48,06	46,49	48,20	52,05	52,82	53,13	49,18	48,30	47,15	51,80	51,03	46,63	52,82	53,00	52,94
BaO(%)	0,59	0,21	0,40	0,13	0,04	0,02	0,24	0,24	0,51	0,04	-	0,12	0,01	-	-
Na2O(%)	0,50	0,45	0,43	-	0,11	0,06	0,15	0,20	0,24	0,10	0,21	0,23	0,04	0,03	0,05
SrO(%)	1,98	5,12	2,90	0,61	0,72	0,77	3,40	3,91	4,16	1,11	1,27	5,84	0,78	0,74	0,77
MnO(%)	0,39	0,06	0,08	0,10	0,03	-	0,02	0,04	0,09	0,02	-	0,02	0,02	0,03	0,02
FeO(%)	0,05	0,13	0,10	0,28	0,02	0,05	-	0,02	0,09	0,02	-	0,01	0,03	-	0,03
MgO(%)	0,98	0,45	0,47	0,11	0,02	0,03	0,16	0,25	0,45	0,11	0,05	0,13	-	0,04	-
La2O3(%)	0,53	0,57	0,43	0,03	0,14	0,13	0,24	0,23	0,24	0,24	0,33	0,45	0,19	0,13	0,13
Ce2O3(%)	1,53	1,51	1,46	0,29	0,40	0,37	0,67	0,79	0,91	0,62	0,87	1,21	0,40	0,32	0,28
Pr2O3(%)	0,18	0,18	0,11	-	0,13	-	-	0,03	0,16	-	-	0,18	0,07	0,04	0,10
Nd2O3(%)	0,52	0,72	0,71	0,09	0,07	0,06	0,33	0,70	0,49	0,26	0,41	0,66	0,07	0,05	0,20
P2O5(%)	32,93	34,42	33,82	36,86	40,88	41,09	34,85	35,14	35,51	40,05	40,50	35,69	40,96	40,65	40,96
SiO2(%)	0,05	0,09	0,07	0,05	-	-	0,09	0,05	0,07	-	0,07	0,12	-	-	-
Cl(%)	-	-	-	-	0,01	-	0,02	0,02	0,01	-	-	0,01	-	-	-
F(%)	3,93	3,16	3,38	3,88	1,86	1,63	4,43	3,07	4,27	1,58	1,86	4,04	2,16	0,94	0,92
TOTAL	92,44	93,80	92,84	94,72	97,26	97,51	93,92	93,17	94,70	96,05	96,73	95,43	97,60	96,01	96,42
F=O	1,66	1,33	1,42	1,64	0,78	0,68	1,87	1,29	1,80	0,66	0,78	1,70	0,91	0,40	0,39
SO3(%)	0,01	0,02	0,03	-	-	0,07	-	0,01	0,03	0,02	-	0,02	-	0,02	-
CaO	9,70	9,31	9,69	9,88	9,62	9,66	9,63	9,58	9,20	9,61	9,40	9,09	9,58	9,78	9,73
BaO	0,04	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,18	0,16	0,16	0,00	0,03	0,02	0,05	0,07	0,09	0,03	0,07	0,08	0,01	0,01	0,01
SrO	0,22	0,56	0,32	0,06	0,07	0,08	0,36	0,42	0,44	0,11	0,13	0,62	0,08	0,07	0,08
MnO	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO	0,01	0,02	0,02	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,28	0,12	0,13	0,03	0,01	0,01	0,04	0,07	0,12	0,03	0,01	0,04	0,00	0,01	0,00
La2O3	0,04	0,04	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01
Ce2O3	0,11	0,10	0,10	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,08	0,02	0,02	0,02
Pr2O3	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Nd2O3	0,03	0,05	0,05	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05	0,03	0,02	0,03	0,04	0,00	0,00	0,01
P2O5	5,25	5,45	5,37	5,53	5,88	5,90	5,39	5,51	5,48	5,87	5,90	5,50	5,87	5,93	5,95
SiO2	0,04	0,07	0,05	0,03	0,00	0,00	0,07	0,04	0,05	0,00	0,05	0,09	0,00	0,00	0,00
F	2,34	1,87	2,00	2,18	1,00	0,87	2,56	1,80	2,46	0,86	1,01	2,33	1,16	0,51	0,50
OHa	-0,34	0,13	0,00	-0,18	1,00	1,13	-0,56	0,20	-0,47	1,14	0,99	-0,33	0,84	1,49	1,50
OHb	0,41	0,68	0,63	0,30	1,12	1,23	0,05	0,69	0,06	1,26	1,09	0,18	0,97	1,56	1,55
OHc	-0,04	0,35	0,25	0,01	1,05	1,17	-0,32	0,40	-0,25	1,19	1,03	-0,12	0,89	1,52	1,52
C	0,75	0,55	0,63	0,47	0,12	0,10	0,61	0,49	0,52	0,13	0,10	0,50	0,13	0,07	0,05

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas do tipo azul.

Ponto	C011	C013	C014	C016	C020	C022	C036	C037	C038	C045
Li	<0.27	<0.28	<0.251	<0.257	<0.226	<0.213	<0.225	<0.216	<0.220	<0.210
Be	0,198	<0.256	<0.200	<0.228	<0.233	0,272	<0.204	<0.200	<0.202	<0.181
B	1,32	2,11	2,34	2,05	1,42	2,01	1,67	1,26	1,7	1,69
Sc	2,16	<1.14	<1.07	1,51	1,49	3,01	<0.99	2,76	<0.94	2,4
Ti	982,36	899,53	877,49	784,66	847,45	698,44	699,96	676,14	683,51	556,97
V	42	27,83	17,97	27,36	9,76	48,42	29,36	9,04	22,66	11,16
Cr	<0.23	<0.21	3,62	6,44	3,47	6,4	<0.23	2,94	3,17	11,68
Mn	78,83	93,7	61,35	69,22	70,4	94,56	90,65	55,25	63,26	80,63
Fe	<89.56	<86.54	<81.89	95,59	<84.67	<90.15	91,42	<71.13	<63.81	<58.91
Ni	5,86	6,76	6,02	4,86	5,43	5,76	6,28	4,55	4,91	5,75
Cu	8,29	8,93	8,16	7,1	8,63	10,09	8,4	6,97	6,6	7,77
Zn	1,12	1,23	1,26	0,88	2,19	5,02	1,16	2,03	1,18	1,18
Ga	166,14	114,42	135,22	221,19	114,86	344,6	103,42	160,55	145,09	290,39
Ge	95,19	64,11	79,07	109,87	58,42	172,28	56,04	85,63	77,82	170,1
Rb	<0.091	<0.088	<0.083	0,108	<0.082	<0.079	<0.081	<0.076	<0.079	<0.068
Sr	5277,48	6218,04	5337,4	5512,19	4703,45	5545,47	5316,9	5631,67	4947,08	5039,84
Y	149,06	129,99	167	141,33	96,95	219,83	114,75	172,6	250,85	357,46
Zr	11,81	5,32	5,78	<1.51	<1.42	33,47	4,09	5,04	7,61	2,95
Nb	0,542	0,564	0,082	0,497	0,256	1,72	0,281	0,167	0,145	0,153
Sn	2,93	3,06	3,18	2,93	2,95	3,64	2,99	3,06	3	2,71
Cs	<0.046	<0.042	<0.041	0,052	<0.039	<0.036	<0.040	<0.037	<0.037	0,033
La	1410,97	1257,43	1262,64	1548,99	1437,95	4081,89	1165,63	1213,33	1427	2233,82
Ce	3461,6	2637,94	2702,75	3960,33	2642,75	7298,05	2246,77	2705,5	2750,92	5491,43
Pr	444,96	335,63	361,72	482,72	327,53	759,08	327,92	359,56	327,83	673,12
Nd	2107,72	1141,5	1597,48	2404,26	1038,74	3016,93	958,69	1879,87	1593,13	2516,88
Sm	219,53	141,43	196,85	231,88	120,88	308,78	124,04	206,08	197,07	382,61
Eu	53,93	37,32	51,66	57,99	29,84	75,25	32,79	55,15	56,15	98,31
Tb	33,93	22,57	29,24	35,81	18,88	48,66	17,98	28,43	28,2	50,96
Dy	48,54	37,03	52,14	50,01	28,9	66,57	34,77	54,18	65,03	92,53
Ho	6,68	5,4	7,22	6,63	4,1	8,54	4,88	7,4	9,3	12,59
Tm	1,18	1,02	1,31	1,19	0,744	1,54	0,89	1,27	1,55	2,09
Yb	7,44	5,93	7,1	6,18	4,37	9,24	4,98	7,61	9,54	11,48
Lu	0,788	0,644	0,749	0,617	0,477	0,91	0,52	0,75	0,95	1,14
Hf	0,235	0,087	<0.078	<0.090	0,115	0,501	<0.081	0,192	0,139	<0.092
Ta	<0.037	<0.032	<0.033	<0.033	<0.034	<0.040	<0.039	<0.025	<0.024	<0.029
W	<0.054	<0.067	<0.081	<0.084	<0.064	<0.077	<0.056	<0.077	<0.063	0,097
Pb	1,09	1,11	0,905	0,918	4,32	1,44	1,63	0,91	1,15	1,23
Th	42,16	5,07	25,26	48,83	112,22	93,53	49,6	6,7	33,25	183,83
U	1,37	1,035	0,641	0,304	10,23	2,44	6,14	0,133	0,98	1,58
Ba	116,01	90,15	99,37	91,65	246,46	382,32	109,7	219,68	110,67	159,69
As	31,22	22,34	25,34	35,06	20,99	59,49	20,69	29,67	26,54	53,28
Mo	<0.119	0,163	0,241	<0.098	<0.089	0,176	0,167	0,134	0,198	0,202
Sb	<0.041	<0.040	<0.039	<0.030	<0.030	<0.033	<0.041	<0.032	<0.036	0,037
Al	<3.42	<3.29	<3.11	<3.20	3,61	6,32	<3.34	<3.11	<3.13	3,45
Mg	395,92	254,61	291,28	366,24	114,15	367,88	167,95	304,33	253,42	344,58
Co	192,77	246	227,68	178,26	462,01	241,42	252,89	205,79	180,13	219,24
Bi	<0.0092	0,015	0,0118	<0.0078	0,0474	0,0149	0,0228	<0.0063	0,0248	0,0178

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo azul.

Ponto	C046	C047	C048	C049	C061	C062	C065	C066	C067	C068
Li	<0.31	<0.31	<0.25	<0.32	0,29	<0.25	<0.25	<0.27	<0.25	<0.28
Be	<0.29	<0.28	<0.201	<0.231	<0.24	<0.162	<0.21	<0.195	0,2	<0.210
B	2,15	1,63	1,64	1,42	1,92	1,84	1,93	2,06	1,27	2,19
Sc	1,84	1,5	<0.95	2,91	1,07	<0.91	1,37	<0.88	1,92	<0.89
Ti	645,44	616,92	579,52	574,34	623,98	573,55	579,65	548,51	545,87	557,92
V	12,22	21,31	23,44	23,4	48,35	31,04	18,69	28,96	23,48	22,19
Cr	3,27	<0.31	2,71	6,98	<0.26	5,52	2,93	5,11	7,08	2,83
Mn	60,13	70,49	80,33	104,55	83,56	81,39	62,54	64,39	69,22	38,46
Fe	<88.61	76,94	<62.83	103,36	62,22	<56.02	<39.77	62,14	40,4	<44.17
Ni	6,14	13,61	4,8	4,18	5,48	4,83	5,03	5,95	5,93	4,1
Cu	8,58	8,9	7,18	6,58	7,97	6,92	6,4	6,05	6,63	7,22
Zn	1,4	1,2	1,86	1,19	1,93	2,03	0,71	0,69	0,44	0,48
Ga	144,26	187,06	174,08	343,75	101,21	249,89	101,2	223,3	258,06	76,46
Ge	79,81	95,44	88,85	168,59	51,72	102,2	57,88	101,26	111,16	37,9
Rb	<0.105	0,284	<0.075	<0.096	<0.087	<0.079	<0.070	<0.072	<0.068	<0.075
Sr	5553,76	5252,65	5179,12	5490,89	4892,68	5417,84	5122,97	5186,34	5136,8	5665,43
Y	118,94	135,33	143,77	419,94	126,68	373,18	92,91	141,07	175,8	98,35
Zr	1,97	5,21	1,56	24,13	14,51	26,01	3,61	2,69	15,91	2,38
Nb	0,114	0,39	0,35	0,3	0,62	0,8	0,24	0,34	0,52	0,072
Sn	2,67	2,62	2,64	2,59	2,53	2,8	2,6	2,44	2,25	2,44
Cs	<0.049	<0.050	<0.039	<0.047	<0.044	<0.038	<0.034	<0.034	<0.035	<0.037
La	1245,7	1284,29	1346,54	2731,37	1139,1	1716,96	891,85	1406,35	1754,79	849,66
Ce	2739,77	3246,27	3129,79	6114,79	2206,12	3704,83	1945,64	3456,23	3934,84	1608,99
Pr	365,99	418,31	386,25	721,81	354,74	436,27	316,05	430,22	458,91	236,77
Nd	1559	2049,06	1977,84	2910,84	883,85	2406,49	1032,8	2038,26	2169,15	665,4
Sm	168,3	201,96	199,21	384,87	117,47	265,39	125,73	223,37	223,38	84,88
Eu	43,28	52,4	51,5	105,8	32,13	73,5	31,82	55,46	54,46	23,32
Tb	23,05	26,43	25,18	52,73	16,25	36,12	16,49	28,23	27,27	11,37
Dy	37,24	45,61	47,12	109,97	33,79	83,57	28,75	49,34	47,26	24,25
Ho	4,94	6,18	6,2	15,35	5,02	12,13	3,95	6,43	6,12	3,6
Tm	0,83	1,11	1,11	2,91	0,98	2,32	0,74	1,08	1,08	0,79
Yb	4,6	5,82	6,19	15,42	6,2	13,03	4,22	6,28	5,93	4,1
Lu	0,52	0,62	0,66	1,62	0,67	1,46	0,42	0,6	0,56	0,43
Hf	<0.082	<0.127	<0.091	0,32	0,33	0,25	<0.095	<0.128	0,167	<0.127
Ta	<0.061	0,038	<0.036	<0.037	0,037	0,049	<0.025	<0.034	<0.036	0,04
W	0,07	<0.104	<0.061	<0.110	<0.052	0,085	<0.075	<0.084	<0.065	<0.061
Pb	1,08	1	1,01	1,55	53,56	1,9	0,97	1,14	0,97	2,07
Th	18,6	47,17	23,71	136,21	23,44	85,05	13,79	44,12	41,78	1,86
U	0,209	0,75	0,421	5,94	2,62	5,46	0,55	0,52	1,61	0,186
Ba	133,14	215,2	77	151,12	116,35	102,89	92,76	116,93	90,54	152,66
As	27,35	32,75	30,55	53,03	16,9	32,9	20,93	34	36,22	16,3
Mo	<0.154	0,103	<0.121	0,387	0,196	<0.23	0,162	0,209	<0.096	<0.102
Sb	<0.049	<0.044	<0.032	<0.033	<0.044	<0.038	<0.040	<0.033	<0.036	<0.034
Al	<4.06	834,85	54,65	10,41	<3.57	<3.15	<2.94	<3.06	<2.89	<3.15
Mg	230,76	370,79	272,72	444,35	149,43	248,79	260,06	334,17	347,9	103,2
Co	232,05	169,05	200,62	145,74	227,37	176,54	178,16	137,13	172,25	202,63
Bi	0,0126	0,015	0,0095	0,0244	0,0165	0,0179	<0.0069	<0.0069	0,0166	0,0263

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo azul.

Ponto	C070	C071	C086	C088	C094	C095	C098	C099	C113	C118
Li	<0.27	<0.22	<0.26	3,46	<0.34	<0.36	<0.43	<0.29	<0.26	<0.36
Be	0,27	<0.171	<0.205	0,82	<0.238	<0.27	<0.31	<0.23	<0.177	<0.230
B	1,83	1,65	1,47	1,84	1,12	1,69	2,23	1,13	2,29	2,14
Sc	1,77	1,53	1,06	<0.77	<0.85	1,37	5,24	1	1,65	1,31
Ti	523,56	509,12	450,38	487,36	411,2	452,39	239,94	423,63	610,36	614,01
V	53,29	25,53	19,72	11,43	13,5	13,71	12,12	5,29	16	24,92
Cr	4,67	4,91	<0.21	6,22	5,24	2,48	17,86	5,45	1,31	2,08
Mn	77,48	112	75,68	137,52	103,04	64,25	131,09	130,97	54,86	53,84
Fe	<36.02	53,16	27,95	<26.46	<26.48	<32.37	<35.27	<20.57	<44.98	<58.34
Ni	6,06	5,54	5,57	5,76	5,47	5,78	5,26	4,85	6,15	5,32
Cu	6,16	6,9	6,68	9,84	6,79	5,96	11,64	7,78	6,05	6,32
Zn	0,61	0,77	0,72	8,13	1,8	1,35	3,64	2,94	1,227	0,915
Ga	260,83	302,78	189,4	201,79	182,88	182,05	304	279,23	201,86	126,03
Ge	118,85	165,42	95,81	75,9	83,51	82,21	150,97	145,08	88,94	64,03
Rb	<0.075	<0.062	0,133	4,35	0,086	<0.091	0,28	<0.071	<0.076	0,122
Sr	5158,07	6913,3	4519,46	5006,53	6526	4976,11	6327,33	6374,4	4902,51	5087,92
Y	182,96	201,55	256,74	72,44	85,74	116,89	204,07	199,44	184,29	109,41
Zr	8,65	5,92	3,69	2,56	<1.57	4,29	6,59	<1.41	8,33	2,56
Nb	0,97	0,68	0,131	2,88	0,41	0,116	0,41	0,12	0,217	0,259
Sn	2,36	2,31	2,13	2,86	2,02	2,12	5,3	2,27	2,16	2,04
Cs	<0.036	<0.030	<0.037	0,11	<0.041	<0.041	<0.054	<0.036	<0.035	<0.044
La	1688,76	2506,75	1288,16	1820,57	1245,75	1640,65	1793,66	2221,97	1551,67	1059,91
Ce	4258,83	5906,47	3113,78	3735,67	3366,69	3589,34	4247,82	5399,31	3828,77	2605,81
Pr	511,75	655,28	381,13	366,55	405,07	406,46	575,2	625,05	420,88	317,63
Nd	2344,34	2313,04	2022,92	1500,7	1714,89	1666,88	3074,55	2238,49	1980,72	1242,55
Sm	259,8	312,25	266,6	139,03	177,56	173,73	425,05	357,14	234,53	173,99
Eu	63,52	74,87	73,83	32,64	42,77	40,07	101,13	86,49	60,49	43,22
Tb	31,77	36,56	31,22	17,22	19,98	19,42	42,8	41,13	30,35	19,52
Dy	59,3	62,43	75,67	25,71	34,93	34,49	82,35	81,38	65,86	39,8
Ho	7,85	7,85	9,73	3,38	4,2	4,53	9,74	9,65	9,18	5,4
Tm	1,41	1,25	1,53	0,63	0,73	0,84	1,52	1,45	1,73	1,02
Yb	8,13	6,77	9,03	3,37	3,69	4,59	8,4	6,82	9,67	5,29
Lu	0,81	0,76	0,84	0,4	0,26	0,46	0,76	0,63	1,04	0,57
Hf	0,28	0,107	0,137	0,135	<0.120	<0.117	<0.145	<0.091	0,152	<0.148
Ta	0,039	<0.038	<0.032	0,23	<0.037	<0.041	<0.062	<0.040	<0.036	<0.044
W	<0.089	0,075	<0.081	<0.072	<0.101	<0.088	<0.097	<0.053	<0.087	<0.105
Pb	1,68	0,76	1,04	2,77	1,57	1,02	1,29	2,32	<0.081	1,8
Th	53,62	121,26	13,41	172,2	8,91	3,9	26,2	13,3	56,22	21,28
U	1,43	1,22	0,35	5,53	0,155	0,066	0,41	1,22	1,69	0,71
Ba	86,34	187,75	91,5	215,29	82,12	103,35	399,94	99,55	111,19	117,78
As	39,55	50,27	31,1	24,37	26,76	25,61	46,66	41,46	28,88	23,26
Mo	0,3	0,262	0,139	0,192	0,124	0,168	0,44	<0.143	0,213	<0.137
Sb	<0.036	<0.027	<0.042	<0.038	<0.037	<0.042	<0.061	<0.035	<0.039	<0.045
Al	<3.06	<2.51	<3.15	1606,42	38,24	17,88	265	64,22	<2.94	<3.64
Mg	267,96	422,61	316,92	6459,69	237,81	319,06	641,58	200,06	255,77	199,31
Co	174,82	202,99	182,36	233,7	176,24	147,56	192,83	185,69	127,27	139,6
Bi	0,0247	0,0072	0,012	0,048	<0.0074	0,022	0,018	0,0167	0,0154	0,0199

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo azul.

Ponto	C119	C123	C136	C137	C138	C144	C146	C148	C161	C162
Li	<0.36	<0.37	<0.34	<0.34	<0.34	<0.35	<0.40	<0.37	<0.37	<0.39
Be	<0.23	0,4	0,24	<0.24	<0.219	<0.239	<0.26	<0.26	0,26	<0.28
B	1,22	2,07	2,04	1,39	1,07	1,2	1,04	1,36	0,96	1,75
Sc	<0.97	1,26	2,01	3,23	2,72	1,42	1,98	1,12	2,82	1,39
Ti	609,81	625,97	608,24	703,8	677,28	654,26	730,16	627,67	571,49	591,34
V	26,4	37,43	32,02	15,55	42,23	27,01	49,38	22,82	26,72	38,48
Cr	2,87	4,84	<0.33	<0.32	3,18	4,37	<0.36	4,97	<0.37	<0.37
Mn	99,1	69,93	69,26	68,99	62,54	65,33	78,07	63,44	76,85	121,15
Fe	<59.69	<65.06	<69.69	<92.41	<71.53	<76.21	108,83	<88.73	<94.72	100,05
Ni	5,27	6,72	3,77	5,41	5,99	5,28	6,35	5,8	5,56	6,85
Cu	5,84	5,61	4,82	6,3	5,85	5,62	6,12	6,11	6,21	7,01
Zn	<0.215	0,65	0,328	0,339	0,535	0,71	1,32	0,95	0,43	0,56
Ga	115,79	212,44	271,45	158,03	229,72	256,74	188,01	122,46	176,6	91,44
Ge	51,38	92,86	119,16	72,56	98,55	113,47	87,27	61,4	86,94	41,96
Rb	<0.096	<0.096	<0.096	<0.096	<0.090	<0.096	0,116	0,11	0,103	0,132
Sr	5264,79	4772,73	4728,18	4754,63	4253,3	4803,61	4625,99	4841,78	4882,8	4858,71
Y	99,27	155,78	220,13	117,13	144,17	191,28	126,81	92,4	114,45	95,44
Zr	4,58	4,26	8,34	4,18	3,94	17,5	7,08	<1.71	2,44	16,71
Nb	0,41	0,296	0,327	0,207	0,44	0,256	0,76	0,53	0,35	0,33
Sn	2,18	2,12	1,83	1,94	1,99	2,06	2,25	2,11	2,07	1,99
Cs	<0.047	<0.048	<0.047	<0.044	<0.047	<0.040	0,054	<0.045	0,061	<0.050
La	1306,75	1443,12	1904,84	1245,37	1379,07	1736,02	1136,14	920,91	1095,73	914,93
Ce	2743,23	3845,32	4897,66	3012,24	3949,3	4918,13	3263,04	2468,38	3036,5	1939,3
Pr	331,03	453,62	517,01	350,87	455,28	524,48	394,42	321,87	371,17	268,93
Nd	970,58	2096,43	2319,53	1520,94	2036,03	2211,5	1738,47	1213,12	1619,52	774,87
Sm	107,1	228,69	287,62	177,08	214,43	269,79	210,01	143,27	179,96	99,93
Eu	30,9	57,26	72,01	44	56,99	69,65	53	34,49	47,7	26,02
Tb	15,49	28,06	35,66	20,71	27,73	31,37	21,82	15,59	21,08	11,26
Dy	33,03	62,42	78,62	43,53	52,88	69,73	44,99	30,76	40,75	27,58
Ho	5,01	8,31	10,63	5,81	7,09	9,43	6,1	4,23	5,44	4,16
Tm	0,99	1,46	2,05	0,95	1,28	1,8	1,1	0,76	1	0,94
Yb	6,03	8,59	11,02	5,74	7,23	9,21	5,84	4,16	4,01	3,97
Lu	0,63	0,86	1,17	0,56	0,72	0,86	0,63	0,45	0,53	0,59
Hf	<0.179	0,25	0,21	<0.17	0,16	<0.186	<0.149	<0.162	<0.15	<0.14
Ta	0,069	0,072	<0.046	<0.054	<0.039	<0.055	<0.062	<0.043	<0.046	0,077
W	0,184	<0.065	0,24	0,089	<0.106	<0.094	<0.136	<0.091	<0.083	0,15
Pb	1,77	1,23	1,17	0,53	0,77	0,98	1,22	1,13	1,1	4,42
Th	63	37,23	144,87	21,7	60,22	138,1	42,3	18,09	66,7	13,68
U	9,37	0,79	3,65	0,46	1,16	4,07	1,34	0,8	0,88	2,47
Ba	147,5	99,19	95,82	101,36	98,88	108,24	72,98	90,59	70,97	113,12
As	16,83	31,58	36,37	25,01	31,33	34,21	29,86	22	29,49	14,95
Mo	0,181	<0.122	0,295	<0.171	<0.102	0,145	<0.155	0,37	<0.146	<0.173
Sb	<0.049	<0.042	<0.064	0,097	<0.061	<0.045	<0.055	<0.047	<0.065	<0.066
Al	<3.71	<3.82	<3.74	<3.75	<3.66	<3.59	<3.98	<3.69	<4.01	<4.08
Mg	158,17	276,69	419,75	293,85	223,86	382,2	388,95	257,21	404,26	168,84
Co	105,78	107,02	112,17	150,26	131,4	115,49	109,08	132,88	161,16	158,26
Bi	0,029	0,025	0,019	<0.0113	<0.0119	0,0116	<0.0131	<0.0105	<0.0102	0,079

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo azul.

Ponto	C163	C165	C167	C168	C169	C171	C174	C188	C191	C192
Li	<0.37	<0.35	<0.35	<0.37	<0.34	<0.35	<0.37	<0.30	<0.33	<0.30
Be	<0.19	<0.22	<0.24	<0.219	<0.26	<0.26	<0.29	<0.196	0,26	<0.197
B	1,54	1,47	1,35	1,7	2,01	1,37	2,03	1,41	1,72	2,11
Sc	2,89	<0.82	14,97	1,74	<0.77	<0.76	2,8	1,65	<0.72	1,81
Ti	529,57	557,84	526,64	546,86	542,19	487,77	533,77	440,43	435,07	396,81
V	23,3	23,85	25,72	33,23	9,05	8,87	20,6	40,48	9,25	7,94
Cr	1,81	<0.34	9,29	3,5	0,89	3,39	10,75	0,9	<0.34	<0.32
Mn	62,44	66,03	105,99	64,48	41,66	60,1	80,21	110,68	82,7	101,95
Fe	<93.96	113,15	<75.43	<83.46	<77.63	<62.47	<88.06	<51.69	61,39	<53.92
Ni	5,23	5,58	5,43	5,85	7,06	5,8	4,47	6,53	6,17	4,95
Cu	6,16	7,49	6,81	6,7	6,62	6,87	6,11	6,8	6,81	7,03
Zn	<0.183	<0.183	1,67	0,6	0,6	1,48	1,39	1,47	2,04	1,69
Ga	172,03	162,8	178,6	81,77	215,34	239,8	269,43	273,01	228,01	144,39
Ge	83,75	78,23	83,52	33,01	96,89	95,5	119,63	105,39	79,11	60,07
Rb	<0.096	0,111	<0.090	<0.095	<0.091	<0.089	<0.100	<0.088	<0.091	0,101
Sr	4851,86	5318,21	5888,93	6119,36	4969,15	7194,31	5002,8	6344,68	5099,09	5894,2
Y	172,95	193,06	299,06	100,77	167,61	113,94	252,79	283,95	84,13	104,69
Zr	8,94	12,54	18,19	7,81	1,64	2,09	39,26	31,21	<1.52	<1.40
Nb	0,22	0,2	2,31	0,33	0,055	0,141	1,35	1,04	0,13	0,18
Sn	1,93	1,71	2,92	2,07	2,19	2,01	2,73	2,07	2,22	1,93
Cs	0,068	<0.043	<0.043	<0.044	<0.044	0,045	<0.042	<0.039	<0.041	0,05
La	1384,18	1292,09	1144,32	938,36	1296,13	1491,47	1829,12	2323,59	1996,19	1477,43
Ce	3282,25	2969,1	3034,47	1691,85	3427,99	3706,53	4621,57	5190,34	4268,4	3014,46
Pr	350,23	328,57	363,14	244,83	393,33	435,48	514,63	490,4	385,42	317,69
Nd	1686,01	1645,17	1815,21	584,25	2141,75	1864,87	2392,26	2230,79	1479,19	1042,44
Sm	191,54	184,67	230,19	70,93	240,72	181,51	292,85	217,24	146,21	109,93
Eu	52,41	53,02	69,63	22,03	60,63	51,03	75,82	61,74	36,88	28,08
Tb	22,39	22,57	26,88	9,34	24,93	20,2	32,99	26,7	16,34	13,25
Dy	51,89	54,3	74,01	23,56	55,64	37,07	76,13	64,21	27,44	27,54
Ho	7,21	8,19	9,55	3,71	7,59	4,96	9,74	9,15	3,7	3,95
Tm	1,56	1,39	1,54	0,81	1,27	0,75	1,59	2,04	0,59	0,8
Yb	8,39	8,55	7,49	4,27	7,5	4,28	8,17	10,13	3,09	4,34
Lu	0,7	0,77	0,81	0,5	0,79	0,36	0,86	1,02	0,38	0,39
Hf	0,3	0,24	0,48	<0.156	<0.113	<0.14	0,76	0,33	<0.09	<0.082
Ta	<0.043	<0.027	0,08	<0.061	0,041	<0.052	<0.054	<0.036	0,035	0,045
W	<0.090	<0.14	<0.091	<0.132	<0.090	<0.14	<0.100	0,13	<0.087	0,12
Pb	1,02	<0.08	0,88	0,97	1,1	1,52	1,25	1,78	4,44	3,39
Th	17,93	14,25	16,01	1,26	42,41	1,88	74,85	32,44	123,37	81,09
U	0,72	0,77	1,35	0,54	0,77	0,061	3,25	2,87	12,8	3,29
Ba	138,67	119,55	328,05	115,99	145,53	129,13	175,31	125,63	139,03	213,01
As	27,67	25,66	29,35	14,06	34,36	32,01	39,76	35,29	28,95	22,06
Mo	0,2	0,151	0,133	<0.125	<0.120	<0.148	0,24	<0.120	<0.115	<0.131
Sb	0,053	0,059	0,046	0,069	<0.040	<0.046	<0.043	0,071	<0.041	0,039
Al	<3.79	<3.64	<3.41	<3.74	<3.47	<3.44	3,79	<3.11	<3.23	<2.97
Mg	236,62	289,21	519,02	282,79	157,69	143,48	361,74	214,89	156,48	129,17
Co	154,74	161,06	132,9	137,4	121,94	126,35	97,34	147,32	137,32	135,74
Bi	0,034	<0.0078	0,024	0,021	0,019	0,0089	0,013	0,028	0,069	0,045

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo azul.

Ponto	C198	C199	C200	C023
Li	<0.27	<0.27	<0.25	<0.222
Be	<0.176	<0.20	<0.151	<0.217
B	1,71	1,88	1,09	1,76
Sc	1,19	0,79	0,84	1,32
Ti	380,42	378,21	380,83	749,88
V	25,05	25,03	11,06	28,86
Cr	3,13	6,88	7,85	6,25
Mn	63,8	74,6	99,14	97,46
Fe	<57.71	<49.49	<49.89	82,66
Ni	5,75	4,21	5,71	5,55
Cu	5,96	5,89	6,53	8,04
Zn	1,32	1,04	0,73	2,37
Ga	283,77	144,2	220,44	320,84
Ge	129,17	68,42	83,22	154,28
Rb	<0.080	<0.080	0,15	<0.075
Sr	5500,08	5360,89	6170,79	5314,99
Y	192,38	97,19	110	349,23
Zr	5,88	3,73	<1.30	16,96
Nb	0,16	0,58	0,23	0,406
Sn	1,99	2	1,83	2,91
Cs	<0.036	<0.035	<0.034	<0.035
La	1989,31	1085,05	1337,83	2536,23
Ce	5056,75	2777,5	3709,79	5627,44
Pr	582,77	317,23	383,48	680,25
Nd	2456,92	1271,44	1872,56	2594,75
Sm	268,67	140,5	169,59	354,44
Eu	68,37	35,47	42,35	89,56
Tb	29,22	14,81	18,21	51,09
Dy	60,53	29,52	34,95	85,92
Ho	7,57	3,72	4,39	11,8
Tm	1,27	0,68	0,85	2,11
Yb	6,78	4,09	4,26	11,77
Lu	0,8	0,41	0,51	1,12
Hf	0,17	0,15	<0.09	0,232
Ta	<0.027	0,033	<0.023	<0.030
W	<0.074	0,1	<0.084	<0.053
Pb	1,09	0,9	1,17	1,34
Th	100,75	15,64	14,18	123,92
U	1,28	0,24	0,3	3,57
Ba	110,06	79,26	120,65	124,87
As	41,55	24,8	29,1	50,28
Mo	0,15	0,099	<0.102	0,086
Sb	<0.038	<0.038	<0.043	0,039
Al	3,18	<2.77	<2.59	21,97
Mg	266,71	340,54	363,64	404,86
Co	95,28	101,56	115,38	197,58
Bi	0,017	0,012	0,011	0,0198

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo verde.

Ponto	C012	C015	C025	C041	C042	C044	C064	C089	C092	C097
Li	<0.244	<0.235	<0.204	<0.257	<0.224	<0.256	<0.27	<0.25	<0.34	<0.35
Be	<0.216	<0.221	<0.200	<0.235	<0.215	<0.218	<0.215	0,19	<0.229	<0.26
B	1,97	1,84	1,25	1,78	1,53	1,84	1,73	1,74	2,29	1,56
Sc	<1.04	1,43	<0.96	<1.07	2,28	2	<0.96	5,54	1,18	1,93
Ti	900,61	753,79	705,05	511,3	457,87	663,71	585,33	362,05	422,87	438,54
V	8,08	5,15	10,03	4,61	3,77	37,11	10,31	14,89	2,82	41,09
Cr	<0.20	5,08	5,91	11,65	10,36	5,47	2,83	7,41	3,62	6,73
Mn	165,2	159,16	100,69	153,44	191,18	78,37	174,64	162,54	151,33	74,42
Fe	76,89	<76.00	84,93	<82.11	83,15	<79.47	47,24	<24.44	<27.82	<27.04
Ni	4,42	5,52	4,7	5,14	5,85	5,56	4,79	4,16	4,89	5,09
Cu	8,71	8,33	7,89	8,47	8,51	8,67	11,73	7,29	5,8	5,61
Zn	1,1	0,8	0,95	1,95	1,07	1,99	1,48	3,28	0,71	2,61
Ga	74,76	91,93	102,2	100,96	68,16	83,94	76,51	124,91	64,08	252,44
Ge	44,08	55,97	52,96	64,58	40,85	43,4	43,29	75,29	35,38	110,03
Rb	<0.083	<0.079	0,111	<0.089	<0.077	<0.083	<0.083	0,31	<0.082	<0.083
Sr	6588,55	8346,9	7571,93	5885,9	7521,82	5648,24	5900,9	6833,35	7040,37	5181,16
Y	56,35	58,13	95,14	91,35	61,46	119,11	54,69	122,03	35,61	162,51
Zr	<1.39	1,93	<1.33	3,84	1,38	7,75	1,52	5,41	<1.58	<1.67
Nb	0,2	0,248	0,154	1,75	0,51	0,39	0,45	18,13	0,079	0,48
Sn	2,84	2,73	2,71	3,25	2,86	2,71	2,48	2,84	1,83	2,18
Cs	<0.041	<0.039	<0.034	<0.044	<0.036	<0.041	<0.039	<0.034	<0.039	<0.043
La	621,19	760,34	1286,71	806,04	522,85	873,37	543,91	934,83	531,36	1519,06
Ce	1517,88	1924,07	2366,54	1886,39	1247,62	1711,3	1388,21	2283,73	1270,54	4111,59
Pr	282,76	298,26	296,47	374,19	251,66	294,89	267,19	308,22	212,7	481,65
Nd	791,82	1021,77	894,98	1100,69	680,67	753,7	749,89	1644,47	611,57	2472,48
Sm	103,94	122,31	109,95	143,93	83,05	100,38	97,24	201,22	75,27	252,93
Eu	24,71	29,22	28,13	35,9	22,24	29,13	24,7	52,48	18,29	59,37
Tb	15,07	17,33	16,38	18,72	11,67	14,27	11,96	22,01	8,52	28,56
Dy	21,17	23,58	27,56	30,45	20,15	32,03	19,68	46,6	14,72	57,54
Ho	2,68	2,86	4	4,13	2,61	4,7	2,58	5,99	1,7	7,48
Tm	0,405	0,456	0,76	0,59	0,377	0,95	0,41	1,03	0,26	1,43
Yb	2,4	2,63	4,26	3,49	2,26	5,19	2,18	5,29	1,33	6,93
Lu	0,233	0,262	0,437	0,369	0,244	0,61	0,171	0,56	0,108	0,8
Hf	<0.074	<0.078	<0.097	<0.118	0,081	<0.100	<0.088	0,35	<0.101	<0.113
Ta	<0.031	<0.031	<0.041	<0.040	0,061	0,041	<0.042	0,098	<0.032	<0.042
W	<0.082	<0.079	<0.065	0,082	<0.068	<0.062	<0.063	<0.082	<0.13	<0.079
Pb	<0.068	1,4	3,4	1,18	1,27	0,87	1,18	34,76	0,81	0,99
Th	8,58	6,26	34,11	9,58	3,43	7,37	7,13	15,84	0,24	79,95
U	0,399	0,28	6,07	1,34	0,23	1,08	0,32	0,65	0,154	0,88
Ba	93,93	90,18	229,12	198,77	201,13	101,71	86,88	242,64	159,56	82,71
As	14,36	17,7	19,03	21,01	13,03	17,81	15,14	24,56	10,23	34,19
Mo	0,082	0,122	0,161	0,178	<0.097	<0.106	0,138	0,215	0,141	<0.135
Sb	0,048	<0.033	<0.032	<0.038	<0.035	<0.034	0,042	<0.039	<0.039	0,062
Al	<3.01	<2.85	<2.90	347,15	10,09	<3.38	<3.29	8,14	<3.56	<3.61
Mg	472,89	449,37	160,6	594,26	515,66	257,22	541,8	477,56	448,85	237,28
Co	235,32	245,29	212,72	231,11	245,85	237,09	211,91	193,59	147,01	137,62
Bi	<0.0070	<0.0074	0,042	<0.0076	<0.0071	0,0196	<0.0080	0,006	<0.0081	0,0139

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo verde.

Ponto	C120	C124	C145	C149	C170	C189	C190	C100	C239	C175
Li	<0.34	<0.34	<0.36	<0.32	<0.37	<0.39	<0.23	0,89	<0.21	<0.30
Be	<0.240	<0.205	<0.26	<0.200	<0.27	<0.21	0,17	0,18	<0.175	0,23
B	1,62	1,4	1,27	1,18	1,69	1,43	1,55	1,72	1,43	0,93
Sc	<0.92	<0.88	<0.85	1,2	1,5	1,69	3,81	12,75	3,64	8,88
Ti	610,64	641,07	637,96	602,83	539,08	470,5	245,63	420,26	347,72	436,18
V	4,86	3,47	5,43	6,71	8,18	27,14	22,85	13,2	40,01	7,54
Cr	3,45	<0.31	<0.32	10,75	<0.36	<0.41	19,26	2,3	4,99	6,88
Mn	139,96	140,17	152,16	157,77	157,11	79,49	189,75	417,92	215,15	117,23
Fe	74,16	108	<83.00	<71.96	147,44	<80.59	53,26	59,65	46,43	65,8
Ni	5,27	5,82	5,86	4,57	4,73	3,58	12,18	5,74	4,47	4,28
Cu	7,4	7,73	6,58	6,03	6,57	7,25	6,12	15,74	6,63	6,98
Zn	1,16	1,64	0,9	0,56	1,06	0,93	4,13	11,51	1,64	1,02
Ga	147,91	110,85	88,39	87,21	91,79	163,58	269,28	145,72	140,56	154,82
Ge	72,39	56,87	44,55	45,5	47,07	67,42	109,33	77,51	59,98	70,12
Rb	<0.093	<0.087	0,134	<0.079	<0.094	<0.107	0,139	0,13	<0.057	0,119
Sr	8396,04	8834,95	6780,17	7026,34	5835,28	5869,67	9529,68	7417,47	8895,76	10106,39
Y	87,39	60,01	51,8	49,13	57,45	117,09	185,6	136,25	148,22	296,38
Zr	<1.56	<1.57	<1.62	<1.47	<1.76	6,39	53,06	135	12,64	37,63
Nb	0,238	0,084	0,124	0,138	0,16	0,33	0,59	10,62	0,65	0,34
Sn	2	2,14	2,03	1,94	2,03	2,1	0,36	2,72	1,3	2,32
Cs	<0.044	<0.041	<0.043	<0.039	<0.043	<0.051	<0.030	0,028	<0.029	<0.040
La	990,77	853,07	636,62	631,13	596,65	1454,05	1501,92	1000,39	947,42	1110,71
Ce	2980,16	2491,37	1738	1804,67	1729,15	3285,99	2706,87	2508,97	2227,07	2727,45
Pr	356,3	298,16	277,39	267,49	267,53	340,92	394,88	343,02	267,88	316,54
Nd	1572,74	1039,97	811,04	807,6	879,25	1175,99	1981,08	1565,17	1401,41	1368,71
Sm	172,26	118,17	102,17	99,02	101,63	131,99	220,4	207,8	150,35	180,8
Eu	45,8	30,08	25,88	26,52	26,68	36,12	58	56,33	44,27	54,18
Tb	20,61	14,15	10,88	11	10,73	15,34	24,58	22,95	16,76	24,18
Dy	36,95	24,31	20,36	20,45	22,25	32,72	55,64	49,3	40,67	75,08
Ho	4,88	3,02	2,68	2,63	2,66	4,43	7,1	5,78	5,83	9,44
Tm	0,79	0,55	0,44	0,39	0,41	0,78	1,3	0,82	0,99	1,39
Yb	4,12	2,82	2,21	2,08	2	4,7	1,87	4,73	6,03	7,15
Lu	0,34	0,29	0,22	0,23	0,22	0,57	0,67	0,45	0,61	0,56
Hf	0,147	<0.173	<0.098	<0.136	<0.134	0,09	1,26	1,84	0,28	0,6
Ta	<0.042	<0.040	<0.043	<0.037	<0.047	<0.039	<0.029	0,33	0,031	<0.033
W	<0.099	<0.107	<0.074	<0.116	<0.130	0,1	<0.060	<0.063	<0.062	<0.079
Pb	2,4	4,25	2,22	1,89	1,22	1,76	1,72	3,21	0,97	0,98
Th	6,34	0,47	4,53	8,09	6,86	31,9	60,32	21,11	14,13	6,48
U	0,041	0,06	0,24	0,29	0,4	2,61	1,16	3,71	1,72	0,27
Ba	133,88	253,39	129,82	225,75	93,09	146,05	191,13	1291,75	622,27	344,26
As	21,9	17,73	15,16	14,32	16,4	24,16	35,7	23,27	19,59	23,93
Mo	0,167	<0.150	<0.116	0,148	0,2	0,23	0,12	<0.106	0,164	<0.124
Sb	0,062	<0.054	<0.042	<0.043	0,057	<0.050	<0.038	0,051	<0.033	0,037
Al	<3.55	<3.52	<3.63	<3.23	<3.72	<3.93	17,68	11,81	<2.25	<2.98
Mg	380,08	406,2	481,08	405,62	445,25	162,27	561,81	10403,71	778,68	962,76
Co	179,74	133,64	152,95	125,12	128,49	159,92	134,46	228,27	0,077868	187,02
Bi	0,0111	<0.0129	0,0121	<0.0098	<0.012	0,011	<0.03	<0.0052	apatita s	0,009

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo verde.

Ponto	C142	C186	C147	C039	C072	C115	C238	C063	C114	C117
Li	<0.40	<0.30	<0.36	<0.214	<0.23	<0.36	<0.22	<0.24	<0.26	<0.44
Be	<0.27	<0.21	<0.230	0,187	<0.159	<0.245	<0.182	<0.191	<0.164	0,89
B	1,94	1,61	1,82	1,72	2	1,31	1,26	1,14	1,52	1,17
Sc	<0.94	<0.69	0,95	1,29	0,78	<1.04	<0.55	1,17	1,83	1,94
Ti	732,63	465,97	646,55	664,51	493,86	622,34	373,69	366,54	620,98	676,57
V	15,2	24,41	21,63	27,43	6,44	38,18	9,12	45,66	22,42	33,94
Cr	<0.35	<0.34	<0.33	4,97	4,15	<0.32	3,12	14,94	2,72	<0.40
Mn	121,61	47,09	96,75	94,98	46,8	72,52	125,14	65,29	61,94	158,78
Fe	<87.71	<62.35	<83.48	96,03	38,5	58,28	<35.78	42,8	<51.01	<80.30
Ni	7,19	5,28	5,16	5,89	5,79	5,52	4,66	4	4,72	5,32
Cu	8,24	6,38	6,63	7,47	5,58	6,73	5,42	6,32	6,49	6,57
Zn	1,61	1,66	1,1	0,95	0,68	1	0,5	0,42	2,34	<0.34
Ga	222,13	44,7	119,38	122,52	125,76	107,16	201,68	220,79	185,34	141,03
Ge	81,81	20,32	53,55	64,89	69,31	53,22	92,67	104,42	84,16	76,09
Rb	<0.104	<0.091	<0.087	<0.078	0,119	<0.094	0,079	0,088	0,137	10,04
Sr	5776,14	5711,19	5078,18	6418,41	4831,18	4832,61	6484,25	4709,53	5000,09	6379,04
Y	122,78	49,6	94,36	156,51	127,3	139,94	136,29	225,96	166,73	121,67
Zr	7,03	<1.44	5,03	10,61	<1.11	11,62	1,47	17,82	7,18	<2.02
Nb	0,195	<0.042	0,18	0,63	0,049	0,343	0,08	1,4	0,29	2,1
Sn	2,29	1,94	1,96	2,98	2,41	2,06	1,35	3,1	2,06	2,47
Cs	<0.046	<0.040	0,045	<0.038	<0.030	<0.048	<0.035	<0.036	<0.036	<0.059
La	1650,88	343,71	1230,35	1365,43	1037,57	1123,05	1148,09	1556,75	1483,26	1164,89
Ce	3862,01	700,12	2618,34	2578,65	2392,82	2486,56	3203,77	3380,87	3411,13	3229,6
Pr	431,93	99,07	297,68	307,21	312,32	309,94	383,65	464,92	413,51	403,42
Nd	1789,87	355,62	986,63	1188,07	1349,07	1014,52	1842,48	1942,5	1936,91	1536,33
Sm	183,45	47,45	113,08	145,94	158,71	143,34	235,46	237,44	221,13	193,5
Eu	46,46	12,85	30,34	40,34	39,61	40,39	64,14	61,63	61,94	50,73
Tb	20,78	5,31	13,82	21,2	18,72	18,9	24,04	31,17	29,53	24,02
Dy	41,1	12,87	30,28	43,89	36,23	46,85	49,48	56,79	62,76	48,75
Ho	5,67	1,76	4,43	6,39	4,77	6,67	6,24	7,84	8,65	6,72
Tm	1,19	0,36	0,91	1,22	0,91	1,55	0,93	1,52	1,64	1,22
Yb	6,08	1,73	4,66	6,98	5,24	8,43	4,61	8,61	8,73	6,63
Lu	0,41	0,21	0,49	0,72	0,51	0,91	0,43	0,87	0,9	0,54
Hf	<0.156	0,11	0,16	<0.091	<0.079	<0.150	<0.106	0,192	<0.129	<0.196
Ta	0,076	<0.032	<0.052	<0.030	<0.030	<0.070	0,024	0,034	<0.038	<0.077
W	<0.130	<0.085	0,29	<0.072	<0.078	0,106	<0.058	0,086	<0.093	<0.202
Pb	2,54	0,9	2,06	0,93	0,42	1,25	2,39	0,51	1,07	<0.21
Th	35,94	7,03	118,8	7,3	4,21	24,43	41,24	41,71	81,18	7,67
U	2,87	0,1	12,14	0,92	0,15	1,6	1,4	1,59	2,5	0,57
Ba	159,38	96,86	126,24	109,6	111,59	115,68	130,64	126,37	114,88	109,88
As	28,65	10,59	19,81	22,9	24,67	19	29,09	33,3	30	24,64
Mo	0,146	<0.103	<0.176	0,12	<0.088	<0.139	0,143	0,162	<0.109	0,154
Sb	0,066	<0.051	<0.040	<0.033	<0.028	<0.051	<0.033	<0.037	<0.037	<0.052
Al	<4.02	<3.27	<3.52	<3.04	<2.52	<3.87	<2.54	<2.94	<2.88	5,1
Mg	161,52	161,4	231,51	319,9	165,13	171,92	304,46	385,45	301,7	3712,59
Co	146,37	111,87	139,62	224,83	155,82	148,11	0,030446	158,97	126,76	154,83
Bi	0,029	<0.0085	0,065	0,0258	<0.0057	<0.0134	apatita s	0,0115	0,0231	0,0224

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo verde.

Ponto	C125	C139	C140	C141	C164	C166	C069	C021
Li	<0.34	<0.30	<0.39	<0.41	<0.37	<0.39	<0.22	<0.28
Be	<0.25	<0.212	<0.26	<0.25	<0.26	<0.263	0,52	<0.27
B	1,49	1,12	1,25	1,51	1,76	1,7	1,73	2,12
Sc	<0.89	<0.76	<0.98	<0.96	1,36	<0.87	4,24	3,76
Ti	710,38	571,93	711,69	644,25	560,52	567,8	444,48	671,27
V	36,65	11,02	12,29	21,75	17,61	28,5	10,85	32,16
Cr	<0.32	5,31	<0.34	<0.35	<0.35	3,3	1,86	12,65
Mn	96,74	124,61	64,39	76,91	78,49	121,71	374,32	141,82
Fe	74,22	<70.44	<74.62	<76.88	<77.60	<92.43	90,59	<111.38
Ni	5,72	5,99	7,02	6,41	6,91	7,88	4,02	7,29
Cu	7,02	7,33	5,83	7,35	7,4	92,56	7,87	11,36
Zn	1,16	1,28	0,6	0,75	0,68	0,81	1,89	1,62
Ga	96,58	229,51	142,3	223,05	101,01	85,84	302,9	113,58
Ge	42,54	94,96	70,54	98,37	46,02	37,57	259,44	66,39
Rb	<0.085	<0.079	<0.091	<0.098	0,105	<0.099	0,073	0,261
Sr	5299,04	5827,82	5160,88	5009,84	5563,85	5722,6	12442,45	5321,38
Y	109,99	126,54	121,41	154,54	88,72	85,41	206,32	155,24
Zr	5,13	<1.34	3,48	8,29	<1.70	10,74	35,34	8,58
Nb	0,214	0,24	0,211	0,5	0,2	0,24	1,22	1,39
Sn	2,28	2,08	2,11	1,94	2,13	2,16	2,76	5,02
Cs	<0.043	<0.038	<0.053	<0.047	<0.047	0,048	<0.029	0,056
La	1102,24	1722,11	1221,33	1416,22	984,43	893,21	2157,05	1277,55
Ce	2315,9	4543,85	3054,27	3896,15	2108,24	1830,86	6433,34	2389,14
Pr	288,31	451,5	336,1	461,94	275,35	259,29	813,81	361,71
Nd	799,82	2071,93	1389,49	2330,66	857,07	678,11	2892,96	1229,51
Sm	104,96	196,22	164,08	218,58	99,65	83,16	404,88	151,53
Eu	30,52	53,35	44,41	60,22	26,41	22,67	94,05	39,6
Tb	13,64	25,93	20,12	26,17	11,66	9,82	45,31	23,1
Dy	34,78	50,45	43,71	53,38	26,66	22,87	64,72	43,32
Ho	5,19	6,43	5,96	7,3	3,63	3,43	7,42	6,11
Tm	1,16	1,26	1,11	1,13	0,74	0,77	1,29	1,24
Yb	5,36	5,1	5,5	7,85	3,73	3,73	7,53	6,81
Lu	0,55	0,68	0,6	0,85	0,44	0,44	0,76	0,771
Hf	0,29	<0.111	<0.157	<0.18	<0.16	<0.158	0,68	<0.109
Ta	<0.054	0,078	<0.055	<0.042	<0.041	<0.047	0,059	0,108
W	<0.083	0,11	0,075	<0.150	<0.096	0,09	<0.053	0,183
Pb	2,41	2,66	0,9	1,88	1,69	1,99	0,239	3,14
Th	18,73	36,91	64,88	47,5	6,7	32,99	16,29	24,94
U	2,98	4,39	1,89	1,34	0,73	4,78	0,45	1,33
Ba	143,27	177,95	88,96	101,89	174,58	110,69	573,64	212,48
As	14,71	28,4	23,55	33,98	17,94	13,34	61,18	28,81
Mo	<0.112	<0.132	<0.147	0,13	<0.160	0,25	0,25	0,127
Sb	<0.048	<0.048	<0.053	<0.058	<0.052	<0.047	<0.025	<0.043
Al	<3.57	<3.10	<3.93	<4.00	<3.79	<3.90	<2.37	55,03
Mg	168,09	133,79	248,96	288,46	136,93	293,56	838,24	569,24
Co	153,58	113,24	128,2	134,73	159,36	126,39	226,88	261,64
Bi	0,027	0,024	0,028	<0.0132	0,021	0,016	0,0068	0,0233

Tabela - Análises de LA-ICP-MS das apatitas tipo amarela.

Ponto	C017	C018	C050	C121	C173	C242	C040	C150
Li	<0.29	<0.210	<0.63	<0.36	<0.32	<0.122	<0.29	<0.52
Be	6,14	<0.217	4,81	<0.249	<0.210	0,205	<0.24	<0.44
B	1,85	1,29	2,94	1,69	1,59	0,83	1,68	2,3
Sc	2,49	<0.96	16,67	3,07	1,6	142,86	1,54	2,75
Ti	886,21	706,91	533,75	662,77	344,07	177,4	585,55	275,84
V	0,825	25,76	23,43	27,51	18,94	0,307	35,4	20,22
Cr	2,74	10,86	59,41	<0.32	16,17	3,23	13,6	23,53
Mn	1,81	84,45	151,19	66,35	178,59	169,83	73,25	82,85
Fe	<99.35	<76.65	165,21	<57.19	69,17	28,33	78,48	<135.05
Ni	5,37	6,34	9,41	7,19	5,64	1,95	6,18	5,8
Cu	13,85	13,04	18,34	6,03	6,28	4,8	6,63	5,25
Zn	45,55	1,81	6,59	0,554	5,38	1,4	0,38	0,95
Ga	12,63	265,49	140,06	223,89	154,98	43,83	299,67	191,33
Ge	0,52	111,46	113,02	91,88	87,38	27	124,6	126,77
Rb	<0.099	0,123	3,03	<0.092	0,38	0,229	<0.100	0,234
Sr	6083,09	5312	9496,04	5291,03	5277,66	22117,42	5299,21	5954,23
Y	1,63	152,41	196,5	165,53	146,63	47,39	184,59	212,5
Zr	6,09	7,91	96,62	10,51	7,66	375,65	10,01	16,89
Nb	2,49	0,88	11,66	0,297	5,06	1,19	0,6	1,62
Sn	3	3,02	20,33	2,25	2,02	3,85	3,13	2,31
Cs	<0.044	<0.036	0,198	<0.044	<0.037	<0.0160	<0.048	<0.065
La	3,7	2369,01	1597,54	1579,8	1338,51	272,37	1696,35	1910,05
Ce	12,53	4815,77	2939,38	3971,34	2813,44	859,07	4057,33	3804,7
Pr	1,61	499,56	586,39	436,98	353,99	124,54	507,14	545,07
Nd	4,98	2271,93	1840,74	2073,07	1891,73	514,69	2622,85	2315,01
Sm	0,69	236,34	259,09	225,88	189,68	72,77	275,96	273,37
Eu	8,33	58,29	62,94	64,31	50,3	22	68,73	68,13
Tb	0,0798	36,28	33,05	28,2	21,48	7,41	36,59	33,11
Dy	<0.088	49,68	64,07	65,83	45,95	16,92	58,53	69,74
Ho	0,0167	6,63	8,7	8,6	6,25	1,91	8,09	9,58
Tm	<0.0167	1,04	1,76	1,65	1,11	0,26	1,37	1,45
Yb	0,07	6,39	9,04	8,54	5,94	1,59	7,7	7,55
Lu	<0.0181	0,54	0,84	0,87	0,59	0,17	0,86	0,75
Hf	0,373	0,143	2,6	0,25	0,54	11,46	0,271	0,91
Ta	0,052	0,052	0,56	<0.047	0,13	<0.018	0,062	<0.068
W	<0.073	<0.055	<0.19	<0.130	0,2	<0.031	<0.123	<0.16
Pb	21,6	2,66	3,86	1,19	4,04	0,28	1,04	2,3
Th	0,16	194,98	158,62	52,35	15,15	0,91	75,95	69,16
U	19,23	10,61	5,54	1,78	0,38	3,53	1,62	0,65
Ba	1934,58	240,36	1279,23	154,21	221,13	580,85	98,38	108,19
As	1,86	38,16	33,8	30,48	30,05	7,65	41,21	38,25
Mo	0,48	0,133	0,41	0,123	<0.125	0,3	<0.119	0,161
Sb	0,069	0,045	0,182	<0.042	<0.037	<0.0177	<0.045	<0.071
Al	<3.73	364,49	988,73	<3.71	18,87	1,65	<4.06	<5.28
Mg	1096,35	147,11	2196,77	330,94	969,87	2290,33	465,4	294,35
Co	407,64	320,28	153,9	113,12	129,77	0,229033	197,62	138,44
Bi	<0.0082	0,0301	<0.0174	0,0208	0,009	apatita s	<0.0084	<0.0132

Tabela – Análises de WDS de dolomita e calcita.

Ponto	FeCO3	MnCO3	MgCO3	CaCO3	BaCO3	SrCO3	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO
1	0,14	0,22	42,73	51,54		-	0,002	0,004	0,989	1,005	-	-
2	0,21	0,26	42,34	51,62		-	0,004	0,004	0,980	1,006	0,0008	-
3	0,67	0,49	41,89	52,05		0,075	0,011	0,008	0,969	1,015	-	0,001
5	1,07	0,80	41,55	50,69		0,037	0,018	0,014	0,962	0,988	0,0004	0,000
6	0,89	0,54	41,51	52,00		-	0,015	0,009	0,961	1,014	-	-
7	0,52	0,54	42,03	51,21		-	0,009	0,009	0,973	0,998	0,0009	-
8	0,52	0,51	42,39	52,47		-	0,009	0,009	0,981	1,023	-	-
9	0,63	0,39	41,01	52,63		0,148	0,011	0,007	0,949	1,026	-	0,002
10	0,82	0,66	41,11	52,17		-	0,014	0,011	0,951	1,017	0,0007	-
11	0,90	0,58	41,10	53,17		-	0,015	0,010	0,951	1,037	0,0006	-
15	0,29	0,49	41,61	51,96		0,043	0,005	0,008	0,963	1,013	-	0,001
16	0,23	0,64	42,15	51,92		-	0,004	0,011	0,975	1,012	0,0009	-
17	0,39	0,42	42,91	52,56		-	0,007	0,007	0,993	1,025	-	-
18	0,17	0,39	41,14	51,90		-	0,003	0,007	0,952	1,012	-	-
23	0,25	0,35	41,58	51,67		0,128	0,004	0,006	0,962	1,007	-	0,002
24	0,62	0,54	42,08	51,54		0,135	0,010	0,009	0,974	1,005	-	0,002
25	0,59	0,38	41,84	51,95		-	0,010	0,006	0,968	1,013	-	-
26	0,73	0,45	42,07	51,88		-	0,012	0,008	0,974	1,012	0,0002	-
27	1,32	0,51	40,34	51,81		0,114	0,022	0,009	0,933	1,010	-	0,002
28	1,35	0,46	40,58	52,35		-	0,023	0,008	0,939	1,021	-	-
29	1,40	0,46	41,25	51,86		-	0,024	0,008	0,955	1,011	0,0009	-
30	0,20	0,19	42,89	52,79		0,044	0,003	0,003	0,992	1,029	0,0002	0,001
31	1,91	0,96	40,90	50,10		-	0,032	0,016	0,946	0,977	0,0006	-
32	2,32	0,96	40,32	51,29		0,069	0,039	0,016	0,933	1,000	0,0003	0,001
33	0,12	0,29	42,63	52,85	-	-	0,002	0,005	0,986	1,031	-	-
34	1,72	0,91	40,13	50,28	-	-	0,029	0,015	0,929	0,980	-	-
35	0,33	0,28	42,59	52,06	-	-	0,006	0,005	0,986	1,015	-	-
45	1,69	0,45	40,43	52,39	-	-	0,029	0,008	0,936	1,021	-	-
46	1,50	0,45	40,21	51,37	-	-	0,025	0,008	0,931	1,002	0,0002	-
47	1,67	0,52	40,90	51,62	-	-	0,028	0,009	0,946	1,007	0,001	-
48	1,23	2,02	42,06	48,40	-	0,013	0,021	0,034	0,973	0,944	0,001	0,000
49	1,24	3,04	41,87	47,54	-	-	0,021	0,052	0,969	0,927	-	-
50	1,04	2,78	40,72	48,67	-	0,080	0,018	0,047	0,942	0,949	0,0003	0,001
52	1,27	1,41	40,38	49,99	-	-	0,021	0,024	0,934	0,975	-	-
56	1,25	1,49	42,09	48,33	-	-	0,021	0,025	0,974	0,942	-	-
58	1,31	1,06	42,28	49,12	-	-	0,022	0,018	0,978	0,958	-	-
61	0,20	0,61	42,54	51,63	-	-	0,003	0,010	0,984	1,007	-	-
62	0,15	0,54	42,25	52,79	-	-	0,002	0,009	0,978	1,029	-	-
63	0,18	0,23	42,15	51,81	-	0,079	0,003	0,004	0,975	1,010	0,001	0,001
64	0,43	0,22	41,94	52,68	-	-	0,007	0,004	0,970	1,027	0,002	-
95	0,45	0,26	41,84	51,36	-	0,145	0,008	0,004	0,968	1,001	-	0,002
98	0,20	0,37	41,14	51,98	-	0,026	0,003	0,006	0,952	1,014	0,001	0,000
104	0,44	0,45	41,64	50,62	-	-	0,007	0,008	0,964	0,987	-	-
107	0,31	0,49	40,99	52,08	-	-	0,005	0,008	0,949	1,016	-	-
108	0,40	0,46	41,40	51,97	-	0,126	0,007	0,008	0,958	1,013	0,001	0,002
109	2,65	1,02	40,52	50,25	-	0,022	0,045	0,017	0,938	0,980	-	0,000
110	1,27	0,91	40,68	50,94	-	0,081	0,021	0,015	0,941	0,993	-	0,001
111	1,31	0,47	42,83	50,90	-	0,083	0,022	0,008	0,991	0,993	0,001	0,001
12	0,05	0,07	0,17	97,79	-	0,105	-	0,001	0,004	1,992	-	0,001
13	-	-	0,24	96,88	0,077	-	-	-	0,006	1,974	0,001	-
14	-	-	0,15	98,54	-	-	0,001	-	0,004	2,008	-	-
19	0,20	0,20	2,69	90,53	0,435	0,023	0,001	0,002	0,065	1,845	0,005	-
20	0,14	0,14	2,98	90,36	0,583	0,033	0,001	0,001	0,072	1,841	0,006	-
21	0,13	0,13	2,58	90,65	0,559	0,024	0,001	0,001	0,062	1,847	0,006	-
22	0,14	0,14	2,92	91,19	0,484	-	0,001	0,001	0,071	1,858	0,005	-
38	0,16	0,16	0,66	94,14	0,074	-	0,001	0,001	0,016	1,918	0,001	-

Tabela – Análises de WDS de dolomita e calcita.

Ponto	FeCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	BaO	SrO
39		0,22	0,22	0,86	93,26	-	94,649	0,001	0,002	0,021	1,900	-
40	0,15	0,15	0,77	94,14	0,046	0,094	0,001	0,001	0,019	1,918	-	0,001
41	0,15	0,15	0,70	93,94	0,112	0,014	0,001	0,001	0,017	1,914	0,001	-
42	0,21	0,21	0,56	93,34	-	0,050	0,001	0,002	0,013	1,902	-	0,001
43	0,06	0,06	0,72	93,92	0,089	-	0,002	0,001	0,017	1,914	0,001	-

Tabela - Análises de LA-ICP-MS da dolomita

Ponto	C213	C214	C217	C219	C220	C222	C237	C241	C243
Li	<0,47	<0,43	<0,40	<0,39	<0,37	<0,37	<0,42	<0,40	<0,38
Be	<0,30	<0,28	<0,26	<0,31	0,37	0,35	<0,30	<0,37	<0,32
B	2,18	2,27	1,63	2,20	1,42	1,80	1,85	1,86	1,28
Sc	17,05	19,00	9,70	14,39	6,28	11,55	5,77	4,33	18,98
Ti	9,10	<5.55	8,49	22,06	<4.73	6,19	<4.77	<5.22	<5.00
V	0,41	0,68	0,89	0,72	<0,046	8,90	<0,053	0,07	0,14
Cr	16,25	4,22	6,84	10,45	11,64	12,26	<0,35	6,70	8,44
Mn	3.890	6.713	5.234	4.157	2.022	3.295	1.839	2.129	2.756
Fe	893,73	1.558,86	1.154,84	857,05	479,16	648,23	356,66	268,75	474,95
Ni	3,62	5,89	5,23	5,43	3,60	4,25	4,37	4,41	4,06
Cu	2,77	0,23	2,30	4,33	0,83	3,48	0,46	0,46	0,37
Zn	1,71	1,91	3,37	3,72	6,65	9,81	1,38	1,92	1,08
Ga	3,15	8,16	0,94	11,56	2,61	3,95	0,69	1,36	2,51
Ge	2,96	5,83	0,96	6,23	1,97	2,69	0,59	0,90	1,27
Rb	0,42	<0,109	0,11	0,16	<0,094	1,38	<0,123	<0,116	<0,109
Sr	5.458	3.504	2.989	5.762	11.888	9.737	5.646	7.696	7.052
Y	4,30	18,15	1,38	5,07	3,38	3,73	0,93	1,91	1,70
Zr	2,29	<1.83	<1.85	<1.80	<1.73	<1.71	<1.95	<1.80	<1.79
Nb	1,12	0,08	0,13	2,16	0,11	8,05	<0,047	<0,048	<0,054
Sn	3,76	0,60	1,07	2,96	0,57	0,83	0,87	0,75	0,82
Cs	<0,056	<0,052	<0,050	<0,049	<0,050	<0,047	<0,066	<0,055	<0,052
La	<1.07	93,26	8,68	283,68	31,59	61,72	7,15	15,13	32,36
Ce	<1.57	233,41	20,01	389,57	71,75	118,73	20,21	42,78	85,35
Pr	3,66	25,43	1,86	36,75	7,91	14,28	2,08	4,84	8,42
Nd	9,54	93,92	5,49	107,44	30,79	47,73	6,29	15,12	23,58
Sm	3,98	23,95	0,62	8,54	4,64	7,13	0,84	2,27	2,45
Eu	0,52	6,12	0,15	2,88	1,40	1,80	0,26	0,48	0,45
Tb	0,23	2,25	0,08	1,12	0,46	0,76	0,10	0,21	0,25
Dy	1,14	6,41	0,42	1,91	1,29	1,68	0,29	0,57	0,36
Ho	0,13	0,78	0,02	0,17	0,12	0,17	0,04	0,07	0,06
Tm	0,04	0,16	<0,020	0,05	0,03	0,03	<0,024	<0,019	<0,024
Yb	<0,170	0,52	<0,110	0,24	0,27	0,32	0,18	<0,135	0,13
Lu	0,04	<0,045	<0,049	<0,034	<0,039	<0,042	<0,042	0,04	0,04
Hf	0,31	<0,147	<0,181	0,40	<0,140	<0,139	<0,20	<0,25	<0,165
Ta	0,17	<0,047	<0,071	<0,073	<0,055	<0,060	<0,059	<0,065	<0,054
W	0,19	<0,126	0,15	<0,139	<0,101	<0,128	<0,154	<0,19	<0,126
Pb	<0,24	<0,09	<0,10	10,42	1,50	2,54	0,06	0,07	<0,048
Th	0,11	0,08	<0,040	0,60	0,00	20,03	0,02	0,03	<0,0114
U	0,03	<0,0060	<0,0090	0,04	<0,0082	0,10	0,00	0,00	<0,0070
Ba	<1.96	36,27	<1.02	106,03	215,49	227,04	17,04	34,45	36,37
As	0,88	2,01	0,77	1,70	0,73	1,07	0,36	0,41	0,32
Mo	0,39	0,64	0,39	0,46	0,33	0,25	<0,150	<0,206	0,54
Sb	<0,066	<0,058	<0,059	<0,058	<0,060	<0,057	<0,070	0,07	<0,056
Al	14,61	<4.33	679,67	23,45	<4.06	4,89	<4.85	4,86	<4.43
Mg	138.253	165.359	163.278	147.592	119.504	139.395	175.354	158.241	166.123
Co	5,62	3,15	2,59	5,59	1,68	1,86	2,62	1,94	2,58
Bi	<0,0117	0,01	<0,0116	<0,0112	<0,0123	0,01	<0,0125	<0,0127	<0,0117

Tabela - Análises de LA-ICP-MS da dolomita

Ponto	C245	C246	C248	C250	C264	C266	C267	C270
Li	<0,35	<0,34	<0,34	<0,36	<0,45	<0,35	0,93	0,73
Be	0,51	0,23	<0,38	<0,27	<0,34	0,40	1,31	<0,29
B	1,94	1,89	1,60	1,74	2,73	2,30	2,48	1,96
Sc	20,88	4,84	39,04	8,52	24,06	10,96	14,84	17,74
Ti	16,94	<4.24	100,65	<4.81	14,71	418,26	65,81	305,52
V	1,00	0,19	1,47	0,29	1,10	2,83	1,58	1,86
Cr	8,23	7,12	<0,33	11,94	22,93	18,34	11,01	22,76
Mn	4.965	2.765	4.470	4.849	3.804	2.662	3.550	2.519
Fe	788,93	464,57	737,79	700,39	715,24	537,19	675,58	561,38
Ni	7,59	3,74	7,24	2,96	6,93	6,12	5,67	6,20
Cu	3,23	0,69	1,99	0,89	3,02	9,00	7,47	6,14
Zn	17,07	2,78	3,76	4,08	2,92	5,26	9,90	2,52
Ga	4,58	10,16	56,18	13,24	23,52	6,41	515,32	154,04
Ge	3,25	5,28	32,37	6,32	19,55	3,89	373,95	79,58
Rb	0,21	<0,098	0,28	0,14	0,49	1,13	4,87	0,91
Sr	4.760	10.874	6.545	7.793	2.108	8.575	7.481	7.342
Y	8,56	3,31	48,35	5,19	19,60	6,34	107,73	83,47
Zr	12,02	<1.65	64,39	<1.87	7,33	16,59	72,44	32,90
Nb	5,05	<0,072	1,12	0,13	0,61	15,50	9,65	17,50
Sn	2,79	0,77	1,48	0,76	3,34	4,86	3,11	5,31
Cs	<0,051	<0,052	<0,052	<0,051	<0,076	0,07	<0,057	<0,055
La	56,03	195,76	641,40	207,54	222,56	104,97	6.005,32	1.316,74
Ce	112,85	432,63	1.295,28	553,91	602,52	181,26	12.679,69	2.777,05
Pr	12,70	31,66	179,20	42,25	83,76	21,73	1.444,29	415,99
Nd	45,14	90,37	607,07	110,93	379,48	73,28	5.421,61	1.505,31
Sm	8,62	6,80	70,92	10,27	57,01	7,36	663,21	169,69
Eu	1,96	1,57	20,56	2,27	17,04	2,72	135,41	34,49
Tb	1,01	0,97	7,75	1,18	5,64	0,92	60,39	11,41
Dy	3,20	1,14	16,39	1,65	10,83	1,68	53,51	<1.54
Ho	0,44	0,13	2,13	0,24	1,14	0,30	5,41	0,74
Tm	0,11	<0,019	0,50	<0,033	0,15	0,05	0,36	0,26
Yb	0,26	0,15	2,18	0,27	0,83	<0,194	3,62	1,44
Lu	0,10	<0,035	0,24	0,10	0,07	<0,040	0,22	0,24
Hf	0,30	<0,169	1,87	0,29	0,34	<0,29	1,71	<0,23
Ta	0,26	<0,056	0,05	<0,065	0,10	<0,22	<0,11	0,63
W	<0,113	0,17	0,14	<0,161	<0,152	<0,17	0,17	0,13
Pb	5,63	0,58	0,32	1,06	0,55	<0,15	13,22	<0,13
Th	0,48	0,03	2,21	0,03	0,59	1,87	6,95	6,96
U	0,11	0,00	0,06	<0,0092	0,05	<0,023	2,55	<0,13
Ba	337,27	117,49	872,83	127,26	115,39	177,72	1.038,92	355,21
As	1,30	1,80	9,34	2,00	6,08	1,79	94,00	24,86
Mo	0,39	0,40	0,40	0,55	0,44	0,19	0,79	0,51
Sb	<0,067	0,05	<0,060	0,07	<0,082	<0,066	<0,060	0,09
Al	95,11	<3.95	5,05	5,43	18,58	55,76	135,91	118,29
Mg	161.005	148.004	138.378	165.192	186.587	159.555	169.670	119.328
Co	1,78	1,19	43,43	2,14	4,02	4,86	11,13	20,40
Bi	<0,0117	<0,0130	0,01	<0,0137	<0,011	<0,0135	0,04	<0,04

Tabela - Análises de LA-ICP-MS da calcita.

Ponto	C211	C212	C215	C216	C221	C224	C225	C244	C247	C249
Li	<0,154	2,44	<0,133	<0,149	<0,178	<0,168	<0,167	<0,154	<0,15	<0,174
Be	<0,096	0,314	<0,080	<0,108	<0,119	0,202	0,15	2,04	<0,106	<0,154
B	0,98	1,06	0,76	0,76	1,04	0,8	0,91	1,66	0,84	0,79
Sc	4,39	4,86	4,64	6,38	7,93	1,06	5,15	25,07	6,6	0,57
Ti	3,22	119,75	<1,70	<1,86	9,85	<2,19	<2,20	997,33	<2,07	4,47
V	1,17	0,27	0,0239	0,462	1,41	<0,0211	0,144	5,47	<0,0209	0,189
Cr	<0,11	3,75	3,13	2,53	1,7	2,24	4,11	8,09	2,89	1,96
Mn	429,24	722,97	509,25	575,66	528,51	497,1	441,93	398,89	545,84	462,01
Fe	134,5	172,75	126	120,12	122,47	76,6	63,29	58,32	95,36	87,22
Ni	3,65	4,33	3,59	3,58	3,67	4,19	4,67	3,88	3,83	4,32
Cu	0,8	9,09	0,79	0,66	0,86	0,76	1,88	1,45	0,91	0,41
Zn	3,94	9,52	3,62	3,03	3,22	8,75	1,76	8,36	4,46	10,29
Ga	14,44	20,2	14,74	13,1	9,94	26,36	2,86	38,86	22,04	21,29
Ge	8,83	12,44	9,07	8,55	7,37	13,96	2,07	24,99	12,83	9,45
Rb	0,166	0,63	<0,033	<0,036	1,08	<0,047	0,241	0,057	<0,046	0,078
Sr	9504,79	9396,77	9659,44	9034,9	9643,43	9344,96	6981,14	8050,6	9542,98	5582,58
Y	29,6	30,58	26,61	31,77	41,87	37,1	24,54	35,38	34,67	41,55
Zr	1,5	1,54	<0,60	<0,66	<0,84	0,95	<0,84	7872,98	<0,74	<0,92
Nb	0,148	2,41	0,18	0,061	0,185	0,135	0,078	6730,92	0,032	<0,029
Sn	0,23	0,69	0,25	0,213	0,23	0,17	0,215	22,42	0,21	0,28
Cs	<0,0199	0,034	<0,0173	<0,0192	0,054	<0,0216	<0,0214	0,21	<0,0220	<0,026
La	256,89	281,93	250	201,32	115,84	448,8	53,08	435,25	299,32	447,2
Ce	343,19	418,93	341,68	303,96	234,39	655,68	85,93	962,78	542,79	599,71
Pr	45,29	56,92	45,66	41,79	41,1	77,99	9,97	153,21	71,56	61,9
Nd	153,94	154,61	161,15	147,92	128,43	236,5	35,04	443,29	228,99	174,07
Sm	18,5	24,54	18,79	21,17	25,68	26,42	6,1	64,91	29,27	16,82
Eu	5,75	7,51	5,99	6,52	9,96	8,76	2,64	21,8	8,77	8,45
Tb	2,34	2,71	2,18	2,5	3,22	3,23	1,08	5,69	3,53	2,54
Dy	6,49	7,03	5,62	7,07	11,42	7,87	5,13	11,08	8,38	7,4
Ho	1,03	1,05	0,93	1,09	1,69	1,35	0,89	1,41	1,33	1,39
Tm	0,266	0,263	0,217	0,289	0,42	0,36	0,28	0,38	0,36	0,48
Yb	1,52	1,46	1,28	1,52	2,57	2,09	1,7	2,72	2,04	2,63
Lu	0,197	0,187	0,169	0,227	0,31	0,234	0,24	0,27	0,26	0,34
Hf	<0,056	0,107	<0,051	<0,067	<0,076	<0,066	<0,087	182,67	<0,100	0,14
Ta	<0,0204	0,096	<0,0211	<0,0152	<0,030	0,029	<0,0251	334,67	<0,031	<0,038
W	<0,032	<0,040	<0,037	<0,047	0,148	0,056	<0,076	2,2	<0,073	<0,072
Pb	1,42	1,58	1,72	0,16	2,51	8,83	0,4	17,08	4,73	11,17
Th	0,3	0,162	0,0096	<0,0096	22,93	0,018	0,11	321,92	0,0059	0,23
U	0,0066	0,0085	<0,0045	<0,00131	0,00078	<0,0047	0,056	81,82	<0,0036	0,0084
Ba	1988,97	2115,77	1858,96	1692,97	1698,61	5228,04	936,85	5003,48	2584,58	6523,93
As	2,62	3,53	2,71	2,52	2,38	3,92	0,74	7,53	3,6	2,54
Mo	0,208	0,228	0,125	0,188	0,202	0,233	0,317	0,55	0,23	0,124
Sb	<0,0222	<0,026	0,0232	<0,0203	0,03	<0,0252	<0,0240	0,82	<0,030	<0,031
Al	<1,56	68,65	<1,38	<1,53	<1,96	<1,89	4,21	7,98	<1,80	<2,22
Mg	3873,17	9660,61	4861,91	3221,94	5337,37	2219,36	3448,45	1924,67	6357,4	671,79
Co	0,91	2,62	0,83	0,7	3,75	0,9	1,17	5,36	0,72	0,85
Bi	<0,0035	<0,0050	<0,0030	<0,0038	<0,0053	<0,0062	0,01	0,017	<0,0041	<0,0077

Tabela - Análises de LA-ICP-MS da calcita.

Ponto	C261	C262	C263	C265	C269	C271	C272	C273	C274	C275
Li	<0,160	<0,208	<0,18	<0,13	<0,127	1,6	<0,15	0,3	<0,17	<0,17
Be	0,62	0,22	<0,140	<0,114	0,31	0,74	<0,15	0,71	<0,16	<0,136
B	1,22	1,12	1,01	0,69	0,9	1,07	1,2	1,1	1,2	1,16
Sc	9,26	4,64	2,84	3,46	3,24	27,86	3,59	8,85	1,22	3,27
Ti	55,3	407,13	<2.28	<1.65	4,66	301,49	2,89	64,42	4,27	7,94
V	0,28	34,08	0,092	<0,018	0,34	7,72	0,042	2,34	<0,0247	<0,025
Cr	4,23	<0,20	1,43	2,49	3,82	20,67	5,52	7,64	3,96	3,55
Mn	670,15	78,1	470,97	520,94	331,88	203,38	288,91	307,27	1,24	1,29
Fe	92,2	<33.75	107,53	101,53	95,03	76,55	46,92	78,51	41,63	55,4
Ni	5,27	5,07	4,22	4,28	4,64	7,67	5,34	6,82	5,48	5,93
Cu	4,27	5,39	1,48	0,84	1,69	14,81	0,27	43,45	0,33	0,16
Zn	6,41	0,45	4,26	5,19	5,81	3	2,1	4,84	1,55	0,68
Ga	23,68	259,13	15,66	17,3	21,66	186,54	42,33	19,26	0,132	1,05
Ge	13,45	121,18	9,02	9,86	11,99	114,35	26,51	13,61	0,41	1,72
Rb	0,38	<0,070	0,16	0,058	0,96	1,1	0,46	1,57	<0,060	<0,059
Sr	9733,09	4843,54	9145,71	9934,95	12488,02	8399,82	2917,04	2405,15	471,72	290,84
Y	30,52	272,82	25,18	27,06	31,54	255,94	17,63	22,46	0,13	27,98
Zr	7,78	56,16	<0,86	0,84	0,68	957,03	<0,85	24,98	<0,97	1,26
Nb	45,79	2,05	0,55	0,125	0,26	49,68	0,116	24,75	2,14	0,26
Sn	1,22	1,53	0,38	0,25	<0,05	5,77	<0,046	2,78	0,085	<0,052
Cs	<0,027	<0,037	<0,030	<0,0224	0,031	0,13	<0,027	0,11	<0,031	<0,029
La	372,43	1912,37	294,77	349,31	247,99	1225,32	66,3	388,75	2,13	69,87
Ce	596,97	4848,36	397,14	448,31	269,6	2878,71	370,64	359,13	0,46	<0,13
Pr	79,03	559,44	49,02	57,45	38,51	438	30,59	64,13	0,71	6,97
Nd	255,77	2268,04	170,43	182,01	70,61	2435,38	<6.24	239,03	2,5	29,42
Sm	28,22	301,73	20,69	24,02	10,49	346,75	<1.71	25,53	0,21	2
Eu	8,32	85,77	6,15	7,64	3,29	89,58	<0,38	7,01	0,064	0,84
Tb	3,59	36,54	2,6	2,65	1,66	32,64	<0,08	3,19	0,022	0,42
Dy	7,63	80,17	6,67	6,55	5,6	74,86	3,25	6,1	<0,11	1,16
Ho	1,2	11,33	1,05	1	0,9	9,3	0,4	0,85	0,015	0,26
Tm	0,31	1,98	0,25	0,2	0,26	1,34	0,09	0,2	0,029	0,09
Yb	1,74	11,13	1,64	1,45	1,4	7,58	0,72	1,22	<0,06	0,38
Lu	0,21	0,93	0,17	0,16	0,21	0,71	0,07	0,23	0,02	0,05
Hf	0,35	0,72	<0,088	<0,063	0,07	12,11	<0,080	0,46	<0,099	<0,11
Ta	1,24	<0,036	0,23	<0,0202	<0,026	0,84	0,034	0,48	<0,026	0,05
W	<0,054	<0,076	<0,055	<0,043	0,048	<0,11	0,13	<0,08	<0,067	0,16
Pb	5,93	1,16	3,4	2,87	0,45	<0,07	<0,03	0,62	<0,03	<0,03
Th	1	98,11	1,22	<0,0180	<0,068	27,29	2,11	17,92	0,037	<0,017
U	0,87	3,65	0,042	<0,0047	<0,007	3,2	<0,018	0,45	0,15	0,07
Ba	2228,76	118,94	2239,75	3237,97	3033,37	468,91	429,55	352,48	70,8	124,74
As	4,1	37,92	2,6	2,79	3,39	38,94	6,67	4,75	0,24	0,52
Mo	0,27	<0,134	0,19	0,21	0,32	<0,132	<0,066	0,14	<0,072	<0,085
Sb	<0,033	<0,038	<0,028	<0,025	<0,027	<0,042	<0,035	<0,038	<0,031	<0,033
Al	230,49	<2.53	<2.11	<1.57	6,5	1144,51	4,62	182,41	<2.13	<2.14
Mg	15274,79	425,78	2444,35	4124,19	4382,65	7000,27	724,68	4942,48	5761,85	4339,41
Co	1,42	127,87	0,9	0,95	0,92	128,43	1,42	2,52	1,46	1,85
Bi	<0,0068	0,017	<0,0058	<0,0049	<0,0054	<0,0107	<0,0054	0,008	0,006	<0,006





Anexo 3 - Figuras de mérito dos produtos de flotação em bancada analisados pelo método de Rietveld.

	<b>Figura de mérito</b>	<b><math>R_{exp}</math></b>	<b><math>R_{wp}</math></b>	<b><math>gof</math></b>
<b>Ensaio 1</b>	Conc Cl Carbonato	10,97	12,10	1,10
	Conc Rg Barita	9,70	12,94	1,33
	Rej Rg	5,41	13,58	2,51
	Rej Cl	8,18	13,04	1,59
	Rej Recl	10,98	12,49	1,14
	Conc Recl	13,41	15,25	1,14
<b>Ensaio 2</b>	Conc Rg Barita	8,70	14,26	1,64
	Rej Rg	6,00	13,87	2,31
	Rej Cl	9,71	12,08	1,24
	Rej Recl	11,52	12,75	1,11
<b>Ensaio 3</b>	Conc Recl	13,4	14,94	1,12
	Conc Rg Barita	10,56	14,17	1,34
	Rej Rg	5,92	14,31	2,42
	Rej Cl	8,20	11,60	1,41
	Rej Recl	11,15	13,86	1,24
	Conc Recl	13,44	12,25	1,12