



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL E
NANOTOPOGRÁFICA DA APATITA DO
PROTO-MINÉRIO DA MINA DO BARREIRO
ARAXÁ-MG.**

TESE DE DOUTORADO N^o 89

Autor: MURILO GOMES TORRES

**Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CARLOS GASPAR
Co-orientador: Prof. Dr. JOSÉ AFFONSO BROD**

**Brasília-DF
Agosto/2008**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA SUPERFICIAL E
NANOTOPOGRÁFICA DA APATITA DO PROTO-
MINÉRIO DA MINA DO BARREIRO, ARAXÁ-MG.**

TESE DE DOUTORADO N^o 89

MURILO GOMES TORRES

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Gaspar

Co-orientador: Prof. Dr. José Affonso Brod.

Banca Examinadora:

Dra. Maria Cristina Motta de Toledo (USP)

Dr. Arnaldo Alcover Neto (CETEM-MCT)

Dr. José Carlos Gaspar (UnB)

Dr. Claudinei Gouveia de Oliveira (UnB)

Dr. César Fonseca Ferreira Filho (UnB)

BRASÍLIA-DF

Agosto/2008

**Agradeço
à minha família,
esteio de tudo. À Márcia
Helena, que largou tudo
para me acompanhar, pelo amor,
compreensão e tolerância, te amo!
A um pedaço do meu coração que ficou
por tempo de lado, sofrendo com minha ausência,
meu Amigão e filho Rafael, te amo muito carinha....
Espero começar a pagar a dívida que tenho pela ausência.
A outro pedaço, enorme, do meu coração, Daniel, te amo muito.
FAMILA É TÃO BOM
QUE ATÉ DEUS QUIS
TER UMA, É A BASE DE TUDO.**

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a Maria pela paciência com este teimoso e desobediente.

- Agradecimento muito especial ao excepcional ser humano e pesquisador José Carlos Gaspar.
- Agradeço a José Affonso Brod pela pessoa amiga e verdadeira. Muito obrigado mesmo, tanto pelas correções dos capítulos quanto pelo incentivo e apoio constante.
- Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, seus professores e funcionários.
- Ao CNPq pelo auxílio nas despesas das análises e viagens.
- Ao amigo Marcelo Gonçalves Resende pela ajuda e compreensão.
- Ao amigo Francisco Crescêncio Júnior, o GRANDE “Escadinha” pela ajuda e acolhimento durante as análises na UFRJ.
- Ao amigo Douglas José da Silva pelo incentivo e ajuda oportuna.
- Ao Geólogo Sérgio Jungues do laboratório de Geocronologia (IG-UnB), pela paciência e ajuda indispensável, na separação dos grãos de apatita.
- Ao Geólogo Fernando Silva Filho da Bunge fertilizantes, pela abertura da mina do Barreiro para os estudos tanto de mestrado quanto doutorado, sem sua ajuda esta pesquisa não aconteceria.
- À Luiz Fernando Kitajima pela ajuda na hora que se precisa, sempre amigo, leal e verdadeiro.
- À profa. Renata Auton Simão da COPPE-UFRJ pela disponibilidade do Lab. De Microscopia de Força atômica (AFM) e XPS.
- Ao Geólogo Reinner Neumann pela disponibilidade do Lab. De Caracterização Mineral do CETEM-MME.
- Ao Geólogo Rômulo José da Costa pela confecção das figuras.
- Ao técnico Paulo Sérgio pela ajuda indispensável na logística na descrição e amostragem dos testemunhos de sondagem.
- Às pessoas verdadeiras que, apesar de toda complicação humana, vivem sem interesse, doando eu tempo ao próximo.
- Às pessoas que, do fundo do coração, de alguma maneira me incentivaram e colaboraram com este trabalho.

ABSTRACT

The foscrite occurs (on the mining area) as veins and veinlets, intruding in phlogopites, bebedourites and wherlites. The foscrite is more abundant, and constitutes the main proto-ore of the oxidized ore. The carbonatite occurs in a restricted way in the mining area, and its contribution is limited to the apatitic ore. Using studies on the coatings and inclusions by MEV/EDS, surface chemistry by XPS and IV, and nanotopography by AFM, on apatite crystals in the carbonatite and in the foscrite, is possible identify its surface characteristics. The apatite from foscrite is made up of equigranular grains with an average diameter of 0.5 mm. Its surface presents an high degree of surface coating by thin covers, but with low quantity of inclusions. The coatings observed by MEV/EDS are of essentially igneous and/or metassomatic in origin and made up by dolomite, phlogopite, magnesite, calcite, bastnaesite, strontianite, whiterite and barite. Only four types of inclusions were observed for the apatite from foscrite: perovskite, baddeleyte, calcite and pyroxene. The botrioidal structured coating observed by AFM has, probably, a silica composition determined by the XPS chemical results. The morphology of this coating is different from the others observed by MEV/EDS, those ones forming geodes, composed by cryptocrystalline quartz or amorphous silica. The nanometric coatings observed by AFM have, probably, their origins related to intemperism. No other type of coating (carbonate, phlogopite, pyroxene) presents a botrioidal structure on their surfaces. Those coatings observed on the apatites from foscrite are thus related to a process of supergenic silicification. This silica coating can occurs partially covering the other types of magmatic and/or metassomatic coating, which can reduce its flotation. The main features observed by MEV for the apatite from foscrite are the mineral growth surfaces and the apatite smooth surface, which does not present irregularities as the ones observed in the surface of the apatite from carbonatite. By the results of surface chemistry from the apatite from foscrite done by XPS, was possible a semi quantitative percent determination of the minerals that recover the apatite surface. It was determined that was 34.27% covered by apatite, 24.37% covered by dolomite, 11.07% covered by magnesite, 17.03% covered by phlogopite and 13.25% covered by silica. The apatite from carbonatite has an average diameter of 0.35 mm and presents a coating alongside the “c” crystallographical axis, resulting in prismatic crystals with shapes similar to “rice grains”. The apatite without acid attack, in MEV/EDS analysis, presents a surface almost free of coatings and inclusions. The main coatings observed are barite, Sr-barite, Ca^{+2} , Fe^{+2} and Ce^{+3} carbonates, Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} and Ca^{+2} phosphates, Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} carbonates, strontianite, dolomite and Sr^{+2} –rich,

Ca⁺² e Ba⁺² - poor carbonate. Studies done in polished sections, however, show the presence of many inclusions like Ca⁺², Sr⁺², Ce⁺³, Ba⁺², Na⁺ and La⁺³ carbonate, barite, calcite, zirconolite, phlogopite and dolomite. The main minerals that occurs as coatings observed by XPS (dolomite, calcite and phlogopite) were also identified by MEV/EDS. Silica was the only mineral chemically identified by XPS which was not observed nor determined chemically by MEV/EDS, and may have the same supergenic origin discussed for the ones observed on the foscrite. With XPS surface chemical analysis on the apatite from carbonatite without acid attack, was possible determine the semi quantitative percentage of the areas recovered by the coatings. The exposed, free-coating apatite area is 61.04%, the area occupied by dolomite is 22.29%, the area occupied by calcite is 8.91%, the area occupied by phlogopite is 1.25% and the area occupied by silica is 6.51%. With the AFM was also possible identify small nanometric covers by the force modeling image which can be formed by the supergenic silica. The main features observed by AFM on the surface of the carbonatite without acid attack are the irregularities and still incipient dissolution cavities which develop parallel to the “c” crystallographical axis. The average depth of those cavities is 42.70 nm. MEV/EDS analysis done on the surface of the apatites from carbonatites showed that their surfaces are practically pure and only with a phlogopite cover. Small barite inclusions and dissolution cavities aligned parallel to the “c” crystallographical axis are observed. However, the surface chemistry studies (XPS) showed that the surface of the apatite from carbonatite with acid attack presents a very different chemical composition than the observed by MEV/EDS and described above. The results of surface chemistry of the apatite done by XPS and the reconstitution of the minerals from those analysis, reveals the presence of dolomite, gypsum and Mg⁺² sulfate coatings. Using the XPS surface chemical analysis of the apatite from carbonatite without acid attack, the semi quantitative area percentage covered by those coatings could be done. The free-covered and exposed apatite area is 63.52%, the area occupied by dolomite is 22.78%, the area occupied by Mg⁺² sulfate is 7.99% and the area covered by gypsum is 5.71%. AFM images allowed identify just two types of surface covers, but was not possible determine their compositions, but confirming the presence of nanometric coatings. The first coating type identified by AFM covers the largest surface area (dissolution cavities, irregularities and smooth surface). The second type occurs as parallel lines connected among them by smaller perpendicular lines, forming a kind of network. By force modeling was possible observe, besides the apatite surface, the two types of described coatings. It is suspected that the first type of coating is composed by dolomite due to the percentage calculations of the occupied surface, where the dolomite covers 22.78% of the apatite surface.

The second type of coating, network shaped, is supposed to be gypsum. The main feature observed by AFM in the surface of apatite with acid attack is the development of dissolution cavities parallel to the “c” crystallographical axis. Those cavities have an average depth of 172.32 nm, a value higher than the average depth of the dissolution cavities in the apatite without acid attack (42.70 nm). Inclusions, probably barite, are observed on the apatite surface, inside the dissolution cavities. The origin of the S^{+6} for the sulfate coatings is probably associated to the barite dissolution, which occurs as coating and inclusions and in a lesser quantity to the pyrite, which occurs as inclusion in the apatite. The barium sulfate maybe did not have precipitated due to the fact that Ca^{+2} e Mg^{+2} have more affinity with S^{+6} than the Ba^{+2} on the acid conditions and the temperature during the acid attack. The apatite attack with HCl, besides dissolving the coatings, also promoted the partial dissolution of the apatite surface itself. It was also identified by XPS the presence of dolomite, gypsum and Mg^{+2} sulfate. At the AFM was observed nanometric coatings which must correspond to those minerals. XPS semi-quantitative analysis allowed the reconstitution of the minerals presents on the surface of apatite and determine the percentage of total area occupied by them. Other minerals cover 39% of the apatite with acid attack, while the surface occupied by coatings on the surface of the apatite without acid attack is 36.5%, increasing only 2.5% the free area on the apatite. This result shows that for using acid solutions for remove the coatings, must have surface studies, control and monitoring to minimize the precipitations that occurs on the apatite surface, which comes from the solute present on the acid solution. The dissolution cavities created by the acid action on the apatite surface, parallel aligned to the “c” crystallographical axis, are due to the sequence of cation removing which starts by F^- , followed Ca^{+2} and finally by P^{+5} . The infrared specter shows the hydrogenophosphate peak for the apatite from carbonatites with acid attack. This can be explained by the process of acid dissolution on the surface of apatite where the H^+ from the acid solution joins to the $(PO_4)^{-3}$ anion forming the hydrogenophosphate (HPO_4^{-2} and/or HPO_3^-) on the apatite surface. The main proto-ore is the foscrite. Its advantages are the significative volume of apatite bearing rock, the average grain size (0.5 mm) and have few inclusions. However the main disadvantage of apatite from foscrite is its high quantity of surface coatings. However, the process of cominution will create new surfaces, so particle-free, as well help in the mechanical removing of those particles. Using acid solutions, with the objective of remove the existent apatite surface coatings (“clean it”) must have a rigorous control and monitoring for avoiding the secondary precipitation process.

RESUMO

O foscorito ocorre sob a forma de vênulas e veios, intrusivos em flogopititos, bebedouritos e wherlitos, na área da mineração. O foscorito é mais abundante, e constitui o principal proto-minério do minério oxidado. O carbonatito ocorre de forma restrita na área da mineração, sendo sua contribuição limitada para o minério apatítico. Através de estudos de coberturas e inclusões por MEV/EDS, de química de superfície por XPS e IV, e de nanotopografia por AFM, em cristais de apatita do carbonatito e do foscorito, pode-se identificar suas características superficiais. A apatita do foscorito apresenta-se com grãos equigranulares com diâmetro médio de 0,5mm. Sua superfície apresenta grau elevado de recobrimento superficial por películas, mas baixa quantidade de inclusão. As películas observadas por MEV/EDS são de origem essencialmente ígnea e/ou metassomática formadas por dolomita, flogopita, magnesita, calcita, bastnaesita, estroncianita, whiterita e barita. Apenas quatro tipos de inclusões foram observadas para a apatita do foscorito perovskita, baddeleyta, calcita e piroxênio. A película observada por AFM apresentando estruturas botrioidais possui, provavelmente, a composição de sílica, esta última determinada pelos resultados químicos por XPS. A morfologia desta película é diferente daquelas observadas por MEV/EDS, as quais formam geodos, compostos por quartzo criptocristalino ou sílica amorfa. As películas nanométricas observadas por AFM provavelmente têm sua origem associada à ação intempérica. Nenhum outro tipo de película (carbonato, flogopita, piroxênio) apresenta estrutural botrioidal em suas superfícies. Associamos assim, essas películas observadas nas apatitas do foscorito, a esse processo de silicificação supergênica. Esta película de sílica pode ocorrer recobrando parcialmente os outros tipos de películas de origem magmática e/ou metassomática, o que pode reduzir a flotabilidade desta. As principais feições observadas por MEV para a apatita do foscorito são os planos de crescimento do mineral e a superfície lisa da apatita, não apresentando rugosidades como observadas para a apatita do carbonatito. A partir dos resultados de química da superfície da apatita do foscorito por XPS, foi possível a realização de uma determinação semi quantitativa da porcentagem de minerais que recobrem a superfície da apatita, área de superfície da apatita 34,27%, área recoberta por dolomita 24,37%, área recoberta por magnesita 11,07%, área recoberta por flogopita 17,03% e área recoberta por sílica 13,25%. A apatita do carbonatito possui diâmetro médio de 0,35mm e apresenta crescimento ao longo do eixo “c” cristalográfico, resultando em cristais prismáticos com formatos semelhantes àqueles de “grãos de arroz”. A apatita sem ataque ácido, em observações por MEV/EDS, apresenta a superfície bastante limpa de películas e inclusões. As principais películas encontradas são barita, Sr-barita, carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} , fosfato

de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2} , carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} , estroncianita, dolomita e Carbonato rico em Sr^{+2} , pobre em Ca^{+2} e Ba^{+2} . Estudos em seções polidas, no entanto, mostram a presença de muitas inclusões como, Carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} , barita, calcita, zirconolita, flogopita e dolomita. Os principais minerais que ocorrem como películas observados por XPS (dolomita, calcita e flogopita) foram também identificados pelo MEV/EDS. A sílica foi o único mineral identificado quimicamente por XPS que não foi observado nem determinado quimicamente por MEV/EDS, a qual deve ter a mesma origem supérgena discutida para as observadas na apatita do foscorito. A partir das análises químicas superficiais da apatita do carbonatito sem ataque ácido por XPS, pode-se determinar a porcentagem semi quantitativa das porcentagens de área ocupada por estas películas, a área exposta de apatita, livre de recobrimento é de 61,04%, área ocupada por dolomita é de 22,29%, área ocupada por calcita é de 8,91%, área ocupada por flogopita é de 1,25% e a área ocupada por sílica é de 6,51%. Por outro lado, com o AFM pode-se identificar pequenas coberturas nanométricas por imagem de modelação de força que podem ser formadas por sílica supergênica. As principais feições observadas na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido por AFM são as rugosidades e as cavidades de dissolução ainda incipientes que se desenvolvem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. A profundidade média destas cavidades é de 42,70nm. Análises por MEV/EDS realizadas na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido mostram a superfície praticamente pura com apenas uma cobertura de flogopita. Pequenas inclusões de barita e cavidades de dissolução alinhadas paralelamente ao eixo “c” cristalográfico são observadas. Contudo os estudos de química de superfície (XPS) mostraram que a superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido apresenta uma composição química muito diferente das observadas por MEV/EDS descritas acima. Os resultados de química da superfície da apatita por XPS e a reconstituição dos minerais a partir destas análises, revelam a presença de películas de dolomita, gipsita e sulfato de Mg^{+2} . A partir das análises químicas superficiais da apatita do carbonatito sem ataque ácido por XPS, pode-se determinar a porcentagem semi quantitativa das porcentagens de área ocupada por estas películas, a área exposta de apatita, livre de recobrimento é de 63,52%, área ocupada por dolomita é de 22,78%, área ocupada por sulfato da Mg^{+2} é de 7,99% e área ocupada por gipsita é de 5,71%. Imagens de AFM identificaram apenas dois tipos de coberturas na superfície, não sendo possível determinar sua composição, mas comprovando a existência de películas de dimensões nanométricas. O primeiro tipo de película identificada por AFM recobre a maior parte da superfície (cavidades de dissolução, rugosidades e superfície lisa). O segundo tipo ocorre sob a forma de linhas paralelas conectadas entre si por

linhas perpendiculares menores, formando uma espécie de rede. Por modelação de força pode-se observar além da superfície da apatita os dois tipos de películas descritos. Suspeita-se que o primeiro tipo de película seja dolomita em função dos cálculos de porcentagem de superfície ocupada, onde a dolomita recobre 22,78% da superfície da apatita. O segundo tipo de película, em forma de rede, supõe-se ser gipsita. A principal feição observada por AFM na superfície da apatita com ataque ácido é o desenvolvimento das cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico. Estas cavidades possuem profundidade média de 172,32nm, muito superior à profundidade média das cavidades de dissolução da apatita sem ataque ácido (42,70nm). Inclusões, provavelmente de barita são observadas na superfície da apatita, dentro das cavidades de dissolução. A origem do S^{+6} para a formação destas películas de sulfatos está, provavelmente, associada à dissolução da barita, que ocorre como película e inclusão e, em menor quantidade, à pirita que ocorre como inclusão na apatita. O sulfato de bário talvez não tenha reprecipitado em função do Ca^{+2} e Mg^{+2} possuírem maior afinidade com S^{+6} do que o Ba^{+2} nas condições ácidas e de temperatura ambiente durante o ataque ácido. O ataque da apatita por solução com HCl, além de dissolver as películas, promoveu também a dissolução parcial da própria superfície da apatita. Além disso, foi identificado por XPS a presença de dolomita, gipsita e sulfato de Mg^{+2} . Ao AFM observaram-se películas minerais nanométricas que devem corresponder a esses minerais. Análises químicas semi-quantitativas por XPS permitiu a reconstituição dos minerais presentes na superfície da apatita e a determinação da porcentagem de ocupação de área total por cada uma delas. Outros minerais recobrem 39,0% da superfície da apatita com ataque ácido, enquanto que a superfície ocupada pelas películas na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido é de 36,5%, aumentando apenas 2,5% de área livre da apatita. Este resultado mostra que para a utilização de soluções ácidas com finalidade de remoção de películas, tem de haver estudos de superfície, controle e monitoramento para minimizar as precipitações que ocorrem na superfície da apatita, a partir do soluto presente na solução ácida. As cavidades de dissolução geradas pela ação ácida na superfície da apatita, alinhadas paralelas ao eixo “c” cristalográfico, são devidas à seqüência de remoções de cátions que inicia-se pelo F^- , seguida pelo Ca^{+2} e finalmente pelo P^{+5} . Os espectros de infravermelho exibem o pico do hidrogenofosfato para as apatitas do carbonatito com ataque ácido. Este pode ser explicado pelo processo de dissolução ácida na superfície da apatita onde o H^+ da solução ácida se une ao ânion $(PO_4)^{-3}$ formando o hidrogenofosfato (HPO_4^{-2} e/ou HPO_3^-) na superfície da apatita. O principal proto-minério é o foscorito. Suas vantagens são o volume significativo de rocha contendo apatita, o tamanho médio dos grãos (0,5mm) e o fato de possuir poucas inclusões.

Porém, a principal desvantagem da apatita do foscorito é sua elevada quantidade de películas de recobrimento. Porém, o processo de cominuição gerará superfícies novas, portanto isentas de películas, além de auxiliar na remoção mecânica destas películas. A utilização de soluções ácidas, com a finalidade de remover as películas existentes na superfície da apatita (“limpá-la”), deve ter um controle e monitoramento rigorosos para evitar o processo de precipitação secundária.

SUMÁRIO

Abstract

Resumo

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xii

I- INTRODUÇÃO.....01

I.1- Justificativa.....03

I.2- Objetivos 03

I.2.1- Objetivo geral.....03

I.2.2- Objetivos específicos.....04

I.3- Localização e acesso.....04

II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....06

II.1- Introdução.....06

II.2- Apatita em rochas ígneas.....06

II.2.1 - Formação dos foscoritos.....06

II.2.1.1-. Nomenclatura e classificação dos foscoritos.....07

II.3- Composição química da apatita.....08

II.3.1- Definição.....08

II.3.2- Estrutura.....08

II.3.2.1- Substituições.....09

II.3.2.1.1- Substituições no sítio catônico.....09

II.3.2.1.2- Sítios aniônicos da apatita.....11

II.3.2.1.2.1- Substituições no sítio tetraédrico.....12

II.3.2.1.2.2- Substituições no sítio aniônico monovalente (canais).....14

II.4- Formas de beneficiamento e concentração do minério apatítico.....14

II.4.1- Principais fontes do minério fosfatado.....15

II.4.2- Tipos de beneficiamento.....16

II.4.3- Processo de concentração da apatita ígnea por flotação.....17

II.5.- Estudo de películas e dissolução da superfície da apatita.....18

II.5.1- Estudo de dissolução da superfície da apatita.....19

II.6- Trabalhos anteriores realizados no Complexo Carbonatítico do Barreiro.....24

III- MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
III.1- Atividades de campo	29
III.2- Preparação das amostras.....	30
III.2.1- Lâminas delgadas polidas	30
III.2.2- Separação mineral da apatitas	30
III.2.2.1- Separação mecânica da apatita do foscorito.....	30
III.2.2.2- Separação mineral da apatita do carbonatito sem e com ataque ácido.....	32
III.3- Técnicas analíticas	34
III.3.1- Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	34
III.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS acoplado.....	34
III.3.3- Microsonda Eletrônica (EPMA).....	34
III.3.3.1- Problemas de quantificação do flúor por análise de microsonda eletrônica.....	35
III.3.4- Microscopia de Força Atômica (AFM).....	36
III.3.5- Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS).....	37
IV- PETROGRAFIA.....	39
IV.1- Wehrlito.....	39
IV.2- Bebedourito.....	39
IV.3- Flogopitito.....	40
IV.4 Carbonatito.....	42
IV.5 Foscorito.....	43
IV.6- Conclusões.....	47
V- QUÍMICA MINERAL PARCIAL DA APATITA DO FOSCORITO E DO CARBONATITO.....	48
V.1- Introdução.....	48
V.1.1- Ocupação dos átomos por fórmula unitária nos sítios catiônico e tetraédrico das fluorapatitas do carbonatito e do nelsonito.....	49
V.1.1.1- Substituições no sítio catiônico.....	49
V.1.1.2- Substituições no sítio tetraédrico.....	51
V.2- Considerações.....	51
V.3- Conclusões.....	52

VI- ESTUDO DE PELÍCULAS E INCLUSÕES MINERAIS NA SUPERFÍCIE

DA APATITA POR MEV/EDS.....	54
VI.1- Introdução.....	54
VI.2- Películas e inclusões na superfície dos grãos da apatita do carbonatito.....	54
VI.2.1- Apatita do carbonatito sem ataque ácido.....	54
VI.2.1.1- Considerações.....	61
VI.2.2- Apatita do carbonatito com ataque ácido.....	61
VI.2.2.1- Considerações.....	64
VI.3- Películas e inclusões na superfície dos grãos da apatita do foscorito.....	65
VI.3.1- Considerações.....	73
VI.4- Inclusões na apatita do carbonatito e do foscorito.....	73
VI.4.1- Apatita do carbonatito.....	73
VI.4.1.1- Considerações.....	77
VI.4.2- Apatita do foscorito.....	77
VI.4.2.1- Considerações.....	82
VI.5- Conclusões.....	82

VII- QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR XPS

E SEMI QUANTIFICAÇÃO DAS PELÍCULAS MINERAIS.....

VII.1- Introdução.....	84
VII.2- Estudo de química de superfície da apatita por Espectroscopia de Fotoelétron Induzido por Raios-X (XPS).....	84
VII.2.1- Apatita do carbonatito sem ataque ácido.....	85
VII.2.1.1- Fórmula química para cada mineral.....	90
VII.2.1.1.1- Fórmula química da apatita.....	90
VII.2.1.1.2- Fórmula química da dolomita.....	90
VII.2.1.1.3- Fórmula química da flogopita.....	92
VII.2.1.1.4- Sílica.....	93
VII.2.1.2- Proporção entre os minerais na superfície da apatita.....	93
VII.2.2- Apatita do carbonatito com ataque ácido.....	96
VII.2.2.1- Fórmula química para cada mineral.....	101
VII.2.2.1.1- Fórmula química da apatita.....	101
VII.2.2.1.2- Fórmula química da dolomita.....	101
VII.2.2.1.3- Fórmula química dos sulfatos.....	101
VII.2.2.2- Proporção entre os minerais na superfície da apatita.....	104

VII.2.3- Considerações.....	106
VII.2.3.1- Apatita sem ataque ácido.....	106
VII.2.3.2- Apatita com ataque ácido.....	107
VII.2.4- Apatita do foscorito.....	108
VII.2.4.1- Fórmula química para cada mineral.....	114
VII.2.4.1.1- Fórmula química da apatita.....	114
VII.2.4.1.2- Fórmula química da dolomita.....	114
VII.2.4.1.3- Fórmula química da magnesita.....	115
VII.2.4.1.4- Fórmula química da flogopita.....	115
VII.2.4.1.5- Sílica.....	116
VII.2.4.2- Proporção entre os minerais na superfície da apatita.....	116
VII.2.4.3- Considerações.....	119
VII.2.5- Conclusões.....	120
VIII- ESTUDO DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR ESPECTROSCOPIA	
DE INFRAVERMELHO POR TRÂNSMITÂNCIA DIFUSA.....	124
VIII.1- Introdução.....	124
VIII.2- Apatita do carbonatito.....	124
VIII.2.1- Sem ataque ácido.....	124
VIII.2.2-Com ataque ácido.....	125
VIII.2.2.1- Considerações.....	127
VIII.2.3- Apatita do foscorito.....	127
VIII.2.3.1- Considerações.....	129
VIII.3.2- Conclusões.....	129
IX- NANOTOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR MICROSCOPIA	
DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	130
IX.1- Introdução.....	130
IX.2- Apatita do carbonatito.....	131
IX.2.1- Apatita sem ataque ácido.....	131
IX.2.1.1- Considerações.....	134
IX.2.2- Apatita com ataque ácido.....	135
IX.2.2.1- Considerações.....	150
IX.3- Apatita do foscorito.....	150
IX.3.1- Películas.....	151
IX.3.2- Feições de crescimento.....	160

IX.3.2.1- Considerações.....	165
IX.4- Conclusões.....	165
X- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	169
X.1- Considerações sobre o proto-minério apatítico com vista ao beneficiamento.....	175
XI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	177
APÊNDICE A: Espectros de energia dispersiva (EDS).....	186
APÊNDICE B: Fórmulas Estruturais da apatita do foscorito e do carbonatito.....	214

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Produção de fosfato mundial desde 1850 (Jazinski, 2007).....	1
Figura 1.2: Localização do Complexo Carbonatítico do Barreiro.....	5
Figura 2.1: Classificação das rochas foscoríticas segundo Yegorov (1993) e modificada por Krasnova <i>et al.</i> (2004a).	7
Figura 2.2: Cella unitária da apatita e distribuição elementar, grupo espacial de simetria $P6_3/m$ (Náray-Szabó, 1930; Mehmel, 1930 apud Costa Júnior, 2002).....	9
Figura 2.3: Ilustração esquemática da disposição ácida da apatita mostrando, da figura (a) a (f) o mecanismo de dissolução ácida na seção prismática $\{hkil\}$. (a) parte da superfície da apatita sem alteração. (b) substituição do F^- por molécula de água resultando na formação de carga positiva no local. (c) remoção de Ca^{+2} preferencialmente do sítio do CaII. (d) sorção do próximo próton, seguido pela remoção de outro Ca (e) remoção de outro átomo de Ca^{+2} com a simultânea remoção do fosfato. (f) remoção do ânion fosfato junto ou simultaneamente com o terceiro átomo de Ca^{+2} . Moléculas de H_2O e ânions ácidos quimiossorvidos são omitidos para simplificação das figuras. A estrutura cristalina é mostrada simplificada, deveria ser hexagonal, enquanto a figura parece ser mais ou menos cúbica (modificado de Dorozhikin, 1997a).....	23
Figura 2.4: Geologia do Complexo Carbonatítico do Barreiro segundo Silva <i>et al.</i> (1979).....	28
Figura 3.1: Esboço geológico da frente de lavra da mineração do Barreiro em 2005.....	29
Figura 3.2: Fluxograma do processo de obtenção do concentrado de apatita do foscorito.....	31
Figura 3.3: Fluxograma do processo de obtenção do concentrado de apatita do carbonatito.....	32
Figura 3.4: Fluxograma do processo de obtenção do material não condutor, concentrado de apatita do carbonatito.....	33
Figura 4.1: (a) Fotomicrografia de olivina em wehrlito (furo C-09) (b) Olivina serpentinizada do wehrlito.....	39
Figura 4.2: Cristais de perovskita, flogopita e apatita em bebedourito. Notar o caráter intercumulus da flogopita.....	40
Figura 4.3: Fenocristal de diopsídio com inclusão de apatita em bebedourito.....	40
Figura 4.4: Flogopitito com carbonato e relicto de olivina.....	41
Figura 4.5: Cristais de apatita e flogopita do carbonatito médio.....	42
Figura 4.6: Detalhe de cristais de apatita alinhados segundo direção de fluxo em carbonatito.....	43
Figura 4.7: Foscorito rico em silicatos, mostrando cristais subédricos de apatita grossa.....	44
Figura 4.8: Fenocristal de apatita em foscorito rico em silicatos.....	44
Figura 4.9: Foscorito rico em silicatos com fenocristais de apatita e magnetita.....	45
Figura 4.10: Foscorito rico em silicatos, de granulação média, com apatitas, magnetita e flogopita.....	45
Figura 4.11: Foscorito rico em silicatos, apresentando cristais subédricos de apatita, além de magnetita e perovskita.....	46
Figura 4.12: Detalhe de perovskita em meio a grãos de apatita, no foscorito rico em silicatos.....	46
Figura 4.13: Foscorito rico em silicatos constituído por apatita, flogopita, magnetita e perovskita.....	47
Figura 5.1: Gráfico Ca^{+2} versus Sr^{+2} exibindo a entrada deste no sítio do Ca^{+2}	50
Figura 5.2: Correlação negativa entre Ca^{+2} e $ETR^{+3}+Y^{+3}$, indicando a substituição dos últimos no sítio do Ca^{+2}	50
Figura 5.3: Gráfico P^{+5} versus Si^{+4} mostrando a correlação negativa, indicando a entrada do Si^{+4} no sítio aniônico.....	51
Figura 6.1: (a) Grãos de apatita do carbonatito apresentando feição grão de arroz. (b) Grãos de apatita do carbonatito exibindo sua forma alongada (eixo C cristalográfico) semelhante a grão de arroz. (c) Detalhe de dois grãos de apatita do carbonatito apresentando forma de “grão de arroz”. (d) Detalhe de grão de apatita do carbonatito que apresentam agulhas finíssimas de flogopitas que se desenvolvem dentro da apatita paralelos ao eixo “c” cristalográfico.....	55

Figura 6.2: Imagem (BSE), mostrando as feições gerais dos grãos de apatita e o baixo grau de recobrimento.....	56
Figura 6.3: (a) Inclusões de carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (BSE). (b) Películas minerais barita, Sr-barita e dolomita ocorrem recobrimdo apatita (BSE). (c) Grão de apatita (BSE) com películas de carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} (fase clara), estroncianita (fase cinza clara) e uma inclusão de barita (clara). (d) Três películas formadas por carbonato rico em Sr^{+2} , com pouco Ca^{+2} e Ba^{+2} (fase cinza clara), dolomita (fase escura) e fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2} (fase clara). (BSE). (e) Imagem (BSE) mostrando detalhe das inclusões de barita (claro) e dolomita. (f) Imagem (BSE) do grão de apatita com película de carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (fase clara) e dolomita (fase escura).....	58
Figura 6.4: (a) Imagem (BSE) da superfície de apatita com duas inclusões de pirita. (b) Imagem (BSE) da superfície de apatita com inclusões de pirita (fase clara). (c) Imagem (BSE) da superfície da apatita (BSE) exibindo três inclusões de witherita (clara), zirconolita (cinza) e zirkelita (escura). (d) Detalhe da imagem (c) (BSE) exibindo fase clara formada por whiterita, a fase cinza clara formada por zirconolita e a fase escura formada por zirkelita. (e) Imagem (BSE) de grão de apatita exibindo fase clara formada por inclusão de pirocloro e fase escura formada por agregado de flogopita. (f) Imagem (BSE) da inclusão de agulha de flogopita euédrica desenvolvendo-se paralelo ao eixo “c” da apatita.....	60
Figura 6.5: (a) Imagem (BSE) de inclusões de agulhas de flogopita Detalhe da imagem anterior (SE) exibindo as agulhas de flogopita. (b) Imagem (BSE) de agulha de flogopita que se desenvolvem paralelo a face {hkil}. (c) Detalhe do “box work” de hábito hexagonal das flogopitas. (d) Seção basal da apatita destacando a agulha de flogopita euédrica de hábito pseudo-hexagonal.....	62
Figura 6.6: (a) Imagem (BSE) mostrando inclusão de barita na clivagem (0001) e desenvolvimento de pequenas cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico. (b) Imagem (BSE) de película de flogopita na superfície da apatita. (c) Imagem (BSE) detalhe das cavidades de dissolução e inclusão de barita. (d) Seção basal de apatita com cavidades de dissolução de inclusões de carbonato e inclusão de barita.....	63
Figura 6.7: (a) Imagem BSE da superfície grão de apatita destacando as cavidades de dissolução. (b) Mesma área da imagem anterior observada por imagem de SE mostrando as a morfologia da superfície em função da dissolução provocada. (c) Imagem (SE) detalhe das cavidades de dissolução paralela ao eixo “c” cristalográfico. (d) Imagem (SE) detalhe das cavidades de dissolução paralela ao eixo “c” cristalográfico com pequenas inclusões de barita.....	64
Figura 6.8: (a) Imagem ótica dos grãos de apatita do foscorito. (b) Observação do hábito equigranular e de dois tipos de grão apatita do foscorito. (c) Imagem ótica de detalhe das feições da apatita do foscorito. (d) Detalhe do grão de apatita equigranular do foscorito. (e) Imagem ótica de agregado de apatita, grão “estrela”.....	66
Figura 6.9: grãos de apatita (BSE) do foscorito com hábito equigranular e películas minerais recobrimdo a superfície.....	67
Figura 6.10: (a) Imagem (SE) de grão formado por agregados de minerais menores de apatita. (b) Mesmo grão da imagem (a) com imagem BSE, apresentando películas de recobrimento de flogopita em sua superfície. (c) Grão de apatita (BSE) recoberto por películas de flogopita. (d) Detalhe das películas de flogopita (BSE) que recobrem a superfície da apatita. (e) Imagem (BSE) mostrando o recobrimento do grão de apatita por películas de dolomita. (f) Imagem (BSE) mostrando detalhe da película de dolomita que recobre o grão de apatita.....	68
Figura 6.11: (a) Grão de apatita (BSE) recoberto por películas de magnesita (cinza escuro) e dolomita (cinza médio). (b) Imagem (BSE) mostrando a cobertura de piroxênio (cinza escuro), dolomita (cinza médio) e bastnaesita (clara). (c) Imagem (BSE) mostrando o recobrimento do grão de apatita por películas de piroxênio (cinza escura) e estroncianita (cinza claro). (d) Grão de apatita (BSE) por películas de flogopita (cinza médio) e dolomita (cinza escuro).....	70

Figura 6.12: (a) Inclusão de perovskita (BSE) no grão de apatita. (b) Imagem (BSE) mostrando inclusão de baddeleyta (fase clara) no grão de apatita.....	70
Figura 6.13: (a) Agregado de apatita (BSE), com película de dolomita, calcita e pequenos grãos de estroncianita. (b) Detalhe da imagem anterior, (BSE) película de dolomita (cinza escura), flogopita (cinza média) e estroncianita (clara) em menor quantidade. (c) Detalhe da película de dolomita (BSE), mostrando uma espessura de aproximadamente de 1µm. (d) Imagem película de calcita e flogopita. (e) Detalhe da imagem anterior (BSE), películas de flogopita à esquerda e calcita à direita e a superfície da apatita. (f) Apatita (BSE) com três películas de witherita, dolomita e estroncianita. (g) Grão de apatita (BSE) com grande parte de sua superfície recoberta por película de dolomita, magnesita e barita. (h) Detalhe da imagem anterior (BSE) das pequenas películas de barita dentro da cobertura de magnesita (BSE).....	72
Figura 6.14: (a) Seção polida de grão de apatita (BSE) exibindo fases claras compostas por carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e fase escura composta por flogopita. (b) Três inclusões compostas por calcita (cinza médio), burbankita (fase claro) e flogopita (cinza médio). (c) Detalhe da seção anterior (BSE) com pequenas inclusões de matiz claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e cinza médio de flogopita. 6.14(d) Imagem (BSE) de inclusões cinza média de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e escuras de flogopita euédrica.....	74
Figura 6.15: (a) Seção polida de apatita (BSE) com apenas uma faixa de calcita como inclusão. (b) Seção polida de apatita (BSE) com inclusões, matiz cinza claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e barita fase clara. (c) Imagem (BSE) da seção polida da apatita mostrando inclusões de barita (claro) e calcita (cinza escuro) de forma alongada. (d) Imagem (BSE) de apatita com inclusões de dolomita (fase escura), carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e barita (fase clara). (e) Imagem (BSE) da seção polida de apatita com inclusão de zirconolita (fase clara). (f) Imagem (BSE) de grão de apatita com três inclusões, calcita (escura), barita (cinza claro) e pirita (clara).....	76
Figura 6.16: (a) Imagem (BSE) de seção de apatita do foscorito, mostrando inclusão de dolomita e agregado de calcita com inclusão de dolomita e estroncianita. (b) Inclusão de calcita (BSE) dentro do grão de apatita. Na parte superior direita, detalhe do agregado de calcita com algumas inclusões escuras de dolomita. (c) Agregado de calcita (fase clara), com inclusões de dolomita (escura) e estroncianita (clara). (d) Três grãos de apatita do foscorito unidos por agregado de dolomita. A única inclusão ocorre no grão da direita, fase clara formada por baddeleya. (e) Imagem (BSE) do agregado de dolomita (cinza escuro), calcita (cinza médio), estroncianita (cinza claro) e barita (clara).....	78
Figura 6.17: (a) Imagem (BSE) de apatita com inclusão de piroxênio. (b) Imagem (BSE) de dois grãos de apatita separados por dolomita e flogopita. No grão à direita observa-se inclusão de calcita. (c) Imagem (BSE) de flogopita (cinza claro) e dolomita (cinza escuro) que estão entre os grãos de apatita. (d) Imagem (BSE) de dois cristais de apatita sem inclusão, unidos por flogopita. (e) Imagem (BSE) da película de flogopita unindo e recobrendo os grãos de apatita da figura anterior. (f) Imagem (BSE) mostrando detalhe da flogopita entre os dois cristais de apatita da figura anterior.....	80
Figura 6.18 (a): Imagem (BSE) de dois grãos de apatita (BSE) unidos por dolomita e flogopita (cinza escuro). (b) Imagem (BSE) de dolomita (cinza escuro) e flogopita (cinza claro) (BSE) unindo os grãos de apatita. (c) Imagem (BSE) de apatita sem inclusão, com agregados de olivina de matiz cinza escuro na porção inferior e de flogopita de matiz cinza médio na porção superior esquerda do grão. (d) Imagem (BSE) de detalhe do agregado de olivina com inclusão de flogopita (cinza escuro) e barita (fase clara).....	81
Figura 7.1: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.....	85
Figura 7.2: Espectro de energia de ligação do carbono, exibindo a deconvolução das curvas, mostrando que existem duas ligações do carbono com oxigênio (C=O) do carbonato (CO_3) ⁻² , e C-C nas contaminações adsorvidas na superfície das apatitas sem ataque ácido.....	86

Figura 7.3: Espectro de energia de ligação do oxigênio 1S da apatita sem ataque ácido, mostrando apenas um pico de energia de ligação.....	87
Figura 7.4: Espectro de energia de ligação do cálcio na apatita sem ataque ácido, exibindo a deconvolução das curvas mostrando que existem duas ligações diferentes para o cálcio.....	87
Figura 7.5: Espectro de energia de ligação do P ⁺⁵ na apatita sem ataque ácido, mostrando apenas um pico de ligação na apatita.....	88
Figura 7.6: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido.....	96
Figura 7.7: Espectro de energia de ligação do carbono, exibindo a deconvolução das curvas, mostrando que existem duas ligações do carbono com oxigênio (C=O) do carbonato (CO ₃) ⁻² , e C-C nas contaminações adsorvidas na superfície das apatitas.....	97
Figura 7.8: Espectro de energia de ligação do oxigênio 1s mostrando apenas um pico de energia de ligação.....	98
Figura 7.9: Espectro de energia de ligação do cálcio, exibindo a deconvolução das curvas mostrando que existem duas ligações diferentes para o cálcio.....	99
Figura 7.10: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do foscorito.....	109
Figura 7.11: Deconvolução da curva do Ca ⁺² apresentando duas ligações pertencentes fases minerais diferentes, a curva maior na apatita e a menor no carbonato.....	110
Figura 7.12: Deconvolução do pico do C ⁺⁴ mostrando que parte deste está no carbonato (C=O) e outra como impureza adsorvida na superfície da apatita.....	111
Figura 7.13: Pico do oxigênio pertence a todas as fases minerais que ocorrem superfície da apatita.....	111
Figura 8.1: Espectro de infravermelho das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.....	125
Figura 8.2: Espectro de infravermelho das apatitas do carbonatito com ataque ácido.....	126
Figura 8.3: Espectro de infravermelho das apatitas do foscorito.....	128
Figura 9.1: (a) Imagem da superfície da apatita com elevada rugosidade. (b) Imagem de modulação de força mostrando apenas a presença de uma fase mineral.....	131
Figura 9.2: Morfologia da superfície da apatita apresentando muitas rugosidades.....	132
Figura 9.3: Perfil topográfico da superfície da apatita mostrando as feições de elevações e vales.....	132
Figura 9.4: (a) Imagem da superfície da apatita com elevada rugosidade. (b) Imagem de modulação de força mostrando apenas a presença de uma fase mineral.....	133
Figura 9.5: Morfologia da superfície da apatita apresentando as rugosidades e os vales que correspondem a um controle estrutural.....	133
Figura 9.6: Perfil topográfico da superfície da apatita apresentando as feições de vales e picos que apresentam controle cristalográfico.....	134
Figura 9.7: (a) Superfície de apatita com ataque ácido mostrando o lineamento desenvolvido paralelo ao eixo c cristalográfico. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando as inclusões (fases claras) provavelmente de barita e o lineamento.....	135
Figura 9.8: Imagem da superfície da apatita mostrando cavidades lineares de dissolução paralela ao eixo “c” cristalográfico.....	136
Figura 9.9: Seção topográfica perpendicular às cavidades lineares de dissolução.....	136
Figura 9.10: Figura (a) Área varrida na superfície de apatita. Figura (b) Imagem modelação de força com fase escura formada por apatita e clara por reprecipitação do material dissolvido.....	137
Figura 9.11: Morfologia da superfície da apatita apresentando baixa rugosidade devido à dissolução.....	138
Figura 9.12: Perfil topográfico da superfície da apatita com ataque ácido.....	138
Figura 9.13: (a) Detalhe da superfície da área maior da Figura 9.10. Figura (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita, mostrando a topografia da superfície do grão. Figura (b) Imagem de modelação de energia exibe um contraste de duas fases minerais.....	139
Figura 9.14: Imagem de microscopia de força atômica da superfície de apatita mostrando	

cavidades de dissolução lineares que se desenvolvem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico e cavidades circulares de dissolução.....	139
Figura 9.15: Imagem da topografia da superfície de apatita, com dois vales formados pela dissolução ácida paralelos ao eixo c ristalográfico.....	140
Figura 9.16: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita. (b) Imagem de modelação de força da superfície de apatita apresentando quatro fases minerais.....	141
Figura 9.17: Imagem da superfície da apatita, com uma fase de inclusão mineral em alto relevo.....	141
Figura 9.18: Perfil topográfico da superfície destacando a depressão existente.....	142
Figura 9.19: (a) Detalhe da inclusão na superfície da apatita mostrando a diferença de altura com a superfície do grão de apatita. (b) Imagem de modulação de força, do detalhe da inclusão na superfície da apatita exibindo a diferença de fases.....	142
Figura 9.20: Imagem de microscopia de força atômica, da morfologia da inclusão na superfície de apatita.....	143
Figura 9.21: Perfil topográfico destacando a elevação da inclusão na apatita.....	143
Figura 9.22: (a) Superfície de apatita mostrando dissoluções paralelas ao eixo c cristalográfico. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando a presença de fase clara recobrando a superfície da apatita e também dentro das depressões.....	144
Figura 9.23: Dissolução na superfície da apatita paralelo ao eixo c cristalográfico.....	144
Figura 9.24: Imagem da topografia da superfície de apatita destacando as depressões geradas pela dissolução.....	145
Figura 9.25: (a) Superfície de apatita mostrando as rugosidades remanescentes. (b) Imagem de modulação de força na superfície recoberta por película de fase clara.....	146
Figura 9.26: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a morfologia das rugosidades e as cavidades de dissolução.....	147
Figura 9.27: Imagem da topografia da superfície de apatita exibindo relevo irregular.....	148
Figura 9.28: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície do grão. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando três fases diferentes.....	148
Figura 9.29: Imagem da topografia da superfície de apatita.....	149
Figura 9.30: Imagem de uma seção topográfica da superfície de apatita.....	149
Figura 9.31: (a) Superfície de apatita mostrando estruturas botrioidais de precipitação. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita apresentando estruturas botrioidais e uma fase mineral de recobrimento superfície da apatita.....	151
Figura 9.32: Imagem da topografia da superfície de apatita.....	152
Figura 9.33: Imagem de uma seção topográfica da superfície de apatita exibindo semi esferas no perfil topográfico representando a forma botrioidal das precipitações.....	152
Figura 9.34: (a) Detalhe da superfície anterior destacando as estruturas botrioidais (b) Imagem de modelação de força mostrando as estruturas botrioidais e a presença de uma única fase mineral de recobrimento.....	153
Figura 9.35: Imagem de microscopia de força atômica, exibindo detalhe da área anterior da superfície de apatita mostrando tridimensionalmente a topografia da superfície do grão.....	153
Figura 9.36: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando as estruturas de forma semi esférica das estruturas botrioidais.....	154
Figura 9.37: (a) detalhe de duas estruturas botrioidais na superfície da apatita. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita exibindo apenas uma fase mineral de recobrimento com as estruturas botrioidais.....	154
Figura 9.38: Imagem de microscopia de força atômica, exibindo detalhe da área anterior (Figura 9.37) da superfície de apatita mostrando tridimensionalmente a topografia da superfície do grão.....	155
Figura 9.39: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando as estruturas de forma semi esférica das estruturas botrioidais.....	155
Figura 9.40: (a)Superfície de apatita mostrando a topografia da superfície recoberta por	

película mineral. (b) Imagem de modelação de força mostra a presença de uma fase mineral de recobrimento da superfície de apatita.....	156
Figura 9.41: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície da apatita recoberta por película mineral.....	157
Figura 9.42: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando duas pequenas estruturas botrioidais na porção central da imagem e do perfil.....	157
Figura 9.43: (a) detalhe da Figura anterior, mostrando as estruturas botrioidais. (b) Imagem de modelação de força mostra detalhe das estruturas botrioidais desenvolvidas na superfície de apatita formada por uma fase mineral.....	158
Figura 9.44: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a superfície recoberta por película mineral com estruturas botrioidais.....	158
Figura 9.45: perfil topográfico da área central da superfície de varredura exibindo as estruturas semi esféricas botrioidais.....	159
Figura 9.46: (a) Detalhe de uma estrutura botrioidal de recobrimento. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita exibindo as estruturas botrioidais de recobrimento com apenas uma fase mineral.....	159
Figura 9.47: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície e a estrutura botrioidal de hábito semi esféroidal.....	160
Figura 9.48: Perfil topográfico de uma estrutura botrioidal com hábito semi esferoidal.....	160
Figura 9.49: (a) Superfície da apatita do foscorito mostrando a superfície com planos estruturais do mineral. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita mostrando uma única fase mineral de apatita.....	161
Figura 9.50: Topografia da superfície da apatita exibindo os planos estruturais da apatita.....	161
Figura 9.51: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais da apatita.....	162
Figura 9.52: (a) Superfície de apatita mostrando o empacotamento estrutural da apatita. (b) Imagem de modelação de força da superfície de apatita mostrando o Empacotamento e empilhamento das camadas e os planos estruturais.....	162
Figura 9.53: Morfologia da superfície de apatita mostrando as camadas e planos estruturais.....	163
Figura 9.54: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais de crescimento da apatita.....	163
Figura 9.55: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície da topografia da superfície mostrando as estruturas da apatita. (b) Imagem de modelação de força exibindo que existe apenas uma fase mineral.....	164
Figura 9.57: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais da apatita.....	164
Figura 9.56: Morfologia da superfície da apatita destacando as camadas e planos estruturais.	
Figura 9.57: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais da apatita.....	165
Figura 9.58: Ilustração mostrando as feições de irregularidades observadas na superfície da apatita geradas pelo processo de dissolução ácida e remoção do F^- , Ca^{+2} e P^{+5} da estrutura da apatita.(modificado de Dorozhkin, 1997a).....	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Composição química média da fluorapatita do foscorito e do carbonatito por ME.....	49
Tabela 6.1: Películas e inclusões das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.....	61
Tabela 6.2: Coberturas e inclusões nas apatitas do carbonatito.....	77
Tabela 6.3: Coberturas e inclusões nas apatitas do foscorito.....	82
Tabela 6.4: Coberturas encontradas na superfície da apatita do carbonatito e do foscorito.....	83
Tabela 6.5: Inclusões encontradas na apatita do carbonatito e do foscorito.....	83
Tabela 7.1: Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas sem ataque ácido.....	86
Tabela 7.2: Proporção dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.....	89
Tabela 7.3: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas.....	90
Tabela 7.4: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.....	94
Tabela 7.5: Número de moles e peso molecular das fórmulas estruturais.....	95
Tabela 7.6: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido.....	95
Tabela 7.7: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.....	96
Tabela 7.8: Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas com ataque ácido.....	97
Tabela 7.9: Proporção dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido.....	99
Tabela 7.10: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas.....	100
Tabela 7.11: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.....	104
Tabela 7.12: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido.....	105
Tabela 7.13: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido.....	106
Tabela 7.14: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.....	106
Tabela 7.15: Comparação das porcentagens das superfícies minerais expostas nos grãos de apatita.....	108
Tabela 7.16: Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas com ataque ácido.....	109
Tabela 7.17: Correlação dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do foscorito.....	112
Tabela 7.18: Concentração molar dos elementos encontrados na superfície para as apatitas do foscorito.....	113
Tabela 7.19: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.....	116
Tabela 7.20: Número de moles e peso molecular da composição química dos minerais.....	117
Tabela 7.21: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do foscorito.....	118
Tabela 7.22: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.....	118
Tabela 7.23: Comparação e porcentagem das áreas expostas dos minerais existentes na superfície das apatitas estudadas.....	122
Tabela 7.24: Fórmula química da apatita do carbonatito com e sem ataque ácido e do foscorito realizadas a partir da química superficial por XPS e comparadas com análise de química global (“bulk”) realizadas por EPMA.....	123
Tabela 8.1: Tabela comparativa entre os picos encontrados nos espectros de infravermelho da apatita do carbonatito com e sem ataque ácido.....	126

Tabela 8.2: Tabela dos picos identificados no espectro de infravermelho da apatita foscorito.....	128
Tabela 9.1: Profundidade média dos vales indicados pelas respectivas letras da Figura 9.6.....	134
Tabela 9.2: Profundidade média dos vales indicados pelas respectivas letras da Figura 9.9.....	137
Tabela 10.1: Películas e inclusões identificadas na apatita do foscorito por MEV/EDS, XPS e AFM.....	169
Tabela 10.2: Coberturas e inclusões observadas por MEV/EDS na apatita do carbonatito.....	171
Tabela 10.3: Películas identificadas na apatita do carbonatito sem ataque ácido por MEV/EDS, XPS e AFM.....	172
Tabela 10.4: Películas identificadas na apatita do carbonatito com ataque ácido por MEV/EDS, XPS e AFM.....	173
Tabela 10.5: Porcentagem das áreas expostas dos minerais existentes na superfície das apatitas estudadas.....	174

I- INTRODUÇÃO

Fosfatos, na forma de fertilizantes, são essenciais para o setor agrícola. Cerca de 95% da produção mundial de fosfato é consumida na indústria de fertilizantes. Os fosfatos são constituintes importantes na alimentação animal e nas indústrias químicas e de alimentos (Abouzeid, 2008).

Segundo Jasinski (2005 e 2007) a produção mundial de fosfato (mais de 40 países produtores) é de 148Mt/ano, sendo que destes, 143Mt/ano foram produzidas por dezesseis principais países produtores de fosfato (países que produzem mais de 1Mt por ano). Estes países estão listados em ordem decrescente de produção: Estados Unidos, Marrocos, China, Rússia, Tunísia, Jordânia, Brasil, Israel, Síria, África do Sul, Egito, Austrália, Senegal, Índia, Togo e Canadá. Os outros demais países (24) somados produzem 5Mt/ano.

A Figura 1.1 mostra o crescimento da produção de fosfato desde 1850 (Jazinski, 2007).

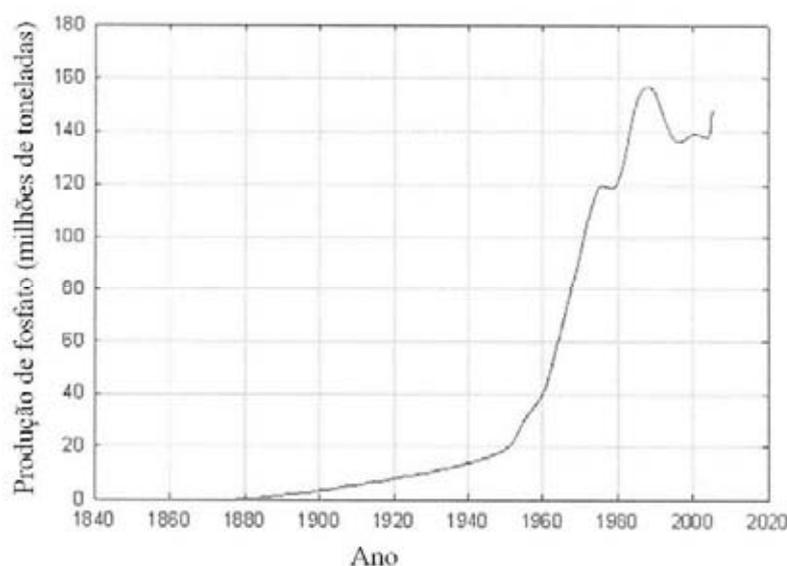


Figura 1.1- Produção de fosfato mundial desde 1850 (Jazinski, 2007).

Abouzeid (2008) afirma que as reservas mundiais de rochas fosfatadas de alto teor em P_2O_5 e, conseqüentemente, baixo teor de impurezas estão sendo esgotadas. Em função disso a USGS (2003) sugeriu a diminuição em 1% a cada década do teor do minério fosfático a cada década.

As estimativas das reservas de fosfatos mundiais e as avaliações dos depósitos passíveis de exploração variam grandemente e determinar o tempo em que estas jazidas se esgotarão também oscila muito. Contudo, é fato que as reservas de fosfato são finitas e não renováveis em curto período de tempo geológico (Abouzeid, 2008).

Haarr (2005) faz uma estimativa de aumento populacional mundial de 50% no período de 50 anos, aumentando assim o consumo “*per capita*” de cereais. O crescimento da demanda por alimentos, resulta no aumento do uso de terras agricultáveis com o passar dos anos e, conseqüente, aumento da demanda por fertilizantes.

O tempo estimado para exaustão das reservas de fosfato está entre 60 e 130 anos. Com a diminuição da produção do fosfato e conseqüente aumento em função da demanda, novas reservas de fosfato se tornarão econômicas (Abouzeid, 2008). Jasinski (2007) utilizando a atual produção de fosfato por ano (150Mt) e as reservas exploráveis de todas as jazidas produtivas (18Bt), determinou que o tempo de vida destas reservas em torno de 120 anos.

Os depósitos ígneos de fosfato estão associados a complexos ultrabásicos alcalinos. O minério fosfático extraído em depósitos magmáticos compreende 16% da produção mundial (Araxá; Tapira; Catalão; Jacupiranga; Palabora; Glendowa; Dorowa; Tundulu; Sukulu; Siilinjärvi; Sokli; Khibini e Kovdor; Grangesberg; Oshurkov; Cargill; Singhbum e Eppawalen (Cook, 1984). Os fatores importantes para a formação desses depósitos ígneos fosfáticos são as injeções multifásicas de carbonatitos e foscoritos e o processo de alteração intempérica, que possibilitaram a concentração natural do minério fosfático, viabilizando sua extração.

Os complexos ultrabásicos alcalinos carbonatíticos são bastante susceptíveis a processos de alteração, devido à sua mineralogia, principalmente aqueles corpos que ocorrem em regiões de clima tropical. Nesses complexos, desenvolvem-se coberturas intempéricas com dezenas a centenas de metros de espessura, sendo responsáveis pela formação de depósitos residuais de vários elementos como Nb, P, U, Cu, Ti, ETR, Ba, entre outros.

Lemos (1990), Pereira (1991), Imbernon (1993), Lenharo (1994), Torres & Gaspar (1995), Torres (1996), Torres & Gaspar (1996), Pereira *et al.* (1997), Toledo (1999), Ferrari (2000), Ferrari *et al.* (2001), Toledo *et al.* (2004) e Torres *et al.* (2005) estudaram a formação destas coberturas intempéricas, os processos de alteração e a evolução geoquímica e mineralógica deste perfil em complexos alcalinos carbonatíticos.

A exploração de apatita em complexos carbonatíticos em regiões tropicais ocorre essencialmente no manto de intemperismo, devido ao processo de transformação intempérica diferencial, concentrando a apatita primária e desestabilizando as fases silicáticas primárias, produzindo óxidos e hidróxidos de Fe e Al e argilominerais, e carbonáticas.

Com esta pressão de mercado por alimentos e biocombustíveis o aumento da demanda dos fertilizantes sem o aumento imediato da produção para suprir esta necessidade, faz-se necessário pesquisas em depósitos ígneos primários de fosfato, como aqueles de Jacupiranga e Siilinjärvi. Esses dois depósitos ígneos carbonatíticos exploram a rocha fresca, a mina de

Cajati (SP) no Complexo carbonatítico de Jacupiranga e a mina de Kemira no Complexo carbonatítico de Siilinjärvi na Finlândia.

Trabalhos existentes sobre desenvolvimento tecnológico enfatizam os estudos de liberação de agregados, minerais de ganga e as rotas de beneficiamento e os tipos de coletores e depressores que proporcionam maior eficiência para a concentração de apatita por flotação (Abouseid, 2008; Abouseid *et al.*, 1980; Segul *et al.*, 2006; Zafar *et al.*, 2006; Blazy & Bouhaouss, 2005; Emich, 1984; Zhong *et al.*, (1991 e 1993); Sorensen (1973); Mishra (1979 e 1982); Houot (1982); Rodrigues & Brandão (1993); Guimarães e Peres (1999); Sant’agostino (2001) e Schnellat *et al.* (2002).

A literatura sobre a caracterização química da superfície (agregados, películas e inclusões) da apatita por XPS e a identificação de coberturas nanométricas identificadas por AFM é de ordem particular, restrita a relatórios técnicos reservados realizados por empresas.

Os resultados desta caracterização de superfície do minério apatítico têm como finalidade gerar informações que possam subsidiar novas rotas tecnológicas para concentração deste minério e viabilizar a exploração de novas jazidas ígneas de apatita de origem primária.

I.1- Justificativa

Com mais de 30 anos de exploração ininterrupta, o minério apatítico oxidado (no manto de intemperismo) da mina do Barreiro em algum momento se exaurirá. Contudo, existe um depósito de fosfato na rocha fresca intacto, necessitando do desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem seu aproveitamento.

Estas jazidas de fosfato ígneo em material intemperizado têm, *a priori*, potencial para gerar depósitos econômicos em rocha fresca, a exemplo de Cajati, no Complexo Carbonatítico de Jacupiranga.

Estudos de caracterização química superficial da apatita em rocha fresca na região da mina do Barreiro não foram realizados. Este tipo de estudo é capaz de gerar informações importantes para viabilização do minério primário.

I.2- Objetivos

I.2.1- Objetivo geral

Caracterização física e química do proto-minério apatítico do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro, na área de Mineração do Barreiro (Bunge).

I.2.2- Objetivos específicos

- A) Identificar, descrever e classificar as rochas amostradas por furos de sonda.
- B) Determinar a composição química total por EPMA.
- C) Determinar a composição química da superfície da apatita por XPS.
- D) Estudar a microtopografia, película e feições de dissolução da superfície da apatita por MEV/EDS e AFM.

I.3- Localização e acesso

O complexo carbonatítico do Barreiro localiza-se no estado de Minas Gerais, na região do Triângulo Mineiro, no município de Araxá, 9 Km a sul do centro urbano. Suas coordenadas geográficas são; 19°38' de latitude sul e 46°56' de longitude oeste.

O acesso para o complexo do Barreiro pela cidade de Brasília faz-se pela Br- 040 até a cidade de Cristalina, desta pela Br- 050 até a cidade de Uberlândia, desta pela Br- 452 até a cidade de Araxá, percorrendo 568 Km. A área em estudo se localiza na Mineração do Barreiro, situada a 9 Km a sul de Araxá (Fig. 1.2).

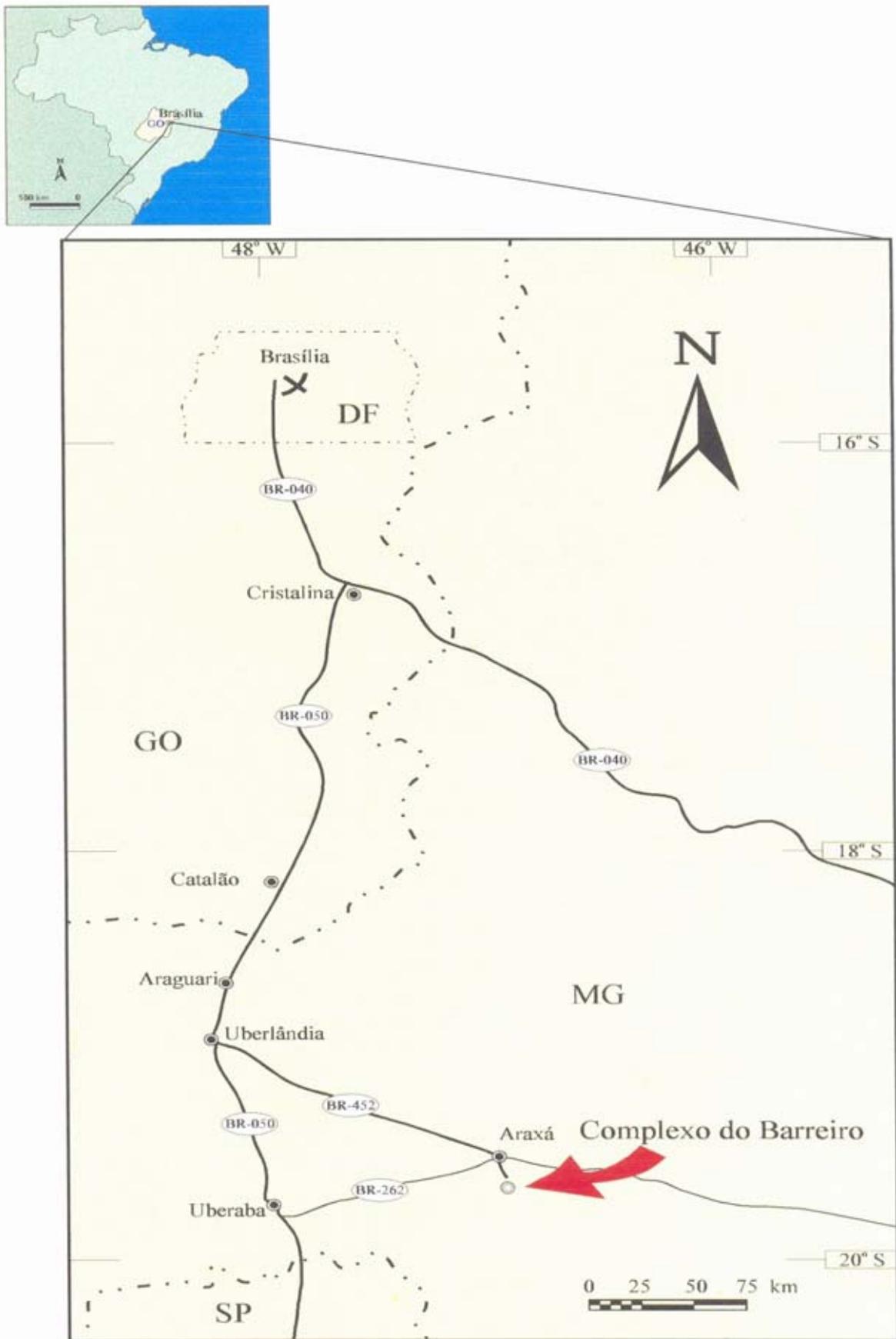


Figura 1.2: Localização do Complexo Carbonatítico do Barreiro.

II- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1- Introdução

Nesta seção serão abordadas as ocorrências de apatita em rochas ígneas alcalinas carbonatíticas, a estrutura e as principais substituições na apatita, às formas de beneficiamento e concentração, os processos de dissolução da superfície da apatita e os trabalhos realizados no Complexo Carbonatítico do Barreiro.

II.2- Apatita em rochas ígneas

Cerca de 16% da produção de fosfato mundial é de origem ígnea. Esta quantidade é relativamente pequena quando comparados com os outros tipos de concentração de fosfato como os depósitos sedimentares marinhos (Cook, 1984 e Abouzeid, 2008).

A apatita associada a complexos carbonatíticos pode ocorrer em rochas silicáticas (piroxenitos, bebedouritos), carbonatitos e rochas da série foscorítica (apatita + magnetita + silicato magnésiano, como olivina, diopsídio ou flogopita). Foscoritos são encontrados apenas em complexos alcalino-carbonatíticos, sendo formados por processos de diferenciação magmática, como cristalização fracionada e/ou imiscibilidade de líquidos (Krasnova *et al.*, 2004a,b).

Em complexos carbonatíticos onde a mineralização de apatita está intimamente associada aos de diques, veios e vênulas de foscoritos (Krasnova *et al.*, 2004a,b; Abouzeid, 2008), como é o caso no Complexo Carbonatítico do Barreiro, e a viabilidade econômica deste depósito está condicionada ao volume destes foscoritos.

II.2.1- Formação dos foscoritos

Segundo Le Maitre (2002), foscorito é uma rocha ígnea plutônica formada por magnetita, olivina e apatita associada a complexos carbonatíticos. O termo foscorito foi derivado originalmente do nome “Phosphate Development Corporation, PHOSCOR”, para descrever as rochas com magnetita, olivina e apatita do Complexo de Phalaborwa, África do Sul (Lee *et al.*, 2004).

Foscoritos são rochas raras, descritas em apenas 21 localidades do mundo, todas associadas a complexos alcalino-carbonatíticos, apesar de haver mais de 500 destes complexos conhecidos. A maioria dos foscoritos é espacial e temporalmente associada com carbonatitos, formando uma série multifásica foscorito-carbonatito (Krasnova *et al.*, 2004a,b).

Brod *et al.* (2004) descrevem os foscoritos como uma das três séries petrogenéticas que compõem os complexos alcalino-carbonatíticos da Província Ígnea do Alto do Paranaíba. As rochas desta série ocorrem em todos os complexos carbonatíticos da província e são classificadas pelas variações modais de apatita, magnetita e olivina.

II.2.1.1- Nomenclatura e classificação dos foscoritos

A primeira classificação e nomenclatura detalhada para foscoritos foi proposta por Yegorov (1993) para rochas foscoríticas da série ijolito-carbonatito nos complexos alcalino carbonatíticos da província Maymecha-Kotui. Yegorov (1993) utilizou uma classificação modal com os minerais essenciais (forsterita, magnetita e apatita) nos vértices de um diagrama triangular.

Krasnova *et al.* (2004b) propuseram incluir piroxênio e flogopita no vértice da olivina, definindo assim um vértice dos silicatos (Figura 2.1).

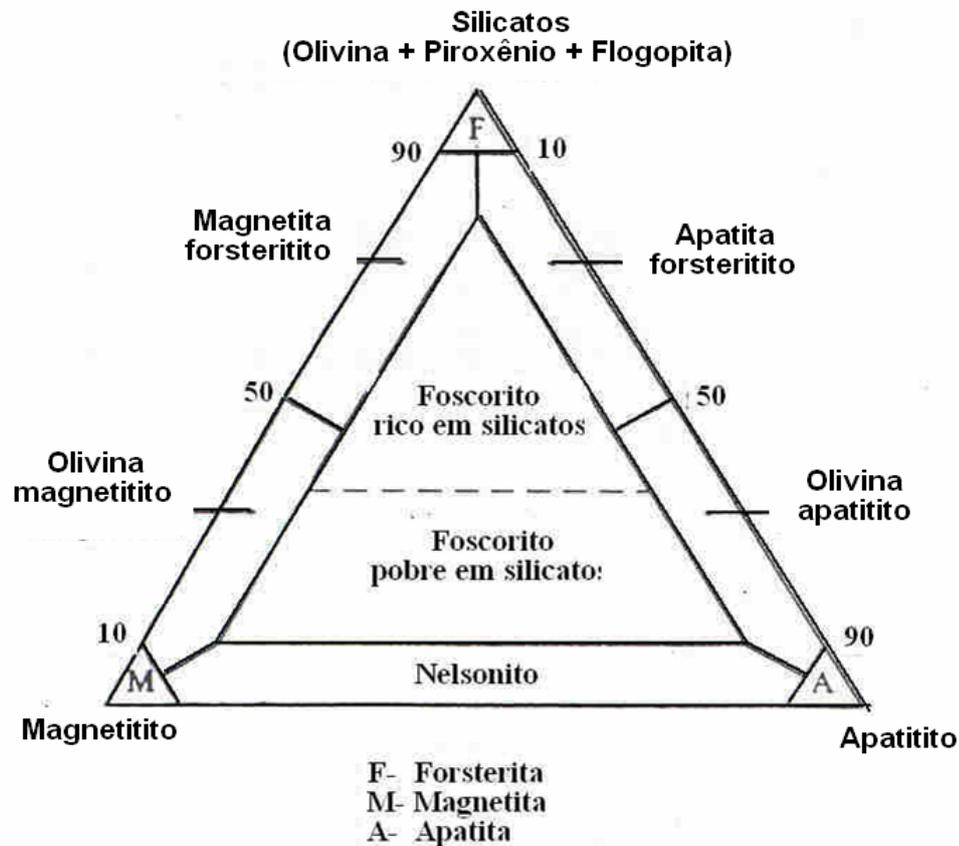


Figura 2.1: Classificação das rochas foscoríticas segundo Yegorov (1993) e modificada por Krasnova *et al.* (2004a).

II.3- Composição química da apatita

Nas rochas ígneas e metamórficas a ocorrência de fosfatos é limitada e dominada pela ocorrência de apatita. Esta é vista como um indicador das condições de formação das rochas hospedeiras; sua composição sugere o comportamento da evolução do magma e cujo teor de F-Cl-OH tem sido proposto como indicador de fugacidade de voláteis durante o processo magmático (Nash, 1984). Sob condições oxidantes normais da crosta terrestre e manto superior, o fósforo é presente como ânion fosfato $(\text{PO}_4)^{-3}$.

II.3.1- Definição

O termo apatita é somente utilizado para designar os fosfatos de cálcio, ocorre como um dos minerais acessórios mais comuns em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares.

Segundo Nathan (1984), os minerais que constituem a série das apatitas, são os mais importantes portadores de fósforo na natureza, possuindo estrutura hexagonal ($P6_3/m$), cuja fórmula geral é;



Os elementos mais comuns que ocupam a posição A são: Ca, Sr, Ba, Cd e Pb, sendo possível ainda ocorrer substituições por outros cátions monovalentes (Na, K, Ag e Li), bivalentes (Mn, Mg, Zn, Br, Fe, Ni, Cu, Cr, Co e Rh), trivalentes (Sc, Y, Bi, Al e ETR) e tetravalente (U) (Nathan, 1984).

Na posição tetraédrica $(\text{XO}_4)^{-3}$, pode ocorrer extensas substituições onde à posição X pode ser; P, C, As, V, Mn, Cr, S e Si, como grupos aniônicos bivalentes $(\text{CO}_3)^{-2}$, $(\text{SO}_4)^{-2}$, CrO_4 $^{-2}$, trivalentes $(\text{PO}_4)^{-3}$, $(\text{CO}_3\text{F})^{-3}$, $(\text{CO}_3\text{OH})^{-3}$ e tetravalentes $(\text{AsO}_4)^{-4}$, $(\text{SiO}_4)^{-4}$ (Nathan, 1984).

A posição Z pode ser ocupada por OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , O^{-2} e CO_3^{-2} (Nathan, 1984).

As variedades mais frequentes de apatita são representadas pela série isomórfica fluorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, clorapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, hidroxiapatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, e carbonato-apatita $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH})]$ (Nathan, 1984).

II.3.2- Estrutura

A estrutura da apatita está organizada no grupo espacial de simetria $P6_3/m$ (Náray-Szabo, 1930 e Mehmél, 1930 apud Costa Júnior, 2002) (figura 2.2), apresentando dois planos paralelos de simetria. É formada por um sítio tetraédrico $(\text{PO}_4)^{-3}$, que está ligado ao Ca em dois sítios estruturais diferentes. O primeiro sítio denominado de Ca(I), possui coordenação 9, pois está unido a nove átomos de oxigênio. O segundo, denominado de Ca(II), possui

coordenação sete, está ligado a seis átomos de oxigênio e um de flúor, cloro ou a uma hidroxila. Cada átomo de oxigênio está ligado a um átomo de fósforo, um átomo de Ca(I) e dois átomos de Ca(II).

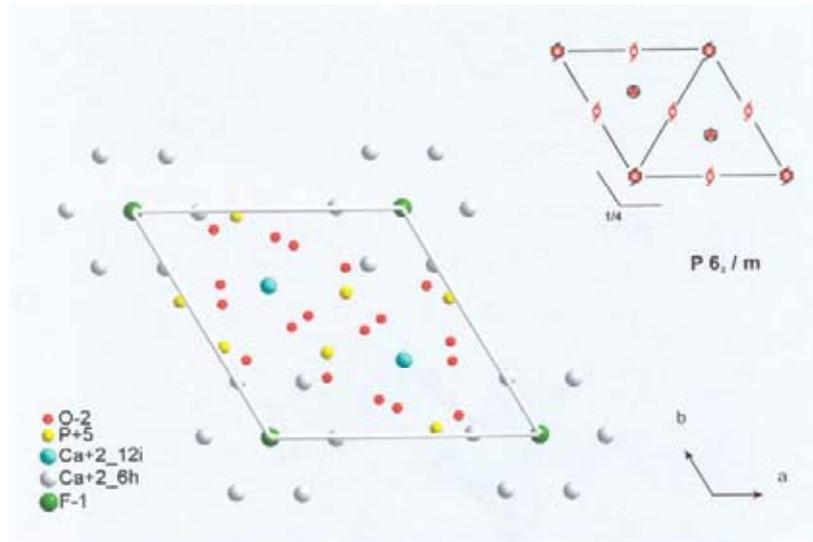


Figura 2.2- Cella unitária da apatita e distribuição elementar, grupo espacial de simetria $P6_3/m$ (Náray-Szabó, 1930; Mehmel, 1930 apud Costa Júnior, 2002).

II.3.2.1- Substituições

As substituições dentro da rede cristalina da apatita são variadas, podendo haver um número elevado de combinações, sendo quase impossível de encontrar um cristal puro na natureza.

As principais substituições que frequentemente ocorrem na estrutura dos cristais de apatita estão descritas abaixo.

II.3.2.1.1- Substituições no sítio catiônico

As substituições mais importantes que ocorrem na estrutura da apatita são observadas nos sítios Ca(I) e Ca(II). Estas substituições refletem também mudanças e trocas no sítio tetraédrico, para manutenção do equilíbrio de carga na estrutura.

Os elementos que podem ocorrer no sítio catiônico da apatita podem ser influenciados pelas substituições ocorridas nos sítios tetraédrico e aniônico devido às compensações de cargas (Hogarth, 1989).

Hogarth (1989) mostra que as apatitas dos complexos alcalinos carbonatíticos apresentam maior substituição do sítio catiônico por Sr^{+2} em relação às apatitas de origem sedimentar e ígnea de origem ácida a intermediária.

As substituições dos íons de Ca^{+2} nos sítios Ca(I) e Ca(II), por inúmeros cátions, inclusive de valências diferentes apresentam as seguintes características: A) grande tamanho do raio iônico de 1,18 Å no sítio Ca(I) e de 1,06 Å no sítio Ca(II), sendo substituídos por íons de raios menores e maiores (ex: Mg^{+2} (0,66 Å), Mn^{+2} (0,80 Å), Na^{+} (0,97 Å) e ETR^{+3} (0,85 a 1,2 Å), Sr^{+2} (1,12 Å), Ba^{+2} (1,32 Å); B) as distâncias interatômicas no sítio Ca(II) são afetadas pelas substituições tanto por cátions quanto por ânions, estas variações são menos regulares que aquelas observadas no sítio Ca(I); C) a valência de ligação de cada cátion que substitui o Ca determinará o sítio preferencial onde estes cátions substituintes entrarão (Ca(I) ou Ca(II)) (Hughes *et al.*, 1991; Walter, 1991; Fleet & Pan, 1994, 1995a, 1995b).

Uma das principais substituições ocorridas no sítio catiônico para as apatitas ígneas em complexos carbonatíticos brasileiros é entrada do Sr^{+2} no lugar do Ca^{+2} (Lenharo, 1994; Torres, 1996; Ferrari, 2000; Ferrari *et al.* 2001; Toledo *et al.* 2004, Torres *et al.*, 2005).

Os minerais de apatita presentes em rochas ígneas e metamórficas são considerados uma das fases mais importantes no controle da variação dos ETR em rochas ígneas (Nash, 1972; Watson & Capobiano, 1981; Watson & Green, 1981; Watson & Harrison, 1984). Sua distribuição entre os sítios Ca(I) e Ca(II) em apatitas, tem sido objeto de inúmeros estudos nos últimos 25 anos (Hughes *et al.*, 1991).

Borisov & Klevkova (1963 apud Hughes *et al.*, 1991) concluíram que as substituições dos ETR em apatitas ocorrem preferencialmente no sítio Ca(II). Por outro lado Urasov e Khudolozhkin (1975) sugeriram que os elementos mais eletronegativos que o Ca tendem a ocupar o sítio Ca(I), mais covalente, enquanto que os elementos mais eletropositivos tendem a ocupar o sítio Ca(II), mais iônico. Os ETR leves possuem raios iônicos maiores que o do Ca e valores mais eletronegativos e ocupam preferencialmente o sítio Ca(I).

Cockbain & Smith (1967), admitiram que os átomos de lantânio distribuem-se indistintamente entre os sítios Ca(I) e Ca(II).

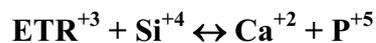
Mackie e Young (1973 apud Hughes *et al.*, 1991), em estudos em apatitas sintéticas, concluíram que o sítio preferencial do Nd depende se este foi introduzido no sistema em forma de Nd_2O_3 ou NdF_3 . Para flúor apatitas dopadas com Nd_2O_3 , o Nd posiciona-se preferencialmente no sítio Ca(I), enquanto que em flúorapatitas dopadas com NdF_3 , o Nd ocupa os dois sítios em, proporções aproximadamente iguais.

Segundo Hughes *et al.* (1991) a distribuição dos ETR nos sítios do Ca, mostram uma preferência para o sítio Ca(II) na estrutura das apatitas. A razão $\text{ETR}_{\text{CaII}}/\text{ETR}_{\text{CaI}}$ de quatro cristais estudados variam entre 1.76 e 3.00.

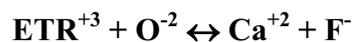
O raio iônico para os ETR, do La em direção ao Lu, varia de aproximadamente 1.10Å a 0.92Å para coordenação sete, e de 1.22Å a 1.03Å para coordenação 9. O raio iônico do Ca no sítio Ca(I) (coordenação 9) é de 1.18Å, sendo similar aos raios iônicos dos ETR leves de coordenação sete (raio do $\text{Ce}^{+3} \sim 1.196\text{Å}$) e o raio do Ca no sítio Ca(II) (coordenação 7) é de 1.06Å, sendo mais similar aos ETR leves de coordenação sete (raio do $\text{Ce}^{+3} \sim 1.07\text{Å}$). Portanto o raio iônico não é um fator selecionador preferencial dos ETR nos sítios Ca(I) e Ca(II) em apatitas (Hughes *et al.*, 1991). Estes autores, entretanto, observaram, com base nas somas de valência de ligação em ETR no sítio Ca(I) e Ca(II) realizados por refinamento de estrutura em cristais de apatita, que os ETRs apresentam uma preferência entre os sítios Ca(I) e Ca(II). Os elementos Ce, La e Pr substituem preferencialmente o sítio Ca(II), enquanto que o Pr e Sm, substituem preferencialmente o sítio Ca(I) e o Nd ocorre substituindo ambos os sítios indistintamente.

Fleet e Pan (1995b) destacam também a importância da valência de ligação como controlador de preferência dos ETRs nos sítios do Ca em apatitas.

A substituição dos ETR^{+3} por Ca^{+2} na estrutura da apatita, requer uma substituição concomitante para manter o equilíbrio de carga na estrutura. As principais substituições observadas em apatitas de rochas alcalinas são (Ronsbo, 1989; Hughes *et al.*, 1991):



Fleet & Pan (1994, 1995a, 1995b) sugerem, além destas equações de equilíbrio descritas acima, mais duas;



II.3.2.1.2- Sítios aniônicos da apatita

Os sítios aniônicos, tetraédrico relacionado ao ânion PO_4^{-3} e o sítio monovalente posicionados nos canais relacionados ao F^{-} , OH^{-} e Cl^{-} da apatita, são os mais importantes, pois designam o tipo de apatita.

Nestes sítios, ocorrem também substituições importantes, principalmente a do íon CO_3^{-2} . Em função da ocupação pelo carbonato do sítio tetraédrico e aniônico monovalente (canais) pode haver dois tipos de apatita carbonatada, a apatita do tipo A (Wallayes 1968, Bonel 1972, Trombe *et al.* 1968, Massuyes *et al.* 1969, todos estes apud Toledo & Pereira

2001) e a apatita do tipo B (Bonel, 1972, Legeros 1965, Legeros 1967, Labarthe 1973, Vignoles & Bonel 1978, todos apud Toledo & Pereira 2001).

Apatita do Tipo A – O íon carbonato ocorre substituindo os ânions do sítio monovalente.

Apatita do Tipo B - O íon carbonato ocorre substituindo os ânions do sítio tetraédrico.

O grande problema do sítio catiônico é a dificuldade de quantificação destes ânions e a determinação do sítio onde se encontra. Os métodos analíticos utilizados para esta finalidade são a espectroscopia de infravermelho e RAMAN (Ferrari 2000, Toledo & Pereira 2001)

II.3.2.1.2.1- Substituições no sítio tetraédrico

- Substituição por CO_3^{-2}

A presença de carbonato em apatitas foi confirmada em francolitas sedimentares de origem marinha (Nathan, 1984). As francolitas exibem substituições isomórficas sistemáticas, tanto nos cátions quanto nos ânions, sendo que a mais importante e característica substituição é a do ânion fosfato (PO_4^{-3}) pelo carbonato (CO_3^{-2}) (Nathan, 1984).

Historicamente, várias teorias foram elaboradas para justificar a presença do carbonato nas apatitas tais como; a) o carbonato presente em fase separada; b) adsorvido na superfície das apatitas cristalinas; c) fazendo parte da estrutura da apatita. Atualmente, a maioria dos autores acredita que o (CO_3^{-2}) substitui o ânion (PO_4^{-3}) em apatitas naturais (Nathan, 1984).

Trueman, (1966) Gulbrandsen, (1966), McConnell (1970), Bacquet *et al.*, (1980) e Hogarth (1989) afirmam que para haver o equilíbrio de carga, na substituição do (PO_4^{-3}) por (CO_3^{-2}), este último tem de estar acompanhado por um íon monovalente (F^- ou OH^-), formando uma molécula de ($\text{CO}_3.\text{OH}^{-3}$) ou ($\text{CO}_3.\text{F}^{-3}$), o que gera um tetraedro distorcido, ou por uma deficiência de íons de Ca^{2+} .

Contudo, segundo Toledo & Pereira (2001), este tipo de substituição ($\text{CO}_3.\text{OH}^{-3}$) ou ($\text{CO}_3.\text{F}^{-3}$) nunca foi demonstrada ocorrer no sítio tetraédrico em função dos problemas de repulsão entre estes dois ânions e a geometria necessária a uma substituição do ânion tetraédrico de fosfato.

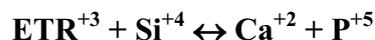
A substituição do íon carbonato parece não estar somente ligada às substituições de equilíbrio dentro do sítio tetraédrico. A existência de excesso de F^- na apatita parece ser uma realidade inquestionável, ou seja, o F^- ocorre também fora do sítio aniônico monovalente (canais), nos interstícios, sendo o fator que promove o equilíbrio estequiométrico da substituição do PO_4^{-3} pelo CO_3^{-2} no sítio tetraédrico. Esta explicação atualmente é a mais

aceita pela comunidade científica, porém é uma questão polêmica, ainda em aberto, necessitando de explicações sobre os tipos de substituições que ocorrem para haver o equilíbrio estequiométrico do mineral. (Regnier *et al.*, 1994, Toledo & Pereira 2001 e Toledo *et al.*, 2004).

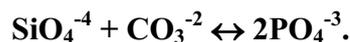
Comodi & Liu (2000) estudando apatita de carbonatito extrusivo do complexo de Kasekere na África, identificaram, por IR e RAMAN, a presença do íon carbonato tanto no sítio tetraédrico quanto nos canais, ocorrendo ambas as substituições (Tipo A e Tipo B) na mesma apatita.

- Substituição por Si⁺⁴

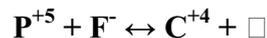
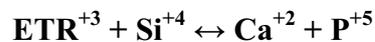
Segundo Sommerauer e Katz-Lehnert (1985), Roeder *et al.* (1987, apud Hogarth, 1989), Ronsbo (1989), Hughes *et al.* (1991) e Liu & Comodi (1993) ocorre a substituição do PO₄⁻³ por SiO₄⁻⁴ no sítio tetraédrico. Para haver o equilíbrio de cargas Roeder *et al.* (1987), Ronsbo (1989) e Fleet e Pan, (1995a) propõem que esta substituição seja acompanhada por substituições acopladas no sítio catiônico por;



Sommerauer e Katz-Lehnert (1985) em detalhada investigação de refinamento de estrutura em hidroxí-apatitas do Complexo Alcalino de Kaiserstuhl, propuseram um novo mecanismo de substituição do ânion (PO₄)⁻³, segundo a equação de equilíbrio de carga;



Hogarth (1989) propõe três possíveis substituições conjugadas para o sítio tetraédrico da apatita entre Si⁺⁴ e outros elementos;



Segundo Liu & Comodi (1993) o exato mecanismo de substituição do (PO₄)⁻³ por (CO₃)⁻² na estrutura da apatita, é ainda uma questão em aberto, necessitando de estudos mais detalhados.

II.3.2.1.2.2- Substituições no sítio aniônico monovalente (canais)

Nathan (1984) mostra que o sítio aniônico monovalente pode ser ocupado pelos íons F^- , OH^- , Cl^- e CO_3^{2-} . Com menor frequência outros íons também pode ocupar este sítio I^- , Br^- e O^{2-} .

O F^- não é exclusividade deste sítio, sendo observado o excesso estequiométrico, provavelmente devido à compensação de cargas necessárias pela substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} (Sommerauer & Katz-Lehnert 1985, Regnier *et al.* 1994, Toledo & Pereira 2001).

O teor de F^- nas apatitas é muito variável, podendo ou não ocorrer em excesso estequiométrico. Este excesso de F^- no sítio aniônico está associado ao F^- posicionado fora dos canais, situados em posições intersticiais da estrutura, acompanhando a substituição do $(PO_4)^{3-}$ por $(CO_3)^{2-}$. (Regnier *et al.*, 1994; Toledo, 1999; Toledo *et al.*, 1999; Ferrari, 2000, Toledo & Pereira 2001, Ferrari *et al.* 2001 e Toledo *et al.*, 2004).

Regnier *et al.* (1994), Toledo & Pereira (2001), Ferrari *et al.* (2001) e Toledo *et al.* (2004) discutem a complexidade da determinação de OH^- e F^- no sítio aniônico. O OH^- , na maioria das vezes, é determinado, por muitos autores, apenas pela simples subtração do valor do F^- analisado pelo número total de átomos por fórmula unitária do sítio aniônico ($1-F = OH$). Neste caso, para a determinação de OH^- a técnica que parece ser a mais adequada é por carga elétrica.

II.4- Formas de beneficiamento e concentração do minério apatítico

Segundo Abouzeid (2008) as técnicas utilizadas para concentração de apatita são: 1- redução do tamanho das partículas (“*size reduction and screening*”); 2- Atrito e classificação (“*attrition scrubbing and classification*”); 3- Separação eletrostática (“*electrostatic separation*”); 4- Separação magnética (“*magnetic separation*”); 5- Dissolução química dos carbonatos (“*chemical dissolution of carbonates*”); 6- Flotação (“*flotation*”). Estes métodos de concentração de apatita são utilizados em função do tipo de apatita (composição química e cristalinidade) e o tipo de ganga associada a esta. Algumas técnicas são utilizadas conjuntamente como a separação magnética e flotação. Destas técnicas de concentração a mais utilizada (>60%) é a flotação.

II.4.1- Principais fontes de minério fosfatado

Segundo Straaten (2002 e 2007) existem cinco tipos principais de fontes de fosfatos no mundo:

- 1- Fosfatos de origem marinha.
- 2- Fosfatos de origem ígnea.
- 3- Fosfatos de origem metamórfica.
- 4- Fosfatos de origem biogênica.
- 5- Fosfatos como resultado de concentração intempérica.

Segundo Emich (1984) 75% dos depósitos mundiais de fosfato são de origem sedimentar marinha, 15 a 20% são de origem ígnea, metamórfica e de concentração intempérica, e 2 a 3% de origem biogênica (acumulação de guano de aves e morcegos).

Abu-Eishad *et al.* (1991) e Straaten (2002) descrevem os principais tipos de fosfatos que ocorrem em cada tipo de depósitos são:

- 1- Fluorapatita: encontrada principalmente em rochas ígneas e metamórficas.
- 2- Hidroxiapatita: encontrada principalmente em rochas ígneas e metamórficas e em depósitos biogênicos (ossos e espinhas de peixes).
- 3- Carbonatohidroxiapatita: encontrada principalmente em ilhas e cavernas sob a forma de guano (excrementos de pássaros e morcegos).
- 4- Francolita: encontrada somente em depósitos sedimentares marinhos.
- 5- Dahllita: encontrada em sedimentos de origem marinha.
- 6- Colofana: encontrada em sedimentos de origem marinha.

II.4.2- Tipos de beneficiamento

Os tipos minérios fosfatados apresentam uma grande diversidade de minerais de ganga. Em um mesmo tipo de minério fosfático pode haver diferenças entre a proporção dos minerais de ganga e até minerais diferentes (Abouseid *et al.*, 1980 e Abouzeid, 2008).

Abouseid *et al.* (1980) classifica os seis principais tipos de minério fosfatado e as principais técnicas de beneficiamento utilizadas para concentração do minério apatítico.

1) Minério silicoso

Este minério silicoso contém quartzo, calcedônia e outros diferentes tipos de sílica como ganga. A concentração do minério apatítico pode ser realizada pelo método de flotação e concentração gravimétrica densitária.

2) Minério argiloso

Este minério argiloso contém argilas, óxidos e hidróxidos de Fe e silicatos de Alumínio como material de ganga. A remoção destes minerais de ganga pode ser realizada por simples deslamagem e atrito (“*scrubbing*”) e, em alguns casos, dispersante para liberar os argilominerais.

3) Minério calcário de origem sedimentar

Este tipo de minério possui como ganga calcita e/ou dolomita (mais comum) e sílica (menos comum). A separação dos carbonatos por gravidade é difícil em função da densidade similar à da apatita e ao tamanho muito pequeno. A separação por flotação para remoção dos carbonatos não é simples. A eficiência da técnica de flotação neste tipo de depósito torna-se eficiente somente quando a apatita estiver quase totalmente liberada e em tamanhos relativamente grossos. Nas rochas frescas para haver a liberação quase que total da apatita é gerado material extremamente fino, inviabilizando o método.

A técnica alternativa utilizada para este tipo de minério é o processo de calcinação. Este eleva a temperatura em torno de 800 a 1000°C desestabilizando a calcita e dolomita, liberando CO₂ e formando CaO e MgO. Estes são eliminados como hidróxidos pelo processo de “*quenching*” em água e lavagem. O reagente químico mais utilizado para a remoção do hidróxido de Ca e Mg é o NH₄Cl (cloreto de amônia) (Abouzeid, 2008).

Segundo Sengul *et al.* (2006) e Zafar *et al.* (2006) a dissolução química da calcita e dolomita de rochas calcárias ricas em apatita, sem o processo de calcinação, utilizando-se ácidos orgânicos sem comprometer a superfície da apatita, em escala de bancada.

4) Minério fosfático associado com matéria orgânica (fosfato preto)

Segundo Blazy & Bouhaouss (2005) este tipo de minério é calcinado a baixa temperatura, aquecido a 800°C, para a queima e volatilização da matéria orgânica, sem afetar a qualidade do minério fosfático.

5) Minério fosfático contendo mais de um tipo de minerais de ganga

Muitos depósitos sedimentares marinhos de fosfato contêm misturas de constituintes indesejáveis. Este tipo de minério necessita de uma série de processos conjugados que dependem dos minerais de ganga e suas proporções existentes. Estes processos conjugados iniciam com a cominuição das partículas, combinação de atrito (“*scrubbing*”), deslamagem, flotação, separação gravimétrica e/ou calcinação.

6) Minério fosfático de origem ígnea ou metamórfica

Os principais minerais de ganga deste minério são os sulfetos, magnetita, calcita, dolomita, siderita e ankerita (sendo os dois primeiros mais comuns de ocorrer), piroxênio,

flogopita, olivina, dentre outros. Os processos conjugados para concentração do minério apatítico inicia-se com atrito e choque (“*scrubbing*” e “*crushing*”) das partículas, deslamagem, separação magnética e flotação. Esta última depende dos tipos de minerais de ganga. Contudo a flotação é um processo comum para este tipo de minério (Emich, 1984).

II.4.3- Processo de concentração de apatita ígnea por flotação

O processo de beneficiamento e concentração de apatita de origem ígnea (complexos alcalinos carbonatíticos) é realizado através de processo de flotação (Abouzeid, 2008).

Segundo Zhong *et al.* (1991) a eficiência da separação do grão de apatita dentro da célula de flotação depende de alguns fatores: a) tipo de apatita, de origem sedimentar ou ígnea. b) impurezas na superfície como carbonatos e/ou quartzo. Para cada tipo de apatita e ganga (quartzo, barita, calcita, dolomita e silicatos) são utilizados coletores diferentes.

Zhong *et al.* (1991) utilizou três estágios de flotação com reagentes diferentes para separar a dolomita da apatita.

Quanto maior a superfície específica do grão de apatita melhor será a sua flotabilidade, ou seja, quanto mais limpa for à superfície da apatita (inclusões e recobrimentos) melhor será a resposta no processo de flotação (Zhong *et al.*, 1993).

A elevada flotabilidade das apatitas ígneas em relação as sedimentares é atribuída às diferentes propriedades físicas e a composição química (Sorensen, 1973; Mishra, 1979 e 1982; Houot, 1982).

Sorensen (1973) e Houot (1982) mostram que quanto maior a concentração de F^- , maior será a flotabilidade da apatita, justificando a maior flotabilidade das apatitas ígneas em relação às de origem sedimentar. Sorensen (1973) atribui o aumento da flotabilidade das apatitas com maior teor de F^- à formação de ligações do H^+ com os átomos de oxigênio do oleato (depressor) e os átomos de F^- da apatita. Contudo, a quimiosorção do oleato com o Ca^{+2} da apatita é o mecanismo de adsorção mais amplamente aceito (Ananthapadmanabhan & Somasundaran, 1985).

As apatitas com maior cristalinidade possuem maior flotabilidade em comparação com as de baixa cristalinidade. As apatitas com baixa cristalinidade estão associadas a origem sedimentar marinha, formadas a baixas temperaturas e presença do ânion CO_3^{-2} substituindo o PO_4^{-3} no sítio tetraédrico, (Mishra 1979 e 1982).

Corroborando com as afirmações acima, Zevin *et al.* (1988) estudando o teor de CO_3^{-2} no sítio tetraédrico substituindo o ânion PO_4^{-3} nas francolitas (carbonato-fluorapatita) de Israel,

mostram que as francolitas mais ricas em carbonato, ou seja, mais pobres em PO_4^{-3} possuem menor cristalinidade.

Rodrigues & Brandão (1993) apresentam a correlação direta entre cristalinidade da apatita e a flotação das mesmas utilizando apatitas conhecidas de diversos locais como das de Durango (origem ígnea), Tapira e Catalão (Carbonatito, ígneo), Capim Grosso e Camisão (pegmatitos) e Monteiro e Itataia (metamórfica). O resultado mostrou que a apatita de Durango, Camisão e Capim Grosso apresenta a maior cristalinidade e maior flotabilidade, em seguida as apatitas dos carbonatitos Tapira e Catalão com intermediária flotabilidade e as apatitas de baixa cristalinidade de Igarassu, Monteiro e Itataia.

Guimarães & Peres (1999) realizaram testes de flotação utilizando as apatitas da mineração de fosfato do Barreiro. Os resultados obtidos mostram que a flotação da apatita está associada aos íons dissolvidos na solução. O excesso de íons de Mg^{+2} , Ca^{+2} e P^{+5} na solução diminui a recuperação da apatita na flotação. Os teores máximos de íons permitidos na solução para não prejudicar a flotação da apatita são de 30mg/l para Mg^{+2} , 20mg/l para Ca^{+2} e 10mg/l para P^{+5} .

Sant'agostino *et al.* (2001) identificaram 3 tipos de minério apatítico na mina de Cajati para estudos tecnológicos. Estes grupos foram classificados segundo o comportamento heterogêneo dos tamanhos das partículas de apatita, sendo divididos em grupo A (mais grosseiro, maior teor em P_2O_5), grupo B (enriquecido pela fração fina) e grupo C (concentração de apatita em material super fino). Os resultados dos testes de flotação mostraram diferentes comportamentos na recuperação. A planta de beneficiamento, em função dos tipos de minério, poderia ser ajustada para cada tipo para aumentar a recuperação da apatita.

A mina de Cajati (SP) é a única jazida de depósito ígneo primário no Brasil onde é retirado o minério fosfático (apatita). O processo de concentração da apatita ocorre com processos conjugados de moagem, separação magnética, deslamagem, recuperação de ultrafinos e flotação (Schnellrat *et al.*, 2002).

II.5- Estudo de películas e dissolução da superfície da apatita

A temática sobre os estudos de coberturas minerais também conhecida como filmes ou películas de recobrimento, que ocorrem sobre a superfície da apatita (mineral de minério em depósitos fosfáticos ígneos) foi exaustivamente pesquisada em revistas científicas especializadas nacionais e internacionais, não havendo nenhum relato sobre este tipo de estudo.

Gaspar (comunicação oral) cita a existência de relatórios técnicos reservados onde análises de superfície de mineral realizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) identificam coberturas nanométricas na apatita e XPS. Estas coberturas não são identificadas por MEV em função da limitação de resolução, comprometendo a concentração destas apatitas através do processo de flotação.

A maioria dos trabalhos científicos relata o desenvolvimento de métodos e técnicas utilizando principalmente a flotação, com diferentes tipos de óleos coletores e depressores para a remoção dos minerais de ganga e concentração da apatita. Porém, os problemas de recuperação continuam a ocorrer nas plantas de beneficiamento. Um dos principais problemas é a questão de apatitas liberadas que não flutam.

II.5.1- Estudo de dissolução da superfície da apatita

O estudo de dissolução da superfície da apatita é muito importante podendo influenciar diretamente no processo de beneficiamento e concentração. O simples fato de inserir a apatita em água ocorre inicia-se os processos de reações químicas de trocas iônicas e catiônicas na superfície da apatita. Submetendo a apatita em soluções alcalinas pode ocorrer o processo de precipitação secundária causado pela solubilização de elementos químicos da superfície da apatita, ocorrendo uma formação de composto inorgânico e precipitação por saturação deste na superfície da apatita (Higuchi *et al.*, 1965; Higuchi *et al.*, 1969; Antar *et al.* 2006; e Antar *et al.* 2007; Chairat *et al.* 2007a, b).

Os estudos de dissolução de apatita abrangem várias áreas da ciência em função desta ser a principal fonte de P^{+5} inorgânico na natureza. O P^{+5} é importante para as plantas, os animais e o homem. Este último contém P^{+5} nos ossos e dentes, necessitando para consumo e para fertilizante na agricultura (Dorozhkin, 1997a,b).

Estudos de dissolução de apatita são realizados por diversos ramos da ciência (medicina, odontologia, geologia, biologia, agronomia, engenharia de materiais, dentre outros), devido o P^{+5} de origem inorgânica ser absorvido pelos seres vivos e tornar-se parte de complexas estruturas orgânicas.

Como consequência desta transdisciplinaridade do P^{+5} na ciência, há um grande número de estudos de cinética de dissolução em água, meios ácidos, básicos controlados e tamponados, produzindo inúmeros artigos propondo diferentes modelos de dissolução (Dorozhkin, 1997a,b).

Dorozhkin (1997a,b) fez uma revisão dos estudos relativos à dissolução da superfície da apatita, destacando os principais modelos, a saber:

- a) Modelo de difusão e cinética ou superfície controlada.
- b) Formação de camadas inibidoras ricas em Ca.
- c) Membranas permo-seletivas similares.
- d) Mecanismos polinucleares.
- e) Esmalte dentário.
- f) Formação de “*etch pits*”.
- g) Dissolução congruente/incongruente (estequiométrica/não estequiométrica).
- h) Mecanismos de trocas de íons.
- i) Protonação (efeito catalítico de H^+ na superfície da apatita).

Dorozhikin (1997a,b) mostra que destes nove mecanismos de dissolução citados acima, apenas os três últimos podem ser considerados como uma tentativa para descrever os processos e mecanismos de reação que ocorrem durante a dissolução da superfície da apatita.

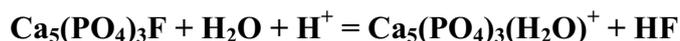
Todos os resultados teóricos e experimentais acima foram obtidos por diferentes técnicas sob diferentes condições experimentais. Diversos mecanismos de dissolução foram propostos e não existe um mecanismo de dissolução comum criado para apatita, resultando em diversos processos e mecanismos que descrevem uma dissolução específica para cada condição experimental. Ninguém propôs os diferentes dados obtidos em uma tentativa de criar um mecanismo de dissolução universal para as apatitas (Dorozhikin,1997a,b).

Higuchi *et al.*, (1965); Higuchi *et al.*, (1969), discutem as interações de prótons H^+ (protonação) PO_4^{-3} , F^- e ânions OH^- (anionização) que ocorrem na superfície da apatita ou na solução próxima à superfície e a dissolução incongruente do F^- , OH^- , Ca^{+2} e P^{+5} .

Dorozhikin (1997a,b) em uma tentativa de investigar os mecanismos e principais reações na superfície de fluorapatita, em uma solução com ácido fosfórico puro, produziu um caminho de dissolução e substituição na superfície das apatitas. A proporção atômica inicial entre Ca/P da fluorapatita era de 1,67. A dissolução da apatita é incongruente.

Estudos de infravermelho mostraram a entrada de OH^- na vacância produzida pela saída do F^- , com aumento do pico na banda $668cm^{-1}$ (Dorozhikin, 1997a,b). Os resultados experimentais mostram um caminho de reações de dissolução na superfície da apatita, seguindo uma ordem de dissolução iniciada pela remoção do F^- , seguida pela remoção do Ca^{+2} e P^{+5} , que será descrito abaixo.

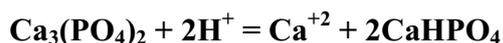
O modelo proposto por Dorozhkin (1997a,b) inicia-se pela dissolução do F^- na superfície da apatita. Esta remoção produz cargas positivas na superfície da apatita que levam a incorporação de H_2O por anionização nas vacâncias do F^- , produzindo cargas positivas. Esta reação está descrita da seguinte forma:



Em seguida ocorre o processo de dissolução e remoção de um cátion de Ca^{+2} da estrutura da apatita, com a diminuição da razão Ca/P até 1,50, menor que a razão inicial de 1,67 mostrando que a dissolução é incongruente, como descrita na equação abaixo;

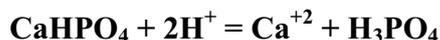
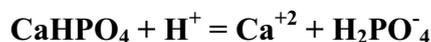


Há ainda a perda de outro cátion de Ca^{+2} formando o fosfato de cálcio ácido,



Neste momento ocorre uma mistura de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ com 2CaHPO_4 , e a razão Ca/P diminuiu para 1,1.

Após a remoção do F^- e do Ca^{+2} o próximo a ser removido são os ânions de $(\text{PO}_4)^{-3}$ formando compostos de hidrogenofosfato, segundo as seguintes reações;



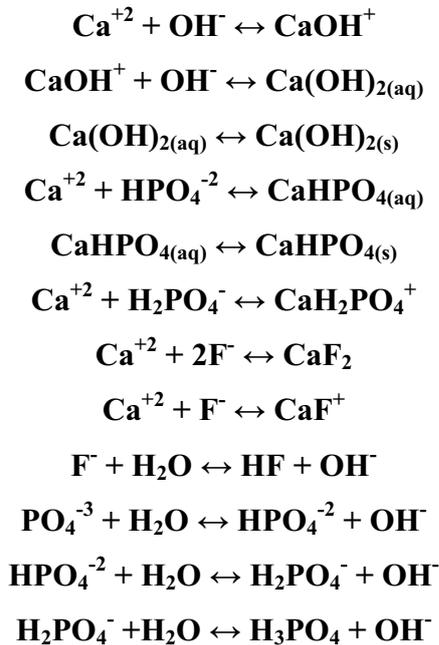
A formação destes compostos é identificado no espectro de infravermelho com surgimento de dois picos em 1100cm^{-1} e 1046cm^{-1} .

Dorozhikin (1997a,b), comparou os processos de dissolução descritos acima com a estrutura cristalina da apatita para explicar a morfologia final da superfície após o processo de dissolução ácida.

O CaI e CaII, juntos com F^- ou OH^- da fluorapatita e hidroxiapatita respectivamente formam um canal ao longo do eixo C cristalográfico (Figura 2.3a). O F^- ocorre na parte central e o CaI e CaII correspondem às paredes. Como descrito acima o F^- é o primeiro a ser dissolvido, entrando a molécula de H_2O no lugar produzindo carga positiva (Figura 2.3b).

O local de carga positiva é removido pela saída dos cátions e Ca^{+2} vizinhos, sendo que o CaII tem maior probabilidade de ser o primeiro a ser removido (Figura 2.3c). Posteriormente, prótons (H^+) da solução trocam outros Ca^{+2} ao redor do ânion PO_4^{-3} . Como resultado é formado uma fina camada de fosfato de cálcio ácido $2\text{CaH}(\text{PO})_4$ (Figuras 2.3d; 2.3e). Ao final, quando todo ou quase todo Ca^{+2} ter sido trocado por prótons de H^+ (processo de protonação) tiverem sido trocados os ânions de fosfato (H_2PO_4^- , $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ ou H_3PO_4) também são removidos da estrutura (Figura 2.3f). As saídas de Ca^{+2} e P^{+5} resultam na formação de uma cavidade. As dimensões desta cavidade podem ser parecidas com os parâmetros do retículo da apatita de 3Å (Dorozhikin, 1997a,b).

Segundo Somasundaram (1968), as principais reações de dissolução e hidrólise que podem se processar na superfície das apatitas em meio aquoso são:



A hidrólise pode gerar cargas com as espécies presentes na superfície da apatita (Ca^{+2} , F^- e PO_4^{-3}), e através dos íons em solução, que promovem adsorção e protonação superfície das apatitas.

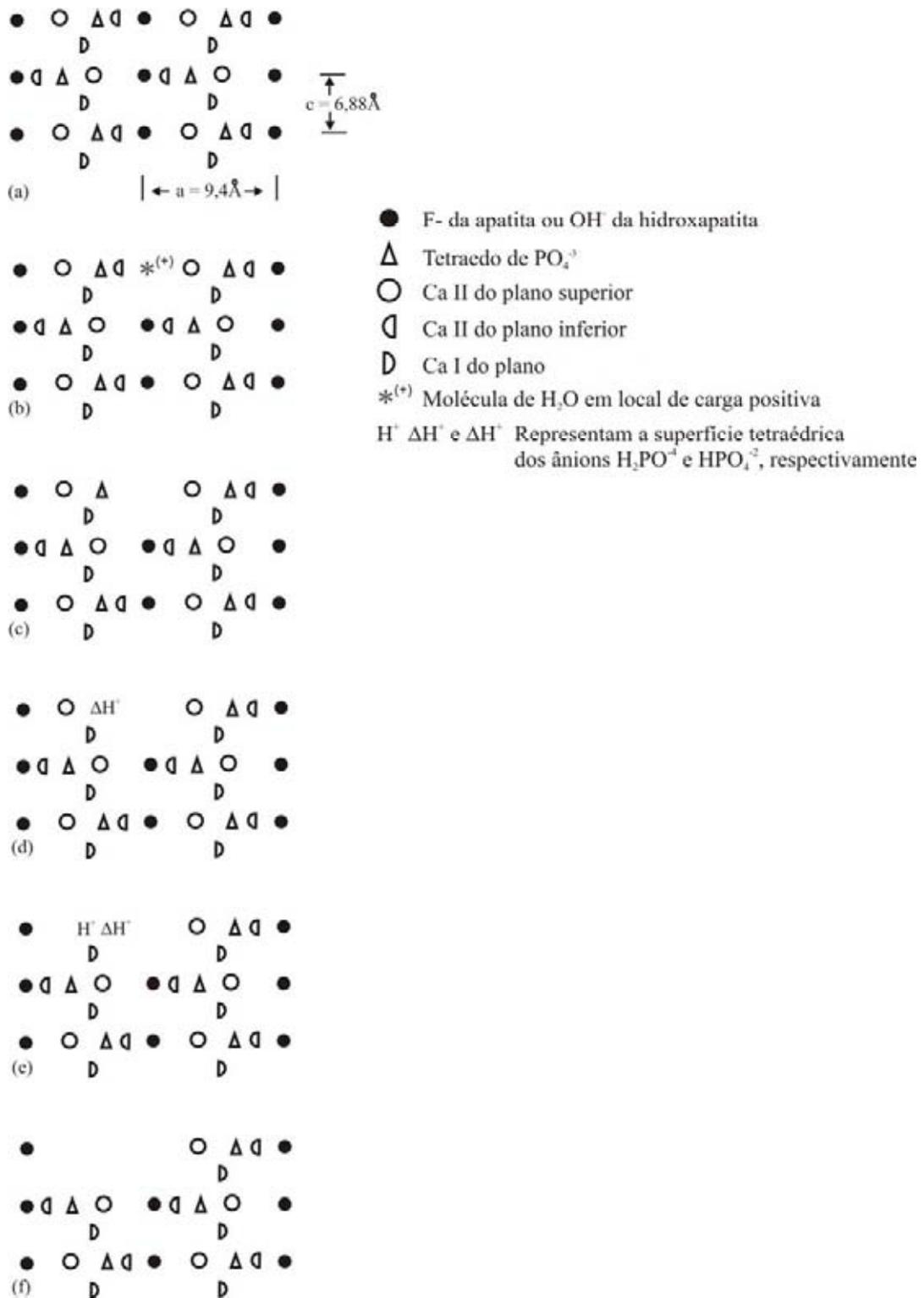


Figura 2.3: Ilustração esquemática da disposição ácida da apatita mostrando, da figura (a) a (f) o mecanismo de dissolução ácida na seção prismática $\{hkil\}$. (a) parte da superfície da apatita sem alteração. (b) substituição do F⁻ por molécula de água resultando na formação de carga positiva no local. (c) remoção de Ca⁺² preferencialmente do sítio do CaII. (d) sorção do próximo próton, seguido pela remoção de outro Ca (e) remoção de outro átomo de Ca⁺² com a simultânea remoção do fosfato. (f) remoção do ânion fosfato junto ou simultaneamente com o terceiro átomo de Ca⁺². Moléculas de H₂O e ânions ácidos quimiossorvidos são omitidos para simplificação das figuras. A estrutura cristalina é mostrada simplificada, deveria ser hexagonal, enquanto a figura parece ser mais ou menos cúbica (modificado de Dorozhikin, 1997a).

Guidry & Mackenzie (2003) observam a dissolução incongruente de fluorapatita de origem ígnea e carbonatoapatita de origem sedimentar, ocorrendo a protonação do H^+ com o Ca^{+2} . Esta dissolução incongruente leva à elevada razão Ca:P e Ca:F comparados com a estequiometria do mineral.

Antar *et al.* (2006) e Antar *et al.* (2007) em estudos de dissolução de fluorapatita com ácido sulfúrico e fosfórico a temperaturas de 25°C e 55°C respectivamente, sugerem a existência de duas etapas após o ataque ácido. A primeira corresponde a dissolução na superfície da apatita e a segunda a precipitação de gipsita na superfície da fluorapatita.

Chairat *et al.* (2007a, b) em estudo de dissolução incongruente da superfície da apatita em meio aquoso, descrevem os processos de remoção do F^- , OH^- e Ca^{+2} . A superfície da apatita apresenta uma camada de composição de $(CaHPO_4)$, devido à reação entre H^+ , Ca^{+2} e P^{+5} e a remoção de F^- e OH^- , na superfície da fluorapatita, diferente da composição total (“*bulk*”) da apatita.

II.6- Trabalhos anteriores realizados no Complexo Carbonatítico do Barreiro

Desde o início do século inúmeros trabalhos referentes à prospecção e pesquisa de depósitos minerais de P, Nb, ETR e U foram desenvolvidos no Complexo Carbonatítico Alcalino do Barreiro.

Guimarães (1925) foi um dos primeiros a trabalhar no Complexo carbonatítico do Barreiro, descrevendo malignitos, araxaitos e massas alteradas de coloração chocolate. Esta última sendo constituída basicamente por barita, óxido de ferro e fosfatos secundários. Análises químicas realizadas neste material revelaram a presença de Ba, P, Ca, AL, Zr, Fe, ETR, entre outros elementos. Veios de baritina fortemente radioativa e veios de dolomitos brancos foram observados.

Barbosa (1934) atribuiu como origem para os carbonatitos do Barreiro a digestão de calcários efetuada pelo magma nefelinítico. Guimarães (1947) propôs para gênese da jazida de apatita o metamorfismo de um calcário branco da Série Minas através de emanções magmáticas, tratando-se de um exemplo de processo vulcano-pneumatolítico.

Guimarães (1954) realizando trabalhos de pesquisa para ITI/DNPM avaliou um depósito de fosfato com 100 milhões de toneladas de rocha apatítica.

Leonardos (1956) realizou um trabalho de revisão, inédito para época, de todos os complexos carbonatíticos do mundo, comparando-os com os complexos carbonatíticos brasileiros descobertos até então. Neste trabalho o autor cita os levantamentos aerotopográficos e aerocintilométricos executados pela PROSPEC através de um convênio

DNPM/CNP, os quais revelaram uma zona anômala de alta radioatividade na jazida de apatita do complexo carbonatítico do Barreiro.

Sobre o manto de intemperismo, Leonardos (1956) propôs que a decomposição da rocha magnética e piroclorífera permitiram o enriquecimento secundário e uma importante homogeneização do depósito, facilitando a concentração do minério. Análises químicas realizadas no pirocloro do Barreiro revelaram uma composição aproximada de Nb₂O₅ 54%; ZrO₂ 2%; TiO₂ 2%; Fe₂O₃ 5%; MnO 6%; CaO 16%; MgO 0,9%; Ce₂O₃ 6%; ThO₂ 9%; U₃O₈ 0,22%.

Guimarães (1957) estimou uma reserva de nióbio eluvial no complexo carbonatítico do Barreiro em 16.416.000 toneladas, com teores entre 1 % e 7% de Nb₂O₅.

Mendes *et al.* (1968) efetuaram estudos mineralógicos em amostras de canal coletadas sistematicamente de metro em metro na cobertura laterítica e identificaram as seguintes fases minerais, em ordem de abundância: goyazita (49%), monazita (18%), quartzo (15%), goethita (9,0%), rutilo (5,0%), pirocloro (2,5%), magnetita (0,5%), zirconita (0,5%) e barita (0,5%).

Souza & Castro (1968) avaliaram na porção central do Complexo do Barreiro denominada de área ZERO, uma reserva de 800.000 toneladas de material contendo em média 13,5 % Tr₂O₃, 2,0 % de Nb₂O₅ e 0,05 % de U₃O₈.

Castro (1968) descreveu três tipos de mineralizações de urânio de baixo teor no complexo carbonatítico do Barreiro; urânio associado ao pirocloro, onde o primeiro sairia como subproduto do nióbio; urânio associado a minerais de terras raras, principalmente monazita; e, urânio sob a forma de autunita, preenchendo fraturas e vazios em rocha rica em apatita.

Barbosa *et al.* (1970), em trabalho de reconhecimento geológico regional (Projeto Chaminés), na região do Triângulo Mineiro, posicionaram o complexo carbonatítico do Barreiro como intrusivos em quartzitos do Grupo Araxá e teceram algumas considerações a respeito das mineralizações de nióbio e de fosfato. Segundo estes autores, a jazida de fosfato do Barreiro foi pesquisada pelo Instituto de Tecnologia Industrial (ITI) em 1947-48, comprovando a existência substancial de rocha fosfática, sendo que o trabalho de pesquisa foi conduzido por I. Soares Coelho sob orientação de Djalma Guimarães. Estes últimos atribuem a formação da jazida de fosfato a um enriquecimento por lixiviação do carbonato original que teria apatita e pirocloro como constituintes primários. Em um primeiro estágio de intemperismo haveria concentração de apatita e um estágio mais avançado, observado nas porções mais elevadas da área, a lixiviação do fosfato produziria a concentração do pirocloro.

Segundo Grossi Sad & Torres (1976) os principais depósitos encontrados no complexo carbonatítico do Barreiro são: nióbio na porção central do complexo; fosfato na porção nordeste; fosfato, urânio e ETR na porção norte. Estes depósitos minerais são associados a materiais em processo de alteração, sendo concentrados por processo de enriquecimento supergênico. Estes materiais são encontrados em um solo laterítico típico.

Segundo Paraiso & Fuccio (1981) as rochas do Complexo Carbonatítico do Barreiro apresentam-se intensamente meteorizadas, possuindo uma cobertura laterítica de até 230m de profundidade. Na porção central do complexo, o intemperismo provocou enriquecimento de pirocloro, dando origem à maior reserva de nióbio, conhecida até o presente, do mundo. A área mineralizada possui uma forma circular, com diâmetro de 1800m.

Bebert (1984) em um trabalho de revisão de todos os complexos carbonatíticos brasileiros, fez uma síntese das pesquisas realizadas no complexo carbonatítico do Barreiro para nióbio, fosfato e terras raras, exibindo os teores médios e reservas, descritas a seguir: reserva total de Nb_2O_5 461,7 milhões de toneladas, com teor médio de 2,5%, dos quais mais de 173 milhões de toneladas são de reservas medidas. As reservas de minério são de 161,3 milhões de toneladas, com teores médios variando de 15 a 20% de P_2O_5 . As reservas de ETR são de 546.000 toneladas de rocha mineralizada com 10 a 11% de ETR.

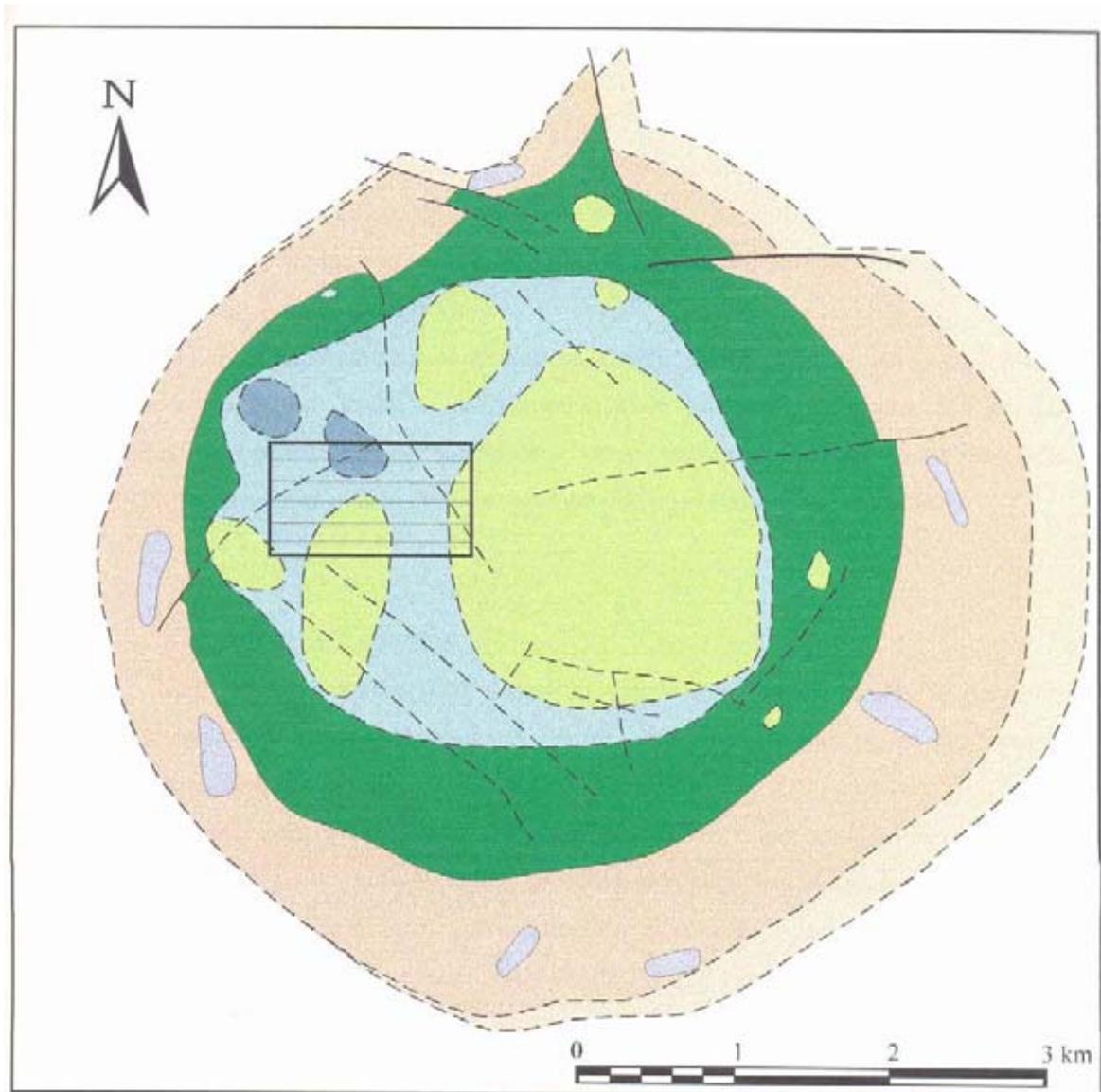
Neste Complexo as rochas estão intensamente intemperizadas, formando uma cobertura laterítica de até 250m de espessura. O intemperismo provocou a formação da maior jazida de nióbio do mundo com 485 milhões de toneladas de minério residual, a 2,5-3,0 % de Nb_2O_5 . Ao lado desta, ocorre uma jazida de fosfato cujo minério apatítico é classificado em oxidado, cimentado/bitolado, silicatado e sílico-carbonatado, com base nos teores de P_2O_5 total e P_2O_5 apatítico, CaO, MgO e relação CaO/ P_2O_5 . As reservas são de 210 milhões de toneladas (base seca) e a produção anual é de 5,5 milhões de toneladas de minério (base úmida) e 7,7 milhões de toneladas de estéril (base úmida) (Brod *et al.*, 2004).

Torres (1996), Torres & Gaspar (1996) e Torres *et al.* (2005) realizaram trabalhos detalhados sobre o controle e gênese do minério fosfático apatítico. O intemperismo concentrou a apatita primária em um horizonte denominado de Saprolito Fino onde as fases carbonáticas (dolomita e calcita), silicáticas (flogopita, olivina, piroxênio e vermiculita) foram desestabilizadas transformadas em argilominerais do grupo da caolinita. Este processo de concentração é conhecido como intemperismo diferencial devido a maior ou menor resistência do mineral primário a ser desestabilizado e se transformar em mineral secundário formador do solo.

Intrudido em quartzitos e xistos do Grupo Araxá, o Complexo Carbonatítico Alcalino do Barreiro possui estrutura dômica de forma aproximadamente circular, com 4,5 Km de diâmetro (fig. 2.4) (Silva *et al.*, 1979).

Segundo Silva *et al.*, (1979) e Silva (1985) o Complexo é formado por uma seqüência de eventos intrusivos divididos em dois ciclos principais. A primeira fase culminou com o posicionamento de rochas ultramáficas (piroxenitos e peridotitos) nos metassedimentos proterozóicos. A segunda fase ocorreu com um longo ciclo intrusivo acompanhado de alteração metassomática, causada por fluidos ricos em álcalis gerados a partir de um magma carbonatítico originalmente alcalino.

As idades K-Ar disponíveis para o Complexo do Barreiro variam de 87 a 95 e 77 a 97 Ma respectivamente realizadas em flogopitas dos flogopititos (Hasui & Cordani 1968, Sonoki & Garda 1988)



LEGENDA

- | | | | |
|---|---------------------------------------|---|----------------|
|  | Silexito |  | Falha |
|  | Sovito |  | Falha inferida |
|  | Beforsito com flogopitito subordinado |  | Área da mina |
|  | Beforsito/flogopitito | | |
|  | Flogopitito com beforsito subordinado | | |
|  | Xistos fenitizados | | |
|  | Quartzitos fenitizados | | |

Figura 2.4: Geologia do Complexo Carbonatítico do Barreiro segundo Silva *et al.* (1979).

III- MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os métodos de preparação das amostras e analíticos para obtenção dos resultados.

III.1- Atividades de campo

Duas etapas de campo foram realizadas na mineração do Barreiro, complexo Carbonatítico do Barreiro, a descrição e coleta de amostras de doze testemunhos de sondagem com descrição geológica detalhada dos pontos e amostragem sistemática dos mesmos. Os furos de sonda estudados foram AB-06-07; B-06; B-08; B-09; BCA-09-10; C-08; C-09; C-10; CD-04-05; CD- 05-06; CD-07-08; CD-09-10 (Figura 3.1).

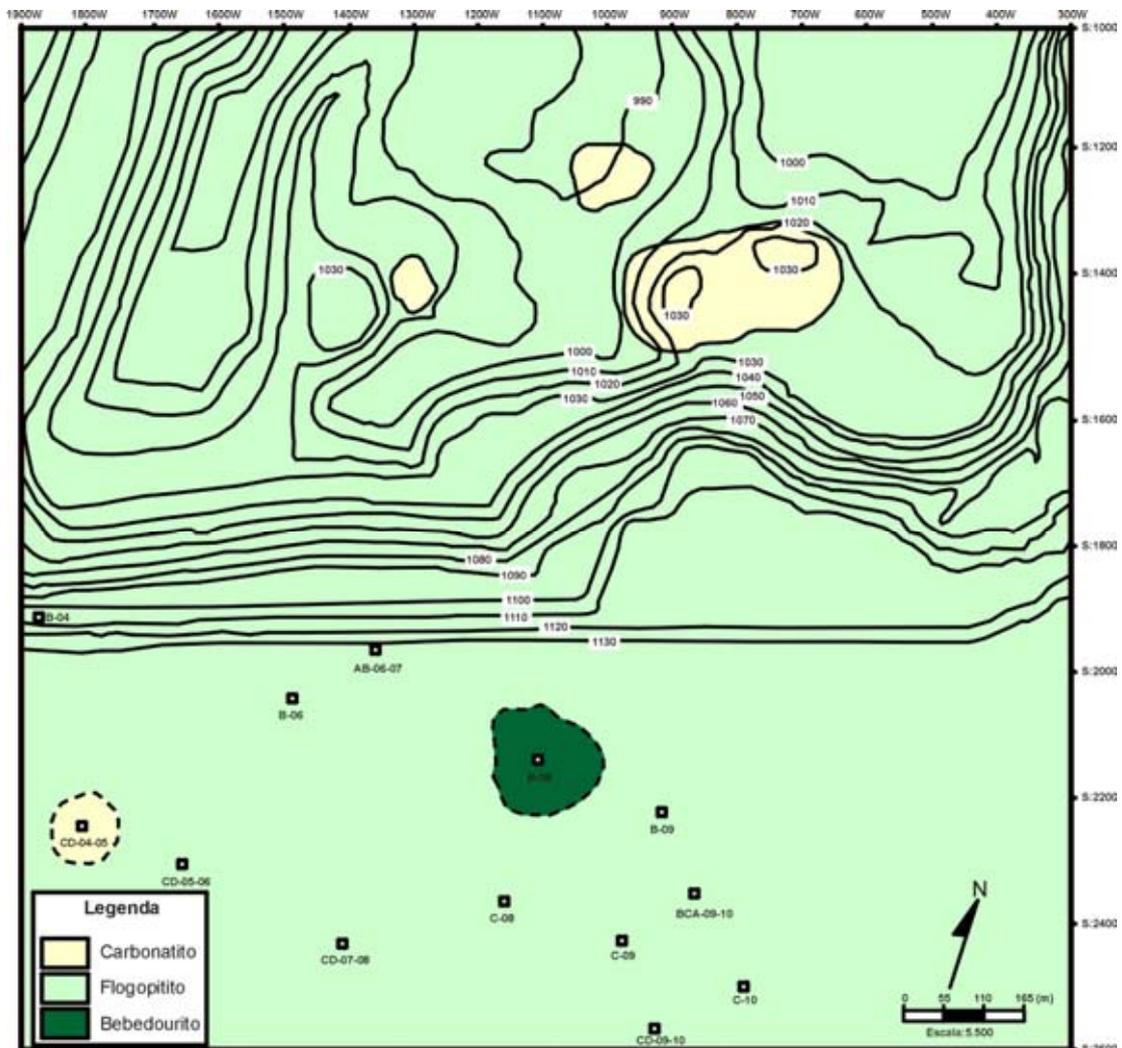


Figura 3.1: Esboço geológico da frente de lavra da mineração do Barreiro em 2005.

III.2- Preparação de Amostras

III.2.1- Lâminas delgadas polidas

As lâminas delgadas foram confeccionadas pelo método tradicional no Laboratório de Laminação do I.G.-UnB, onde também foi realizado o polimento final das mesmas.

III.2.2- Separação mineral das apatitas

Para análise e estudo da superfície dos grãos de apatita por MEV, XPS, AFM e IV foi necessário à separação dos grãos da rocha foscorítica e carbonatítica.

Os grãos de apatita estudados pertencem a dois tipos de rochas diferentes, os foscoritos que ocorrem disseminados e cortando as rochas silicáticas (bebedouritos e wherlitos) e os carbonatitos que ocorrem intrudidos como veios e “*plugs*” nas rochas silicáticas.

A apatita do foscorito constitui o proto-minério em rocha fresca devido aos veios e vênulas de foscorito ocorrerem em grande quantidade disseminados nas rochas silicáticas.

A apatita do carbonatito não possui volume de minério suficiente para formar um depósito econômico devido à ocorrência restrita de veios e “*plugs*” de carbonatito.

III.2.2.1- Separação mecânica da apatita do foscorito

A separação dos grãos de apatita do foscorito está descrita segundo o fluxograma da Figura 3.2.

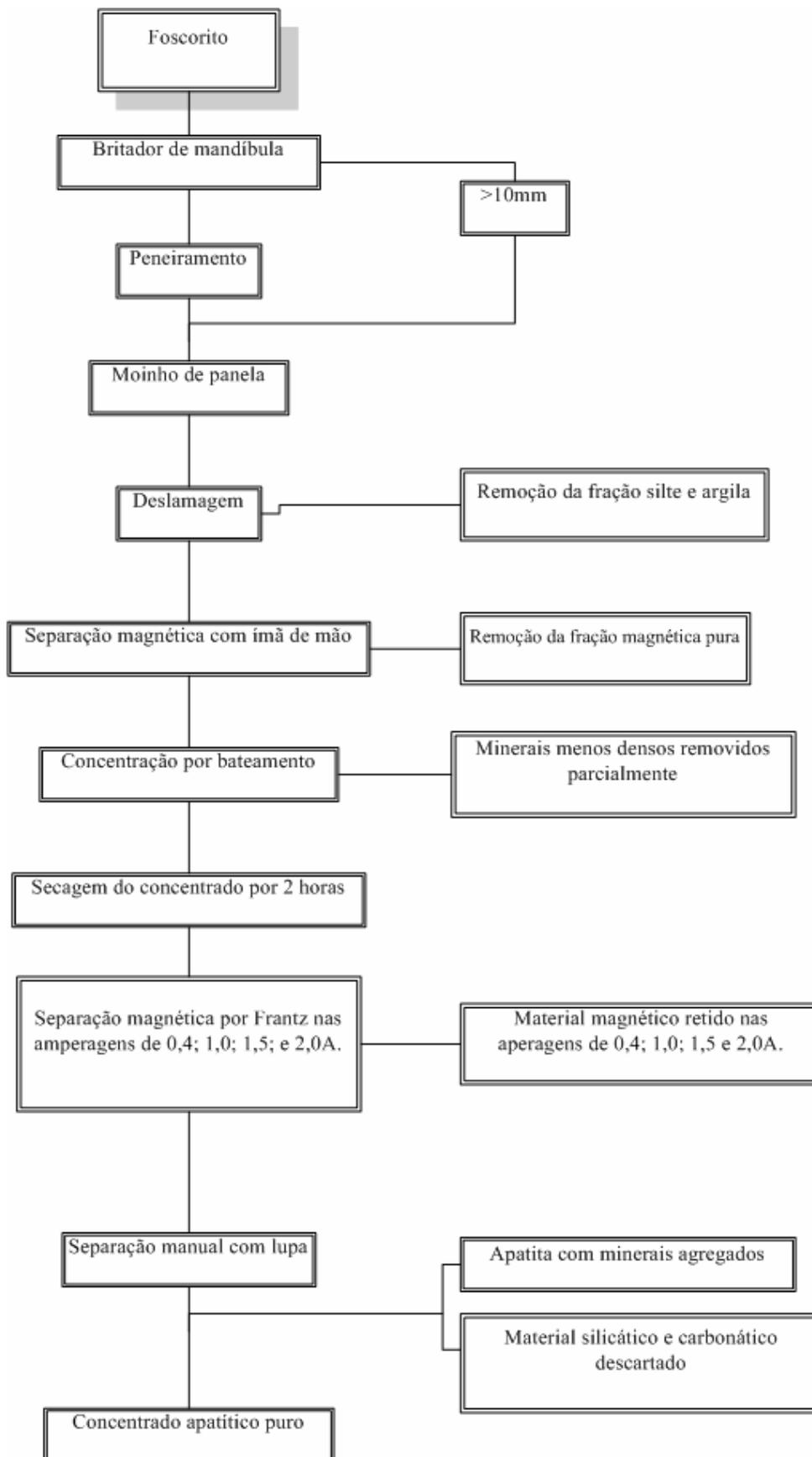


Figura 3.2: Fluxograma do processo de obtenção do concentrado de apatita do foscrito.

III.2.2.2- Separação mineral da apatita do carbonatito sem e com ataque ácido

O processo de separação da apatita do carbonatito sem e com ataque ácido segue as etapas descritas no fluxograma da Figura 3.3.

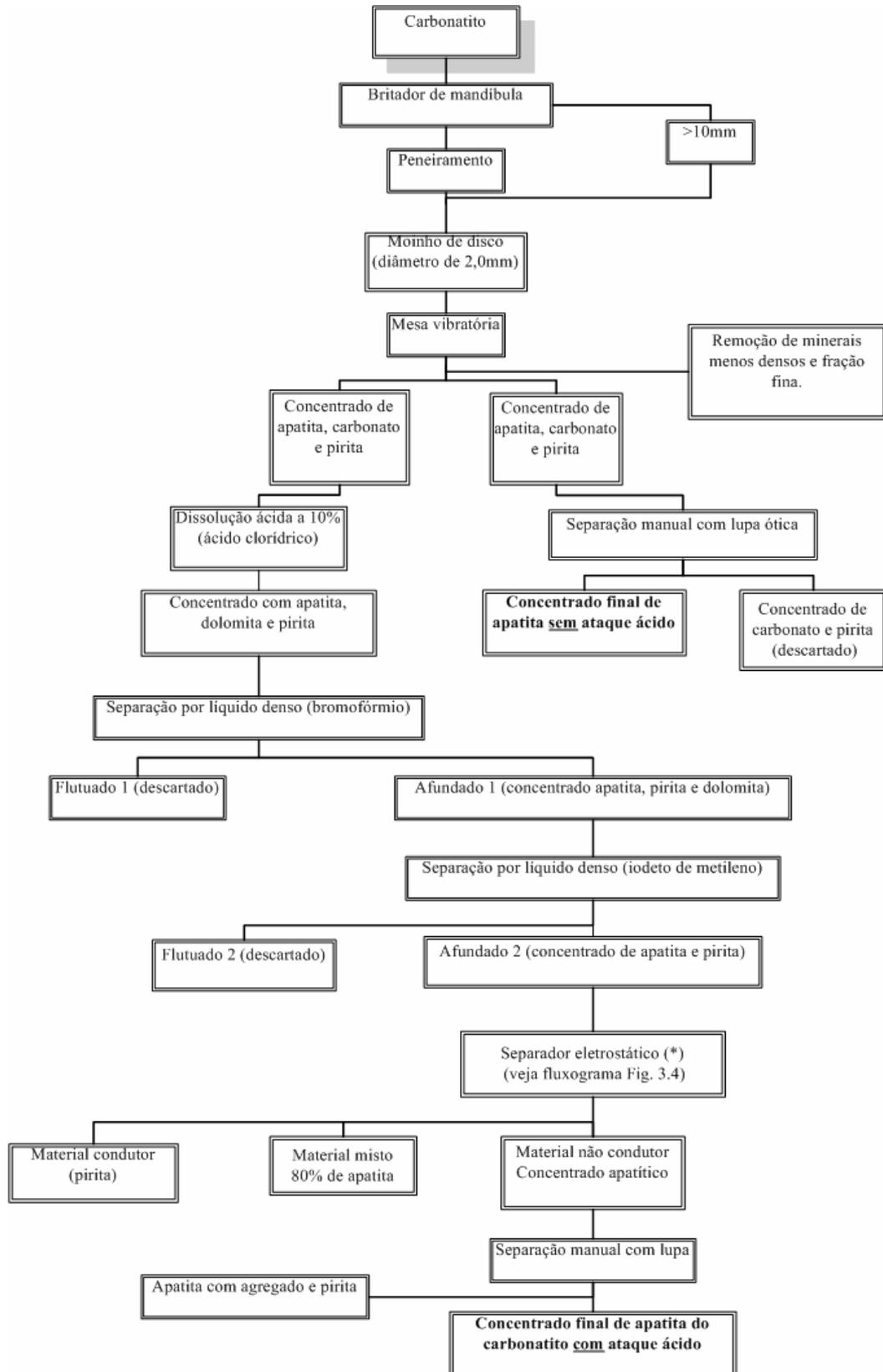


Figura 3.3: Fluxograma do processo de obtenção do concentrado de apatita do carbonatito.

O fluxograma da Figura 3.4 mostra o processo de concentração do afundado 2 (concentrado de apatita e pirita), indicado na Figura 3.3 com asterisco (*), por separação eletrostática. Para esta separação as condições utilizadas para o separador eletrostático foram de velocidade de 20Hz, corrente de 0,03A e voltagem de 19.000V. As condições do “*splitter*” foram modificadas em função das diferentes passagens (1ª a 5ª) do material misto (condutor e não condutor).

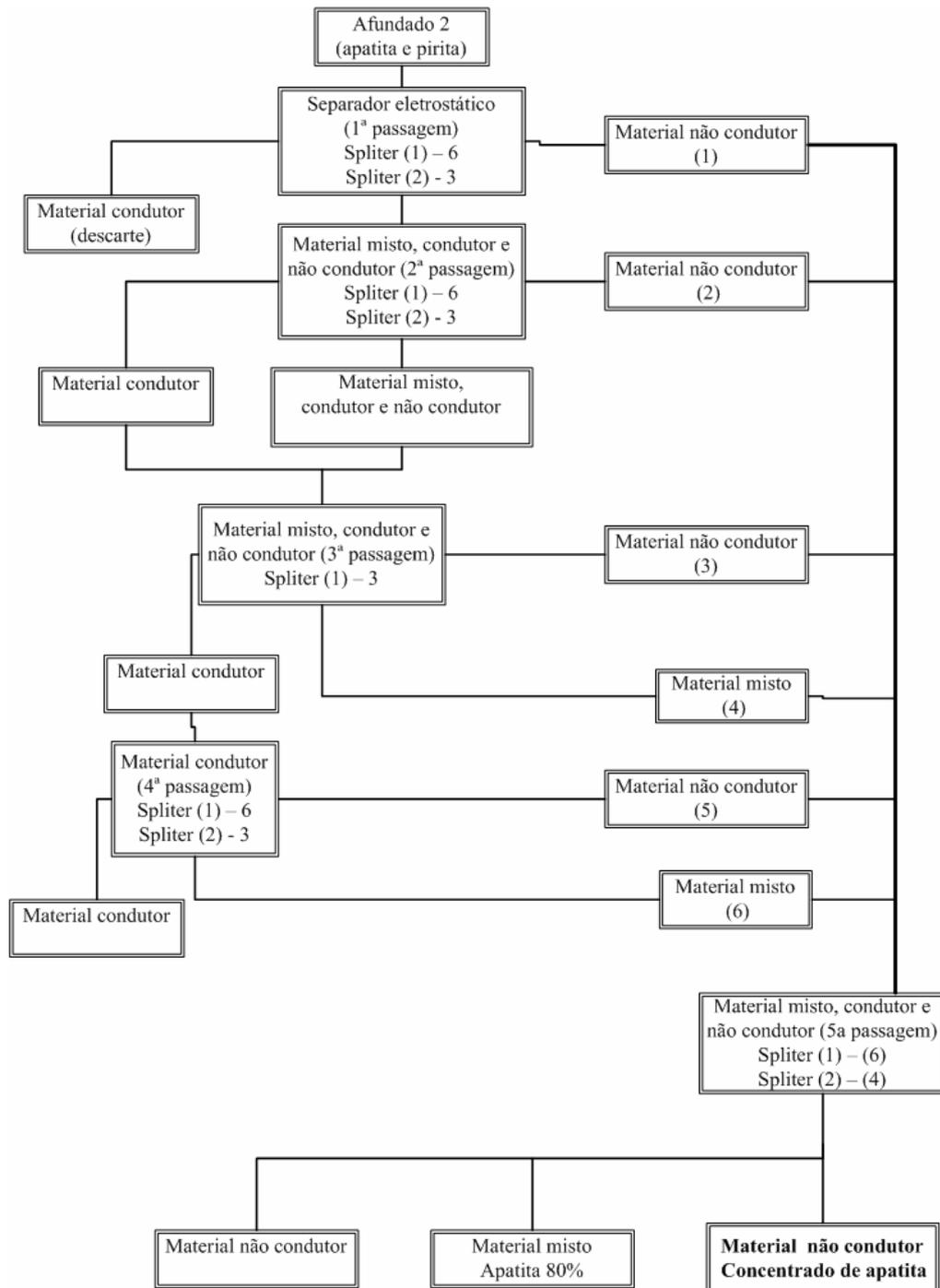


Figura 3.4: Fluxograma do processo de obtenção do material não condutor, concentrado de apatita do carbonatito.

O produto final descrito nos itens III.2.2.1 e III.2.2.2 são:

A- Concentrado de apatita do foscorito.

A.1- Apatita do foscorito.

B- Concentrado de apatita do carbonatito.

B.1- Apatita do carbonatito sem ataque ácido.

B.2- Apatita do carbonatito com ataque ácido.

III.3- Técnicas Analíticas

Para a análise dos grãos de apatita foi imprescindível o emprego de técnicas instrumentais, as quais serão descritas sucintamente a seguir;

III.3.1- Espectroscopia do Infravermelho (IV)

Esta técnica baseia-se na identificação dos modos de ligações atômicas dentro da rede cristalina, submetendo a amostra a um feixe de infravermelho, entre 4000 e 400cm^{-1} .

Este método foi empregado para a determinação dos grupos de simetria que ocorrem na superfície dos grãos de apatita. O equipamento utilizado foi da marca Nicolet modelo SZDX do Laboratório de Espectroscopia do Instituto de Macromoléculas da COPPE – UFRJ.

Os grãos de apatita foram acondicionados de forma que as análises por IR fossem somente da superfície do mineral, portanto não houve cominuição dos grãos de apatita.

As análises foram realizadas por reflectância entre 500 e 4.000cm^{-1} .

III.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS acoplado

Os estudos de superfície, dos tipos de recobrimento e inclusões ocorrentes nas apatitas do Complexo Alcalino do Barreiro foram realizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) ligado ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).

A composição química das coberturas minerais encontradas na superfície e inclusões das apatitas foi determinada através do Sistema de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura.

O material condutor utilizado na superfície dos grãos e seções de apatita foi Ag-Pd.

III.3.3- Microsonda Eletrônica (EPMA)

As análises de química mineral em apatita foram realizadas no Laboratório de Microsonda Eletrônica do I.G.-UnB. O aparelho utilizado foi o modelo SX-50 da marca

Cameca. A voltagem utilizada foi de 15 KV e a corrente do feixe de 25 nA com diâmetro de 10 micrômetros.

Para realização de análises por EPMA, as lâminas e seções petrográficas previamente polidas e recobertas por carbono para haver condutividade na superfície da lâmina. O aparelho utilizado recobrir a lâmina delgada polida é um DV-502 da marca Denton Vacuun.

Os padrões utilizados para análise de apatita foram: Mn-ortonolita para calibração de Si, Fe, Mn e Mg; apatita para P e Cl; anortita para Ca; fluorita para F; jadeita para Na; $BaAl_2Si_2O_8$ sintético para Ba; Sr-anortita para Sr; barita para S; vidro sintético (com 3,42% de Ce, 3,65% de La, 32,1% de Y) para Ce, La e Y; vidro sintético (com 3,67% de Sm e 3,65% de Nd) para Sm e Nd; vidro sintético (com 3,87% de Gd) para Gd; UO_2 para U; ThO_2 para Th.

As análises de F^- por EPMA não são confiáveis, portanto os valores obtidos não foram trabalhados na química mineral. O item abaixo explica detalhadamente o problema da quantificação do F^- por EPMA.

III.3.3.1-Problema de quantificação do flúor em apatita por análise de Microsonda Eletrônica

Estudos sobre a mobilidade de determinados elementos (principalmente os álcalis) dentro da estrutura do mineral sob a influência do bombardeamento de um feixe de elétrons, vem sendo objeto de pesquisa desde o início da década de sessenta.

Lineweaver (1963) deduziu que os íons de álcalis se movem das regiões inferiores, onde é formado um campo eletromagnético criado pelo bombardeamento de elétrons primário incidente, gerando um excesso de cargas negativas, em direção à superfície.

Sweatman & Long (1969) verificaram que as intensidades de raios X de elementos móveis reduzem-se significativamente quando o material é exposto em determinados períodos de tempo sob o feixe de elétrons.

Stormer *et al.* (1993), estudando as variações de intensidade de raios-X de $F K\alpha$ e $Cl K\alpha$ em apatitas de Durango, sob condições rotineiras de análise (voltagem de 15 Kv e amperagem de 15 nA) em EPMA, observaram que estas variações do flúor são fortemente dependentes da orientação cristalográfica da seção. Análises realizadas em seção basal (0001) de flúor apatita, aumentam a intensidade do $F K\alpha$ em mais de 100% nos primeiros 60 segundos de exposição ao feixe. Após longos períodos de exposição, a intensidade cai a

valores abaixo da intensidade inicial. Segundo os mesmos autores, esta variação de intensidade pode ser explicada a partir do campo eletromagnético produzido pelo feixe de elétrons em uma região abaixo da área analisada e a elevada eletronegatividade do flúor, provocando a difusão destes íons para regiões próximas a superfície da seção. A partir destes resultados, os autores concluíram que a variação de intensidade dos raios-X do flúor durante análise de microsonda eletrônica em apatitas é suficientemente grande para causar significantes erros analíticos, não sendo um método analítico confiável para quantificação de flúor.

Nas análises realizadas em apatitas por EPMA para esta Tese, os valores obtidos para flúor foram obtidos por EPMA de forma semi-quantitativa, pois este método não é adequado para dosagem deste elemento em função de sua eletronegatividade. Os resultados analíticos do flúor por EPMA não foram levados em consideração para tratamento e interpretação dos dados de química mineral

III.3.4- Microscópio de Força Atômica (AFM)

A grande família de microscópios de varredura **SPM** é conhecida também como família de sonda de campo próximo já que, em todas as suas variações, utiliza uma ponteira para varrer a superfície a ser pesquisada que permanece muito próxima ou em contato com a superfície. Isto permite a obtenção de imagens com resoluções que chegam a 1 Å (10^{-10} m) no plano da superfície e a 10 Å na direção perpendicular a ela.

O princípio de funcionamento do AFM ou Microscópio de Força Atômica é simples e a sua melhor propriedade, não compartilhada com nenhum outro aparelho de observação nessa escala, é a visão da superfície dos objetos em três dimensões.

Um AFM é composto basicamente por uma ponta ou sonda (cantilever), que varre a superfície da amostra. As forças de interação entre os átomos da ponta e os da superfície são medidas e, utilizando recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens da amostra.

Estas forças são de vários tipos, porém resumem-se fundamentalmente nas forças atrativas de Van der Waals de origem química que agem a distâncias entre 100 e algumas unidades de nanômetros (1 nanômetro = 10^{-9} metro) e forças repulsivas que provêm do princípio de exclusão de Pauli e que agem quando a ponta aproxima-se muito da superfície e os átomos da sonda e da amostra estão tão próximos que começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui e acaba anulando-a quando a distância entre átomos é da ordem de alguns ângstrons (da ordem da distância

característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

Os modos de fazer imagens podem ser classificados como: contato, contato intermitente e não-contato, dependendo das forças entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método chama-se não-contato. Nesta região, o cantilever de AFM se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva chama-se contato e o cantilever se dobra, afastando-se da amostra. O contato intermitente se produz quando o cantilever é forçado a oscilar a certa frequência e a certa altura da amostra, de forma tal que periodicamente ele toca a amostra. Ou seja, a força que age nesta forma de operação é às vezes atrativa e às vezes repulsiva.

O aparelho utilizado para realização dos estudos de superfície das apatitas foi o modelo Topometrix, AccurexII System, No. de série 0797T003 do laboratório de Nanopartículas do Programa de Pós graduação e Pesquisa do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFRJ.

O modo utilizado para obtenção das imagens das superfícies da apatita foi o de não-contato que é o método mais utilizado.

III.3.5- Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios-X (XPS)

Dentre as técnicas espectroscópicas, a de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, **XPS**, também conhecida por *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, ESCA) é uma das mais utilizadas. Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra.

O aparelho utilizado para realização dos estudos de superfície das apatitas foi do modelo XR50-SPECS do laboratório de nanopartículas do Programa de Pós Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE) do curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFRJ.

Para a realização das análises químicas de superfície os grãos de apatita foram inseridos num porta amostra de aço inox revestido com fita dupla face. A disposição dos grãos no porta amostra foi realizada de modo que um grão seja sobreposto ao outro ocupando os espaços vazios para evitar que os raios incidam na base do porta amostra.

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia.

A energia transportada por um fóton de raios-X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas (cerne) do átomo.

A energia cinética (E_c) do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente ($h\nu$). Esta energia é expressa pela lei foto-elétrica de Einstein, onde E_1 é a energia de ligação do foto-elétron com relação ao nível de Fermi, e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron foi gerado e medido.

No XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons $N(E)$ como função de suas energias cinéticas (E_c). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual $N(E)$ é uma função de E_1 .

Os fótons incidentes na amostra penetram apenas 2nm na superfície do objeto, ou seja, as análises químicas obtidas são essencialmente da superfície.

IV- PETROGRAFIA

Nesta seção serão descritas a petrografia das unidades litológicas da região da lavra. Os wherlitos, bebedouritos e flogopititos, que constituem as unidades ultramáficas e o foscorito e carbonatito que ocorrem posicionados nestas unidades ultramáficas.

IV.1- Wehrlito

O wehrlito é encontrado na maioria dos testemunhos de sondagem descritos. Constitui-se essencialmente por olivina e piroxênio. Está geralmente alterado por eventos metassomáticos tardios. Possui granulação grossa, frequentemente contendo relictos de olivina em uma matriz esverdeada flogopitizada (Figura 4.1a,b).

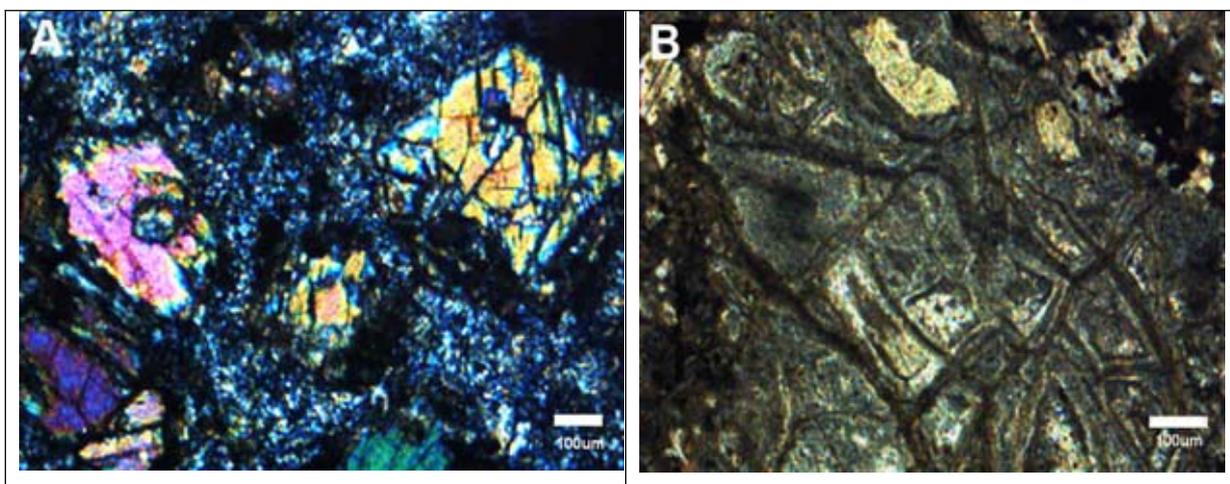


Figura 4.1: (a) Fotomicrografia de olivina em wehrlito (furo C-09). (b) Olivina serpentinizada do wehrlito.

IV.2- Bebedourito

O bebedourito é constituído por diopsídio, flogopita, magnetita, apatita e perovskita (Figs.4.2 e 4.3), e representa uma porção parcialmente preservada do processo de intensa flogopitização a que foram submetidas as rochas ultramáficas do complexo. A maioria das amostras apresenta efeitos da flogopitização em intensidade variável, marcados por relictos de diopsídio e perovskita em uma matriz de flogopita. Possui granulação média a grossa, e em alguns casos observa-se fenocristais de piroxênio (Figura 4.3).

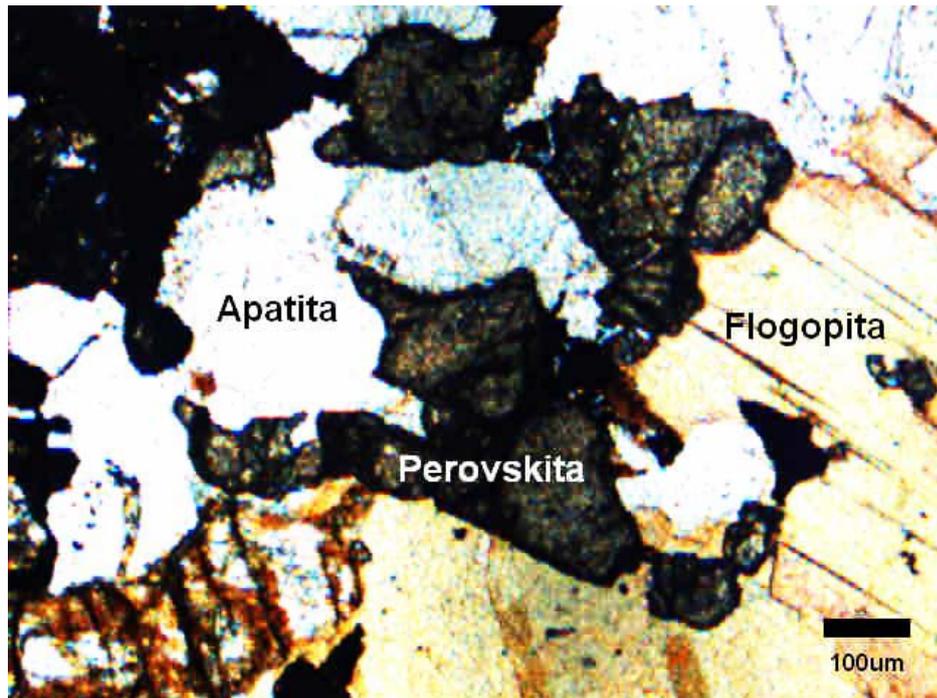


Figura 4.2: Cristais de perovskita , flogopita e apatita em bebedourito. Notar o caráter intercumulus da flogopita.

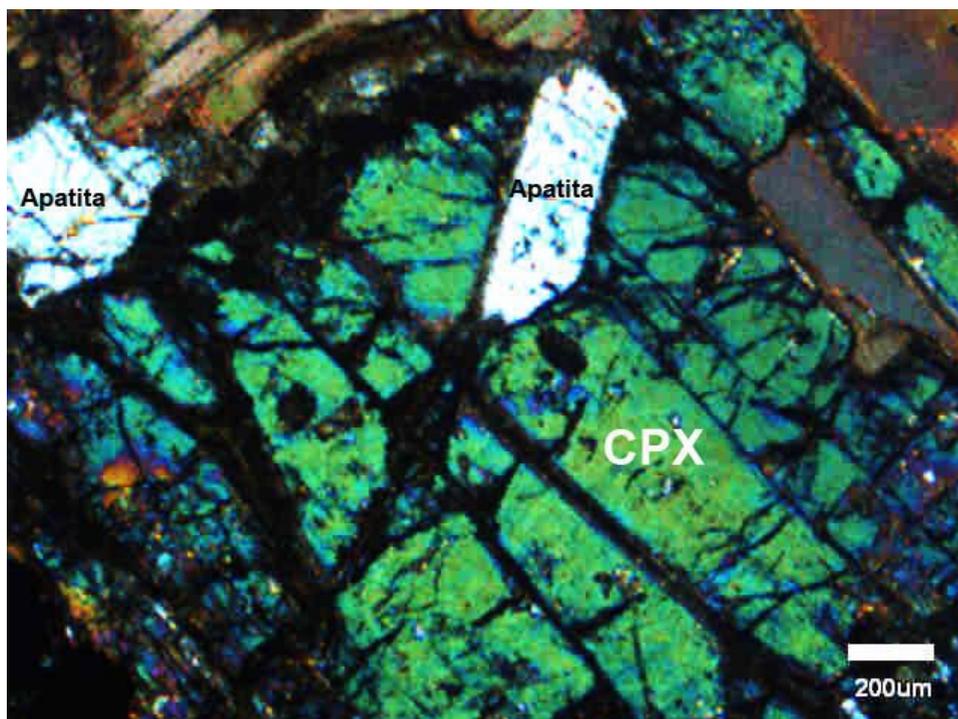


Figura 4.3: Fenocristal de diopsídio com inclusão de apatita em bebedourito.

IV.3- Flogopitito

O flogopitito constitui a principal unidade aflorante na área onde se localiza a frente de lavra. Apresenta coloração escura, estrutura maciça e textura equigranular, sendo cortado por veios e vênulas de carbonatito. Ao microscópio, é formado por flogopita, carbonato, olivina,

magnetita e apatita. Apesar do elevado grau de meteorização dessa rocha, foi possível encontrar afloramento fresco na bancada 1030m, na área central da lavra. Quando alterado, o flogopitito possui coloração verde e brilho sedoso, conferido por cristais de vermiculita.

A flogopita é subédrica a euédrica, de granulação variada (0.06 a 4.0mm), predominando os cristais mais desenvolvidos (>1mm). O carbonato forma pequenos cristais (0.25mm) e ocorre disseminado na matriz ou como de vênulas e veios que cortam o flogopitito, ou ainda como produto de substituição pseudomórfica de olivina. Grandes cristais de olivina (1.3mm) estão parcialmente preservados nos flogopititos (Figura 4.4). Cristais anédricos de apatita com dimensões de 0.1mm ocorrem na matriz e nas vênulas de carbonato. Os cristais de magnetita ocorrem dispersos na matriz, apresentam tamanhos variados (0.05 a 1mm) e formas anédricas.

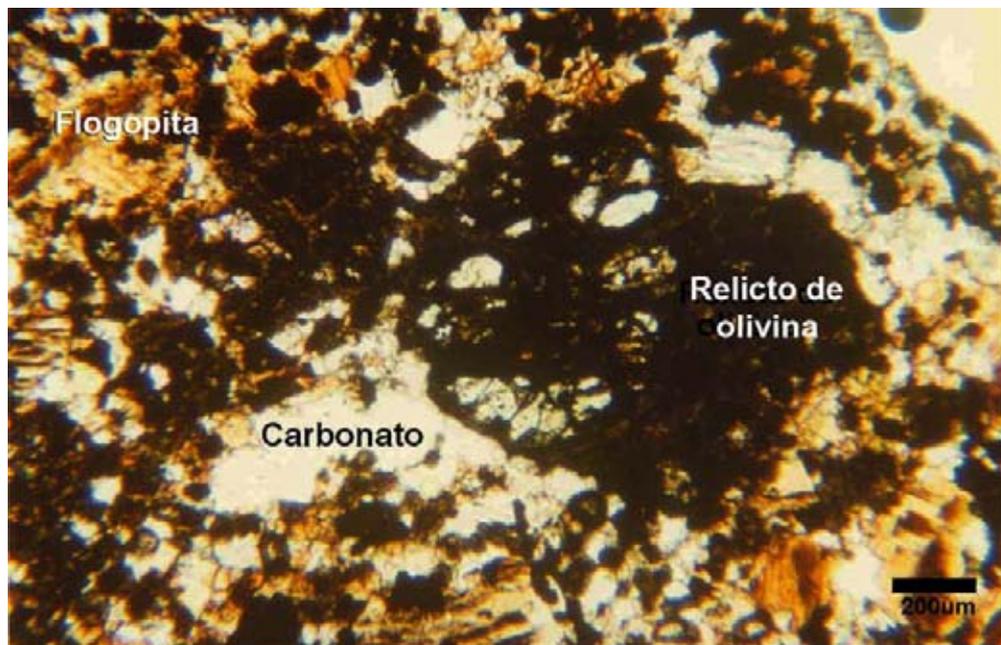


Figura 4.4- Flogopitito com carbonato e relictos de olivina.

O flogopitito foi gerado a partir das transformações metassomáticas tardias a que foram submetidos os wehrlitos e bebedouritos. Os cristais de olivina e piroxênio foram parcial ou totalmente transformados em flogopita e tetraferroflogopita, por introdução de potássio, enquanto a perovskita foi descalcificada, gerando anatásio. Localmente, são observadas rochas ultramáficas preservadas do processo metassomático, como os bebedouritos observados no furo C-08, contendo piroxênio, apatita, magnetita e flogopita.

IV.4- Carbonatito

Intrudido nas unidades silicatadas máficas-ultramáficas, o carbonatito médio, é observado na frente de lavra como *'plugs'* e *'stocks'* com aproximadamente 12m de diâmetro. Três corpos foram observados nos níveis inferiores (990-1000m) da mina.

Estes carbonatitos possuem estrutura maciça, textura equigranular média a grossa e coloração clara. Estão cortados por veios decimétricos de carbonatito fino tardio.

Microscopicamente, os carbonatitos médios a grossos, são constituídos essencialmente por calcita, com dolomita subordinada, ambos com dimensões tipicamente em torno de 0.6mm, além de cristais ovóides de apatita subédrica com tamanho médio de 0.4mm. Cristais de flogopita ocorrem como acessórios disseminados na matriz carbonática (Figura 4.5), com granulometria de 0.3mm.

A apatita ocorre em proporção de 0 a 25%. Os cristais têm seção prismática bem desenvolvida, estão preferencialmente agrupados (Figura 4.5), e geralmente orientados, com o eixo c cristalográfico paralelo à direção de fluxo (Figura 4.6).

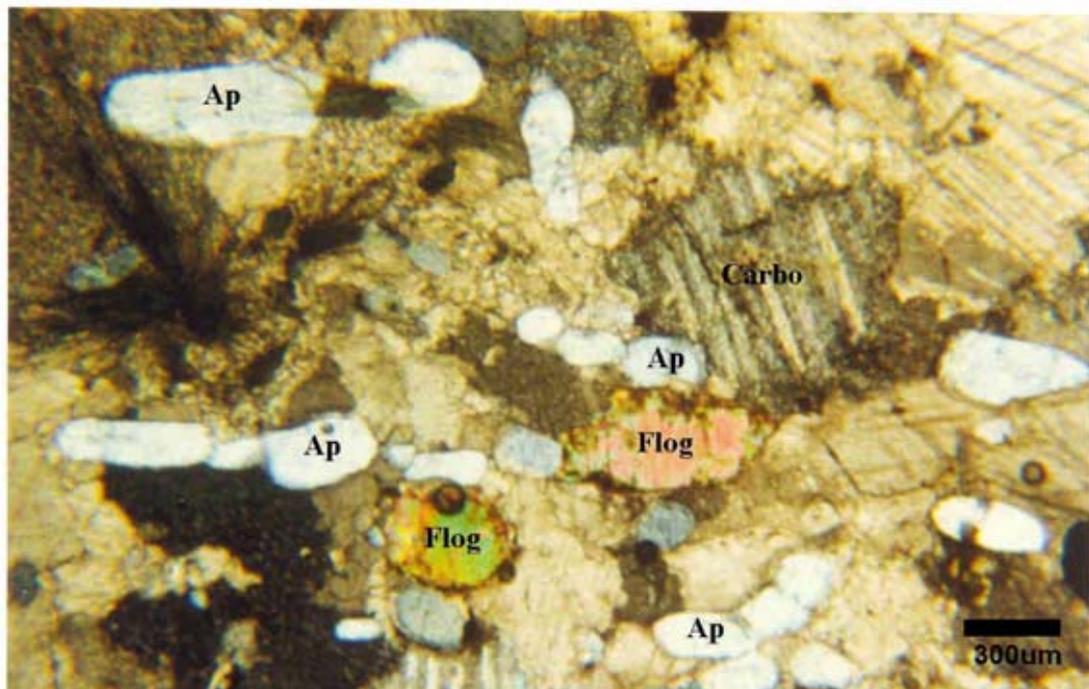


Figura 4.5: Cristais de apatita e flogopita do carbonatito médio.

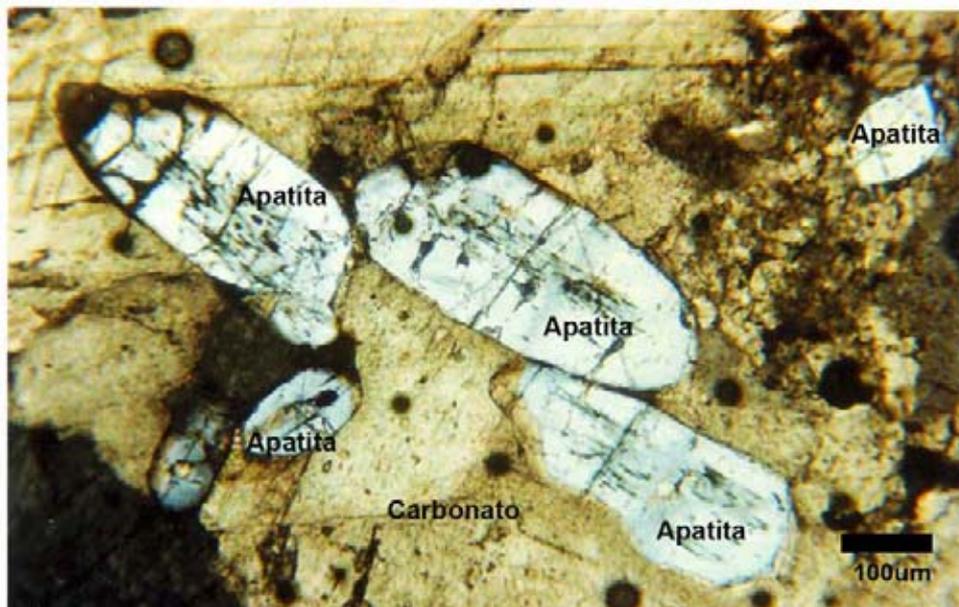


Figura 4.6: Detalhe de cristais de apatita alinhados segundo direção de fluxo em carbonatito.

IV.5 – Foscorito

Rochas formadas essencialmente por apatita, magnetita, e um silicado magnésiano (flogopita, olivina, piroxênio) são denominadas genericamente de foscoritos. O carbonato é um acessório comum.

O foscorito observado nos testemunhos estudados corta tanto o carbonatito como as rochas ultramáficas. São constituídos por proporções variáveis de apatita e magnetita, contendo ainda carbonato e flogopita. Segundo a classificação de Krasnova *et al.* (2004) estas rochas variam entre apatitito, nelsonito e foscorito, sendo o último mais comum.

O foscorito observado nos testemunhos de sondagem ocorre sob a forma de veios e vênulas cortando as rochas silicáticas (bebedouritos, wehrlitos e flogopititos), mais raramente carbonatitos.

O foscorito é constituído por cristais de granulação média a grossa de apatita, magnetita e flogopita. Grãos menores de carbonato ocorrem disseminados na matriz. A perovskita é observada em alguns veios como acessório (Figuras 4.7 a 4.13). A apatita pode ocorrer disseminada ou concentrada em bolsões dentro do foscorito, junto com cristais de magnetita. Fenocristais de apatita (2,5mm) são comuns de ocorrer (Figura 4.10).

Em amostra de mão o foscorito é caracterizado pela presença de grandes cristais de flogopita e magnetita.

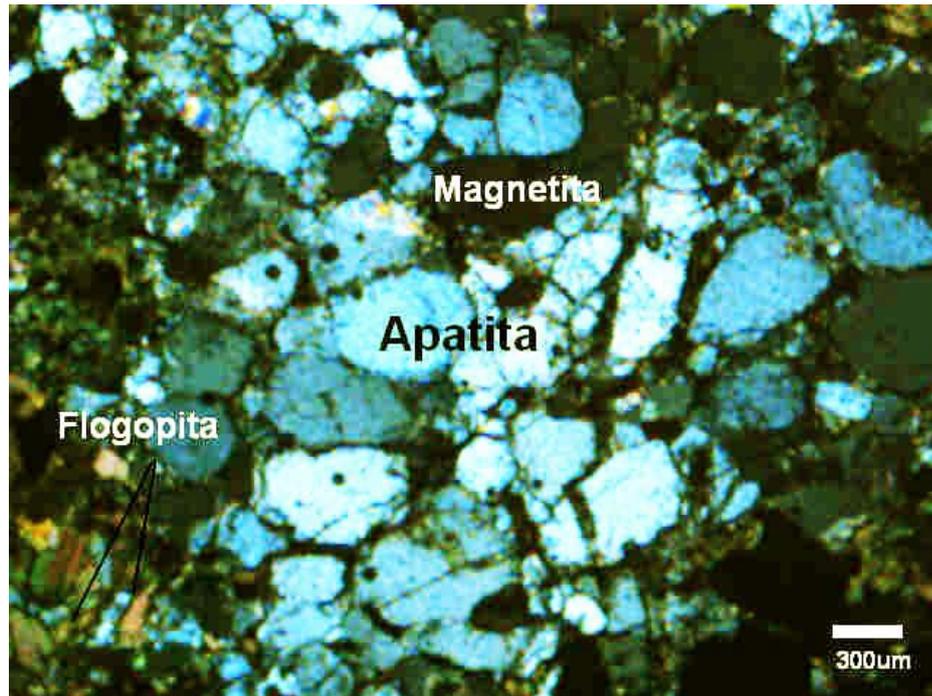


Figura 4.7: Foscorito rico em silicatos, mostrando cristais subédricos de apatita grossa.

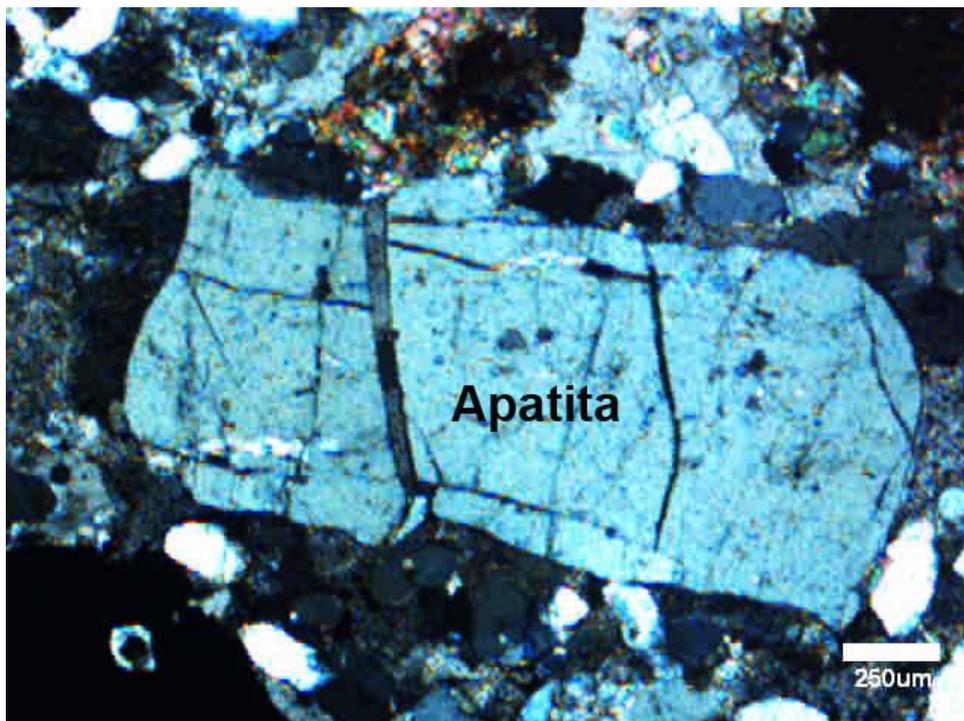


Figura 4.8: Fenocristal de apatita em foscorito rico em silicatos.

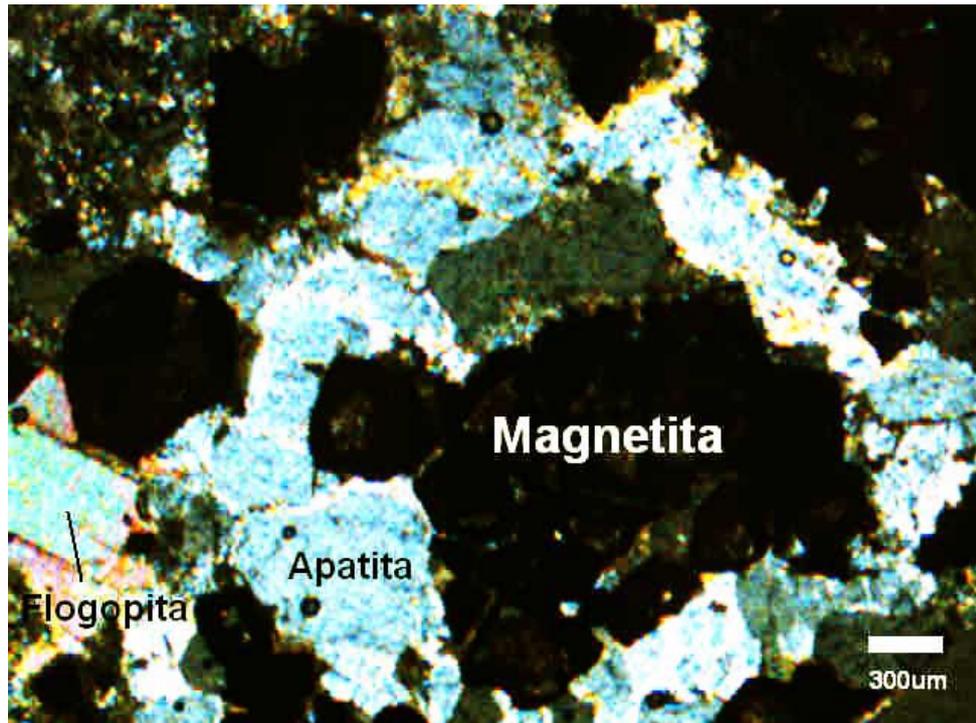


Figura 4.9: Foscorito rico em silicatos com fenocristais de apatita e magnetita.

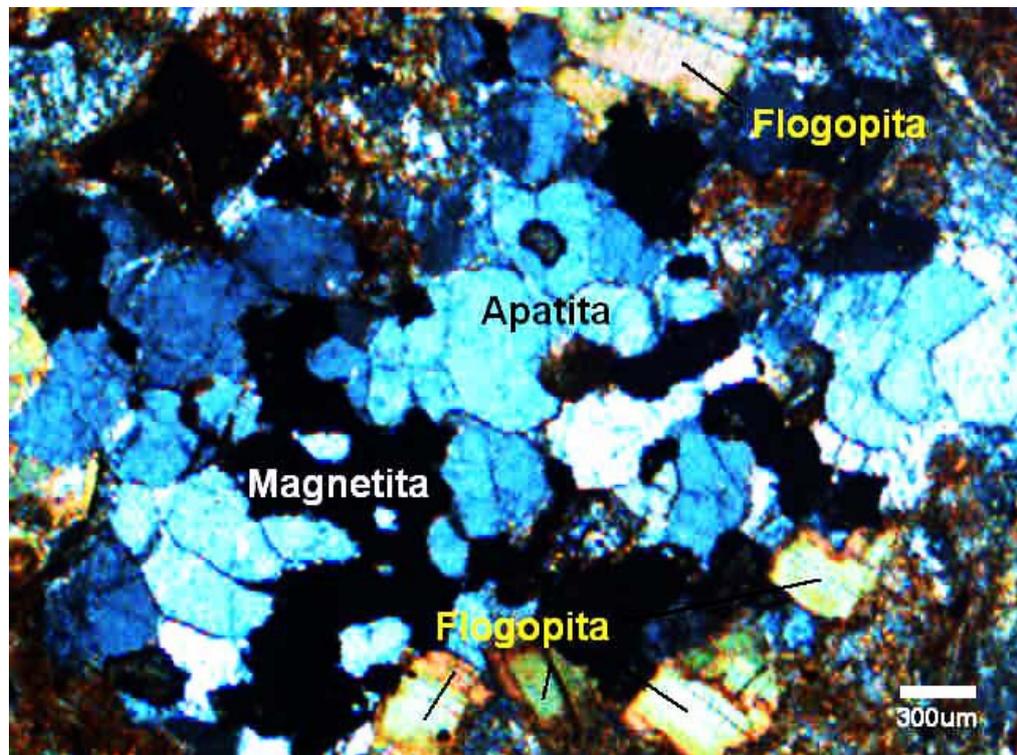


Figura 4.10: Foscorito rico em silicatos, de granulação média, com apatitas, magnetita e flogopita.

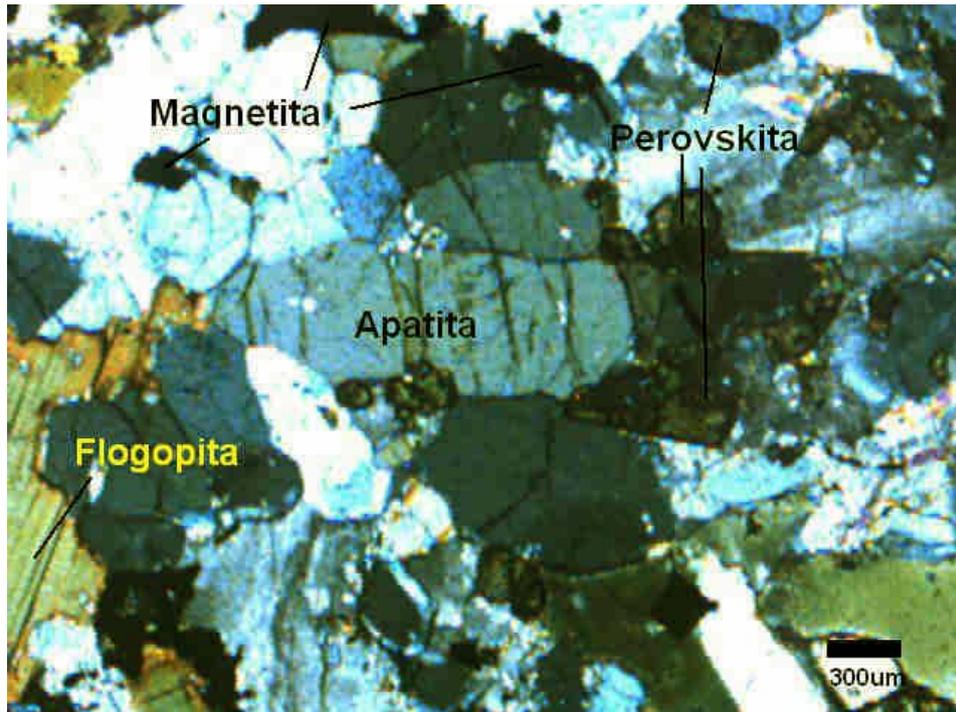


Figura 4.11: Foscorito rico em silicatos, apresentando cristais subédricos de apatita, além de magnetita e perovskita.

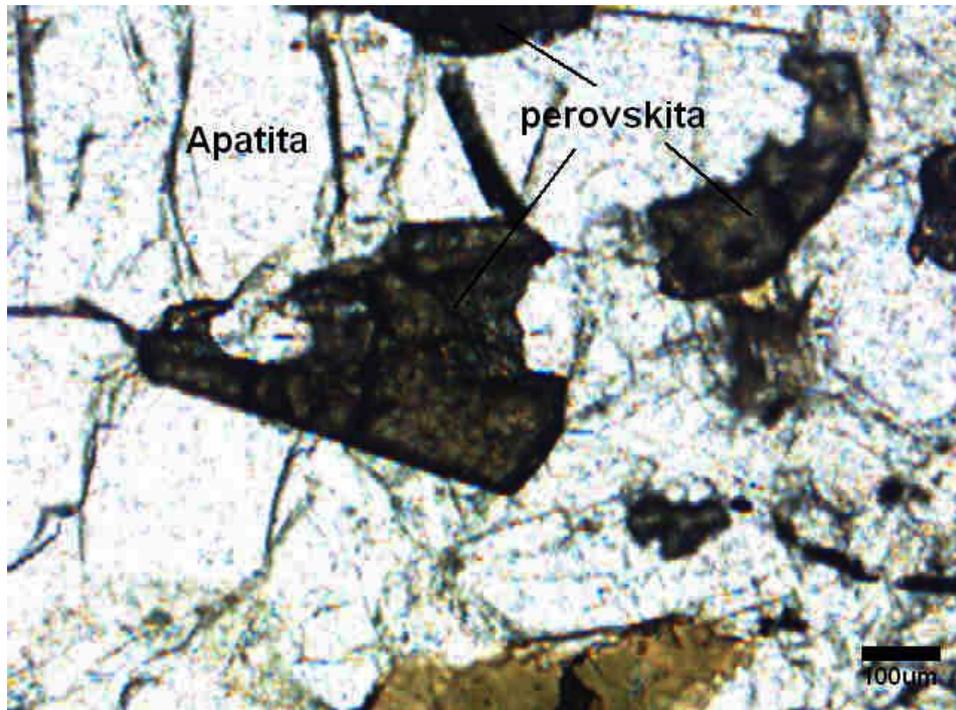


Figura 4.12: Detalhe de perovskita em meio a grãos de apatita, no foscorito rico em silicatos.

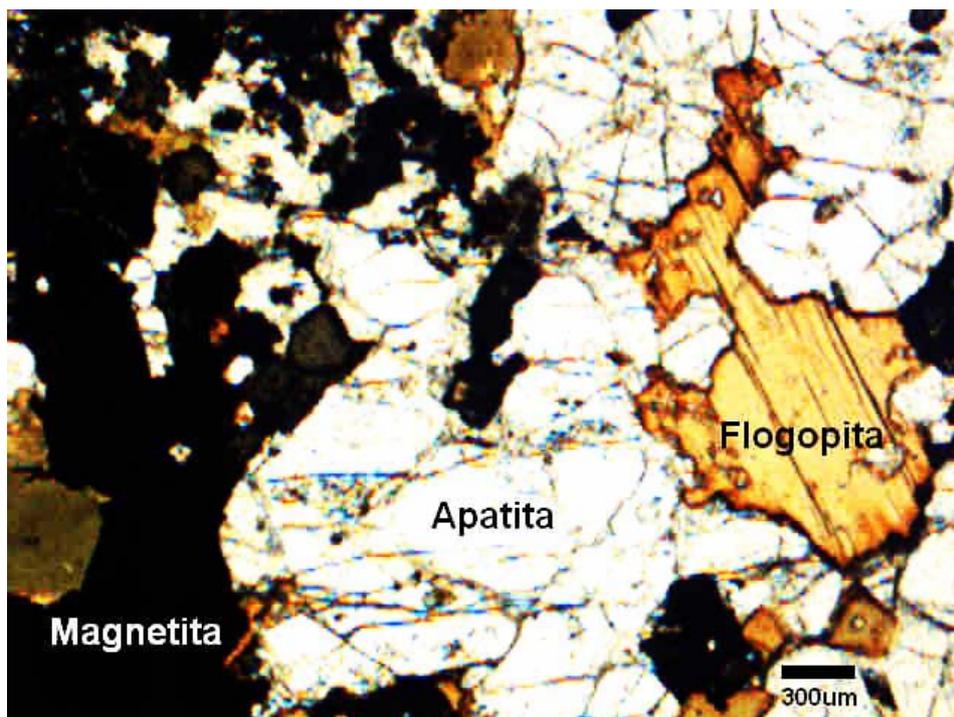


Figura 4.13: Foscorito rico em silicatos constituído por apatita, flogopita, magnetita e perovskita.

IV.6- Conclusões

O flogopitito é a unidade litológica mais comum (Figura 4.1), sendo produto de metassomatização das rochas ultramáficas pré existentes (wherlitos e bebedouritos).

Os wehrlitos e bebedouritos são unidades que foram preservadas do processo final de metassomatização.

O carbonatito é composto por carbonato de textura média, apatita apresentando orientação de fluxo e flogopita, esta última ocorre como acessório.

O foscorito é uma rocha formada por apatita, magnetita, flogopita, carbonato e perovskita como acessório.

O carbonatito ocorre localmente na área da mineração do Barreiro sob a forma de “plugs”. Na Figura 4.1 são identificados quatro pequenos corpos de carbonatito médio.

A apatita do carbonatito e do foscorito apresentam diferenças morfológicas a saber:

- Apatita do carbonatito possui forma de “grão de arroz”, com desenvolvimento do eixo “c” cristalográfico. O tamanho médio dos grãos é de 0,35mm.

- A apatita do foscorito apresenta textura equigranular com tamanho médio de 0,5mm.

V- QUÍMICA MINERAL PARCIAL DA APATITA DO FOSCORITO E DO CARBONATITO

V.1- Introdução

A composição química da apatita do foscorito e do carbonatito foi analisada por EPMA, portanto sendo realizada uma determinação química parcial, pois, como descrito anteriormente, o F^- não é quantificado com precisão, e a não determinação do CO_3^{-2} .

As fórmulas estruturais foram calculadas na base de 10 cátions. As análises de química mineral dos tipos de apatita estão dispostas no apêndice B.

A química mineral da apatita do carbonatito e do foscorito revela a diferença composicional entre estas, ambas são provavelmente fluorapatitas. A fluorapatita do foscorito apresenta menor substituição no sítio catiônico comparado à fluorapatita do carbonatito. O mesmo ocorre para o sítio tetraédrico.

A principal substituição no sítio catiônico da fluorapatita do foscorito é governada pela entrada do SrO (0,89%) no lugar do CaO. Subordinadamente ocorre à entrada dos $ETR_2O_3 + Y_2O_3$ (0,43%).

Na fluorapatita do carbonatito, as substituições que predominam no sítio catiônico são as $ETR_2O_3 + Y_2O_3$ (1,28%) e SrO (1,10). No sítio tetraédrico a substituição do P_2O_5 pelo SiO_2 (0,64%) é mais elevada em comparação com os valores de SiO_2 (0,42) para as fluorapatita do foscorito.

Portanto, o teor de CaO (53,96%) da apatita do foscorito é mais elevado em função de haver uma menor substituição do estrôncio e terras raras e ítrio. O teor de CaO (53,10) é menor para a apatita do carbonatito em função de haver maior substituição de estrôncio e terras raras e ítrio.

No sítio tetraédrico há a entrada de SiO_2 em baixa quantidade em ambos os tipos de apatita.

A relação CaO/P_2O_5 é semelhante em função dos teores de CaO e P_2O_5 serem mais elevados para a apatita do foscorito e mais baixos para a apatita do carbonatito.

A Tabela 5.1 mostra a média dos valores dos principais cátions em porcentagem peso para a apatita do foscorito e do carbonatito.

Tabela 5.1: Composição química média da fluorapatita do foscorito e do carbonatito por ME.

%wt	Apatita do Foscorito	Apatita do carbonatito
<i>CaO</i>	53,96	53,10
<i>SrO</i>	0,89	1,10
<i>ETR₂O₃+Y₂O₃</i>	0,43	1,28
<i>F</i>	1,78	1,77
<i>SiO₂</i>	0,42	0,64
<i>P₂O₅</i>	42,05	41,39
<i>CaO/P₂O₅</i>	1,28	1,28

V.1.1- Ocupação dos átomos por fórmula unitária nos sítios catiônico e tetraédrico das fluorapatitas do foscorito e carbonatito

V.1.1.1- Substituições no sítio catiônico

As análises de química mineral por ME revelam que a principal substituição na fluorapatita do foscorito é do Ca^{+2} pelo Sr^{+2} .

A substituição de $\text{ETR}^{+3} + \text{Y}^{+3}$ também ocorre neste sítio, porém em menor quantidade.

Os elementos de terras raras (ETR^{+3}) analisados foram Ce^{+3} , La^{+3} , Sm^{+3} e Gd^{+3} . O somatório destes mais o Y^{+3} foi necessário devido a baixa concentração destes na apatita. A porcentagem peso média para Ce_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 foi, respectivamente de 0,15%; 0,91%; 0,06%, 0,07% e 0,04%.

A química mineral para a apatita do carbonatito mostra que ocorrem duas substituições no sítio catiônico das apatitas do carbonatito são dos $\text{ETR}^{+3} + \text{Y}^{+3}$ e do Sr^{+2} .

A substituição do Ca^{+2} pelo Sr^{+2} na fluorapatita do carbonatito e do foscorito apresenta correlação negativa (Figura 5.1).

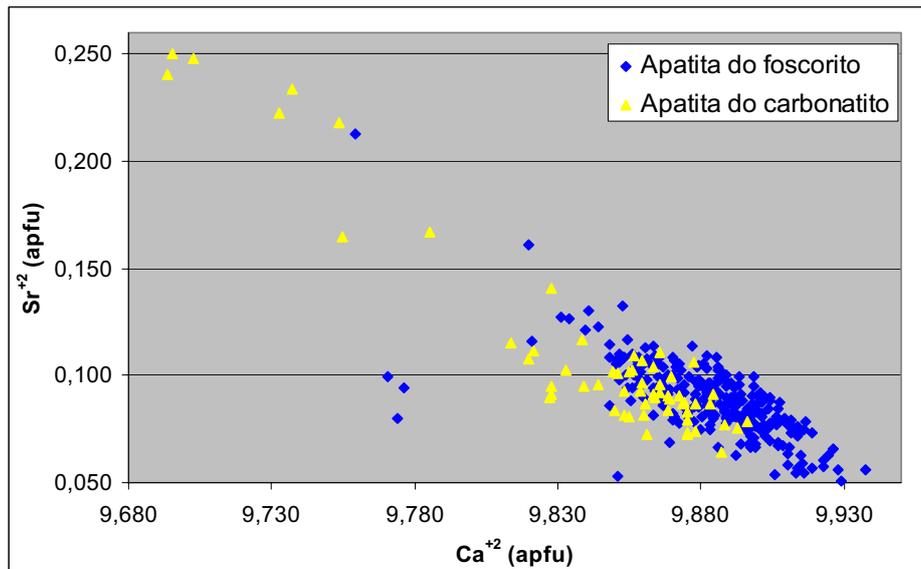


Figura 5.1: Gráfico Ca^{+2} versus Sr^{+2} exibindo a entrada deste no sítio do Ca^{+2} .

Outra substituição observada no sítio catiônico é a entrada dos elementos de terras raras mais ítrio ($\text{ETR}^{+3} + \text{Y}^{+3}$) (Figura 5.2). Os valores de Ce_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 são, respectivamente, 0,73%, 0,30%, 0,08% e 0,09%, mais elevados que os observados para apatita do foscorito.

No gráfico observa-se que a apatita do carbonatito apresenta maior entrada de terras raras e ítrio para este sítio que a apatita do foscorito.

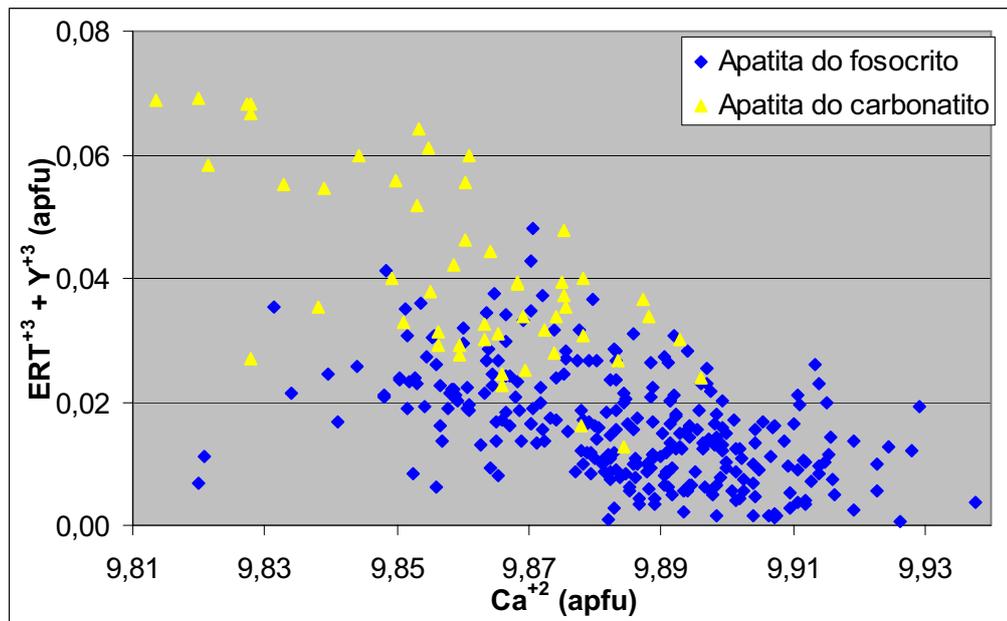


Figura 5.2: Correlação negativa entre Ca^{+2} e $\text{ETR}^{+3} + \text{Y}^{+3}$, indicando a substituição dos últimos no sítio do Ca^{+2} .

V.1.1.2- Substituições no sítio tetraédrico

No sítio tetraédrico, ocorre à entrada de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ no lugar do ânion $(\text{PO}_4)^{3-}$, expressa pela correlação negativa entre P^{+5} e Si^{+4} na Figura 5.3 tanto para a apatita do foscorito quanto para do carbonatito.

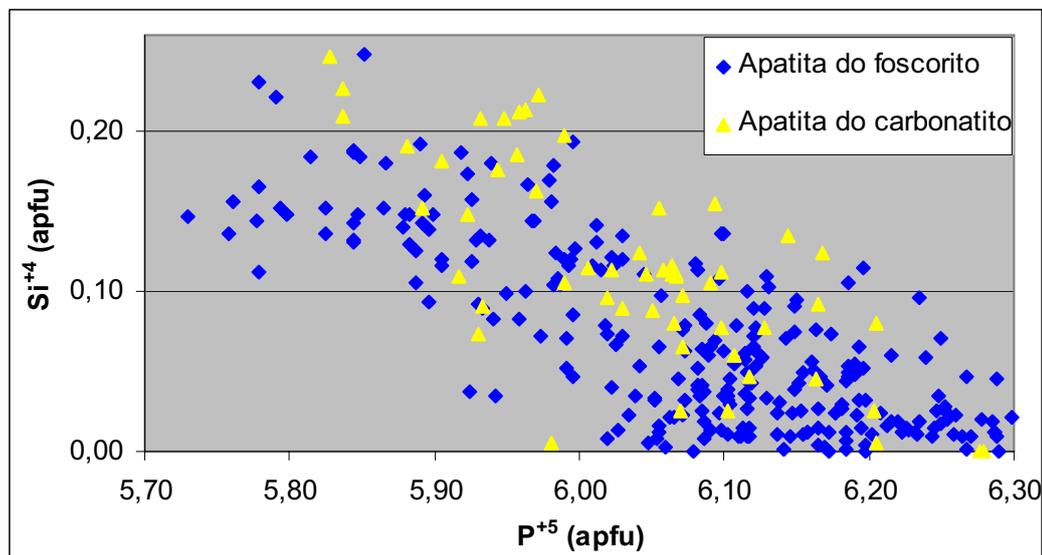


Figura 5.3: Gráfico P^{+5} versus Si^{+4} mostrando a correlação negativa, indicando a entrada do Si^{+4} no sítio aniônico.

V.2- Considerações

As análises de química mineral parcial para uma provável fluorapatita do carbonatito e do foscorito.

O Sr^{+2} é o principal elemento que governa a substituição no sítio catiônico, ocorrendo em menor quantidade para a apatita do foscorito e maior para a do carbonatito.

Os ETR^{+3} (Ce, La, Sm e Gd) + Y^{+3} ocorrem substituindo o Ca^{+2} , porém em menor quantidade em relação ao Sr^{+2} . Contudo, o comportamento é o mesmo, ocorrem em menor quantidade para a apatita do foscorito e em maior quantidade para a do carbonatito.

O sítio tetraédrico é praticamente ocupado pelo PO_4^{3-} , porém ocorre uma pequena entrada de Si^{+4} . Não foi identificada a presença de CO_3^{2-} no sítio tetraédrico. O cálculo efetuado para esta determinação foi utilizando a diferença de ocupação do P^{+5} e Si^{+4} no sítio do fósforo ($6-(\text{P}+\text{Si})=\text{C}$).

V.3- Conclusões

A apaita do carbonatito e do foscorito apresentam os mesmos elementos (Sr^{+2} , ETR^{+3} e Y^{+3}) que substituem o Ca^{+2} no sítio catiônico e o Si^{+4} substituindo o P^{+5} no sítio tetraédrico, porém o que varia é a quantidade destes compostos substituintes. A apaita do carbonatito apresenta maior quantidade de Sr^{+2} e $\text{ETR}^{+3} + \text{Y}^{+3}$ e Si^{+4} em sua composição que a apaita do foscorito.

As fórmulas estruturais, calculadas na base de 10 cátions, para a apaita do foscorito e carbonatito, são representadas, a partir dos resultados de química mineral, com as respectivas fórmulas estruturais:

(1) Fluorapatita do foscorito:



(2) Fluorapatita do carbonatito:



Comparando com as apatitas primárias de outros complexos carbonatíticos brasileiros, como CatalãoI (Toledo 1999 e Toledo *et al.* 2004), Tapira (Soubiès *et al.* 1991 e Lenharo, 1994, Ferrari, 2000 e Ferrari *et al.*, 2001), Juquiá (Walter, 1991 e Lenharo, 1994), e Anitápolis (Pereira, 1991), com estas apatitas primárias de Araxá, são observadas algumas semelhanças que serão discutidas abaixo.

O principal elemento que governa a substituição no sítio catiônico para as apatitas primárias de Araxá, CatalãoI, Tapira, Juquiá e Anitápolis é o Sr^{+2} . Os elementos de terras raras, principalmente Ce^{+3} e La^{+3} , também são observados substituindo o Ca^{+2} , porém em pouca quantidade.

No sítio tetraédrico a presença de Si^{+4} substituindo o PO_4^{-3} foi observada na hidroxiapatita de Anitápolis e Tapira, esta última com valores maiores que as de Araxá. A apaita de Juquiá não foi observado o Si^{+4} substituindo o ânion fosfato no sítio tetraédrico.

Na hidroxiapatita primária dos complexos de Anitápolis, Juquiá e Tapira foi identificada a presença de CO_3^{-2} no sítio tetraédrico.

A fluorapatita de Catalão I não foi identificado a presença de Si^{+4} e CO_3^{-2} substituindo o ânion PO_4^{-3} .

Estudos mais detalhados para determinação completa da estrutura das apatitas primárias do Barreiro serão realizados, principalmente para determinação dos ânions F^- , OH^- , CO_3^{2-} e a determinação de seus respectivos sítios (dentro dos canais, nos interstícios e no tetraedro).

VI- ESTUDO DE PELÍCULAS E INCLUSÕES MINERAIS NA SUPERFÍCIE DA APATITA POR MEV/EDS

VI.1- Introdução

Neste capítulo serão caracterizados as principais feições morfológicas dos grãos minerais de apatita do carbonatito e do foscorito e seus recobrimentos. Ambos os tipos de fluorapatita foram observados por microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado para identificar a composição química das películas e inclusões que ocorrem na superfície estes minerais.

Os tipos de apatitas estudados correspondem à apatita do carbonatito e do foscorito.

A composição química tanto das películas como inclusões foram determinadas por EDS. Pelas dimensões muito reduzidas destas películas e inclusões não foi possível determinar os minerais por raios-X, principalmente aqueles que apresentam uma composição química mais complexa. Os espectros de EDS das coberturas e inclusões estão no apêndice A. Portanto, para estes minerais de composição química menos usual serão expostos os prováveis minerais que possam ser e receberão um nome genérico.

VI.2- Películas e inclusões na superfície dos grãos da apatita do carbonatito

VI.2.1- Apatita do carbonatito sem ataque ácido

Os grãos de apatita do carbonatito apresentam formas ovóides, conhecidas vulgarmente como “grão de arroz” devido à sua semelhança ao mesmo, apresentando o desenvolvimento da seção prismática {hkil} segundo eixo “c” cristalográfico (Figura 6.1 a, b, c, d). Os grãos de apatita apresentam granulometria média de 0,35 mm.

A Figura 6.1 (d) mostra cristal de apatita com agulhas de flogopita (feições na extremidade direita do cristal de apatita) que ocorrem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. São observados poucos grãos de apatita do carbonatito com estas agulhas de flogopita desenvolvidas.

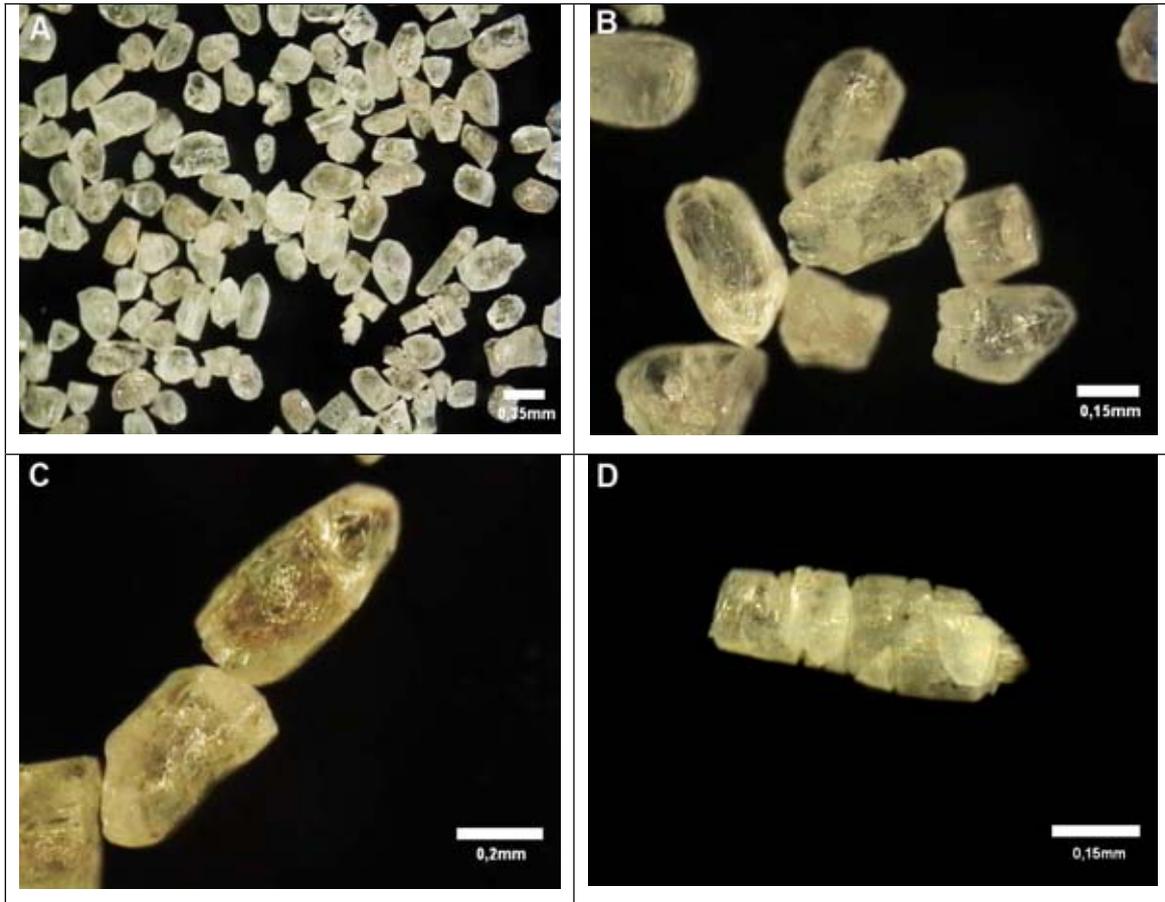


Figura 6.1: (a) Grãos de apatita do carbonatito apresentando feição grão de arroz. (b) Grãos de apatita do apatitito exibindo sua forma alongada (eixo C cristalográfico) semelhante a grão de arroz. (c) Detalhe de dois grãos de apatita do carbonatito apresentando forma de “grão de arroz”. (d) Detalhe de grão de apatita do carbonatito que apresentam agulhas finíssimas de flogopitas que se desenvolvem dentro da apatita paralelos ao eixo C cristalográfico.

Visão geral dos grãos de apatita do carbonatito (Figura 6.2) com imagens de elétrons retroespalhados mostrando o baixo grau de recobrimento dos mesmos por películas ou filmes minerais, com superfície homogênea e lisa.

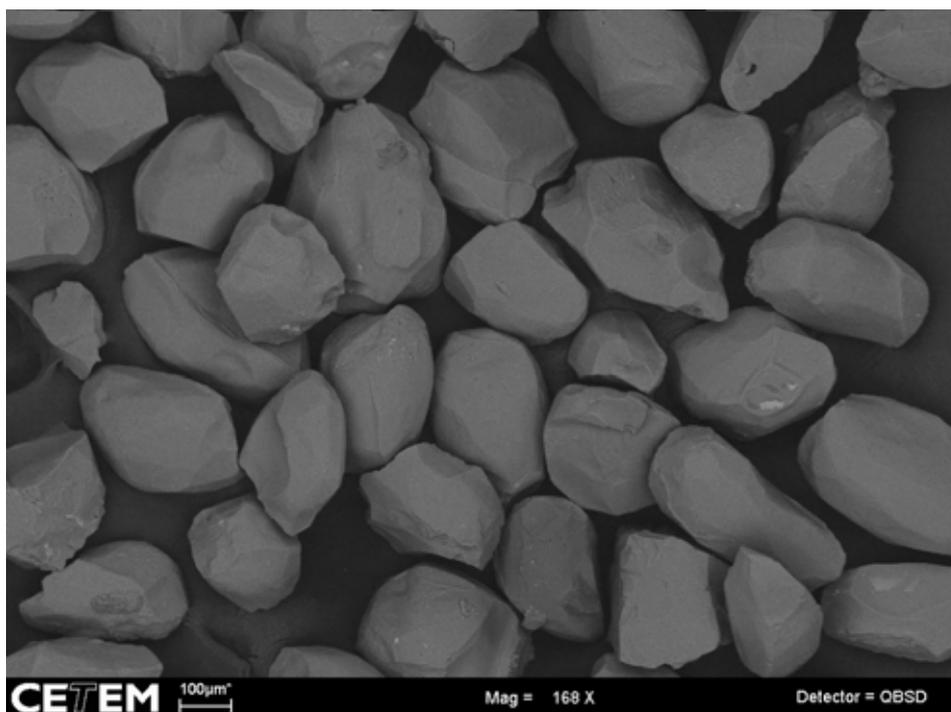


Figura 6.2: Imagem (BSE), mostrando as feições gerais dos grãos de apatita e o baixo grau de recobrimento.

A Figura 6.3a (BSE) apresenta duas inclusões (fase clara) na apatita de carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} . O mineral que mais se aproxima desta composição, comparando a porcentagem teórica de cada elemento com a intensidade dos picos no espectro de energia (EDS) (Figura 01A), é a Calcio-ancilita (Ce), cuja composição é $(\text{Ca}, \text{Sr})_2(\text{Ce}, \text{La})_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A Figura 6.3b mostra a superfície da apatita apresentando três fases de cobertura barita (clara) (Figura 2A), Sr-barita (cinza clara) (Figura 3A) e dolomita (cinza escuro) (Figura 4A).

Grão de apatita (Figura 6.3c) com inclusão de barita (claro) (Figura 05A), e duas películas (matiz clara) formadas por carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} . O mineral que mais se aproxima desta composição, comparando a porcentagem teórica de cada elemento com a intensidade dos picos no espectro de energia (EDS) (Figura 06A), é, provavelmente, uma codazzita $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Ce})(\text{CO}_3)$. A outra película é uma estroncianita (cinza claro) $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ (Figura 07A).

A Figura 6.3d mostra superfície da apatita com três películas de recobrimento. A cobertura mais escura é constituída por dolomita $(\text{Ca}, (\text{Mg}, \text{Fe}))(\text{CO}_3)_2$ (Figura 08A). A cobertura cinza clara é formada por carbonato rico em Sr^{+2} , com pouco Ca^{+2} e Ba^{+2} . O mineral que mais se aproxima desta composição, comparando a porcentagem teórica de cada elemento com a intensidade dos picos no espectro de energia (EDS) (Figura 09A) é,

provavelmente, uma olekminskita $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$. A película mais clara é formada por um fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2} . O mineral que mais se aproxima desta composição, comparando a porcentagem teórica de cada elemento com a intensidade dos picos no espectro de energia (EDS) (Figura 10A) é, provavelmente uma Ce-belovita, $(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{La})(\text{PO}_4)_3 (\text{F}, \text{OH})$.

A Figura 6.3e apresenta duas inclusões de barita (fase clara), e dolomita.

A Figura 6.3f possui películas formadas pelo mesmo mineral que ocorre como inclusão na Figura 6.3a, carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} . O mineral que mais se aproxima desta composição, comparando a porcentagem teórica de cada elemento com a intensidade dos picos no espectro de energia (EDS) (Figura 12A), é a Calcio-ancilita (Ce), cuja composição é $(\text{Ca}, \text{Sr})_2(\text{Ce}, \text{La})_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

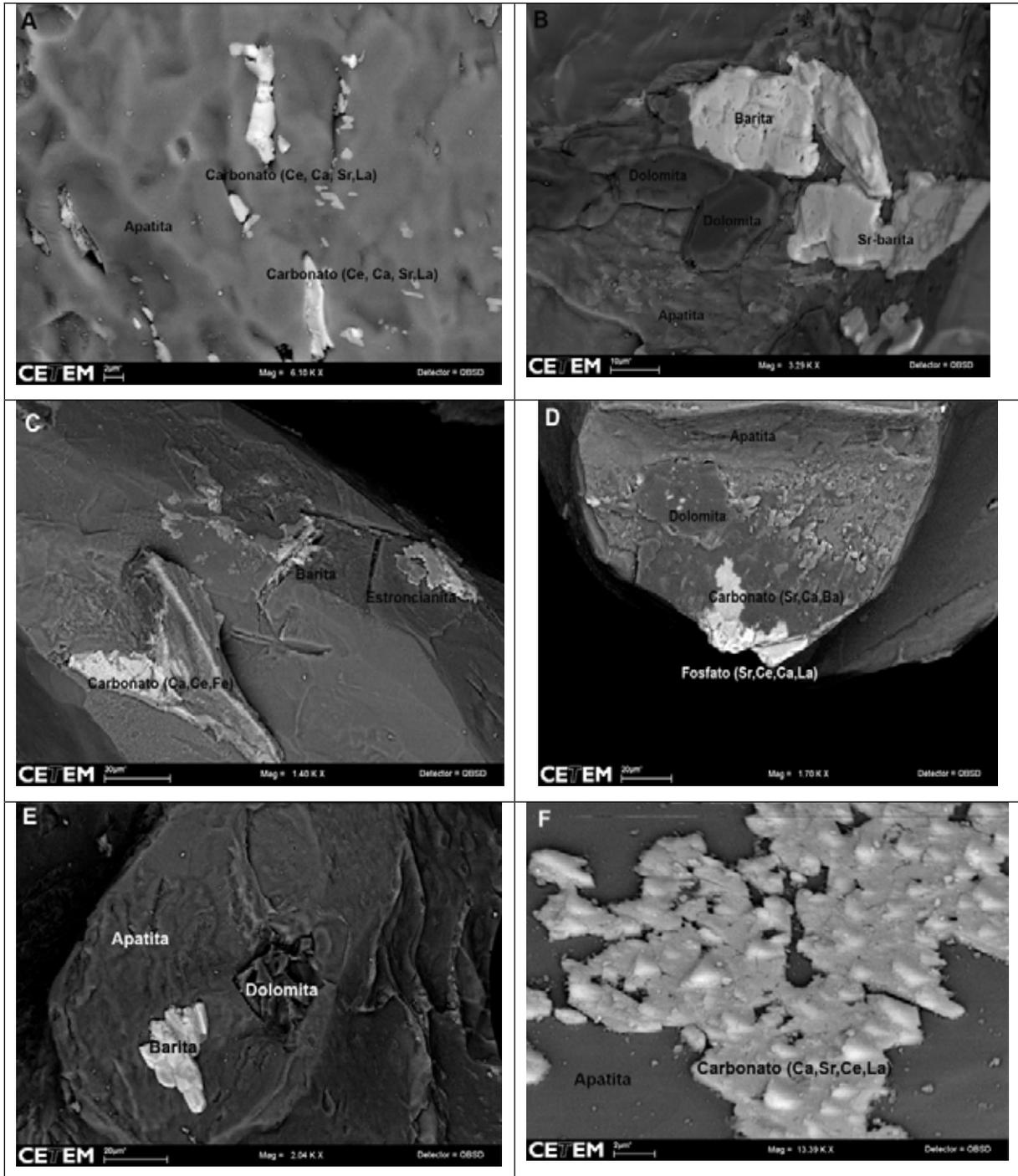


Figura 6.3: (a) Inclusões de carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (BSE). (b) Películas minerais barita, Sr-barita e dolomita ocorrem recobrando apatita (BSE). (c) Grão de apatita (BSE) com películas de carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} (fase clara), estroncianita (fase cinza clara) e uma inclusão de barita (clara). (d) Três películas formadas por carbonato rico em Sr^{+2} , com pouco e Ca^{+2} e Ba^{+2} (fase cinza clara), dolomita (fase escura) e fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2} (fase clara). (BSE). (e) Imagem (BSE) mostrando detalhe das inclusões de barita (claro) e dolomita. (f) Imagem (BSE) do grão de apatita com película de carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (fase clara) e dolomita (fase escura).

Na Figura 6.4(a) são observados inclusões alongadas de pirita na superfície da apatita.

A presença de picos de energia do P^{+5} e Ca^{+2} é devido à pequena dimensão da pirita (Figura 13A), o feixe de elétrons incide sobre a superfície da apatita gerando o aparecimento dos picos de energia.

A Figura 6.4(b) mostra grão de pirita (Figura 14A) como agregado à superfície da apatita.

Grão de apatita apresentando inclusões de witherita (clara) $BaCO_3$ (Figura 6.4c, 6.4d, e 17A), zirconolita (cinza clara) apresentando maior quantidade de Zr (Figura 6.20, 6.21 e 15A) e zirkelita (fase mais escura), apresentando Si e menor quantidade de Zr e Ca na estrutura, (Figura 6.4c, d, e 16A) ocorrem recobrando o grão de apatita.

Grão de apatita (Figura 6.4e) com agregado de flogopita (Figura 18A) e inclusão de pirocloro.

A Figura 6.4f mostra apatita com inclusão de flogopita. Esta ocorre sob a forma de finas agulhas que se desenvolve paralelo ao eixo “c” cristalográfico da apatita, formando estrutura colunar.

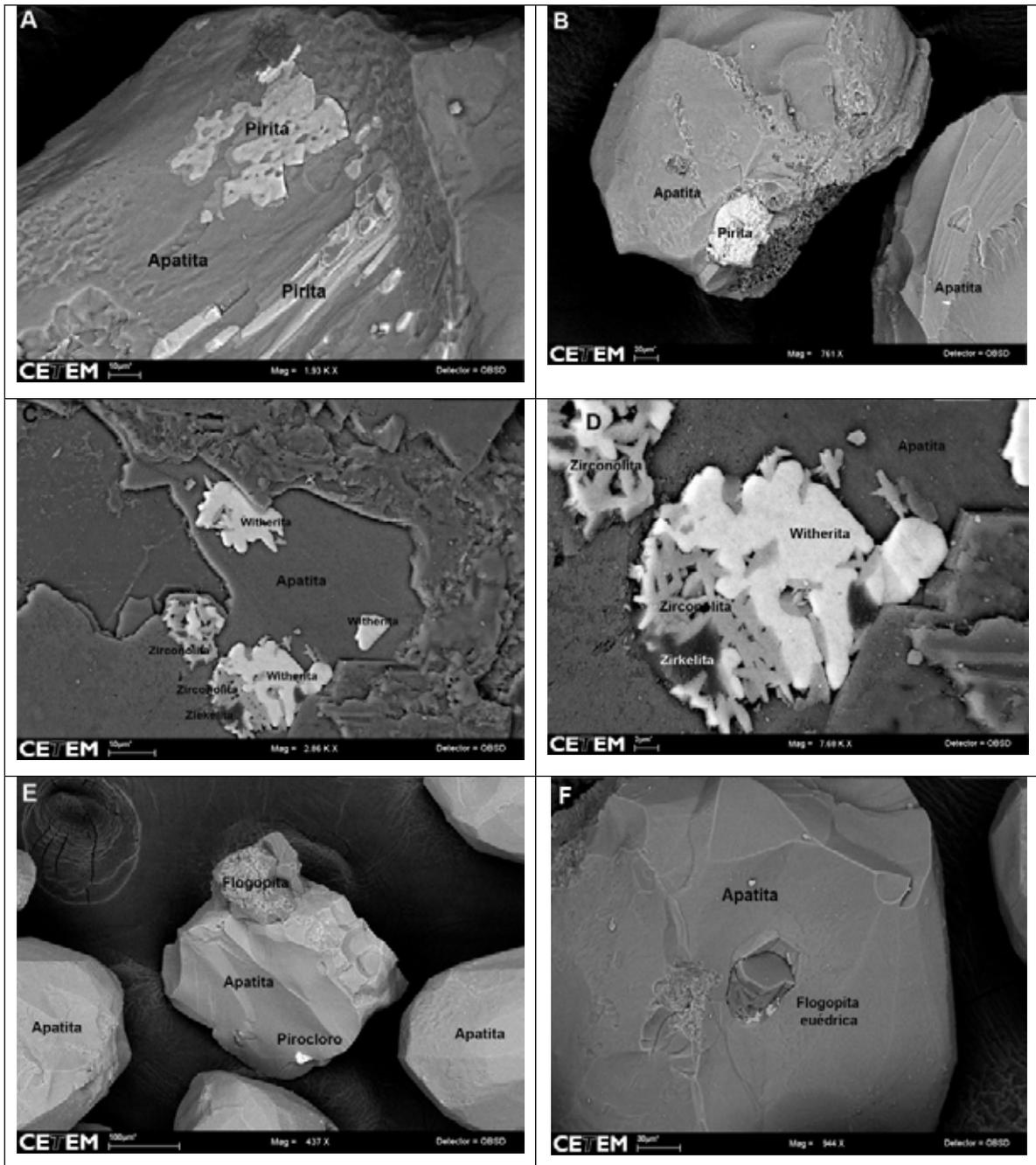


Figura 6.4: (a) Imagem (BSE) da superfície de apatita com duas inclusões de pirita. (b) Imagem (BSE) da superfície de apatita com inclusões de pirita (fase clara). (c) Imagem (BSE) da superfície da apatita (BSE) exibindo três inclusões de witherita (clara), zirconolita (cinza) e zirkelita (escura). (d) Detalhe da imagem (c) (BSE) exibindo fase clara formada por witherita, a fase cinza clara formada por zirconolita e a fase escura formada por zirkelita. (e) Imagem (BSE) de grão de apatita exibindo fase clara formada por inclusão de pirocloro e fase escura formada por agregado de flogopita. (f) Imagem (BSE) da inclusão de agulha de flogopita eudrica desenvolvendo-se paralelo ao eixo “c” da apatita.

VI.2.1.1- Considerações

As apatitas do carbonatito sem ataque ácido, apresentam a superfície homogênea e lisa, com pouco recobrimento mineral.

Os materiais agregados correspondem a minerais que permaneceram após a retirada do grão de apatita da rocha ficando em contato com a superfície.

As principais inclusões e fases de recobrimento identificadas na superfície das apatitas sem ataque ácido estão sintetizadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Películas e inclusões das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.

Película	Inclusão
Barita	Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}
Sr-barita	Barita
Carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3}	Pirocloro
Dolomita	Dolomita
Carbonato de Sr^{+2} , com Ca^{+2} e Ba^{+2}	Flogopita
Fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2}	Zirkelita
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Zirconolita
Estroncianita	Witherita

VI.2.2- Apatita do carbonatito com ataque ácido

Os grãos de apatita do carbonatito submetidos ao ataque ácido com HCL (a 10%) para separação da rocha carbonatítica apresentam, como característica mais importante, às superfícies de corrosão causadas pela dissolução ácida.

A dissolução das coberturas ou películas minerais que existiam nesta superfície pode ter sido, em sua maioria, dissolvida, principalmente os carbonatos. Porém, como descrito no item anterior, as apatitas do carbonatito sem ataque ácido apresentam poucas coberturas minerais em sua superfície.

A Figura 6.5(a) mostra centenas de agulhas de flogopita desenvolvidas paralelas ao eixo “c” cristalográfico da apatita do carbonatito com imagens SE e BSE respectivamente.

Agulhas de apatita (BSE) saindo da seção basal da apatita, destacando as estruturas de “*box work*” de forma hexagonal formado pela agulha de flogopita (Figura 6.5b).

Agulhas de flogopita paralelas à seção {hkil} da apatita podem ser observadas em função da dissolução, provavelmente, de carbonato (Figura 6.5c).

Seção polida realizada na seção basal da apatita (Figura 6.5d) mostrando a inclusão de flogopita euédrica, que se desenvolve paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. Uma inclusão pequena, clara formada por carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^+ e La^{+3} . Três carbonatos possuem esta composição a carbocenaíta, khanneshita e burbankita. Contudo a que apresenta uma composição química que se assemelha mais com o espectro de energia (EDS) é a carbocenaíta $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ba})(\text{CO}_3)_2$.

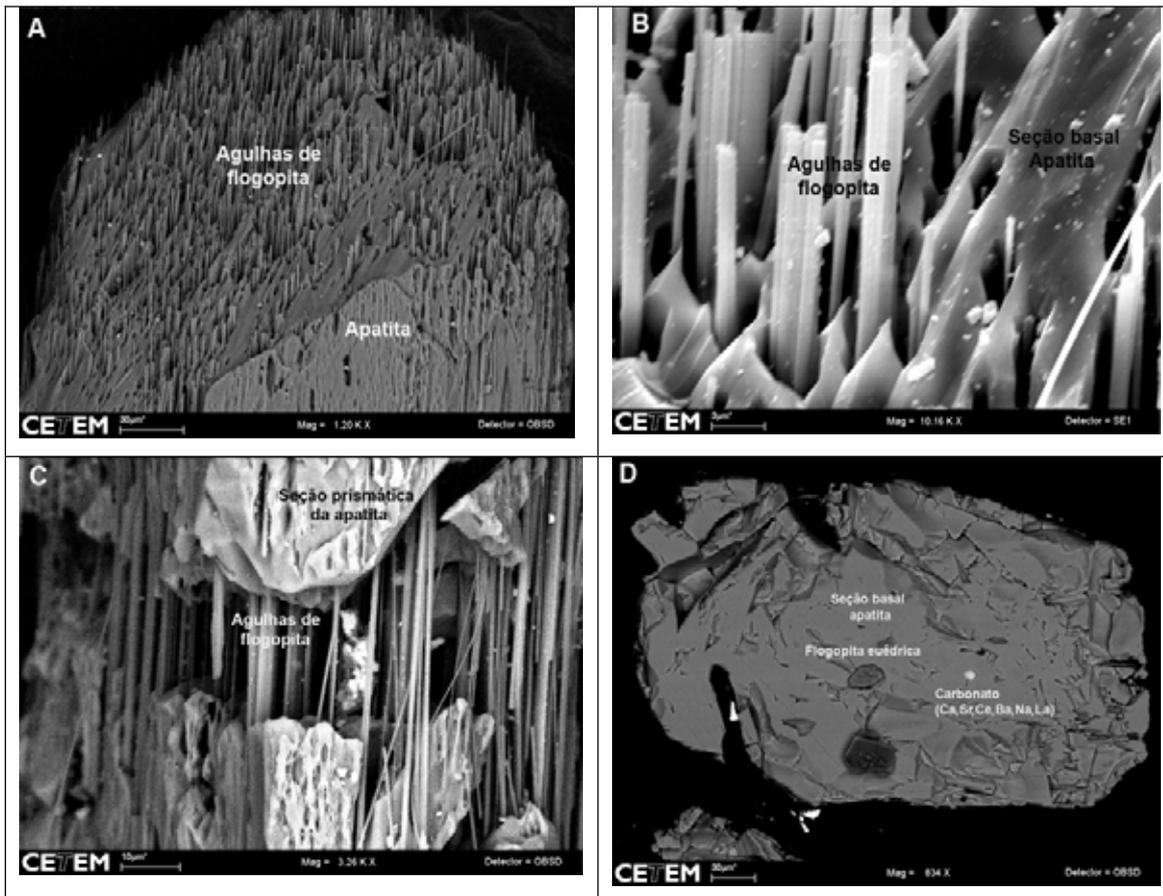


Figura 6.5: (a) Imagem (BSE) de inclusões de agulhas de flogopita. Detalhe da imagem anterior (SE) exibindo as agulhas de flogopita. (b) Imagem (BSE) de agulha de flogopita que se desenvolvem paralelo a face $\{hkil\}$. (c) Detalhe do “*box work*” de hábito hexagonal das flogopitas. (d) Seção basal da apatita destacando a agulha de flogopita euédrica de hábito pseudo-hexagonal.

O ataque ácido na apatita produz uma superfície limpa, praticamente sem películas, desenvolvem cavidades de dissolução que se desenvolvem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. O desenvolvimento de dissolução na seção basal também é observado (Figura 6.6a), provavelmente associado com a dissolução de inclusões de carbonato e de barita.

A Figura 6.6(b) mostra apatita com desenvolvimento de cavidades de dissolução paralelo ao eixo “c” cristalográfico, película de flogopita e uma cavidade de dissolução com a presença de inclusão de barita. A Figura 6.6(c) mostra do detalhe da figura anterior,

destacando as cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico com pequenas inclusões de barita.

A Figura 6.6(d) exibe a seção basal da apatita sem a presença de flogopita, apresentando pequenas inclusões de barita e inúmeras cavidades geradas pela dissolução de carbonato.

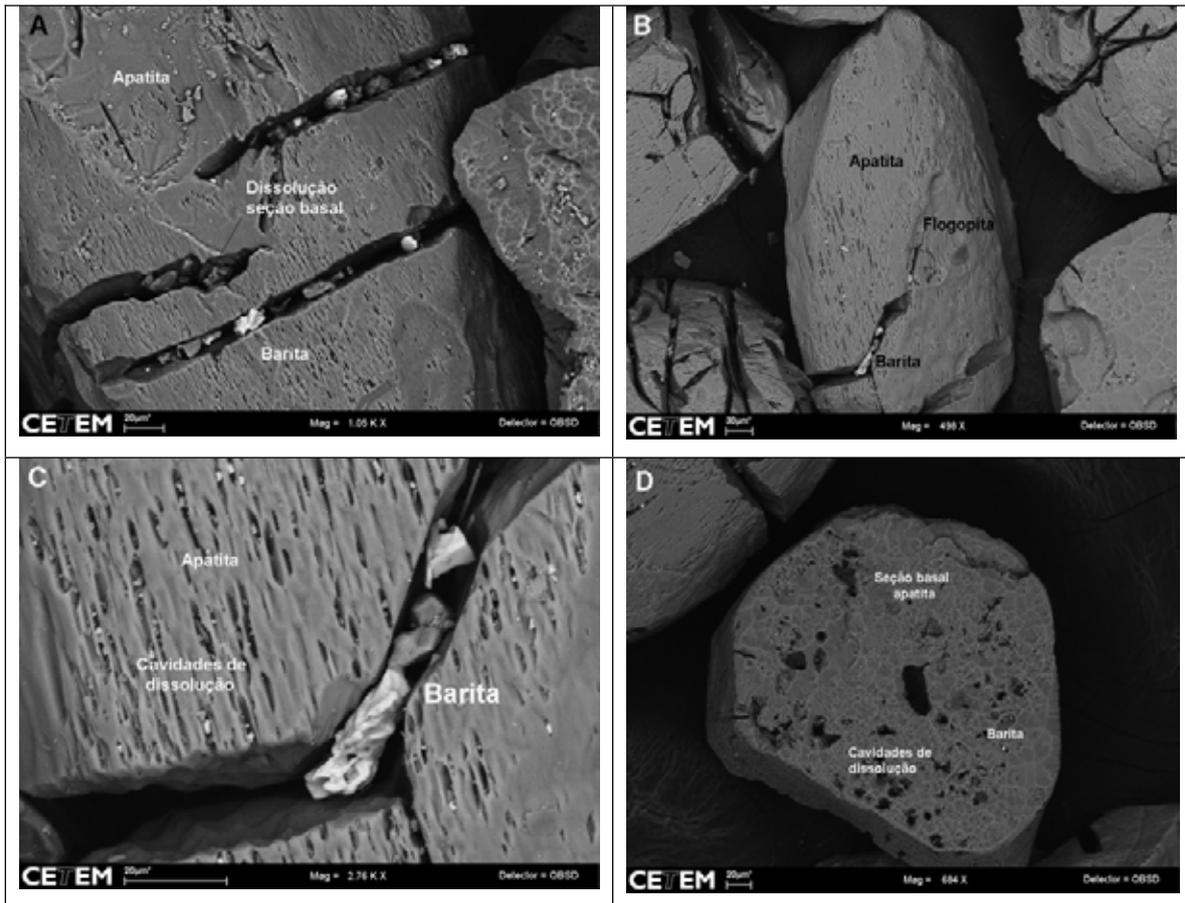


Figura 6.6: (a) Imagem (BSE) mostrando inclusão de barita na clivagem (0001) e desenvolvimento de pequenas cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico. (b) Imagem (BSE) de película de flogopita na superfície da apatita. (c) Imagem (BSE) detalhe das cavidades de dissolução e inclusão de barita. (d) Seção basal de apatita com cavidades de dissolução de inclusões de carbonato e inclusão de barita.

A Figura 6.7(a) (BSE) mostra as cavidades de dissolução desenvolvidas na superfície de apatita após ataque ácido e as inclusões de barita (claro). Inúmeras cavidades de dissolução alinhadas paralelas ao eixo “c” cristalográfico ocorrem. Pequenas inclusões de barita são identificadas pelas fases claras dentro destas cavidades. Imagem por SE (Figura 6.7b) destas cavidades exibem a morfologia de dissolução da superfície da apatita.

Imagem SE (Figura 6.7c) mostra detalhe das cavidades de dissolução, exibindo inúmeras reentrâncias e descontinuidades na superfície da apatita.

A Figura 6.7(d) exibe a mesma área da imagem anterior (Figura 6.7c) com imagem BSE, destacando o alinhamento das cavidades de dissolução e as pequenas inclusões de barita observadas nas cavidades.

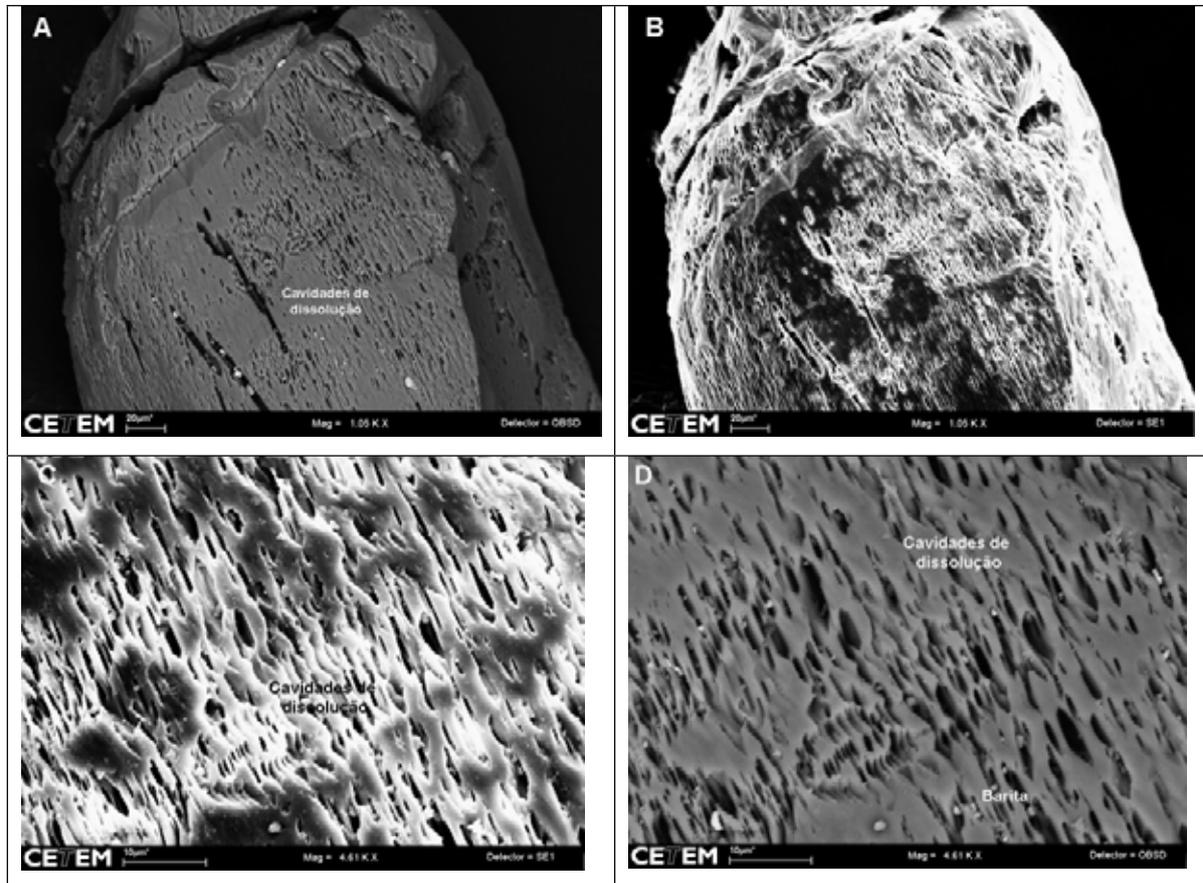


Figura 6.7: (a) Imagem BSE da superfície grão de apatita destacando as cavidades de dissolução. (b) Mesma área da imagem anterior observada por imagem de SE mostrando as a morfologia da superfície em função da dissolução provocada. (c) Imagem (SE) detalhe das cavidades de dissolução paralela ao eixo “c” cristalográfico. (d) Imagem (SE) detalhe das cavidades de dissolução paralela ao eixo “c” cristalográfico com pequenas inclusões de barita.

VI.2.2.1- Considerações

As apatitas do carbonatito com ataque ácido apresentam cavidades de dissolução geradas pelo ataque ácido na superfície $\{hkil\}$ da apatita. Esta dissolução promoveu o desenvolvimento de cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico. Estas cavidades tendem a se unir formando lineações de dissolução na superfície da apatita. Cabe-se ressaltar que não existe desenvolvimento de clivagem na apatita na seção $\{hkil\}$. Estas cavidades de dissolução são explicadas por Dorozhikin (1997a,b), sendo explicadas pela disposição e alinhamento do F^- , Ca^{+2} e P^{+5} na estrutura da apatita (Figura 2.2), que são removidos pela dissolução ácida formando as cavidades de dissolução.

Uma única película de flogopita foi observada na superfície das apatitas com dissolução ácida.

Em função da dissolução superficial, as inclusões de barita, existentes na apatita, são observadas na superfície do mineral.

A dissolução da apatita possibilitou a melhor observação das inclusões aciculares de flogopita que se desenvolveram e cresceram juntamente com a apatita, desenvolvendo-se paralelamente ao eixo “c” cristalográfico.

As imagens realizadas por MEV da superfície da apatita após dissolução, apresentam-se praticamente limpas de impurezas.

VI.3- Películas e inclusões na superfície dos grãos da apatita do foscorito

A apatita do foscorito apresenta características morfológicas bastante distintas das apatitas do carbonatito.

I- A granulometria da apatita do foscorito é maior que a da apatita do carbonatito, apresentando tamanho médio de 0,5 mm.

II- A apatita do foscorito possui hábito equigranular, sem o desenvolvimento da seção prismática (hkil) (Figuras 6.8a,b,c,d,e,f).

Dois tipos de grãos de apatita do foscorito foram observados na lupa. O primeiro tipo, e mais comum, é constituído por cristais subédricos maciços com dimensão média de 0,5mm (Figuras 6.8c,d). O segundo tipo morfológico é formado por pequenos agregados de apatita gerando um grão maior, parecido com forma de “estrela”, como exibido na Figuras 6.8(b,e). Este tipo de grão de apatita ocorre com menor frequência em relação ao primeiro tipo.

Os foscoritos ocorrem sob a forma de veios e Vênulas intrudidos disseminados nos flogopititos, wherlitos e bebedouritos. A apatita do foscorito constitui o principal tipo de minério apatítico primário, em função de sua quantidade e volume.

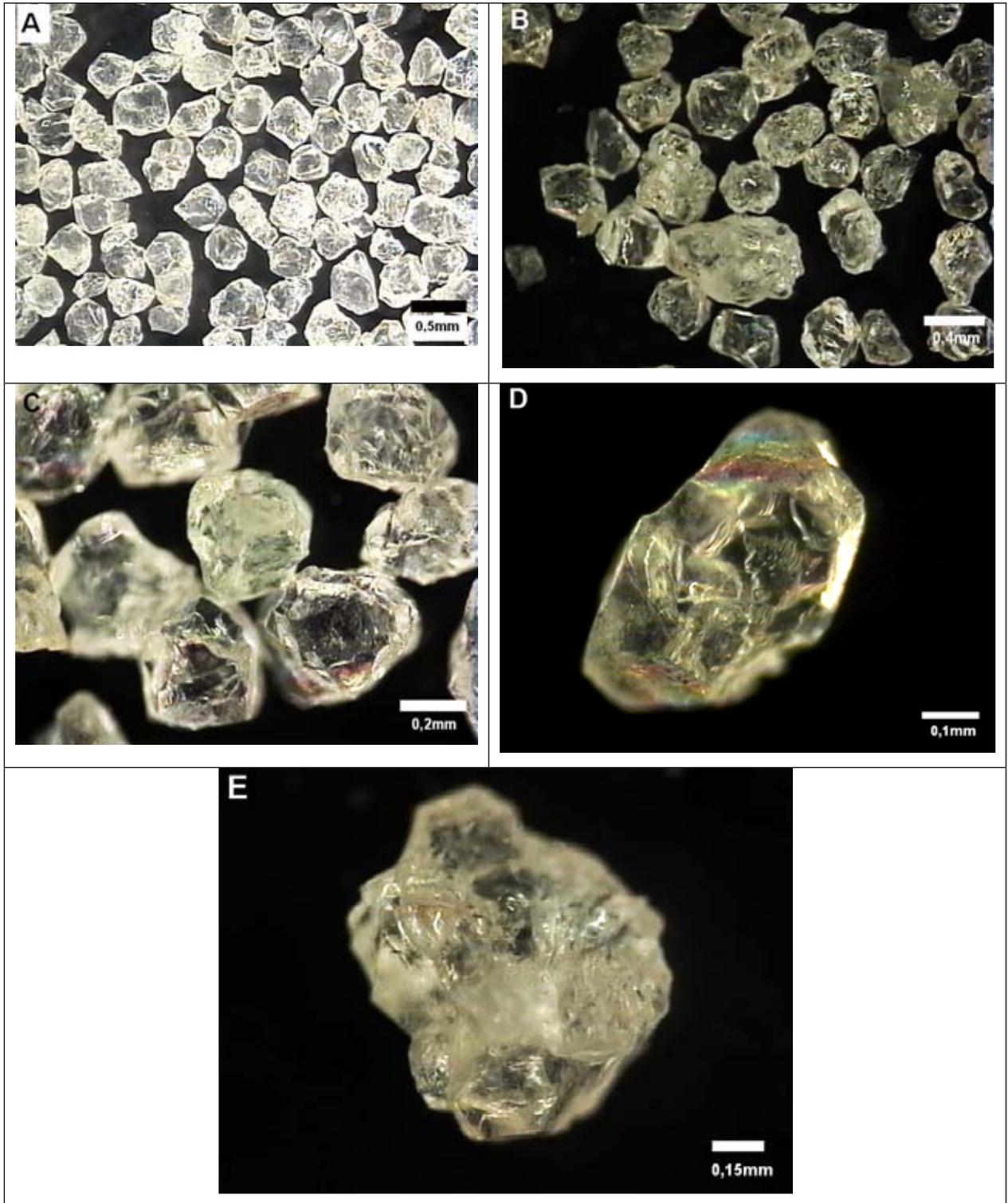


Figura 6.8: (a) Imagem ótica dos grãos de apatita do foscorito. (b) Observação do hábito equigranular e de dois tipos de grão apatita do foscorito. (c) Imagem ótica de detalhe das feições da apatita do foscorito. (d) Detalhe do grão de apatita equigranular do foscorito. (e) Imagem ótica de agregado de apatita, grão “estrela”.

A Figura 6.9 mostra imagem (BSE) de vários grãos de apatita do foscorito. Pode-se destacar a grande quantidade de películas minerais que recobrem a superfície da apatita e o hábito equigranular.

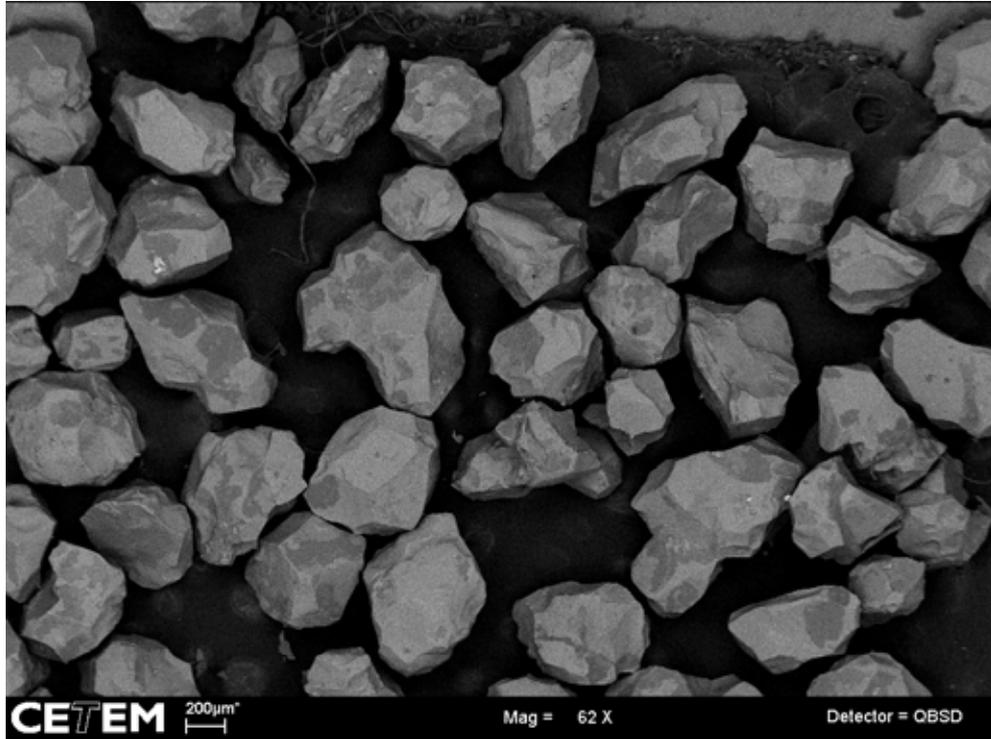


Figura 6.9: grãos de apatita (BSE) do foscorito com hábito equigranular e películas minerais recobrando a superfície.

Figura 6.10(a) (SE) mostra a o grão de apatita “estrela” formado por agregados menores de apatita. A imagem deste grão por BSE mostra as películas de recobrimento de flogopita (Figura 6.10b).

A Figura 6.10(c) mostra grão de apatita com superfície recoberta por película de flogopita. Observa-se que a área superficial recoberta pela película de flogopita do grão de apatita é significativa.

A Figura 6.10(d) mostra o detalhe da película de flogopita (Figura 25A) que recobre a superfície do grão de apatita.

A Figura 6.10(e) exhibe grão de apatita recoberto por película de dolomita (Figura 26A). A Figura 6.10(f) exhibe detalhe da película de dolomita da imagem anterior (BSE).

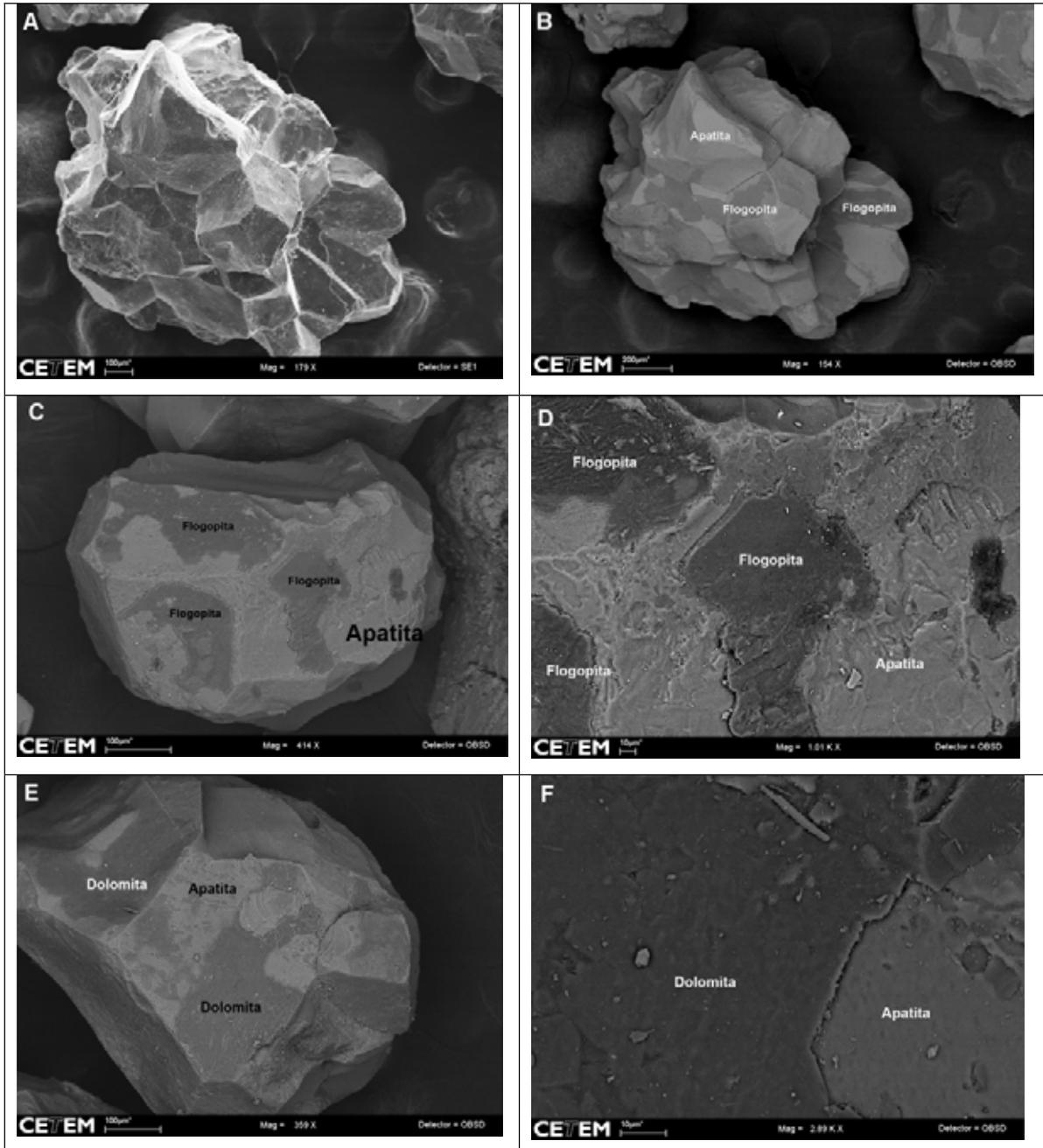


Figura 6.10: (a) Imagem (SE) de grão formado por agregados de minerais menores de apatita. (b) Mesmo grão da imagem (a) com imagem BSE, apresentando películas de recobrimento de flogopita em sua superfície. (c) Grão de apatita (BSE) recoberto por películas de flogopita. (d) Detalhe das películas de flogopita (BSE) que recobrem a superfície da apatita. (e) Imagem (BSE) mostrando o recobrimento do grão de apatita por películas de dolomita. (f) Imagem (BSE) mostrando detalhe da película de dolomita que recobre o grão de apatita.

A Figura 6.11(a) (BSE) mostra grão de apatita recoberto por película de magnetita com (fase escura) (Figura 26A) e dolomita (cinza médio) (Figura 27A).

A Figura 6.11(b) (BSE) mostra o grão de apatita (Figura 29A) recoberto por películas de dolomita (fase cinza médio) (Figura 30A), piroxênio (fase escura) (Figura 31A) e bastnaesita (Figura 32A). A fase cinza clara é a superfície da apatita.

Parece, à primeira vista, que a bastnaesita poderia ser uma inclusão e não uma película pela forma pontual e hábito tabular como ocorre. O espectro de EDS da bastnaesita mostra picos de interferência do piroxênio que está a sua volta, porém ocorre também interferência com picos da apatita que não aparece à sua volta. O feixe de elétrons atravessa a película excitando o grão de apatita. Portanto, se a bastnaesita fosse uma inclusão a presença dos picos de interferência do Ca^{+2} e P^{+5} não apareceriam, ou teriam uma intensidade bem menor.

A imagem (BSE) da Figura 6.11(c) foi realizada no mesmo grão de apatita que as imagens das Figuras 6.11(b), porém em outro local. A imagem mostra piroxênio (fase escura) e estroncianita (fase clara). (Figura 33A).

A Figura 6.11(d) mostra grão de apatita com sua superfície recoberta por película de dolomita (fase cinza escura) e flogopita (cinza médio).

A Figura 34A mostra o espectro de energia dispersiva da fase cinza clara de composição flogopítica.

A Figura 35A mostra o espectro de energia dispersiva da fase cinza escura de composição dolomítica. Neste espectro observa-se uma interferência dos picos da apatita (Ca e P).

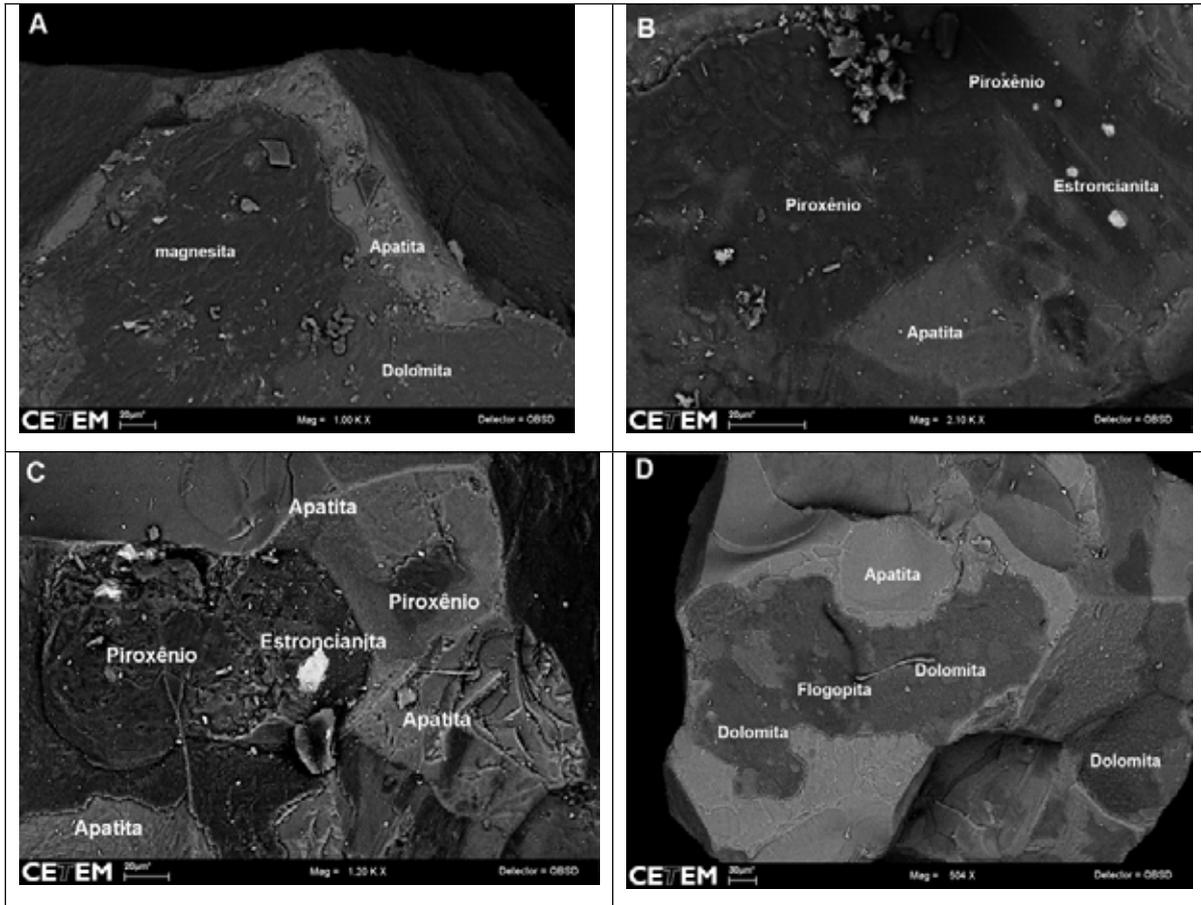


Figura 6.11: (a) Grão de apatita (BSE) recoberto por películas de magnesita (cinza escuro) e dolomita (cinza médio). (b) Imagem (BSE) mostrando a cobertura de piroxênio (cinza escuro), dolomita (cinza médio) e bastnaesita (clara). (c) Imagem (BSE) mostrando o recobrimento do grão de apatita por películas de piroxênio (cinza escura) e estroncianita (cinza claro). (d) Grão de apatita (BSE) por películas de flogopita (cinza médio) e dolomita (cinza escuro).

A Figura 6.12(a) mostra uma pequena inclusão de perovskita, fase clara, no grão de apatita do foscorito.

A Figura 6.12(b) mostra o detalhe da inclusão de baddeleyta (Figura 36A e 37A).

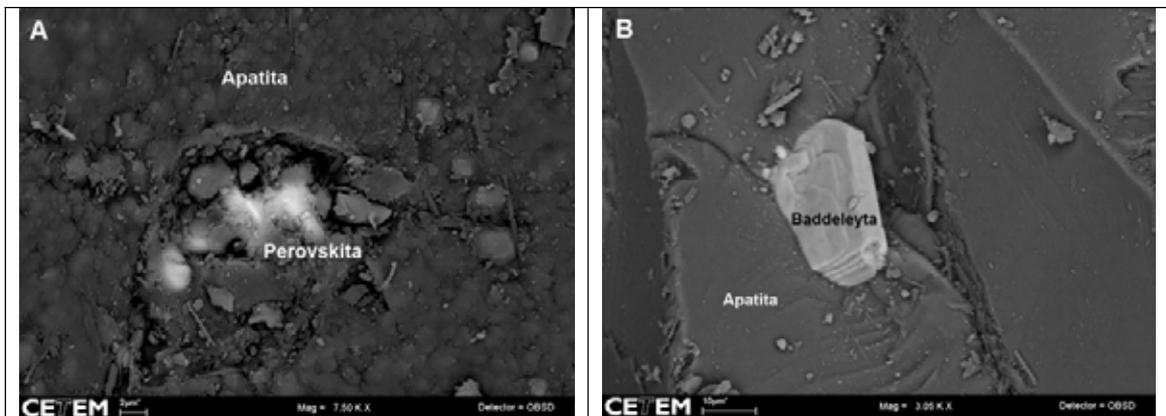


Figura 6.12: (a) Inclusão de perovskita (BSE) no grão de apatita. (b) Imagem (BSE) mostrando inclusão de baddeleyta (fase clara) no grão de apatita.

A Figura 6.13(a) mostra agregado de apatita com películas de dolomita (escura), flogopita (cinza médio) e pequenos minerais formados por estroncianita (clara). A Figura 6.13(b) exhibe o detalhe dos três minerais; dolomita (escura), flogopita, (cinza clara) e estroncianita, (clara) que ocorre disseminada recobrando a apatita. A Figura 6.13(c) mostra a espessura da película de dolomita (Figura 57A) que recobre o grão de apatita possui uma espessura de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

A Figura 6.13 (d) exhibe as películas de flogopita a esquerda e calcita a direita sobre a apatita. A Figura 6.13(e) mostra o detalhe do contato da cobertura de flogopita, na parte superior esquerda da imagem, a calcita na parte superior direita e a apatita no plano de fundo. A espessura do recobrimento é de aproximadamente de $1\mu\text{m}$.

A Figura 6.13(e) (BSE) mostra três tipos películas de witherita (clara), dolomita (cinza escuro) e estroncianita (cinza claro). A película de matiz claro é constituída por carbonato de Ba, e Sr (withetita), sendo este último ocorrendo em menor quantidade $((\text{Ba}, \text{Sr})\text{CO}_3)$ (Figura 42A). A dolomita (cinza escura) é o maior recobrimento $((\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3)$ (Figura 43A). A película cinza claro é formada por estroncianita com pouca quantidade de Ba $((\text{Sr}, \text{Ba})\text{CO}_3)$ (Figura 44A).

A Figura 6.13(g) (BSE) mostra grão de apatia elevado grau de recobrimento por magnesita (cinza escuro), dolomita $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ (cinza médio) e pequenas manchas de barita (clara).

A Figura 6.13(h) é um detalhe da Figura anterior mostrando o contato das coberturas de magnesita e dolomita e manchas claras de barita.

As Figuras 45A e 46A mostram os espectros de energia dispersiva da dolomita e magnesita. Este último espectro apresenta interferência dos picos de energia do P^{+5} e Ca^{+2} devido à cobertura de magnesita ser muito fina, e o feixe de elétrons excita os elementos da apatita que está imediatamente abaixo.

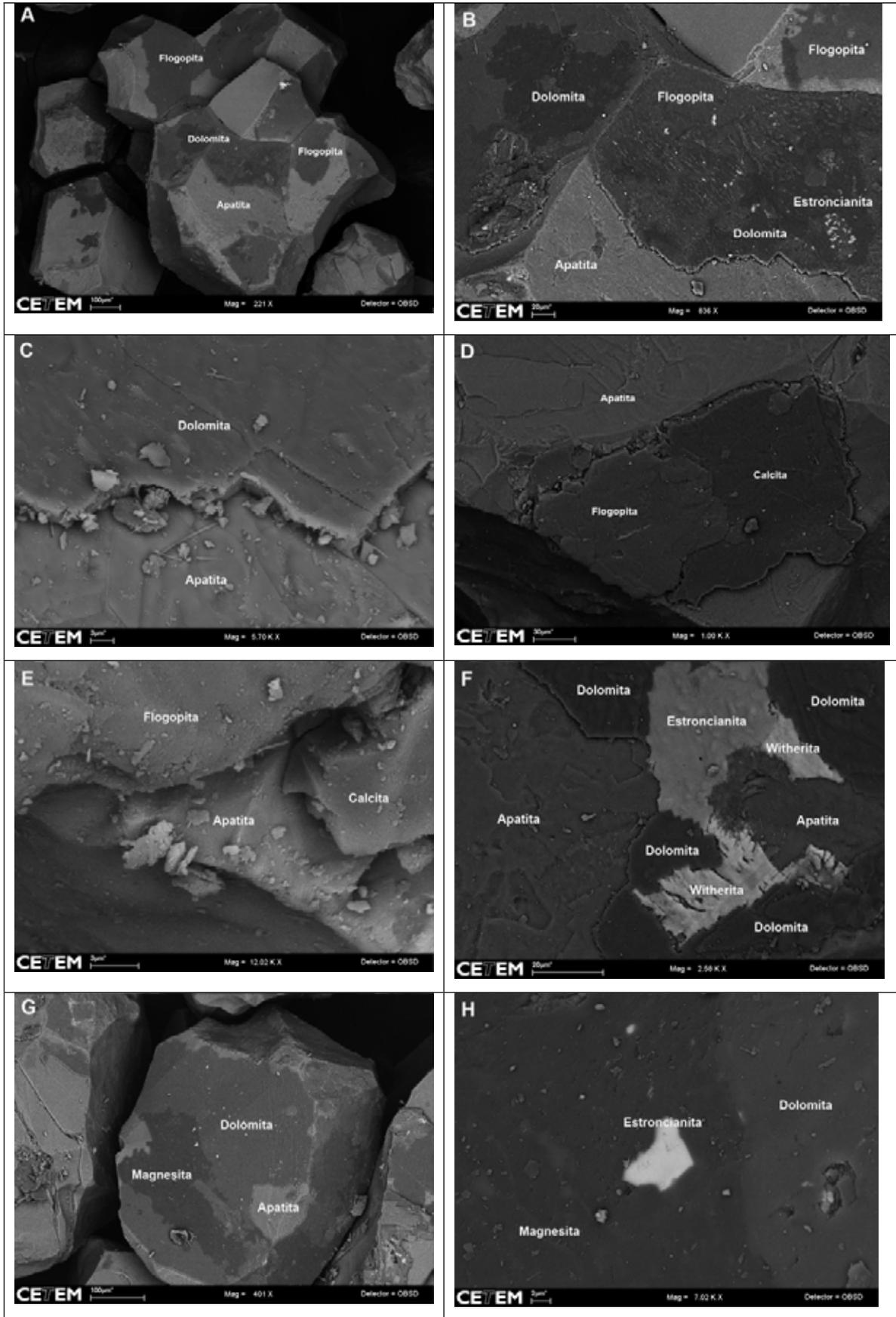


Figura 6.13: (a) Agregado de apatita (BSE), com película de dolomita, calcita e pequenos grãos de estroncianita. (b) Detalhe da imagem anterior, (BSE) película de dolomita (cinza escura), flogopita (cinza média) e estroncianita (clara) em menor quantidade. (c) Detalhe da película de dolomita (BSE),

mostrando uma espessura de aproximadamente de 1µm. (d) Imagem película de calcita e flogopita. (e) Detalhe da imagem anterior (BSE), películas de flogopita à esquerda e calcita à direita e a superfície da apatita. (f) Apatita (BSE) com três películas de witherita, dolomita e estroncianita. (g) Grão de apatita (BSE) com grande parte de sua superfície recoberta por película de dolomita, magnesita e barita. (h) Detalhe da imagem anterior (BSE) das pequenas películas de barita dentro da cobertura de magnesita (BSE).

VI.3.1- Considerações

A apatita do foscorito apresenta muitas películas recobrando sua superfície. As principais coberturas são de dolomita e flogopita, existindo outras, porém em menor quantidade, como magnesita, calcita, piroxênio, bastnaesita, estroncianita, barita e Witherita.

O grau de recobrimento dos grãos de apatita do foscorito é consideravelmente elevado. Apenas duas inclusões de perovskita e baddeleyta foram observadas.

VI.4- Inclusões na apatita do carbonatito e do foscorito

Uma seção polida com 30 grãos de apatita do carbonatito e 30 grãos de apatita do foscorito foram estudadas por MEV/EDS para caracterização das inclusões, fases agregadas e películas de recobrimento na superfície.

VI.4.1- Apatita do carbonatito

A Figura 6.14(a) mostra imagem de apatita do carbonatito (BSE), exibindo inclusões cinza claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^+ e La^{+3} e a fase escura formada por flogopita. Este carbonato é o mesmo observado na Figura 6.5d.

Grão de apatita do carbonatito, semelhante à metade de um grão de arroz (Figura 6.79) apresenta três inclusões grandes de calcita com Sr (Figura 47A) de tonalidade cinza claro, inclusões alongadas de burbankita (fase clara) e pequenas inclusões de flogopita (fase cinza médio).

A Figura 48A mostra o espectro de energia dispersiva da fase clara formada por carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^+ e La^{+3} .

Na Figura 6.14 (c) são observadas pequenas inclusões de tonalidade cinza claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^+ e La^{+3} , idêntico da seção de apatita anterior, e de flogopita (cinza médio).

Fase de coloração escura formada por pequenos minerais de flogopita (Figura 49A).

A Figura 6.14(d) ocorre inclusão de calcita de coloração cinza médio (Figura 50A), a carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^+ e La^{+3} (clara) e flogopita (Figura 51A) cinza escuro, esta última apresentando hábito euédrico.

A flogopita com hábito basal hexagonal, parecidas com as observadas nas apatitas do carbonatito, com desenvolvimento paralelo ao eixo “c” cristalográfico da apatita.

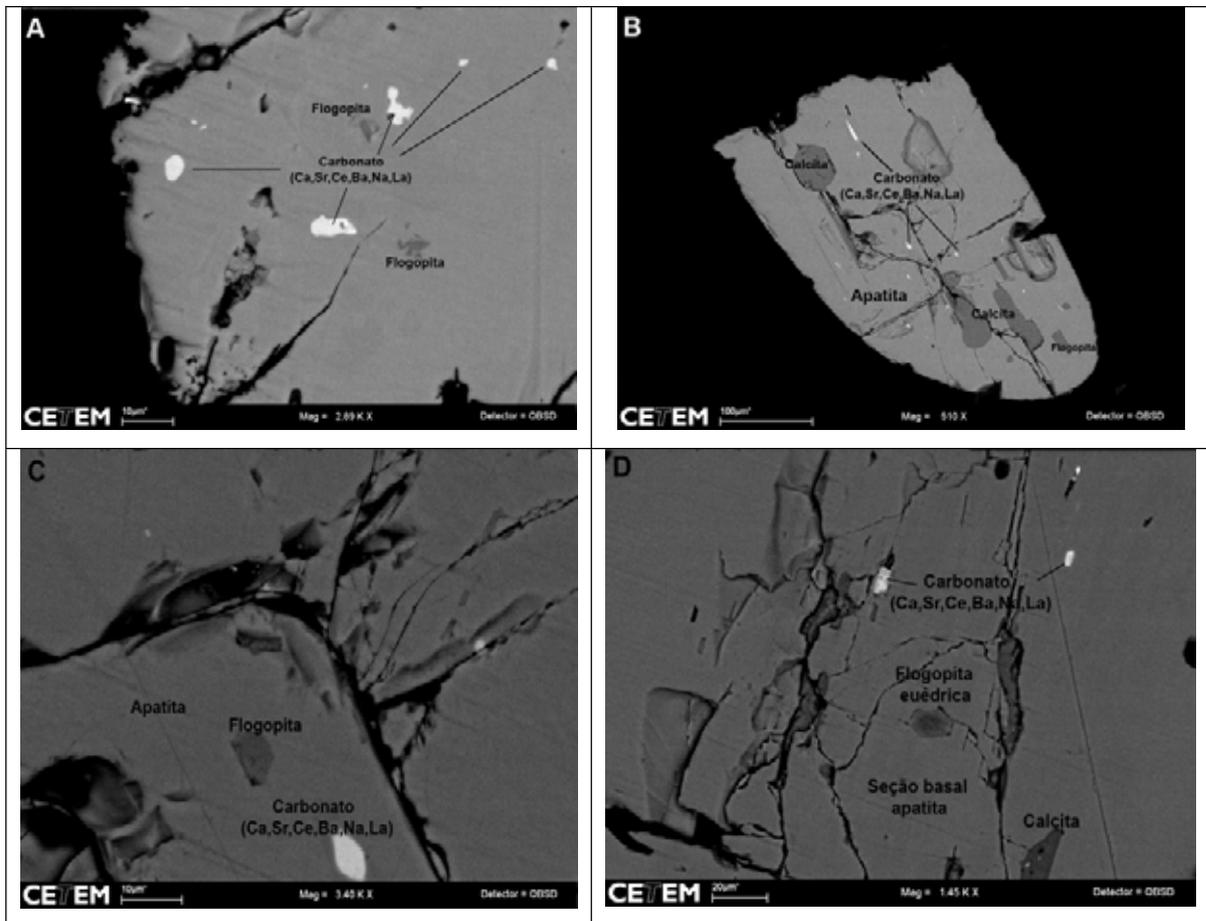


Figura 6.14: (a) Seção polida de grão de apatita (BSE) exibindo fases claras compostas por carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e fase escura composta por flogopita. (b) Três inclusões compostas por calcita (cinza médio), burbankita (fase claro) e flogopita (cinza médio). (c) Detalhe da seção anterior (BSE) com pequenas inclusões de matiz claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e cinza médio de flogopita. 6.14(d) Imagem (BSE) de inclusões cinza média de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e escuras de flogopita euédrica.

Na figura 6.15(a) mostra a seção polida de apatita praticamente pura, exibindo uma pequena inclusão alongada de cor cinza escuro formada por calcita.

A Figura 6.15(b) exhibe seção polida da apatita apresentando pequenas inclusões, de barita (claro) (Figura 52A), carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} , fase cinza claro (Figura 53A).

A Figura 6.15(c) mostra grão de apatita com inclusão de barita (fase clara) (Figura 54A) e calcita (Figura 55A) alongada de matiz cinza escuro.

A Figura 6.15(d) exhibe grão de apatita do carbonatito com grande quantidade de dolomita (Figura 56A) como inclusão, apresentando tonalidade cinza escuro. A fase cinza

clara observada no mesmo grão é formada por carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} (Figura 57A). E a fase clara é constituída por barita (Figura 58A).

Na Figura 6.15(e) ocorre à inclusão de zirconolita (Figura 59A) de tonalidade clara na apatita do carbonatito.

Cabe-se ressaltar, neste caso, que existem dois minerais semelhantes em composição química a zirkelita e a zirconolita. O critério utilizado para se optar pela zirconolita foi baseado na diferença química e composicional. Primeiro, a zirkelita não apresenta Fe^{+3} em sua composição química e a quantidade de Zr é maior que na zirkelita.

Na imagem da seção polida de apatita da Figura 6.15(f) ocorrem três fases minerais inclusas. A fase mais abundante apresenta tonalidade cinza escuro formada por calcita (Figura 60A). Duas pequenas inclusões com matiz claro são constituídos por barita (Figura 61A) e uma inclusão menor de hábito retangular de matiz cinza claro é a pirita (Figura 62A).

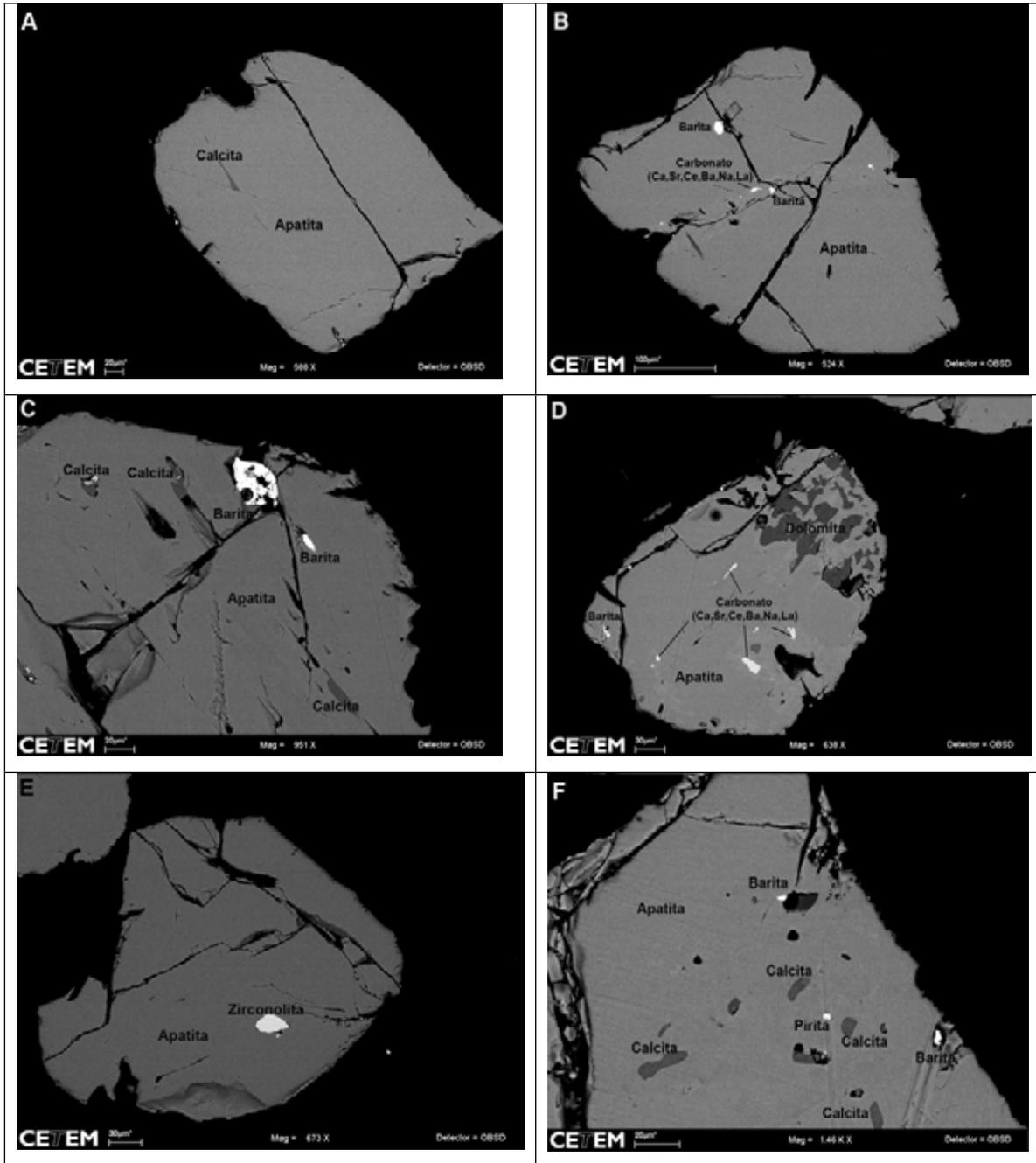


Figura 6.15: (a) Seção polida de apatita (BSE) com apenas uma faixa de calcita como inclusão. (b) Seção polida de apatita (BSE) com inclusões, matiz cinza claro de carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e barita fase clara. (c) Imagem (BSE) da seção polida da apatita mostrando inclusões de barita (claro) e calcita (cinza escuro) de forma alongada. (d) Imagem (BSE) de apatita com inclusões de dolomita (fase escura), carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3} e barita (fase clara). (e) Imagem (BSE) da seção polida de apatita com inclusão de zirconolita (fase clara). (f) Imagem (BSE) de grão de apatita com três inclusões, calcita (escura), barita (cinza claro) e pirita (clara).

VI.4.1.1- Considerações

As coberturas minerais nas apatitas do foscorito são freqüentes. As principais fases de recobrimento são, dolomita, flogopita, piroxênio, magnesita, calcita, bastnaesita, estroncianita, witherita e barita.

Na Tabela 6.2 estão descritas todas as coberturas minerais observadas na superfície dos grãos de apatita do carbonatito e todas as inclusões observadas na superfície da apatita e nas seções polidas descritas acima.

Tabela 6.2: Coberturas e inclusões na apatita do carbonatito.

Películas	Inclusões	
	Observadas na superfície dos grãos	Observada nas seções polidas
Barita	Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3}
Sr-barita	Barita	Barita
Carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3}	Dolomita	Calcita
Dolomita	Pirocloro	Zirconolita
Estroncianita	Flogopita	Flogopita
Fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2}	Zircolita	Dolomita
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Zirconolita	Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}
Carbonato rico em Sr^{+2} , pobre em Ca^{+2} e Ba^{+2}	Witherita	Pirocloro
		Pirita

VI.4.2 - Apatita do foscorito

Os estudos em seções polidas dos grãos de apatita do foscorito foram realizados com a finalidade de identificar as principais fases minerais que ocorrem como inclusão e películas.

Na Figura 6.89, apatita do foscorito possui duas inclusões de calcita (Figura 63A).

A Figura 6.16(b) mostra o detalhe de duas inclusões alongadas de calcita (Figura 64A) dentro da apatita do foscorito.

A Figura 6.16(c) mostra o detalhe das fases que ocorrem inclusas dentro do agregado de calcita.

Os principais minerais que ocorrem no agregado de calcita como inclusão são a dolomita ($(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ (fase cinza escuro) (Figura 65A) e de estroncianita, fase clara (Figura 66A).

A Figura 6.16(d) apresenta três grãos de apatita (BSE) unidos por dolomita como fase agregada. A única inclusão observada ocorre no grão à direita da imagem, onde ocorre uma pequena inclusão de baddeleyta. Observa-se também uma película de dolomita que recobre a parte externa da apatita.

Neste grão de apatita ocorrem três minerais agregados a dolomita (cinza escuro) (Figura 67A), calcita de coloração cinza médio (Figura 68A) e estroncianita (clara) (Figura 69A).

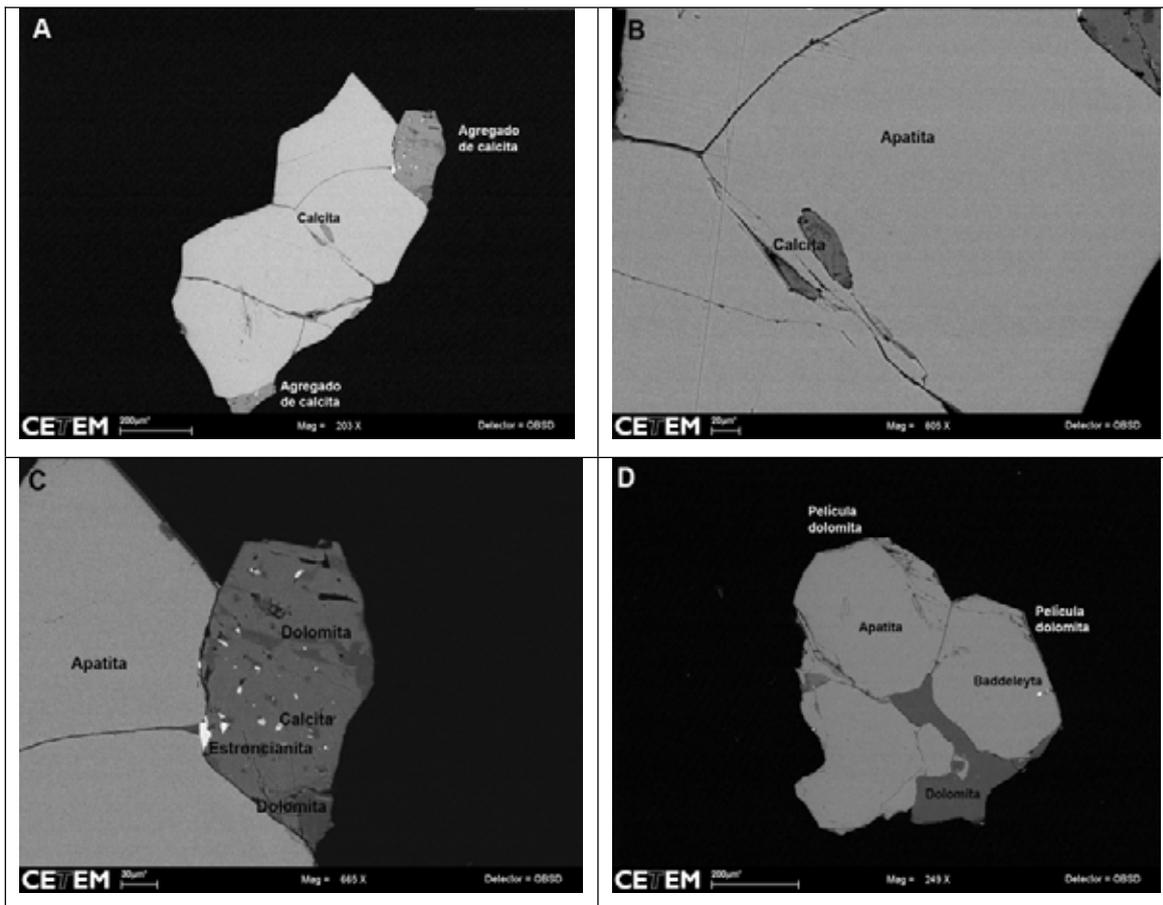


Figura 6.16: (a) Imagem (BSE) de seção de apatita do foscorito, mostrando inclusão de dolomita e agregado de calcita com inclusão de dolomita e estroncianita. (b) Inclusão de calcita (BSE) dentro do grão de apatita. Na parte superior direita, detalhe do agregado de calcita com algumas inclusões escuras de dolomita. (c) Agregado de calcita (fase clara), com inclusões de dolomita (escura) e estroncianita (clara). (d) Três grãos de apatita do foscorito unidos por agregado de dolomita. A única inclusão ocorre no grão da direita, fase clara formada por baddeleya. (e) Imagem (BSE) do agregado de dolomita (cinza escuro), calcita (cinza médio), estroncianita (cinza claro) e barita (clara).

A Figura 6.17(a) (BSE) mostra grão de apatita quase puro, apresentando uma pequena inclusão de piroxênio.

A Figura 6.17(b) exibe de dois grãos de apatita (BSE) unidos por flogopita e dolomita. O grão de apatita da direita apresenta duas inclusões de calcita (Figura 71A). Película de flogopita é observada na parte externa da apatita.

A Figura 6.17 (c) mostra detalhe da flogopita (cinza médio) (Figura 72A), e dolomita (cinza escura) (Figura 73A), unindo os grãos de apatita. Este grão quando separado irá apresentar coberturas na superfície formadas por estes minerais. A bastnaesita (clara) (Figura 76A) é observada com a dolomita.

A Figura 6.17(d) exhibe dois grãos de apatita (BSE) sem a presença de inclusões, unidos por uma fase cinza médio formado por flogopita.

Na Figura 6.17(e) observa-se o detalhe da Figura 176, com a flogopita entre os grãos de apatita e os recobrindo da superfície externa da apatita. A flogopita também ocorre como película recobrindo a porção externa da apatita.

A Figura 6.17(f) mostra o detalhe da flogopita entre os grãos de apatita.

A Figura 75A mostra o espectro de composição flogopítica da fase cinza média que une os grãos de apatita.

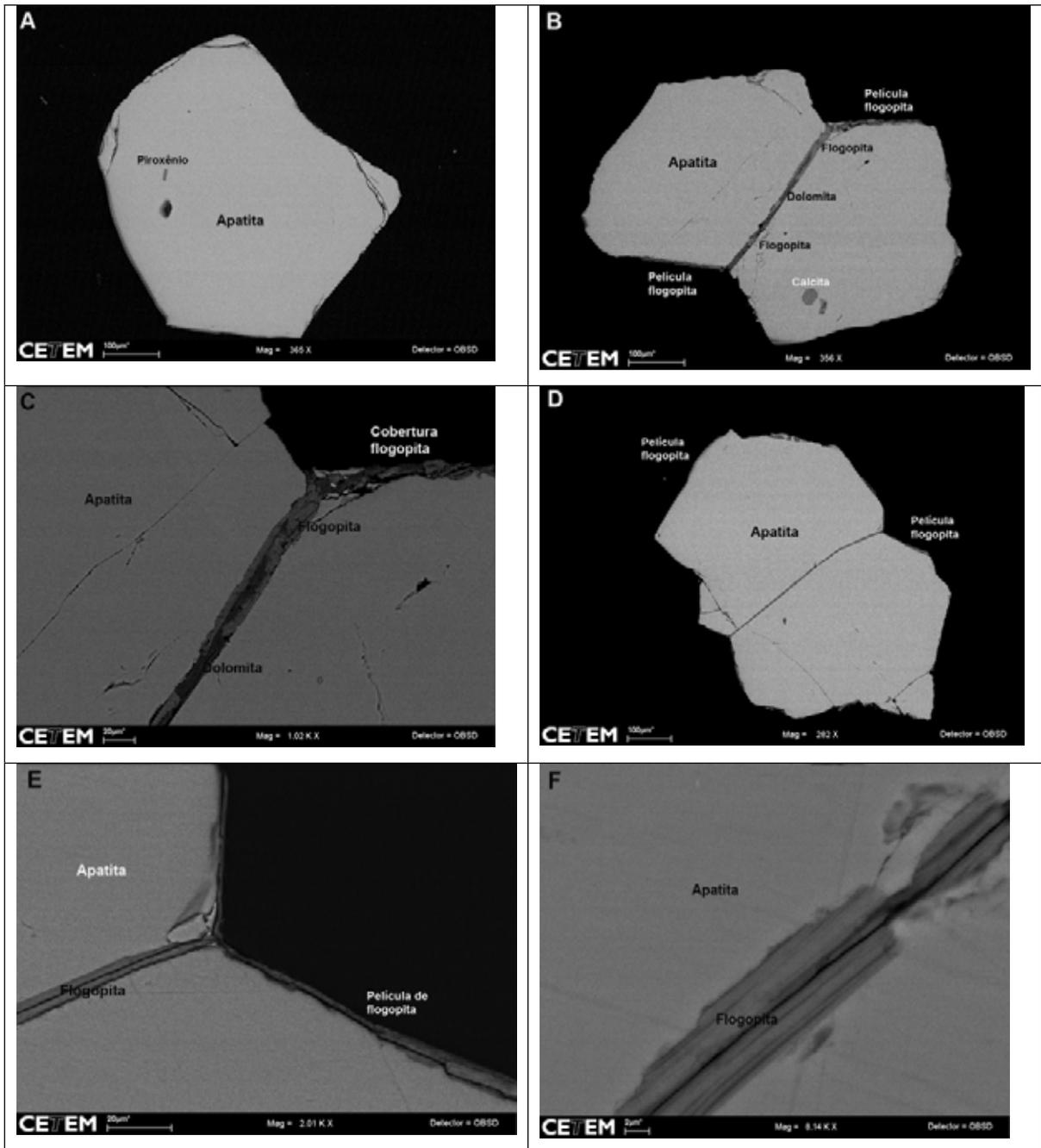


Figura 6.17: (a) Imagem (BSE) de apatita com inclusão de piroxênio. (b) Imagem (BSE) de dois grãos de apatita separados por dolomita e flogopita. No grão à direita observa-se inclusão de calcita. (c) Imagem (BSE) de flogopita (cinza claro) e dolomita (cinza escuro) que estão entre os grãos de apatita. (d) Imagem (BSE) de dois cristais de apatita sem inclusão, unidos por flogopita. (e) Imagem (BSE) da película de flogopita unindo e recobrendo os grãos de apatita da figura anterior. (f) Imagem (BSE) mostrando detalhe da flogopita entre os dois cristais de apatita da figura anterior.

Figura 6.18(a) (BSE) mostra seção polida de dois grãos de apatita sem a presença de inclusões, unidos por dolomita (Figura 76A) e flogopita.

Figura 6.18(b) mostra o detalhe da dolomita (cinza escuro) e flogopita (cinza claro), unindo os grãos de apatita.

As Figuras 76A e 77A mostram os espectros de energia dispersiva da dolomita (cinza escura) e flogopita (cinza claro).

A Figura 6.18(c) (BSE) exibe grão de apatita sem inclusão com agregados de olivina (cinza escuro), na porção inferior do grão e flogopita. Que ocorre em pequena área na porção superior direita e inferior cortando a olivina.

A Figura 6.18(d) mostra detalhe da porção inferior composta por olivina (Figura 78A), a flogopita (Figura 79A) que corta a olivina, e uma pequena inclusão de barita Figura (80A).

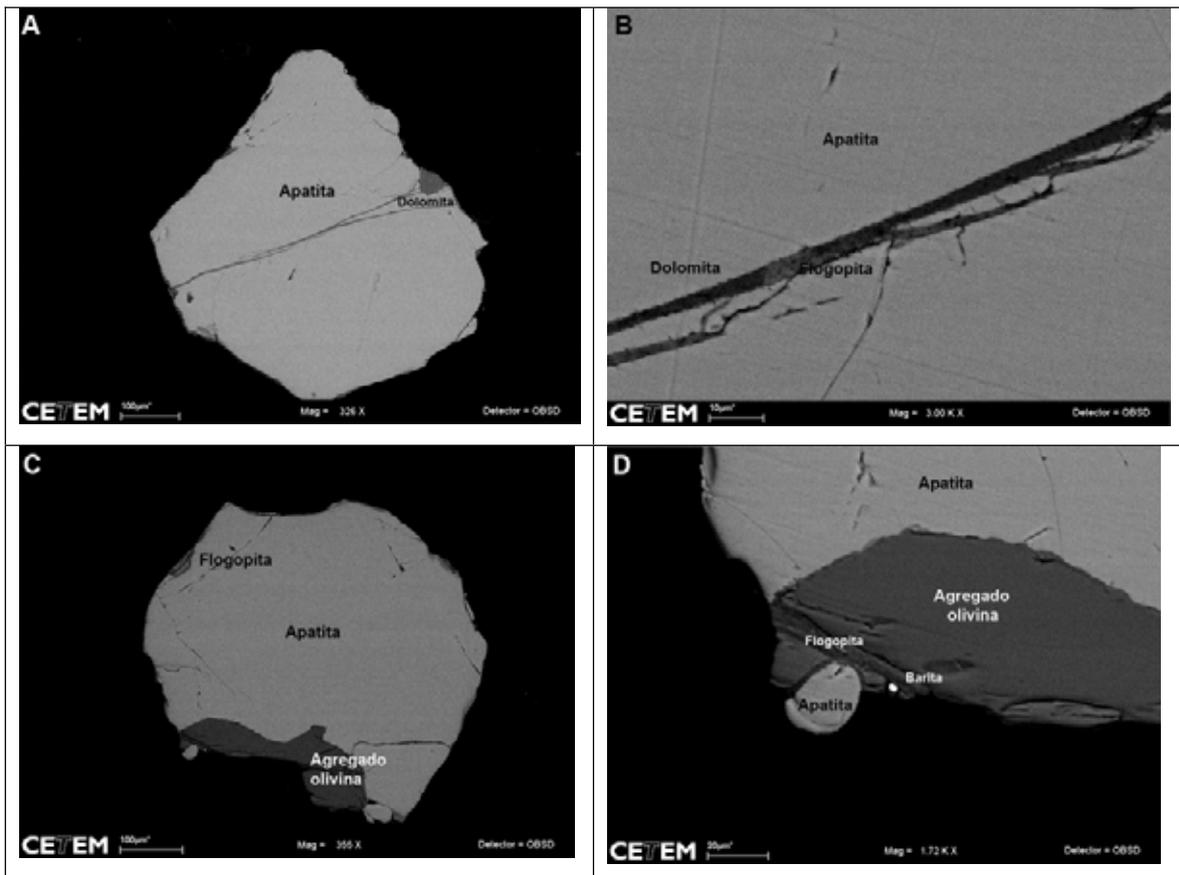


Figura 6.18 (a): Imagem (BSE) de dois grãos de apatita (BSE) unidos por dolomita e flogopita (cinza escuro). (b) Imagem (BSE) de dolomita (cinza escuro) e flogopita (cinza claro) (BSE) unindo os grãos de apatita. (c) Imagem (BSE) de apatita sem inclusão, com agregados de olivina de matiz cinza escuro na porção inferior e de flogopita de matiz cinza médio na porção superior esquerda do grão. (d) Imagem (BSE) de detalhe do agregado de olivina com inclusão de flogopita (cinza escuro) e barita (fase clara).

VI.4.2.1 -Considerações

Os grãos de apatita do foscorito apresentam poucas inclusões. Apenas três foram observadas em todas as seções a calcita, baddeleyta e piroxênio.

Nas seções polidas estudadas os agregados que ocorrem na superfície da apatita e as películas que recobrem o grão são a flogopita, olivina, calcita e dolomita.

Nos grãos formados por mais de um mineral de apatita, estes filmes de flogopita e dolomita ocorrem entre os grãos unindo-os, e se estendem recobrimdo a superfície exposta do grão.

A Tabela 6.3 resume as principais fases de recobrimento e inclusões das apatitas do foscorito.

Tabela 6.3: Películas e inclusões nas apatitas do foscorito.

Coberturas	Inclusões
Flogopita	Perovskita
Dolomita	Baddeleyta
Magnesita	Calcita
Piroxênio	Piroxênio
Bastnaesita	
Estroncianita	
Calcita	
Whiterita	
Barita	

VI.4- Conclusões

- Apatita do carbonatito

As apatitas do carbonatito apresentam muito pouco recobrimento, ocupando uma pequena área da superfície do grão.

O problema deste tipo de apatita se encontra na grande quantidade de inclusões.

Esta apatita por apresentar uma superfície bastante limpa, com baixíssima área recoberta por películas minerais, aparentemente não apresentará problemas no processo de flotação, porém se esta for submetida a processos de cominuição as inclusões poderão ficar na superfície do grão diminuindo a superfície de apatita.

- Apatita do foscorito

A apatita do foscorito possui, em sua superfície, muitas películas minerais recobrimdo sua superfície o que é um fator negativo para sua separação na célula de flotação.

O fator positivo é que esta apatita possui diâmetros entre 0,2µm de 0,6mm, podendo ser cominuída para aumentar a superfície específica do grão, aliado às poucas inclusões existentes, e obter melhor recuperação no processo de flotação.

O processo de cominuição pode também ajudar a remover parte das coberturas superficiais por atrito e fricção mecânica, aumentando mais a superfície da apatita.

A Tabela 6.4 mostra as principais fases de recobrimento dos dois tipos de apatitas estudados.

Tabela 6.4: Películas encontradas na superfície da apatita do carbonatito e do foscorito.

Películas na apatita do carbonatito	Películas na apatita do foscorito
Barita	Flogopita
Sr-barita	Dolomita
Carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3}	Magnesita
Fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2}	Piroxênio
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Bastnaesita
Estroncianita	Estroncianita
Dolomita	Calcita
Carbonato rico em Sr^{+2} , pobre em Ca^{+2} e Ba^{+2}	Witherita
	Barita

A Tabela 6.5 mostra as inclusões nos dois tipos de apatita.

Tabela 6.5: Inclusões encontradas na apatita do carbonatito e do foscorito.

Inclusões na apatita do carbonatito		Inclusões na apatita do foscorito
Observada na superfície dos grãos	Observada em seções polidas	
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3}	Perovskita
Barita	Barita	Baddeleyta
Pirita	Calcita	Calcita
Pirocloro	Zirconolita	Piroxênio
Flogopita	Flogopita	
Zirkelita	Dolomita	
Zirconolita		
Witherita		

VII- QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DAS APATITAS POR XPS E SEMI QUANTIFICAÇÃO DAS PELÍCULAS MINERAIS

VII.1- Introdução

Nesta seção serão discutidos os resultados de análises químicas de superfície realizadas por XPS dos grãos de apatita do carbonatito sem ataque ácido, com ataque ácido e do foscorito.

VII.2- Estudo de química de superfície da apatita por Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)

Análises químicas semi-quantitativas foram realizadas na superfície dos três tipos de concentrados de apatita por espectroscopia de raios X por foto elétrons com a finalidade de investigar os elementos químicos presentes na superfície das apatitas, que normalmente apresenta uma composição diferente do todo (“*bulk*”) do mineral, por fatores como descontinuidade da estrutura e conseqüente rearranjo atômico, defeitos, recobrimentos e inclusões.

A partir dos estudos realizados por MEV/EDS na superfície das apatitas e a identificação das principais fases de recobrimento, pode-se correlacionar os elementos identificados pelo espectro do XPS com a composição química destas superfícies.

A análise por XPS identifica os elementos químicos superficiais com uma profundidade de, no máximo, 2nm (20Å), incluindo as espécies sorvidas à superfície. Na realidade, a resposta vem de poucas celas unitárias superficiais. As espécies sorvidas à superfície incluem sempre significativas quantidades de carbono principalmente orgânico, ligados a outros átomos de carbono devido à contaminação do meio denso onde a apatita foi separada e pelo ambiente. Por esta razão, os principais picos de um espectro XPS são sempre do carbono e oxigênio.

A altura relativa dos picos é diretamente proporcional à concentração de cada elemento químico presente na superfície da amostra. O espectro do XPS não é comparado com nenhum padrão, a proporção entre as áreas dos picos é tomada como a proporção entre as quantidades dos elementos químicos presentes, normalizados a 100%. Como é normalmente possível identificar o pico do carbono adsorvido de qualquer carbono presente na estrutura do mineral, torna-se possível desconsiderá-lo. O oxigênio também é eliminado, o que resulta em uma composição química onde os cátions (eventualmente F⁻ ou Cl⁻) são dosados. Devido ao

fato que, na superfície, os cátions podem estar ligados, além do oxigênio, a OH⁻, H₂O e H⁺, estabelecendo diferentes proporções cátion/oxigênio, trabalha-se preferencialmente com porcentagem em peso dos cátions e proporções molares dos elementos químicos.

VII.2.1- Apatita do carbonatito sem ataque ácido

O espectro de energia do XPS (Figura 7.1) mostra os picos dos elementos químicos existentes na superfície das apatitas sem ataque ácido, como películas minerais, agregados e inclusões. Os elementos identificados na superfície dos grãos das apatitas do carbonatito foram o F⁻¹, Ca⁺², Mg⁺², P⁺⁴, Si⁺⁴, O⁻² e C⁺⁴.

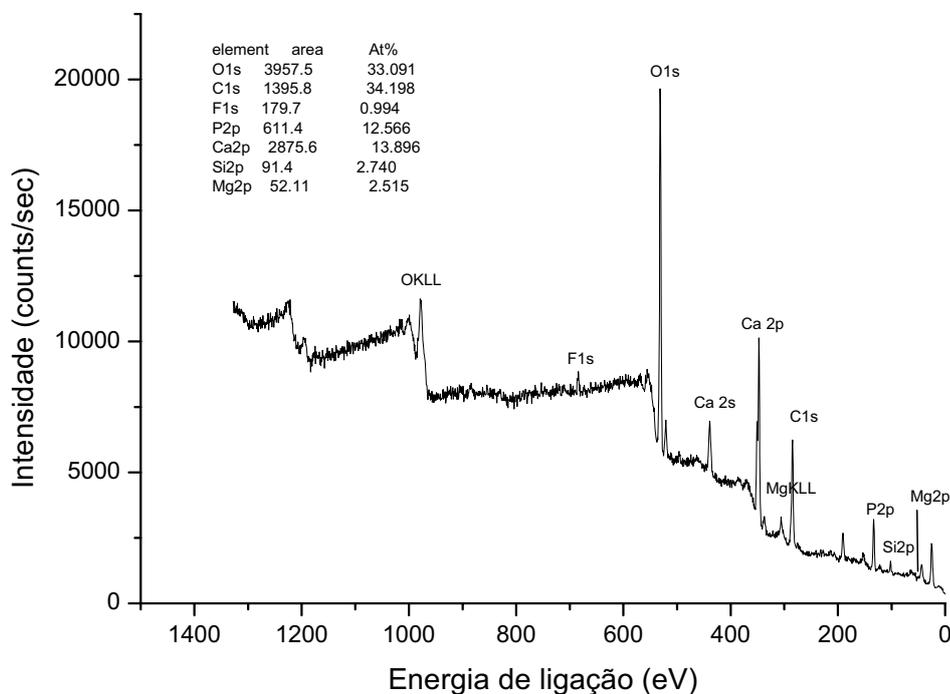


Figura 7.1: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.

A Tabela 7.1 mostra as porcentagens atômicas de cada elemento presente na superfície da apatita.

Tabela 7.1: Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas sem ataque ácido.

Elementos	(%atômica)
C ⁺⁴	34,20
F ⁻	0,99
O ⁻²	33,09
Ca ⁺²	13,90
P ⁺⁵	12,57
Mg ⁺²	2,52
Si ⁺⁴	2,74

A Figura 7.2 mostra a deconvolução do pico do C⁺⁴ em dois picos, indicando que este está associado a dois tipos de ligações diferentes, ou seja, ocorre em dois compostos diferentes. O primeiro tipo de ligação está sob a forma de C=O caracterizando a presença de (CO₃)⁻² e outra de C-C indicando a presença de composto orgânico adsorvido na superfície da apatita sob a forma de contaminação. A porcentagem do C⁺⁴ ligado ao carbonato é de 12,54%, e o ligado à contaminação adsorvida na superfície da apatita é de 87,46%.

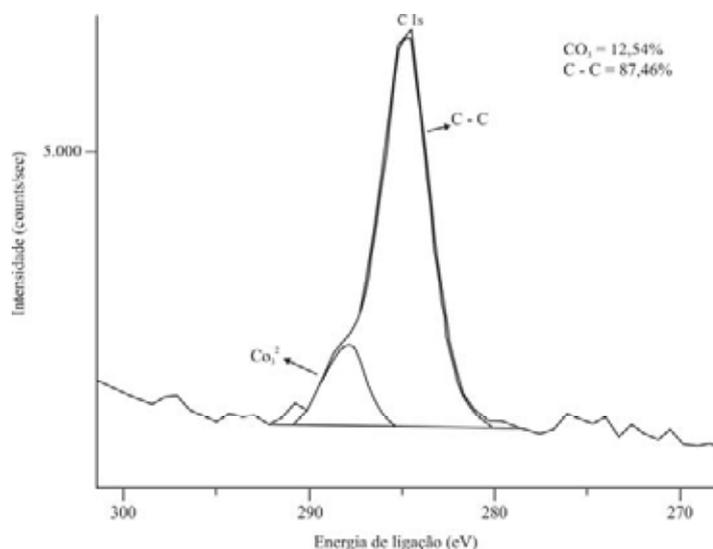


Figura 7.2: Espectro de energia de ligação do carbono, exibindo a deconvolução das curvas, mostrando que existem duas ligações do carbono com oxigênio (C=O) do carbonato (CO₃)⁻², e C-C nas contaminações adsorvidas na superfície das apatitas sem ataque ácido.

O oxigênio (Figura 7.3) está associado a todos os minerais existentes na superfície da apatita.

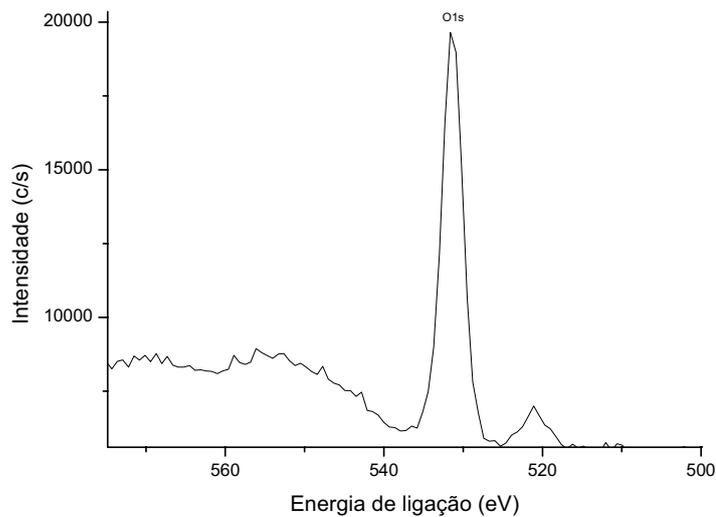


Figura 7.3: Espectro de energia de ligação do oxigênio 1S da apatita sem ataque ácido, mostrando apenas um pico de energia de ligação.

A figura 7.4 mostra a deconvolução do pico do Ca^{+2} em dois picos, indicando que este ocorre em dois minerais diferentes. Um pico está ligado ao carbonato com 31,15% e outro a apatita com 68,85% do total de Ca^{+2} .

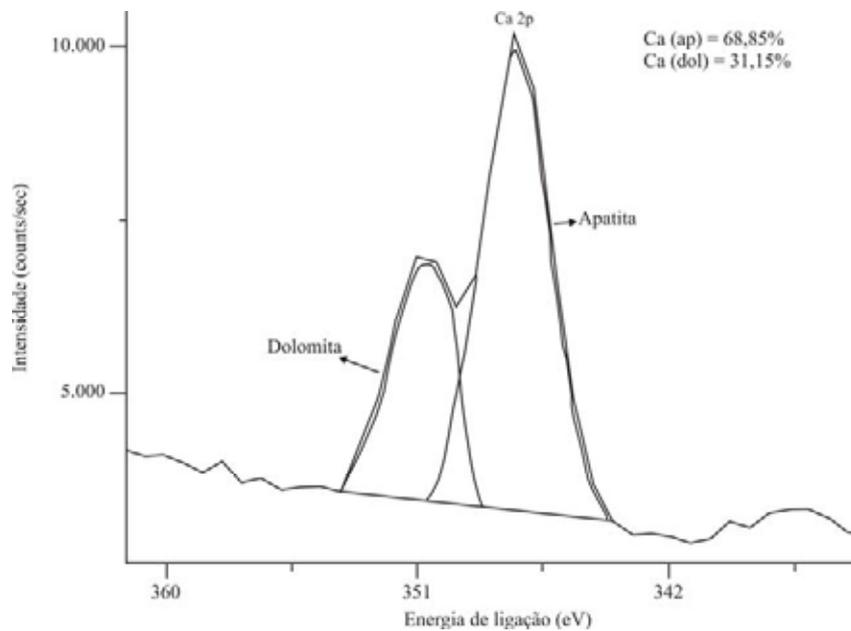


Figura 7.4: Espectro de energia de ligação do cálcio na apatita sem ataque ácido, exibindo a deconvolução das curvas mostrando que existem duas ligações diferentes para o cálcio.

O P^{+5} (Figura 7.5) e o F^- ocorrem apenas na composição da apatita. No capítulo VI foi identificado por MEV/EDS uma pequena cobertura de fosfato de cério (provável Ce-

belovita), porém a quantidade é muito pequena para ser identificada não aparecendo o pico na Figura 7.5.

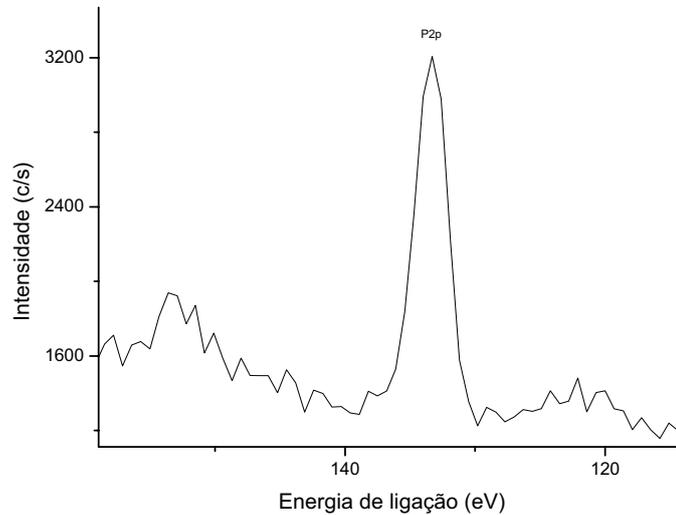


Figura 7.5: Espectro de energia de ligação do P^{+5} na apatita sem ataque ácido, mostrando apenas um pico de ligação na apatita.

O Mg^{+2} está associado ao carbonato (dolomita) e ao silicato.

O espectro do XPS revela um pico do Si^{+4} , que está associado ao único mineral silicático a flogopita.

No capítulo VI as imagens de MEV/EDS mostram que, para a apatita do carbonatito, ocorrem poucas películas, porém existem inclusões e agregados que ocorrem na superfície (Tabela 6.1 e Figuras 6.3a, 6.3b, 6.3c, 6.3d, 6.3e, 6.3f, 6.4a, 6.4b, 6.4c, 6.4d e 6.4f).

Os valores percentuais dos elementos presentes na superfície da apatita mostrados na Tabela 7.1, foram recalculados a partir das deconvoluções das curvas do C^{+4} e Ca^{+2} , retirados os valores de oxigênio e C^{+4} de contaminação, adsorvido na superfície da apatita, resultando na Tabela 7.2.

O C^{+4} total equivale a 34,2% (% atômica), porém o carbono ligado ao carbonato equivale a 12,54% do total, correspondendo a 4,29% do C^{+4} ligado ao carbonato, o restante 29,91% é de origem de contaminação.

Os valores de 33,09% de oxigênio foram desconsiderados por pertencer a todos os minerais existentes, sendo os valores dos cátions recalculados abaixo.

Somando os valores de:

$$C^{+4} (4,29\%) + Ca^{+2} (13,90\%) + P^{+5} (12,57\%) + F^{-} (0,99\%) + Mg^{+2} (2,52\%) + Si^{+4} (2,74\%) = 37,01\%$$

Recalculando o somatório a 100% obtemos os valores da Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Proporção dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.

Elemento	Porcentagem atômica	Minerais associados
O	-----	Ocorre em todos os minerais
C	11,59	100% ligado aos Carbonatos.
F	2,67	ligado à apatita.
P	33,97	100% ligado à apatita.
Ca	25,86	Ligado à apatita.
	11,70	Ligado aos carbonatos.
Mg	6,35	Ligado aos carbonatos.
	0,46	Ligado ao silicato
Si	7,40	Ligado ao silicato.
Total	100	

Os valores para Ca^{+2} puderam ser individualizados para a apatita e dolomita em função da deconvolução dos picos (Figura 7.5), onde 68,85% de 37,56% (valor de Ca^{+2} recalculado em % atômica) correspondem ao Ca^{+2} da apatita, que equivale a 25,86%. Os valores restantes de 31,15% de 37,56% equivalem a 11,70% do Ca^{+2} dos carbonatos (dolomita).

O mesmo procedimento foi realizado para o F^- e o Mg^{+2} , com os resultados exibidos na Tabela 7.2.

A partir dos valores da Tabela 7.2 e da estequiometria dos minerais pode-se determinar as proporções em que cada mineral ocorre na superfície da apatita. Para tanto foram calculadas, inicialmente, as concentrações molares dos elementos (Tabela 7.3). Posteriormente, foram montadas as fórmulas dos minerais, que podem não ser as estequiométricas. Por último foram calculadas as proporções entre os minerais.

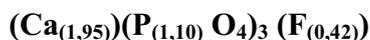
Tabela 7.3: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas.

Elementos	Concentração molar
P	1,10
Ca_(ap)	0,65
Ca_(dol)	0,29
C	0,72
Mg_(dol)	0,26
Mg_(sil)	0,02
F_(ap)	0,14
Si	0,26

VII.2.1.1- Fórmula química para cada mineral

VII.2.1.1.1- Fórmula química da apatita

Para montar a fórmula química da apatita multiplicou-se o valor das concentrações molares do Ca^{+2} e do F^- por 3. A fórmula estrutural da apatita com os elementos da superfície é:



Como o valor do P^{+5} é igual a 1, tem-se que normalizar a concentração molar do P^{+5} (1,10) para a unidade. O OH^- foi calculado pela fórmula $\text{OH} = 1 - \text{F}$. Então temos a seguinte fórmula estrutural da superfície da apatita



Observa-se que há uma grande deficiência do Ca^{+2} em relação à fórmula estequiométrica. Sabe-se que o Ca^{+2} e o P^{+5} não estão todos à superfície da apatita, somado as coberturas que diminuem a área de exposição da apatita, gerando uma fórmula com os sítios incompletos.

VII.2.1.1.2- Fórmula química da dolomita

Para a determinação da fórmula da dolomita multiplicou-se a proporção molar do C^{+4} (0,72) para fechar o sítio. O fator multiplicador foi 1,39, e o C^{+4} tornou-se igual a 1. Como há 2 CO_3^{-2} na fórmula, multiplica-se o Ca^{+2} e o Mg^{+2} por 2,78 (1,39 multiplicado por 2).

A fórmula estrutural da dolomita com os elementos de superfície está assim representada:



Este resultado mostra que há excesso de C^{+4} na estrutura da dolomita, pois o Mg^{+2} só ocorre na estrutura deste mineral. Existindo assim outras fases carbonatadas.

Portanto, para fechar o sítio do Mg^{+2} na dolomita, tem de haver menor quantidade de C^{+4} . Para esta determinação excedente, primeiro completa-se o sítio do Mg^{+2} . Para isto determina-se o fator multiplicador:

A concentração molar do $\text{Mg}_{(\text{dol})}$ é 0,26 para fechar em 1, tem-se que multiplicar este valor por 3,85. Este resultado tem de ser dividido pelo número de C^{+4} no carbonato que são 2 $\text{C}^{+4}(\text{CO}_3)_2$. Este valor é 1,93, que multiplicado pela concentração molar do C^{+4} tem de ser igual a 1, pois há somente um carbono na estrutura da molécula CO_3 . Para achar esta concentração molar do C^{+4} que fecha este sítio dividindo-se 1 por 1,93. O resultado desta divisão é a concentração molar de C^{+4} para fechar o sítio do Mg^{+2} em 1, de 0,52.

Subtraindo a concentração molar total do C^{+4} de 0,52, restam, então, 0,20 de concentração molar de C^{+4} , mostrando que ainda existe outra fase mineral carbonática.

Para determinar o Ca^{+2} e o Mg^{+2} na estrutura da dolomita, divide-se a concentração molar (0,52) por 1, o resultado desta divisão é 1,92. Multiplica-se por 2, pois são dois átomos de C^{+4} ($(\text{CO}_3)_2$) e o produto é 3,85, que é o fator multiplicador da concentração molar do Ca^{+2} e Mg^{+2} .

Cálculo do Mg^{+2} na dolomita:

Multiplicado a fração molar do $\text{Mg}_{(\text{dol})}$ 0,26 por 3,85, este produto é 1, como deveria ser.

Cálculo do Ca^{+2} na dolomita:

Multiplicando a fração molar do $\text{Ca}_{(\text{dol})}$ 0,29 por 3,85, obtém-se 1,12. Neste caso existe um excesso de Ca^{+2} para dolomita. Desta maneira a fórmula da dolomita é



O excesso de Ca^{+2} (0,12) é retirado e a fórmula tornando-a ideal.



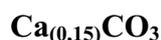
O excesso de Ca^{+2} 0,12 corresponde à concentração molar é de 0,03 (dividindo-se 0,12 por 3,85).

As concentrações molares restantes de C^{+4} e Ca^{+2} são respectivamente 0,20 e 0,03.

Utilizando-se a fórmula da calcita temos;

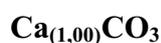
Para fechar o sítio do C^{+4} , dividi-se a unidade pela fração molar que é 0,20 por 1, pois há apenas um C^{+4} na molécula de CO_3^{-2} , para determinar o fator multiplicador do Ca^{+2} . O quociente desta divisão é 5,00.

Para determinar o quanto de Ca^{+2} existe no sítio do carbonato, multiplica-se por 5, obtendo-se 0,15. A fórmula da calcita fica da seguinte forma:



Este valor indica que há excesso de C^{+4} para fechar o carbonato A qualquer. A concentração molar do Ca^{+2} é de 0,03. Como só tem um carbono no sítio aniônico a concentração molar do C^{+4} é de 0,03.

A fórmula do carbonato A qualquer ideal é:



Diminuindo a fração molar restante do C^{+4} que é 0,20 da concentração molar do C^{+4} que ocupa o sítio da calcita é 0,03. Sobram ainda 0,17 de concentração molar de C^{+4} .

O excedente de C^{+4} (0,17) está nos minerais carbonáticos identificados por MEV/EDS (capítulo VI) como carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} (provável codazzita), carbonato de Sr^{+2} , com pouco Ca^{+2} e Ba^{+2} (provável olekminskita) e carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (provável Ca-ancilita (Ce)), possuem estrutura e composição química diferentes. Porém estes elementos não foram identificados no espectro do XPS devido à sua ocorrência restrita e películas pequenas.

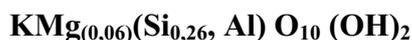
VII.2.1.1.3- Fórmula química da flogopita

Apesar da não determinação do K^+ e Al^{+3} no espectro do XPS, optou-se pela composição da flogopita estequiométrica, para poder determinar a área de exposição desta na superfície da apatita.

A composição química ideal da flogopita ideal é:

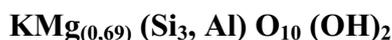


Para montar a fórmula química da flogopita multiplicou-se o valor das concentrações molares do Mg^{+2} (0,02) por 3. A fórmula estrutural da apatita com os elementos da superfície é:



A concentração molar do Si^{+4} é 0,26, para fechar o sítio tetraédrico em 3, dividi-se este por 0,26, obtendo-se 11,54, que é o fator multiplicador da concentração molar do Mg^{+2} (0,06) para determinar o quanto este ocupa o sítio catiônico. Este resultado é 0,69.

A fórmula estrutural da apatita com os elementos da superfície é:



Portanto, para fechar o sítio do Mg^{+2} tem de haver menor quantidade de Si^{+4} , ou seja, está sobrando silício. Para a determinação do silício excedente, primeiro completa-se o sítio do Mg^{+2} em 3. Para isso determina-se o fator multiplicador da concentração molar do Mg^{+2} dividindo-se 3 por 0,02, cujo resultado é 150.

O sítio do Si^{+4} fecha em 3, necessita-se de 0,02 de concentração molar de silício para fechar a estrutura. Portanto a fórmula fica ideal é:



VII.2.1.1.4- Sílica

Subtraindo a concentração molar total do Si^{+4} 0,26 por 0,02 (o que foi consumido de silício para formar a flogopita) restando 0,24.

O valor restante de 0,24 de concentração molar de Si^{+4} , por não ter outros elementos para se associar, ocorre provavelmente sob a forma de sílica,



Em função disso, levanta-se as suposições do que possa ser:

- 1- Plasma muito rico em Si^{+4} .
- 2- Sílica amorfa ou quartzo criptocristalino resultante do processo de silicificação.

VII.2.1.2- Proporção entre os minerais na superfície da apatita

Por meio de uma norma (semelhante à CIPW) pode-se reconstituir com os elementos excedentes os possíveis compostos minerais formados por precipitação na superfície da apatita, além da dolomita já identificada. Para isso multiplica-se por 100 a concentração molar dos elementos contidos na Tabela 7.3, e obtém-se a Tabela 7.4.

Tabela 7.4: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.

Elementos	Concentração molar
P	110
Ca_(ap)	65
Ca_(dol)	29
C	72
Mg_(dol)	26
Mg_(sil)	2
F_(ap)	14
Si	26

Redistribuindo estes valores para as estruturas da apatita e dolomita tem-se:

(a) Para a apatita.

36,67 moles de P (dividiu-se 110 por 3, pois o P é multiplicado por três na fórmula estrutural) e todo Ca_(ap) ocupou o sítio, e ainda faltou 3,23 para completá-lo. Todo o F_(ap) foi utilizado faltando 0,37 que é completado pela água (OH).



(b) Para a dolomita.

O Ca_(dol) e Mg_(dol) e C fazem parte da dolomita.

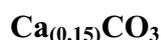
O C⁺⁴ possui 52 moles, como são dois átomos de carbono, fica 26 moles para cada um, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio aniônico.



O Ca_(dol) e o Mg_(dol) ocupam o sítio catiônico com 36 moles cada um, a mesma quantidade de C.

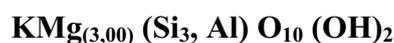
(c) Para a calcita.

O C⁺⁴ possui 20 moles para o carbonato A qualquer, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio aniônico.



(d) Para a flogopita.

O Si⁺⁴ possui 2 moles, sendo parcialmente consumido no sítio tetraédrico.



(e) Para a sílica.

O Si^{+4} possui 24 moles, sendo totalmente consumido.

SiO_2

Para a determinação da proporção dos minerais expostos na superfície da apatita multiplica-se o peso molecular das fórmulas estruturais determinadas acima pelo número de moles de cada mineral (Tabela 7.5).

Tabela 7.5: Número de moles e peso molecular das fórmulas estruturais.

Mineral	Fórmula estrutural	Número de moles	Peso molecular
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,77)} (\text{PO}_4)_3 (\text{F}_{(0,38)}, \text{OH}_{(0,62)})$	(110:3) 36,67	373,61
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	26	192,38
Calcita	$\text{Ca}_{(1,00)}\text{CO}_3$	20	100,08
Flogopita	$\text{KMg}_{(3,00)} (\text{Si}_3, \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	(2:3) 0,67	417,3
Sílica	SiO_2	24	60,09

A Tabela 7.6 é o produto do número de moles pelo peso molecular do mineral.

Tabela 7.6: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido.

Mineral	Fórmula estrutural	Proporção molecular
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,77)} (\text{PO}_4)_3 (\text{F}_{(0,38)}, \text{OH}_{(0,62)})$	13.700,28
Dolomita	$\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)} (\text{CO}_3)_2$	5.001,88
Calcita	$\text{Ca}_{(1,00)}\text{CO}_3$	2.000,6
Flogopita	$\text{KMg}_{(3,00)} (\text{Si}_3, \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	279,59
Sílica	SiO_2	1.461,60
Somatório do Peso Molecular total (PM_{total})		22.443,95

Para determinar a proporção do mineral exposto na superfície da apatita recalcula-se a soma das proporções moleculares dos minerais para 100%. O resultado é a porcentagem em que cada mineral ocorre na superfície do grão de apatita(Tabela 7.7).

Tabela 7.7: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.

Mineral	Fórmula estrutural	% de área superficial
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,77)} (\text{PO}_4)_3 (\text{F}_{(0,38)}, \text{OH}_{(0,62)})$	61,04
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)}. \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	22,29
Calcita	$\text{Ca}_{(1,00)}\text{CO}_3$	8,91
Flogopita	$\text{KMg}_{(3,00)} (\text{Si}_3, \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	1,25
Sílica	SiO_2	6,51
Superfície Total		100,00

A Tabela 7.7 mostra que 61,04% da superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido é apatita. A dolomita recobre 22,29% da superfície do grão de apatita. A calcita ocupa 8,91%, a flogopita ocupa 1,25% e a sílica com 6,51%.

VII.2.2- Apatita do carbonatito com ataque ácido

O espectro de energia (Figura 7.6) mostra os picos dos elementos químicos F^- , Ca^{+2} , Mg^{+2} , P^{+4} , S^{+6} , O^{-2} e C^{+4} , suas respectivas energias de ligação e porcentagens atômicas existentes (Tabela 7.8), identificadas na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido.

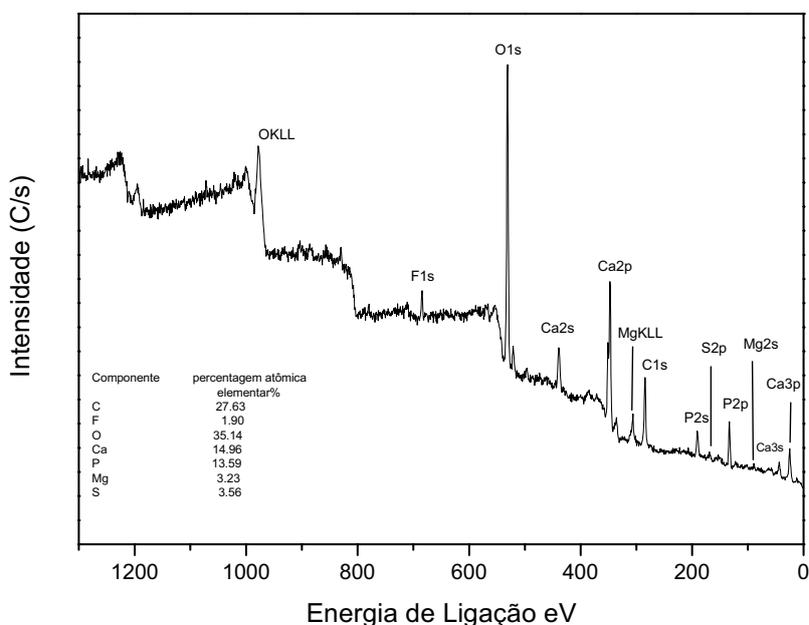


Figura 7.6: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido.

Tabela 7.8: Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas com ataque ácido.

Elementos	(%atômica)
C ⁺⁴	27,63
F ⁻	1,90
O ⁻²	35,14
Ca ⁺²	14,96
P ⁺⁵	13,59
Mg ⁺²	3,23
S ⁺⁶	3,56

A Figura 7.7 exibe a deconvolução da curva do C⁺⁴, mostrando que este está associado a dois tipos de ligações diferentes. A primeira ligação apresenta-se sob a forma de C=O caracterizando a presença de carbonato (CO₃)⁻² e outra de C-C indicando a presença de composto orgânico adsorvido na superfície da apatita sob a forma de contaminação. O carbono ligado ao carbonato corresponde a 11,63% e o ligado à contaminação compreendem a 88,37%.

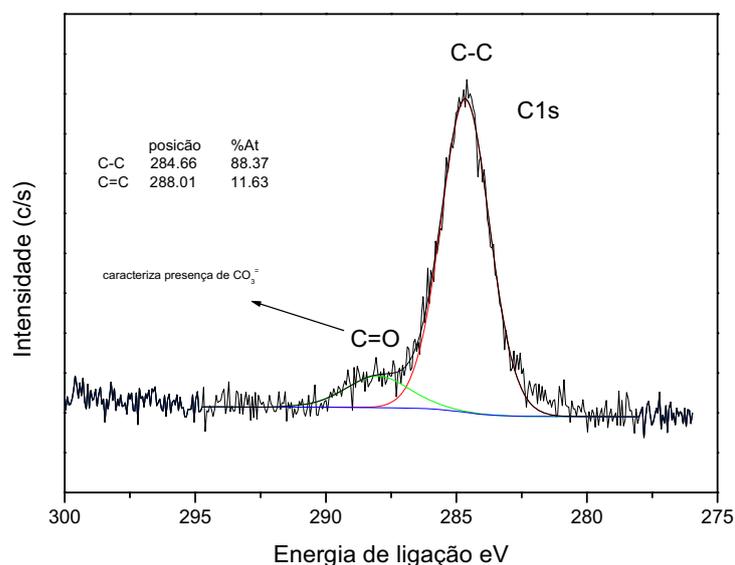


Figura 7.7: Espectro de energia de ligação do carbono, exibindo a deconvolução das curvas, mostrando que existem duas ligações do carbono com oxigênio (C=O) do carbonato (CO₃)⁻², e C-C nas contaminações adsorvidas na superfície das apatitas.

A Figura 7.8 mostra a curva do oxigênio, e que este pertence às ligações de todas as fases minerais existentes.

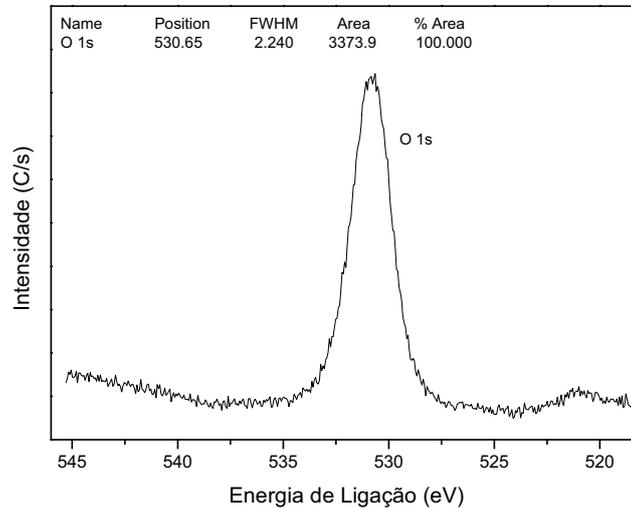


Figura 7.8: Espectro de energia de ligação do oxigênio 1s mostrando apenas um pico de energia de ligação.

A Figura 7.9 mostra a deconvolução do pico do Ca^{+2} em dois picos, mostrando que este ocorre em dois minerais diferentes. Por imagens de MEV/EDS (capítulo VI) (Figuras 6.6a, 6.6b, 6.6c, 6.7a, 6.7b, 6.7c e 6.7d), são observadas três fases presentes na superfície dessas apatitas, a própria apatita (mais abundante), a flogopita e a barita (inclusão). Porém, além da apatita não há outro mineral que contenha Ca^{+2} na estrutura. O pico maior está associado ao Ca^{+2} (65,19%) da apatita devido à sua maior abundância e o menor do carbonato (34,81%).

Contudo, na Figura 7.8 mostra que 11,63% do carbono total está sob a forma de carbonato, e a Figura 7.10 mostra o pico do Ca^{+2} (34,81% do total) que não pertence à apatita. O Mg^{+2} também foi identificado na superfície da apatita, este pode fazer parte da estrutura da dolomita, pois no espectro não foi identificado pico do Si^{+4} que determina a presença dos silicatos.

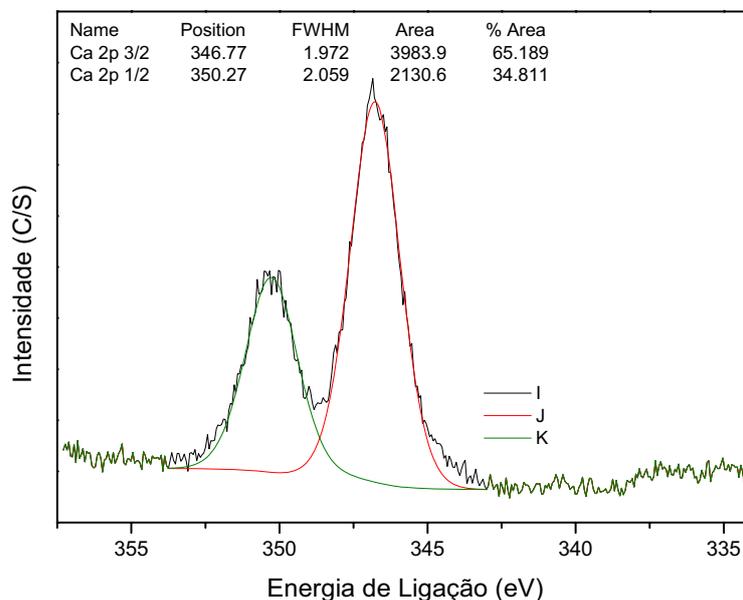


Figura 7.9: Espectro de energia de ligação do cálcio, exibindo a deconvolução das curvas mostrando que existem duas ligações diferentes para o cálcio.

O F^{-1} e o P^{+5} ocorrem apenas na composição da apatita.

Os valores percentuais dos elementos presentes na superfície da apatita mostrados na Tabela 7.8, foram recalculados a partir das deconvoluções das curvas do C^{+4} e Ca^{+2} , retirados os valores de oxigênio de C^{+4} adsorvido, resultando na Tabela 7.9.

Tabela 7.9- Proporção dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido.

Elemento	Porcentagem atômica	Minerais associados
O	-----	Ocorre em todos os minerais
C	7,94	100% ligado aos Carbonatos.
F	4,7	100% ligado à apatita.
P	33,6	100% ligado à apatita.
Ca	24,12	Ligado à apatita.
	12,88	Ligado aos carbonatos.
Mg	7,99	100% ligado aos carbonatos.
S	8,8	Ligado às inclusões de barita.
Total	100	

O C⁺⁴ total equivale a 27,63%, porém o carbono ligado ao carbonato equivale a 11,63% do total, correspondendo a 3,21% do C⁺⁴ ligado ao carbonato, o restante 24,41% é de origem de contaminação.

Os valores de 35,14% de oxigênio foram desconsiderados por pertencer a todos os minerais existentes, sendo os valores dos cátions recalculados abaixo.

Somando os valores de:

$$C^{+4} (3,21\%) + Ca^{+2} (14,96\%) + P^{+5} (13,59\%) + F^{-} (1,90\%) + Mg^{+2} (3,23\%) + S^{+6} (3,56\%) = 40,45\%$$

Recalculando o somatório a 100% obtemos os valores da Tabela 7.9.

Os valores para Ca⁺² puderam ser divididos para a apatita e dolomita em função da deconvolução dos picos (Figura 7.10), onde 65,19% de 36,98% (valor de Ca⁺² recalculado) correspondem ao Ca⁺² da apatita, que equivale a 24,11%. Os valores restantes de 34,81% de 36,98% equivalem a 12,87% do Ca⁺² das dolomitas.

A partir dos valores da Tabela 7.10 e da estequiometria dos minerais foram calculadas as proporções em que cada mineral ocorre na superfície da apatita. Para tanto foram calculadas, inicialmente, as concentrações molares dos elementos (Tabela 7.10). Posteriormente, foram montadas as fórmulas dos minerais, que não são as estequiométricas.

Tabela 7.10: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas.

Elementos	Concentração molar
P	1,09
Ca_(ap)	0,60
Ca_(dol)	0,32
C	0,50
Mg	0,33
F	0,25
S	0,27

VII.2.2.1- Fórmula química para cada mineral

VII.2.2.1.1- Fórmula química da apatita

Para montar a fórmula química da apatita multiplicou-se o valor das concentrações molares do Ca^{+2} e do F^- por 3. A fórmula estrutural da apatita com os elementos da superfície é:



Como o valor do P^{+5} é igual a 1, tem-se que normalizar a concentração molar do P^{+5} (1,09) para a unidade. Então temos a seguinte fórmula estrutural da superfície da apatita

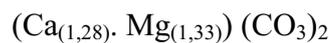


Observa-se que há uma grande deficiência do Ca^{+2} em relação à fórmula estequiométrica, como se esperava. Sabe-se que o Ca^{+2} é solubilizado muito mais rapidamente que o P^{+5} (Dorozhkin, 1997 a e b). Observa-se que o volume total tem mais P^{+5} que os existentes na superfície da apatita.

VII.2.2.1.2- Fórmula química da dolomita

Para a determinação da fórmula da dolomita multiplicou-se a proporção molar do C^{+4} (0,5) para fechar o sítio. O fator multiplicador foi 2,0, e o C^{+4} tornou-se igual a 1. Como há 2 CO_3^{-2} na fórmula, multiplica-se o Ca^{+2} e o Mg^{+2} por 4.

A fórmula estrutural da dolomita com os elementos de superfície está assim representada:



O excesso de Ca^{+2} e Mg^{+2} é retirado tornando-se a forma ideal.



O restante do Ca^{+2} que sobrou da estrutura da dolomita é 0,28, que dividido por 4 representa a concentração molar de 0,07. O restante do Mg^{+2} que sobrou da estrutura da dolomita é 0,33, que dividido por 4 representa a concentração molar de 0,08.

VII.2.2.1.3- Fórmula química dos sulfatos

Cabe-se ressaltar que estas coberturas sulfatadas precipitadas na superfície da apatita não foram identificadas no MEV/EDS. Estas coberturas devem ser muito finas (nanométricas) e quando o feixe de elétrons incide sobre uma destas películas ele penetra de 3 a 5 μm dentro

da amostra e a composição destas finas películas não são contadas em função da maior contagem da composição do substrato.

A grande quantidade de S^{+6} (0,27) indica que pode haver presença de outros sulfatos. Esta concentração molar de S^{+6} é muito elevada para ser somente detectada nas pequenas inclusões de barita na superfície da apatita. No capítulo VI são observadas pequenas inclusões de barita na superfície da apatita (Figuras 6.3e, 6.4a, 6.6a, 6.6b, 6.6c, 6.7a e 6.7b). Este mineral provavelmente foi à fonte do S^{+6} para formação dos sulfatos.

A explicação para os valores elevados de S^{+6} é a dissolução parcial das inclusões de barita e, em menor quantidade de pitrita, que são muito pequenas apresentando maior superfície específica do grão o que facilitou a solubilização do S^{+6} na solução. A não reprecipitação do sulfato sob a forma de barita deve-se ao fato da reação ocorrer à temperatura ambiente, e o Ca^{+2} e Mg^{+2} ter maior afinidade com sulfato a esta temperatura (28°C). A barita é comum de se formar em ambientes hidrotermais com temperaturas mais elevadas. O Ba^{+2} ficou dissolvido na solução ácida.

A concentração molar do Ca^{+2} que sobrou da estrutura da dolomita é 0,07.

A concentração molar do Mg^{+2} que sobrou da estrutura da dolomita é 0,08.

(a) Determinação da gipsita

Para a determinação da fórmula da gipsita multiplicou-se a proporção molar do S^{+6} (0,27) para fechar o sítio. O fator multiplicador foi 3,70, e o S^{+6} tornou-se igual a 1.

Existem dois tipos de sulfato de Ca^{+2} , a diferença está na hidratação. Tem-se a



Optou-se, no trabalho, em utilizar a fórmula da gipsita que é um mineral muito comum à temperatura ambiente.

Este valor (3,70) é multiplicado pela concentração molar do Ca^{+2} , produzindo a fórmula abaixo,



Este resultado mostra que há excesso de S^{+6} na estrutura da dolomita, pois o Ca^{+2} restante só ocorre na estrutura deste mineral. Existindo assim outras fases sulfatadas. Para fechar o sítio do Ca^{+2} na estrutura da gipsita acha-se o fator multiplicador dividindo a concentração molar pela unidade que representa a ocupação total deste sítio, o resultado é 14,29.

A concentração molar do Ca^{+2} é 0,07 para fechar em 1, tem-se que multiplicar este valor por 14,29 Este valor multiplicado pela concentração molar do S^{+6} tem de ser igual a 1, pois é um enxofre na estrutura da molécula SO_4 . Para achar esta concentração molar do S^{+6} que fecha o sítio do S^{+6} na gipsita dividindo-se por 1 (que é a quantidade de S^{+6} no sítio), o valor é 0,07. O resultado desta divisão é a concentração molar de S^{+6} para fechar o sítio do Mg^{+2} em 1.

O S^{+6} restante é a subtração de 0,27 (concentração molar total) por 0,07 (concentração molar do S^{+6} na gipsita), sobrando 0,20 de concentração molar.

Sobram, então, 0,20 de concentração molar de S^{+6} , mostrando que existe outra fase sulfatada.

Portanto a fórmula final da gipsita é

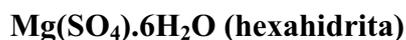


(b) Determinação do sulfato de magnésio.

Para a determinação da fórmula da gipsita multiplicou-se a proporção molar do S^{+6} (0,20) para fechar o sítio. O fator multiplicador foi 5,0, e o S^{+6} tornou-se igual a 1.

A concentração molar do Mg^{+2} que sobrou da estrutura da dolomita é 0,08.

Os 8 moles de Mg^{+2} restantes combina-se com o S^{+6} , podendo formar os seguintes compostos sulfatados



Porém o escolhido foi a pentahidrita, pois o sulfato foi formado em meio aquoso e a escolha deste mineral é devido a possuir um valor médio de água em relação aos outros (não é nem o mais e nem o menos hidratado).

O valor (5,00) é multiplicado pela concentração molar do Mg^{+2} , produzindo a fórmula abaixo



Este resultado mostra que ainda há excesso de S^{+6} na estrutura da dolomita, pois o Mg^{+2} restante só ocorre na estrutura deste mineral. Existindo assim outras fases sulfatadas. Para fechar o sítio do Mg^{+2} na estrutura da pentahidrita acha-se o fator multiplicador

dividindo a concentração molar pela unidade que representa a ocupação total deste sítio, o resultado é 12,5.

A concentração molar do Mg^{+2} é 0,08, para fechar em 1 tem-se que multiplicar este valor por 14,29. Este valor multiplicado pela concentração molar do S^{+6} tem de ser igual a 1, pois é um enxofre na estrutura da molécula SO_4^{-4} . Para achar esta concentração molar que fecha o sítio do S^{+6} na pentahidrita dividi-se por 1 (que é a quantidade de S^{+6} no sítio), o valor é 0,08. O resultado desta divisão é a concentração molar de S^{+6} para fechar o sítio do Mg^{+2} em 1.

O S^{+6} restante é a subtração de 0,20 (concentração molar total) por 0,08 (concentração molar do S^{+6} na pentahidrita), sobrando 0,12 de concentração molar.

Sobram, então, 0,12 de concentração molar de S^{+6} .

Portanto a fórmula final da pentahidrita é



A concentração molar restante de 0,12 para o S^{+6} . Como não sobrou nenhum cátion, dos identificados no espectro do XPS, para formar outros sulfatos, considerou-se que este sulfato restante $(SO_4)^{-4}$ está adsorvido na superfície da apatita.

VII.2.2.2- proporção entre os minerais na superfície da apatita

Por meio de uma norma pode-se reconstituir com os elementos excedentes os possíveis compostos minerais formados por precipitação na superfície da apatita, além da dolomita já identificada. Para isso multiplica-se por 100 a concentração molar dos elementos contidos na Tabela 7.11.

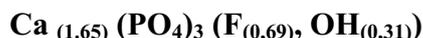
Tabela 7.11: Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.

Elementos	Concentração molar
P	109
Ca_(ap)	60
Ca_(dol)	32
C	50
Mg	33
F_(ap)	25
S	28

Redistribuindo estes valores para as estruturas da apatita e dolomita tem-se:

(a) Para a apatita

36,3 moles de P (dividiu-se 109 por 3, pois o P é multiplicado por três na fórmula estrutural) e todo $\text{Ca}_{(\text{ap})}$ ocupou o sítio, e ainda faltou 3,35 para completá-lo. Todo o F^- foi utilizado faltando 0,31 que é completado pela água (OH^-).



(b) Para a dolomita

O $\text{Ca}_{(\text{dol})}$ e Mg e C fazem parte da dolomita.

O C^{+4} possui 50 moles, como são dois átomos de carbono, fica 25 moles para cada um, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio aniônico.



O $\text{Ca}_{(\text{dol})}$ e o Mg ocupam o sítio catiônico com 25 moles cada um, a mesma quantidade de C. sobram então 7 moles de $\text{Ca}_{(\text{dol})}$ e 8 moles de Mg.

(c) Sulfato de Ca.

Os 7 moles de Ca^{+2} restante combina-se com o S^{+6} , podendo formar dois compostos possíveis



(d) Sulfato de magnésio



A partir do peso molecular das fórmulas estruturais acima, pode-se determinar a proporção dos minerais expostos na superfície da apatita (Tabela 7.12). Para o sulfato de Ca utilizaremos a gipsita e para o sulfato de Mg a pentahidrita, por ter um valor médio em relação às moléculas de água dentre os outros.

Tabela 7.12: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido.

Mineral	Fórmula estrutural	Número de moles	Peso molecular
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,65)} (\text{PO}_4)_3 (\text{F}_{(0,69)}, \text{OH}_{(0,31)})$	36,3	369,42
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	25	192,38
Gipsita	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7	172,14
Pentahidrita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8	210,9

Para determinar a proporção do mineral exposto na superfície da apatita calcula-se a proporção molecular de cada mineral (Tabela 7.13).

Tabela 7.13: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido.

Mineral	Fórmula estrutural	Proporção molecular
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,65)}(\text{PO}_4)_3(\text{F}_{(0,69)}, \text{OH}_{(0,31)})$	13.409,95
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	4.809,50
Gipsita	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.204,98
Pentahidrita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.687,20
Somatório do Peso Molecular total (PM_{total})		21.111,98

A Tabela 7.14 mostra os valores percentuais transformando as proporções moleculares em porcentagem da área superficial que cada mineral ocupa na superfície do grão de apatita.

Tabela 7.14: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.

Mineral	Fórmula estrutural	% de área superficial ocupada
Fluorapatita	$\text{Ca}_{(1,65)}(\text{PO}_4)_3(\text{F}_{(0,69)}, \text{OH}_{(0,31)})$	63,52
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	22,78
Gipsita	$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,71
Pentahidrita	$\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7,99
Superfície Total		100,00

A Tabela 7.14 mostra que 63,52% da superfície da apatita está exposta. A dolomita ocupa 22,78% da superfície da apatita. A gipsita ocupa 5,71% da superfície da apatita. O sulfato de magnésio ocupa 7,99% da superfície da apatita.

VII.2.3- Considerações

VII.2.3.1- Apatita sem ataque ácido

A fórmula estrutural da apatita foi realizada com os elementos químicos identificados em sua superfície. O não fechamento da estrutura da apatita é devido aos seguintes fatores:

- Baixa quantidade dos elementos na superfície da apatita, não correspondendo o valor total (“*bulk*”) em função da distribuição e organização atômica de cada elemento dentro do mineral.
- Ao processo de remoção do F^- , Ca^{+2} e P^{+5} da superfície por dissolução ácida.

c) Ao elevado recobrimento da superfície da apatita (41,5%).

O recobrimento da apatita é devido à dissolução ácida ocorrida em sua superfície.

Na apatita do carbonatito sem ataque ácido foi observado por MEV/EDS a dolomita como cobertura, carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3} (provável Ca-ancilita (Ce)) e carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3} (provável codazzita). A barita ocorre tanto como película quanto inclusão na superfície da apatita. A flogopita ocorre tanto como agregado como inclusão.

Por AFM pode-se observar coberturas nanométricas na superfície da apatita sem ataque ácido (capítulo IX).

VII.2.3.2- Apatita com ataque ácido

Os valores de Ca^{+2} e P^{+5} por XPS são 1,09 e 0,60 de concentração molar respectivamente, para as apatitas com ataque ácido. Estes são algo mais elevado em comparação com os teores da apatita sem ataque ácido 1,10 e 0,65 respectivamente.

As imagens por MEV/EDS para apatita sem ataque ácido revelam a quase ausência de películas (observada apenas uma película de flogopita) em função da dissolução ácida. Contudo, as análises de XPS identificaram a presença de grande quantidade de Ca^{+2} e Mg^{+2} ligado à dolomita e Ca^{+2} , Mg^{+2} e S^{+6} associados à gipsita e sulfato de magnésio. Estes compostos não foram observados e identificados quimicamente por MEV/EDS.

Os elementos identificados por XPS mostrando a presença de dolomita, gipsita, sulfato de Mg^{+2} e sílica na superfície da apatita com ataque ácido, podem ser explicados pelo processo de precipitação secundária. Esta consiste na dissolução inicial da superfície da apatita seguido por uma precipitação na superfície dissolvida, ou seja, os compostos químicos dissolvidos na superfície da apatita formam novos compostos na solução ácida e precipitam novamente na superfície da apatita. Estes novos compostos precipitados possuem, provavelmente, espessuras muito finas, nanométricas, explicando assim a não observação e identificação por MEV/EDS.

Antar e Jemal (2006a) observaram este mesmo processo em estudos de dissolução de apatita com ácido sulfúrico e fosfórico, identificando a precipitação de películas minerais nanométricas de gipsita na superfície da apatita.

A Tabela 7.15 mostra as principais diferenças entre as apatitas do carbonatito sem dissolução ácida e com dissolução ácida.

Estes precipitados são películas nanométricas de recobrimento, sendo observadas por AFM (capítulo IX).

A dissolução da apatita aumentou em apenas 2,5% a área superficial de apatita em relação a apatita sem ataque ácido (Figura 7.15).

Tabela 7.15: Comparação das porcentagens das superfícies minerais expostas nos grãos de apatita.

Mineral	% de área superficial ocupada apatita sem ataque ácido	% de área superficial ocupada apatita com ataque ácido
Fluorapatita	61,04	63,52
Dolomita	22,29	22,78
Calcita	8,91	Nd
Flogopita	1,25	Nd
Sulfato de Ca e Mg	Nd	13,70
SiO ₂	6,51	N.d.
Superfície Total	100	100

Nd- não determinado.

O silicato na superfície da apatita foi praticamente dissolvido no ataque ácido, e a sílica (SiO₂) de recobrimento também foi dissolvida. Portanto, a dissolução ácida se for utilizada com a finalidade de aumentar a superfície da apatita para remoção das películas minerais na superfície não obtém êxito devido ao processo de precipitação secundária promovida pelos novos compostos minerais formados na solução ácida.

Para coberturas minerais muito finas a utilização do MEV/EDS é limitada em função de ocorrer películas muito finas (dezenas de nanômetros) podendo passar despercebido por esta técnica e pela profundidade de penetração do feixe de elétrons que é de micrometros (3 até 10µm).

O XPS analisa poucas camadas atômicas do mineral (penetra apenas 2nm), além do material adsorvido. Enquanto o XPS analisa simultaneamente dezenas de grãos do mineral (duas gramas) o MEV/EDS e o AFM trabalham em apenas um grão.

VII.2.4- Apatita do foscorito

O espectro de energia (Figura 7.10) identificou os picos dos elementos químicos Ca⁺², Mg⁺², P⁺⁴, Si⁺⁴, O⁻² e C⁺⁴ e suas respectivas energias de ligação existentes na superfície da apatita do foscorito.

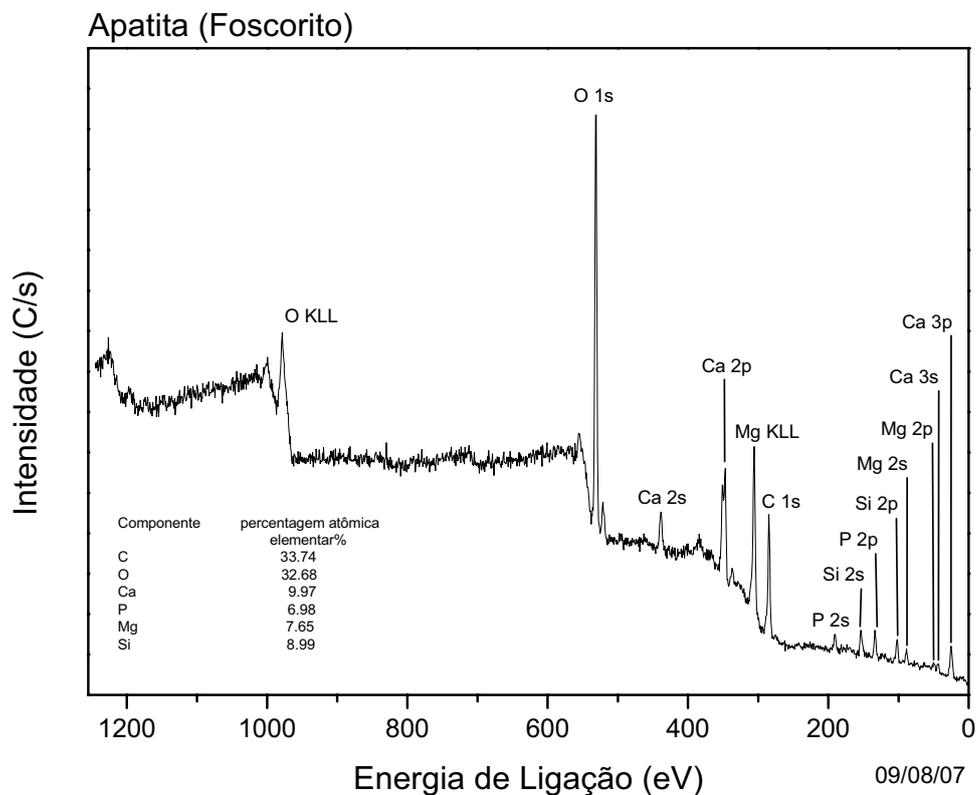


Figura 7.10: Espectro de energia de ligação dos elementos existentes na superfície das apatitas do foscorito.

A Tabela 7.16 resume as porcentagens atômicas de cada elemento identificado no espectro do XPS.

Tabela 7.16- Porcentagem atômica elementar determinada por XPS para as apatitas com ataque ácido.

Elementos	(%atômica)
O1s	32,68
C1s	33,74
P2p	6,98
Ca2p	9,97
Mg2p	7,65
Si2p	8,99

Através das análises de MEV, este tipo de apatita apresenta maior recobrimento em sua superfície por flogopita, piroxênio e carbonato.

O Ca^{+2} ocorre na estrutura da apatita e no carbonato (dolomita e calcita) e silicáticas (piroxênio). A deconvolução da curva do Ca^{+2} (Figura 7.11) mostra dois picos de energia de ligação, uma correspondente à da apatita e outra provavelmente do carbonato. A não presença da curva de ligação do Ca^{+2} do piroxênio pode ser devido à pequena quantidade deste que ocorre como recobrimento, como observado por MEV.

O F^{-1} não aparece no espectro da Figura 7.11, devido, provavelmente, ao elevado recobrimento da superfície da apatita e este ocorrer em pouca quantidade na estrutura da apatita, havendo assim nenhuma detecção do F^{-} .

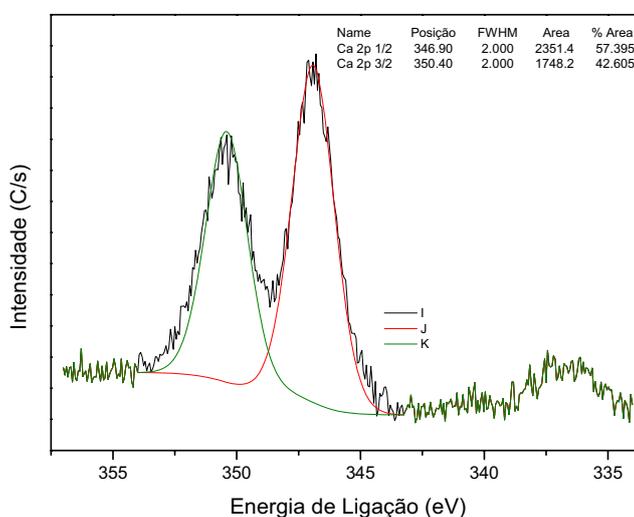


Figura 7.11: Deconvolução da curva do Ca^{+2} apresentando duas ligações pertencentes fases minerais diferentes, a curva maior na apatita e a menor no carbonato.

A deconvolução do pico do C^{+4} (Figura 7.12) identifica a ligação dupla com oxigênio indicando CO_3^{-2} que está ligada ao carbonato, ao Ca^{+2} e Mg^{+2} .

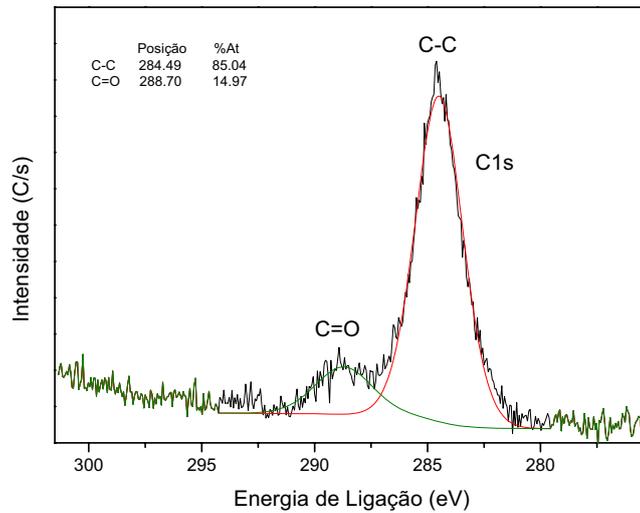


Figura 7.12: Deconvolução do pico do C⁺⁴ mostrando que parte deste está no carbonato (C=O) e outra como impureza adsorvida na superfície da apatita.

O Mg⁺² está presente na estrutura da flogopita, piroxênio e dolomita. Porém, como observado na Figura 7.11, a curva do Ca⁺² representando a ligação com o piroxênio não foi identificado, devido a pouca ou nenhuma quantidade do mesmo. Portanto, o Mg⁺² está presente apenas na dolomita e na flogopita.

O oxigênio apresenta apenas uma curva (Figura 7.13) estando associada todos os minerais presentes na superfície do grão.

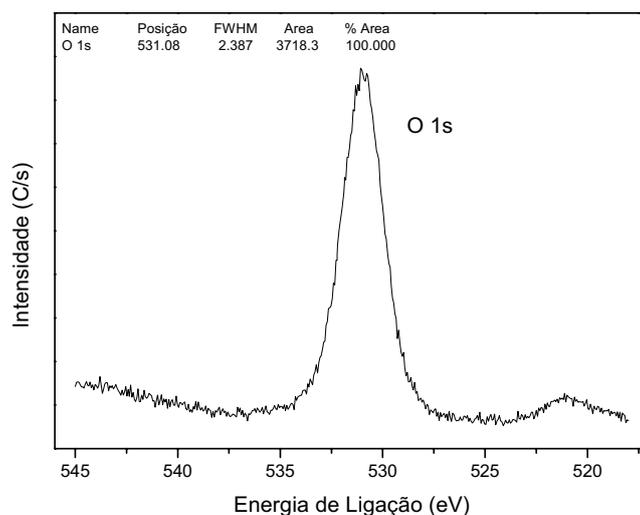


Figura 7.13: Pico do oxigênio pertence a todas as fases minerais que ocorrem superfície da apatita.

Os valores percentuais dos elementos presentes na superfície da apatita mostrados na Tabela 7.16 foram recalculados a partir das deconvoluções das curvas do C^{+4} e Ca^{+2} , sendo retirados os valores de oxigênio por este fazer parte da estrutura de todos os minerais e os valores de C^{+4} considerados como contaminação, e sintetizado na Tabela 7.17.

O C^{+4} total equivale a 33,74% atômica, porém o carbono ligado ao carbonato equivale a 14,97% do total, correspondendo assim a 5,05% atômica de todo o C^{+4} , o restante 28,69% atômica é de origem de contaminação.

Os valores de 35,14% de oxigênio foram desconsiderados por pertencer a todos os minerais existentes.

Somando os valores de:

C^{+4} (5,05%) + Ca^{+2} (9,97%) + P^{+5} (6,98%) + Si^{+4} (8,99%) + Mg^{+2} (7,65%) = 38,64% atômica.

Os valores para Ca^{+2} foram divididos para a apatita e dolomita em função da deconvolução dos picos. O pico do Ca^{+2} da apatita possui 57,40% da área de 25,80% atômica (valor de Ca^{+2} recalculado) correspondendo a 14,81% atômica de Ca^{+2} da apatita. O Ca^{+2} da dolomita equivale ao pico deconvoluido com 42,60% de área com valores de 10,99%.

A Tabela 7.17 resume os valores recalculados em função das deconvoluções dos picos do Ca^{+2} e C^{+4} .

Tabela 7.17: Correlação dos elementos químicos identificados no espectro de XPS na superfície das apatitas do foscorito.

Elemento	% atômica	Minerais associados
O1s	-----	Ocorre em todos os minerais
C1s	13,07	100% ligado aos Carbonatos.
P2p	18,06	100% ligado à apatita.
Ca2p	14,81	Ligado à apatita
	10,99	Ligado ao carbonato
Mg2p	19,80	ligado aos carbonatos e flogopita
Si2p	23,27	100% Ligado à flogopita
Total	100	

A Tabela 7.17 mostra uma grande quantidade de Si^{+4} , Mg^{+2} e Ca^{+2} do carbonato indicando a maior presença de coberturas silicáticas. Conseqüentemente os teores de P^{+5} e Ca^{+2} , associados à apatita, são os mais baixos comparados às apatitas do carbonatito com e

sem ataque ácido; Imagens de MEV/EDS (capítulo VI) identificam flogopita como mineral silicático mais comum e piroxênio recobrando as apatitas. Os elevados teores de C^{+4} , de Mg^{+2} e aumento do valor do Ca^{+2} ligado aos carbonatos e mostram o aumento destes como películas na superfície das apatitas. (Figuras 6.9, 6.10b, 6.10c, 6.10d, 6.10e, 6.10f, 6.11a, 6.11b, 6.11c, 6.11d, 6.13b, 6.13d e 6.13e).

A partir dos valores da Tabela 7.17 calculou-se as concentrações molares dos elementos identificados na superfície da apatita e descritas na Tabela 7.18.

Tabela 7.18: Concentração molar dos elementos encontrados na superfície para as apatitas do foscorito.

Elementos	Concentração molar
P_(ap)	0,58
Ca_(ap)	0,37
Ca_(dol)	0,27
C_(dol)	0,82
Mg_(dol+sil)	0,81
Si_(sil)	0,73

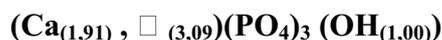
VII.2.4.1- Fórmula química para cada mineral

VII.2.4.1.1- Fórmula química da apatita

Para montar a fórmula química da apatita multiplicou-se o valor das concentrações molares do Ca^{+2} e do F^- por 3. A fórmula estrutural da apatita com os elementos da superfície é:



Como o valor do P^{+5} é igual a 1, tem-se que normalizar a concentração molar do P^{+5} (0,58) para a unidade. Então temos a seguinte fórmula estrutural da superfície da apatita



Observa-se que há uma grande deficiência do Ca^{+2} em relação à fórmula estequiométrica. Sabe-se que o Ca^{+2} e o P^{+5} não estão todos à superfície da apatita, somado as coberturas que diminuem a área de exposição da apatita, gerando uma fórmula com os sítios incompletos.

O Flúor não foi identificado no espectro do XPS devido a grande quantidade de películas minerais na superfície da apatita.

VII.2.4.1.2- Fórmula química da dolomita

Para a determinação da fórmula da dolomita multiplicou-se a proporção molar do C^{+4} (0,82) para fechar o sítio. O fator multiplicador foi 1,22, e o C^{+4} tornou-se igual a 1. Como há $2 (CO_3)_2^{-2}$ na fórmula multiplica-se o Ca^{+2} e o Mg^{+2} por 2,44.

A fórmula estrutural da dolomita com os elementos de superfície está assim representada:



A deficiência de Ca^{+2} indica que necessita-se de menos C^{+4} para fechar a estrutura da dolomita.

Para determinação deste carbono excedente, primeiro completa-se o sítio do Ca^{+2} . Para isso determina-se o fator multiplicador.

A concentração molar do Ca^{+2} é 0,27 para chegar a 1 tem-se que multiplicar por 3,70. Este resultado tem de ser dividido por 2, pois são 2 carbonos na estrutura $(CO_3)_2$. Este valor é 1,85 que, multiplicado pela concentração molar do C^{+4} tem de ser igual à unidade, esta concentração molar do C^{+4} é de 0,54.

Subtraindo a concentração molar total do C^{+4} (0,82) por 0,54 restando 0,28. Este valor indica a existência de outra fase carbonática que é a magnesita. Este mineral foi observado por MEV/EDS como recobrimento da apatita do foscorito.

Para determinar o Ca^{+2} e o Mg^{+2} na dolomita, divide a unidade pela concentração molar de 0,54, para determinar o fator multiplicador, que é 1,85. Como o C^{+4} ocorre duas vezes na estrutura multiplica-se este fator por 2, o resultado é 3,70.

Cálculo do Ca^{+2} para dolomita:

Multiplicando a fração molar 0,27 por 3,70, o produto é 1,0, completando-se o sítio do Ca^{+2} .

O mesmo cálculo é feito para o Mg^{+2} para dolomita:

A fração molar é 0,81, que multiplicada pelo fator 3,7 tem-se 3,00. Este valor mostra que existe excedente de Mg^{+2} para formar magnesita.



Este excesso de Mg^{+2} (2,00) é retirado da dolomita e tem-se a fórmula ideal.



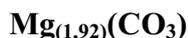
Restando C^{+4} e Mg^{+2} , que farão parte da magnesita.

VII.2.4.1.3- Fórmula química da magnesita

Este valor de Mg^{+2} 2,00, dividindo-se por 3,7 tem-se 0,54 que corresponde à concentração molar do Mg^{+2} restante.

Utilizando-se a fórmula da magnesita temos;

Para fechar o sítio do C^{+4} , divide-se a unidade pela fração molar restante que é 0,28. O fator multiplicador é 3,57. Este fator multiplica a fração molar restante do Mg^{+2} , que é 0,54, obtendo 1,92.



Este excesso de Mg^{+2} na estrutura da magnesita (0,92) indica que ele está presente na fase silicática. Retirando o excedente de Mg^{+2} temos a fórmula ideal para a magnesita



VII.2.4.1.4- Fórmula química da flogopita

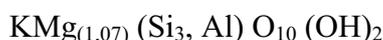
Apesar da não determinação do K^+ e Al^{+3} no espectro do XPS, optou-se utilizar a composição da flogopita estequiométrica, para poder determinar a área de exposição da flogopita na superfície da apatita. A composição química da flogopita ideal é:



O valor excedente de Mg^{+2} (0,92), que sobrou da ocupação do sítio catiônico da dolomita, dividido pelo fator multiplicador 3,57 encontra-se a fração molar restante do Mg^{+2} que é 0,26.

A concentração molar do Si^{+4} é 0,73, para completar o sítio tem que dividir por 3. Este fator multiplicador é 4,11 que multiplicará a concentração molar do Mg^{+2} (0,26) cujo produto é 1,07.

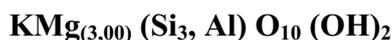
Então a fórmula do silicato é



Portanto, para completar o sítio do Mg^{+2} do silicato tem de haver menor quantidade de Si^{+4} . Para a determinação do silício excedente, primeiro completa-se o sítio do Mg^{+2} a 3. Para isso determina-se o fator multiplicador da concentração molar do Mg^{+2} .

A concentração molar do Mg^{+2} é 0,26 para chegar a 3 tem-se que multiplicar por 11,54. Este valor, que multiplicado pela concentração molar do Si^{+4} que ocupa o sítio do silicato tem de ser igual 3, esta concentração molar do Si^{+4} é de 0,26.

A fórmula obtida é



VII.2.4.1.5- Sílica

Subtraindo a concentração molar total do Si^{+4} que é 0,73 por 0,26 (consumido na flogopita) restando ainda 0,47 de concentração molar. Este valor indica que sobrou Si^{+4} e todos os cátions identificados no espectro do XPS foram consumidos nos respectivos minerais.

Portanto, provavelmente, o Si^{+4} restante está sob a forma de sílica. Esta ocorre sob a forma de cobertura nanométrica, não sendo observado por MEV/EDS.

SiO_2

Esta sílica pode estar sob a forma

- 1- Plasma amorfo muito rico em Si^{+4} .
- 2- Sílica amorfa ou quartzo criptocristalino provocada pelo processo de silicificação.

VII.2.4.2- proporção entre os minerais na superfície da apatita

Por meio de uma norma pode-se reconstituir com os elementos excedentes os possíveis compostos minerais formados por precipitação na superfície da apatita, além da dolomita já identificada. Para isso multiplica-se por 100 a concentração molar dos elementos contidos na Tabela 7.18, e obtém-se a Tabela 7.19.

Tabela 7.19- Concentração molar calculada a partir das porcentagens atômicas dos elementos químicos da superfície das apatitas multiplicados por 100.

Elementos	Concentração molar
$\text{P}_{(\text{ap})}$	58
$\text{Ca}_{(\text{ap})}$	37
$\text{Ca}_{(\text{dol})}$	27
$\text{C}_{(\text{dol})}$	82
$\text{Mg}_{(\text{dol}+\text{sil})}$	81
$\text{Si}_{(\text{sil})}$	26
$\text{Si}_{(\text{restante})}$	47

Redistribuindo estes valores para as estruturas da apatita, dolomita e tem-se:

(a) Para a apatita

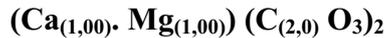
O cálculo para a apatita é com 19,3 moles de P (dividiu-se 58 por 3, pois o P é multiplicado por três na fórmula estrutural). Todo $\text{Ca}_{(\text{ap})}$ ocupou o sítio, e ainda faltou 3,09 para completá-lo. O flúor não foi detectado no espectro do XPS que é completado pela água (OH^-).



(b) Para a dolomita

O $\text{Ca}_{(\text{dol})}$ e $\text{Mg}_{(\text{dol})}$ e C fazem parte da dolomita.

O C^{+4} da dolomita possui 54 moles, como são dois átomos de carbono, fica 27 moles para cada um, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio aniônico.



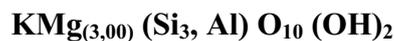
(c) Para a magnesita

O C^{+4} da magnesita possui 28 moles (28 restantes da dolomita).



(c) Para a flogopita

O Si^{+4} possui 26 moles, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio.



(d) Sílica restante

A fórmula utilizada é de um silicato genérico SiO_2 .

O Si^{+4} possui 47 moles, sendo totalmente consumido ocupando todo o sítio.



Para a determinação da proporção dos minerais expostos na superfície da apatita, multiplica-se o peso molecular das fórmulas estruturais pelo número de moles de cada mineral (Tabela 7.20).

Tabela 7.20: Número de moles e peso molecular da composição química dos minerais.

Mineral	Fórmula estrutural	Número de moles	Peso molecular
Fluorapatita	$(\text{Ca}_{(1,91)}, \square_{(3,09)})(\text{P O}_4)_3 (\text{OH}_{(1,0)})$	(58:3) 19,3	378,42
Dolomita	$(\text{Ca}_{(1,00)} \cdot \text{Mg}_{(1,00)}) (\text{CO}_3)_2$	27	192,38
Magnesita	$\text{Mg}_{(1,00)}(\text{CO}_3)$	28	84,3
Flogopita	$\text{KMg}_{(3,00)} (\text{Si}_3, \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	(26:3) 8,7	417,3
Sílica	SiO_2	47	60,09

A Tabela 7.21 mostra o produto do número de moles pelo peso molecular da composição química de cada mineral.

Tabela 7.21: Peso molecular dos minerais que ocorrem na superfície da apatita do foscorito.

Mineral	Fórmula estrutural	Peso molecular total
Fluorapatita	$(Ca_{(1,91)}, \square_{(3,09)})(P O_4)_3 (OH)_{(1,0)}$	7.303,51
Dolomita	$(Ca_{(1,00)} \cdot Mg_{(1,00)}) (CO_3)_2$	5.194,26
Magnesita	$Mg_{(1,00)}(CO_3)$	2.360,40
Flogopita	$KMg_{(3,00)} (Si_3, Al) O_{10} (OH)_2$	3.630,51
Sílica	SiO_2	2.824,23
Somatório do Peso Molecular total (PM_{total})		21.312,91

Para determinar a proporção do mineral exposto na superfície da apatita recalcula-se o peso molecular total para 100% e aplica-se a regra de três para todos os minerais (Tabela 7.22).

Tabela 7.22: Porcentagem de área exposta de cada mineral na superfície da apatita.

Mineral	Fórmula estrutural	% de área superficial ocupada
Fluorapatita	$(Ca_{(1,91)}, \square_{(3,09)})(P O_4)_3 (OH)_{(1,0)}$	34,28
Dolomita	$(Ca_{(1,00)} \cdot Mg_{(1,00)}) (CO_3)_2$	24,37
Magnesita	$Mg_{(1,00)}(CO_3)$	11,07
Flogopita	$KMg_{(3,00)} (Si_3, Al) O_{10} (OH)_2$	17,03
Sílica	SiO_2	13,25
Superfície Total		100,00

A Tabela 7.22 mostra que 34,28% da superfície da apatita do carbonatito está exposta. A dolomita recobre 24,37% da superfície. A magnesita recobre 11,07% da área. O silicato (flogopita/piroxênio) recobre 17,03% da superfície da apatita. A sílica recobre 13,25% da superfície da apatita.

A apatita do foscorito, como observado no MEV/EDS, é a apatita que possui maior recobrimento.

VII.2.4.3- Considerações

A apatita do foscorito apresenta um recobrimento por dolomita, magnesita, flogopita e piroxênio, ocupando de 66,0% de sua superfície.

Os valores de C^{+4} , Mg e Si^{+4} são os mais elevados em relação à apatita do carbonatito com e sem ataque ácido, portanto sendo o tipo de apatita com maior recobrimento dentre as estudadas. Por outro lado, os teores de P^{+5} e Ca^{+2} pertencentes à apatita possuem os teores mais baixos devido, naturalmente, da grande quantidade de películas.

Nos estudos da superfície da apatita por MEV/EDS (capítulo VI) mostraram que a apatita do foscorito apresenta um recobrimento muito maior em relação à apatita do carbonatito com e sem ataque ácido.

Análises de química de superfície da apatita realizadas por XPS confirmam a maioria dos elementos formadores das películas minerais identificadas por MEV/EDS. Contudo, estas análises determinaram grande quantidade de Si^{+4} .

Este excesso de Si^{+4} pode ser explicado pela quantificação subestimada do Mg^{+2} pertencente à estrutura da flogopita. Esta situação acarreta a necessidade de se utilizar menos Si^{+4} para completar a estrutura da flogopita, conseqüentemente restando muito mais moles de Si^{+4} que serão associados à sílica.

Acredita-se, porém, na existência da película de SiO_2 , determinado pelos resultados das análises de XPS. Esta afirmação é baseada nas seguintes argumentações:

A) A observação de estruturas botrioidais na superfície desta cobertura identificada por AFM (capítulo IX). Estas estruturas ocorrem em minerais formados a temperaturas baixas, e são comuns de serem formadas em precipitação intempérica. Isto leva à segunda observação.

B) Observações de campo, na frente de lavra, com a identificação de geodos de sílica criptocristalina de tamanhos grandes associados ao processo de silicificação. O processo de silicificação ocorre quando da desestabilização dos minerais silicáticos através do intemperismo. A água meteórica remove o Si^{+4} dentre outros minerais formando uma solução lixiviante. Nas porções inferiores da lavra esta solução encontra uma barreira de rocha quase impermeável dificultando a percolação desta solução, tornando mais lento o fluxo de água. Ocorre então, o processo de saturação desta solução em Si^{+4} nesta parte inferior promovendo a precipitação deste material sob a forma de geodo e também, nas porções mais inferiores da rocha as películas de sílica criptocristalina.

C) Comunicação oral Silva Filho (2004) de elevados teores de sílica encontrados no minério apatítico.

D) Identificação de sílica em lâminas delgadas no minério apatítico.

E) Determinação de sílica em análises por EPMA em rochas apatíticas.

O segundo tipo de observação que corrobora com a película ser de SiO_2 possui as seguintes argumentações:

A) O baixo teor de P^{+5} e Ca^{+2} da apatita determinado na superfície da apatita por XPS. Caso esta película fosse de apatita os valores deveriam ser mais elevados.

B) Esta apatita foi retirada de testemunhos de sondagem em profundidades entre 70 e 100m abaixo do piso da lavra. A esta profundidade não foi observado a dissolução e reprecipitação de plasma fosfático, ou seja, a apatita não inicia o seu processo de desestabilização neste nível de profundidade. A região da frente de lavra onde é comum observar a olho nu, com espessura de até 1mm, a apatita secundária é no horizonte de Saprolito Grosso (Torres, 1996, Torres *et al.*, 2005), no manto de intemperismo, conhecido na mina como minério sílico carbonatado. A apatita secundária não foi observada em nenhum outro ponto da mina, a não ser no horizonte de Saprolito Grosso.

VII.2.5- Conclusões

As análises químicas de superfície por XPS são confirmadas parcialmente pelas análises realizadas por MEV/EDS para a apatita do foscorito, mostrando a elevada cobertura por minerais silicatados e carbonatados. Contudo, as análises de XPS identificaram elevada quantidade de Si^{+4} . Na reconstrução da composição química de cada mineral utilizando os elementos químicos do espectro do XPS, ocorreu um excedente de Si^{+4} , este foi considerado como sílica (SiO_2). Esta sílica não foi identificada no MEV/EDS. Esta sílica está sendo associada à película muito fina. Uma película muito fina, na ordem de nanômetro, foi identificada por AFM (capítulo IX). Provavelmente, a composição química desta película seja de sílica. Em função da espessura muito fina o MEV não possui resolução para individualizar esta película e o feixe de elétrons do EDS penetra muito profundamente (3 a $10\mu\text{m}$) na superfície e não identificando o Si^{+4} .

A película de sílica por ter sido, provavelmente, originada por processos intempéricos exógenos, pode recobrir os outros tipos de película (flogopita, dolomita, magnesita e piroxênio) subestimando assim a quantidade dos elementos que constituem estas películas, alterando assim a porcentagem final destas películas na superfície da apatita. Isto pode ser uma explicação para a não detecção do K^+ , Fe^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} da flogopita.

A taxa de recobrimento da superfície da apatita do foscorito é de 70%. Esta informação é importante para a área de beneficiamento, pois alerta para os problemas de

recobrimento superficial do minério apatítico. E a partir destas informações, estudos de procedimentos e ajustes adequados no beneficiamento para remoção destas coberturas e aumento na recuperação. Pois a apatita do foscorito é o potencial minério primário da lavra para a rocha fresca.

A vantagem imediata da apatita do foscorito é que os grãos possuem tamanho médio de 0,5mm e apresentam muito pouca inclusão. Talvez um processo eficiente de cominuição nestas apatitas pode aumentar a superfície específica, aumentando assim a recuperação no processo de flotação. O próprio mecanismo de cominuição pode auxiliar também no processo de remoção parcial das películas superficiais.

As análises químicas de XPS para a apatita do carbonatito sem ataque ácido são coerentes com as películas e a composição química destas. O XPS identificou um pequeno excesso de Si^{+4} que sobrou da reconstrução da flogopita, sendo associado a sílica. O MEV/EDS não identificou nenhum composto ou película de sílica. Contudo o XPS identificou na superfície da apatita várias películas isoladas, que podem ser compostas por sílica.

As análises químicas de superfície por XPS na apatita do carbonatito com ataque ácido apresentaram uma grande diferença composicional em relação às observações e análises feitas por MEV/EDS. Por este último método a superfície da apatita ocorre praticamente sem película, apenas uma pequena de flogopita foi identificada. As análises de XPS revelaram grande quantidade de Mg^{+2} , C^{+4} e S^{+6} . Com exceção do S^{+6} , os outros elementos não foram identificados como parte constituinte de película. O S^{+6} identificado por XPS apresenta valores elevados. O MEV/EDS identificou pequenas inclusões de barita na superfície da apatita, contudo a quantidade de S^{+6} identificado é muito elevada para ser somente da barita. Somando-se a isso o Ba^{+2} não foi identificado no espectro do XPS. Corroborando com estas informações, os valores de P^{+5} e Ca^{+2} foram bastante parecidos se comparados com os valores dos mesmos para a apatita do carbonatito sem ataque ácido, que apresenta por MEV/EDS uma superfície com maior recobrimento.

A reconstituição da química mineral a partir dos elementos identificados por XPS mostra a presença de dolomita, gipsita e sulfato de Magnésio, além claro da apatita. Imagens de AFM (capítulo IX) realizadas na superfície desta apatita mostram dois tipos diferentes de recobrimento de espessura nanométricas (não observados por MEV/EDS). Estes compostos provavelmente constituem as películas formadas por precipitação secundária epitáxica heterogênea na superfície da apatita dissolvida identificadas por AFM.

Todo o recobrimento das apatitas do carbonatito com ataque ácido foi gerado pela dissolução e precipitação secundária do material dissolvido. Portanto o ataque ácido em superfície mineral não expõe a superfície da apatita. Os processos de precipitação secundária ocorrem e tem de ser estudado mais detalhadamente.

A presença das películas de sílica (SiO₂) nas apatitas do carbonatito sem ataque ácido e, principalmente, do foscorito é muito importante para o estudo de flotação e concentração destes minerais. Apesar da película de sílica ser muito finas, o óleo coletor em contato com esta superfície não reage devido a sua composição não ser de fosfato de cálcio, e a apatita não é concentrada.

A Tabela 7.23 mostra os minerais existentes na superfície dos tipos de apatitas e a porcentagem de recobrimento de cada uma. Observe os valores semelhantes de P⁺⁵ e Ca⁺² entre as apatitas do carbonatito com e sem ataque ácido, mostrando que há películas não observáveis por MEV/EDS mas que são identificáveis por XPS e AFM.

Tabela 7.23: Comparação e porcentagem das áreas expostas dos minerais existentes na superfície das apatitas estudadas.

Mineral(%)	carbonatito sem ataque ácido	carbonatito com ataque ácido	foscorito
Fluorapatita	61,04	63,52	34,28
Dolomita	22,29	22,78	24,37
Magnesita	Nd	Nd	11,07
Calcita	8,91	Nd	Nd
Flogopita	1,25	Nd	17,07
SiO₂	6,51	Nd	13,25
Gipsita	Nd	5,71	Nd
Sulfato de Mg⁺²	Nd	8,00	Nd
Total	100	100	100

Nd- Não detectado.

A Tabela 7.24 mostra as fórmulas estruturais calculadas a partir da química de superfície por XPS e por ME das apatitas do carbonatito com e sem ataque ácido e do foscorito, destacando a diferença composicional entre a superfície e a composição total.

Tabela 7.24- Fórmula química da apatita do carbonatito com e sem ataque ácido e do foscorito realizadas a partir da química superficial por XPS e comparadas com análise de química global (“bulk”) realizadas por EPMA.

Apatita do carbonatito sem ataque ácido, química de superfície (XPS)	$(\text{Ca}_{(3,54)}, \square_{(6,46)})(\text{PO}_4)_6 (\text{OH}_{(1,24)}, \text{F}_{(0,76)})$
Apatita do carbonatito com ataque ácido, química de superfície (XPS)	$(\text{Ca}_{(3,30)} \square_{(6,70)})(\text{PO}_4)_6 (\text{F}_{(1,38)}, \text{OH}_{(0,62)})$
Apatita do carbonatito análise total (EPMA)	$(\text{Ca}_{(9,82)} \cdot \text{Sr}_{(0,13)} \cdot \text{ETR}_{(0,05)}) \cdot [(\text{PO}_4)_{(5,86)} \cdot (\text{SiO}_4)_{(0,14)}] \cdot (\text{F}, \text{OH})_2$
Apatita do foscorito, química de superfície (XPS)	$(\text{Ca}_{(3,82)}, \square_{(6,18)})(\text{PO}_4)_6 (\text{OH}_{(2,0)})$
Apatita do foscorito, análise total (EPMA)	$(\text{Ca}_{(9,90)} \cdot \text{Sr}_{(0,09)} \cdot \text{ETR}_{(0,01)}) [(\text{PO}_4)_{(5,92)} (\text{SiO}_4)_{(0,08)}] \cdot (\text{F}, \text{OH})_2$

A apatita do carbonatito com ataque ácido apresenta maior deficiência no sítio catiônico em função da dissolução e remoção destes elementos.

A apatita do carbonatito sem ataque ácido e do foscorito também apresentam não fechamento de sua estrutura devido à química superficial da apatita não corresponder à química global (“bulk”). Aliado a isso, tem-se também as coberturas superficiais que diminuem a área exposta da apatita e os elementos que ocorrem no mineral em menor quantidade não são identificados. Isto pode ser observado para a apatita do foscorito onde o F⁻ não foi detectado.

Mesmo em apatitas sem dissolução ácida, no processo de separação mineral passaram por contato físico entre outros minerais e soluções que levam à dissolução da superfície. Não há superfície de apatita sem qualquer dissolução para se fazer uma comparação. Sabe-se que a composição química da superfície de um mineral, mesmo sem passar por processos de reação, pode não ser idêntica à composição total do cristal.

VIII- ESTUDO DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSMITÂNCIA DIFUSA

VIII.1- Introdução

A identificação dos grupos funcionais nos espectros de infravermelho de apatita é complexa devido às inúmeras possibilidades de substituições de elementos químicos dentro de sua estrutura. A estrutura e a substituições possíveis nos sítios da apatita estão descritas no capítulo IV. As substituições nos sítios da apatita podem gerar mudanças nos espectros produzindo estiramentos nos modos vibracionais. As substituições do íon $(\text{PO}_4)^{-3}$ pelo íon $(\text{CO}_3)^{-2}$ promovem a diminuição da simetria e a estabilidade da estrutura da apatita, diminuindo assim a sua atividade. Esta substituição aumenta a quantidade de $(\text{CO}_3)^{-2}$ na estrutura da apatita, modifica a razão Ca/P promovendo a variação na banda de vibração do grupo $(\text{PO}_4)^{-3}$ no espectro da apatita (Oliveira, 2003).

Santos e Clayton (1995) desenvolveram um método de determinação de teor de CO_3^{-2} para apatitas magmáticas contendo menos de 1% (wt) de CO_2 , utilizando espectroscopia do infravermelho.

Análise por espectroscopia de infravermelho por transmitância, na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido, com ataque ácido e do foscorito foram realizadas com objetivo de caracterizar os elementos químicos presentes.

VIII.2- Apatita do carbonatito

VIII.2.1- Sem ataque ácido

A Figura 8.1 mostra o espectro de infravermelho da apatita do carbonatito sem ataque ácido.

Os picos em 667 e 680 e 746cm^{-1} correspondem ao grupo de OH^- da apatita. O pico 740cm^{-1} (modo vibracional ν_4) corresponde ao carbonato não estrutural, pertencendo ao carbonato que ocorre como película de recobrimento da apatita. O pico em 875cm^{-1} corresponde ao íon hidrogenofosfato ($\text{H}(\text{PO}_4)^{-2}$) pertencente a apatita. O pico de 962cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do PO_4 (ν_1) e o pico 1091cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do PO_4 (ν_3). O pico 1026cm^{-1} corresponde ao grupo $(\text{PO}_4)^{-3}$. A banda de 1440 e 1492cm^{-1} corresponde a molécula de $(\text{CO}_3)^{-2}$ estrutural. Os picos 2025 e 2185cm^{-1} são característicos da apatita do grupo funcional de OH^- e $(\text{PO}_4)^{-3}$. As bandas 2345 e 2360cm^{-1} correspondem ao grupo do $(\text{CO}_3)^{-2}$ não estrutural (modo vibracional $\nu_1+\nu_3$), pertencente à

outra fase mineral que ocorre como película de recobrimento. O pico 2909cm^{-1} corresponde a água adsorvida (Tabela 8.1).

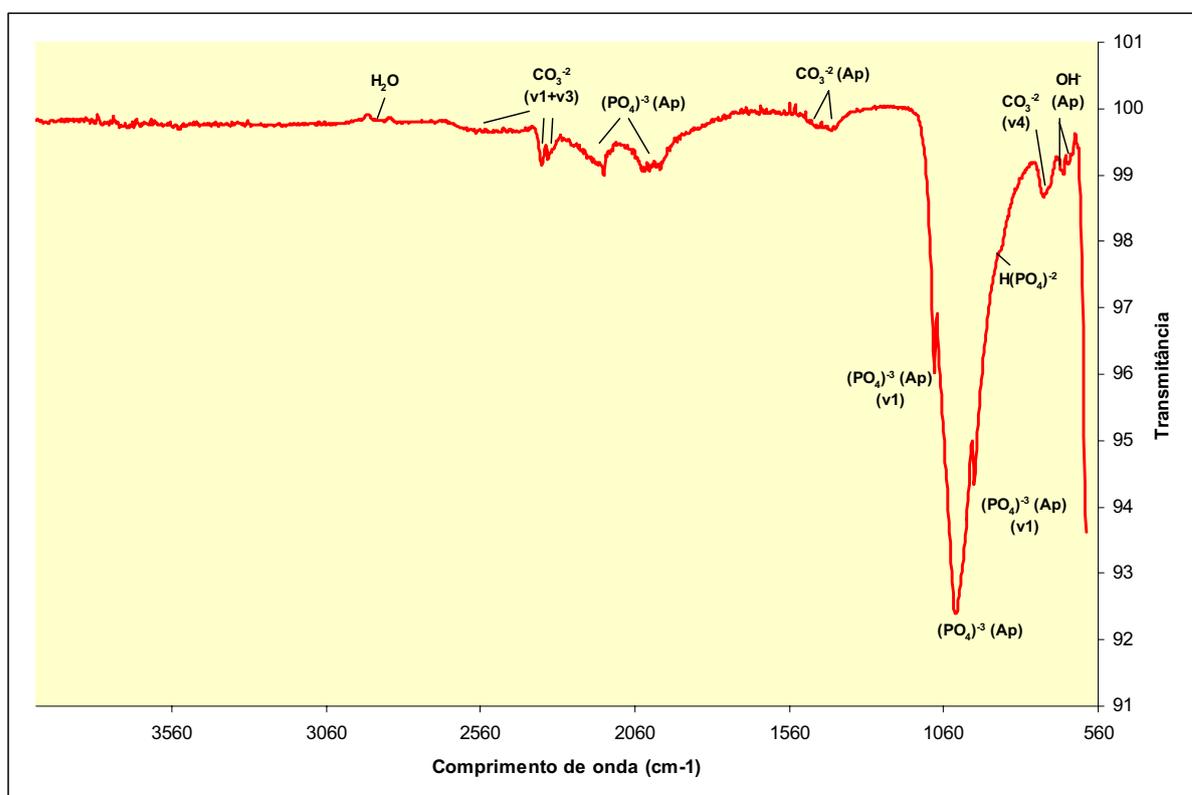


Figura 8.1: Espectro de infravermelho das apatitas do carbonatito sem ataque ácido.

VIII.2.2- Com ataque ácido

A Figura 8.2 mostra o espectro de infravermelho da apatita do carbonatito sem ataque ácido.

Os picos identificados em 650 e 682 cm^{-1} correspondem ao grupo de OH^- da apatita. O pico encontrado em 746cm^{-1} corresponde ao modo vibracional v_4 do carbonato não estrutural. O pico em 875cm^{-1} corresponde ao hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) pertencente a estrutura da apatita. O pico de 966cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do $(\text{PO}_4)^{3-}$ (v_1) e o pico 1093cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do $(\text{PO}_4)^{3-}$ (v_3) da apatita. O pico 1028cm^{-1} corresponde ao grupo $(\text{PO}_4)^{3-}$ da apatita. Os picos de 1425 e 1568cm^{-1} representa a molécula de $(\text{CO}_3)^{2-}$ estrutural. Os picos 2025 , 2048 e 2194cm^{-1} são característicos da apatita do grupo funcional de OH^- e $(\text{PO}_4)^{3-}$. As bandas 2345 e 2366cm^{-1} correspondem ao grupo do $(\text{CO}_3)^{2-}$ (modo vibracional v_1+v_3) não estrutural, pertencente à outra fase mineral que ocorre como película de recobrimento. Os picos 2881cm^{-1} corresponde a molécula de H_2O adsorvida. Os picos entre 3600 e 3800cm^{-1} correspondem a OH^- da apatita e água adsorvida (Tabela 8.1).

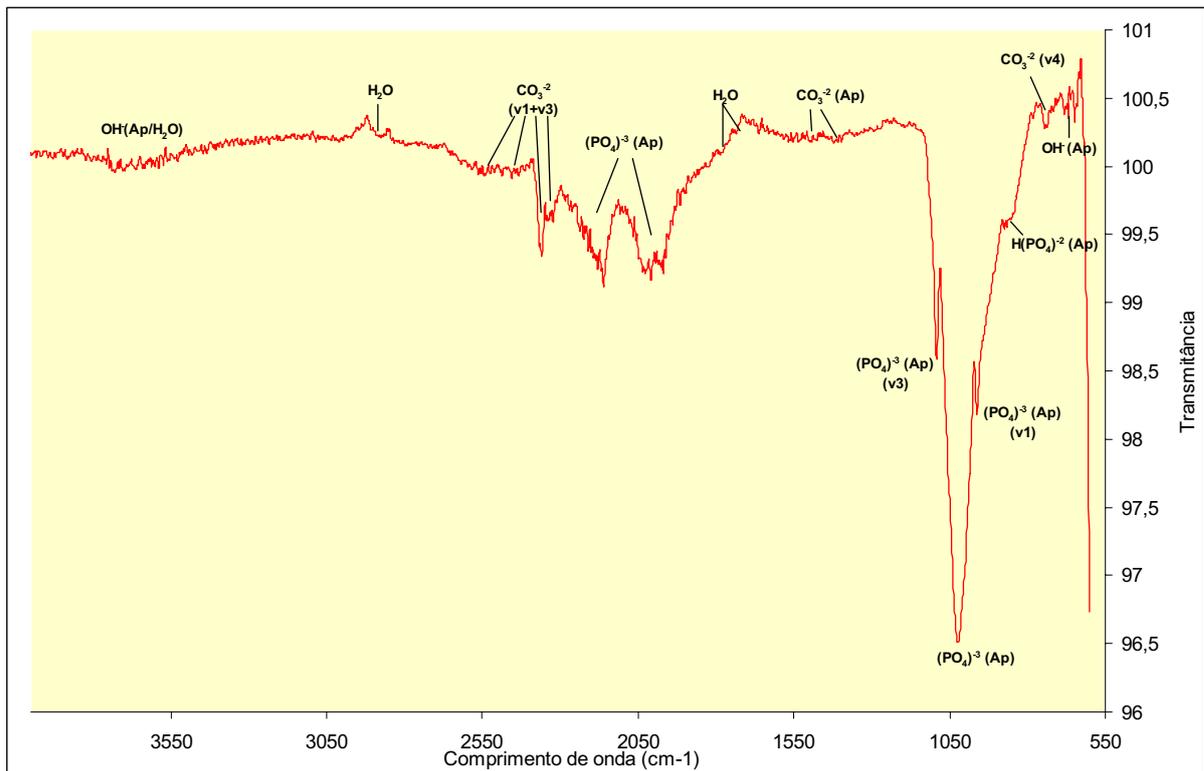


Figura 8.2: Espectro de infravermelho das apatitas do carbonatito com ataque ácido.

Tabela 8.1: Tabela comparativa entre os picos encontrados nos espectros de infravermelho da apatita do carbonatito com e sem ataque ácido.

Apatita carbonatito sem ataque ácido		Apatita carbonatito com ataque ácido	
Pico (cm ⁻¹)	Ligação	Pico (cm ⁻¹)	Molécula
667 e 680	OH ⁻ (apatita)	650 e 682	OH ⁻ (apatita)
740	(CO ₃) ⁻² (v4) (não estrutural, pertencente à outro mineral)	746	(CO ₃) ⁻² (v4) (não estrutural pertencente à outro mineral)
875	H(PO ₄) ² hidrogenofosfato	875	H(PO ₄) ⁻² hidrogenofosfato
962	PO ₄ (v1)	966	PO ₄ (v1)
1091	PO ₄ (v3)	1093	PO ₄ (v3)
1026	PO ₄ (apatita)	1028	PO ₄ (apatita)
1440 e 1492	(CO ₃) ⁻² (apatita)	-----	-----
2025 e 2185	OH ⁻ e PO ₄ ⁻³ (apatita)	2025, 2048 e 2194	OH ⁻ e PO ₄ ⁻³ (apatita)
2345 e 2360	(CO ₃) ⁻² (não estrutural pertencente à outro mineral)	2345 e 2366	(CO ₃) ⁻² (não estrutural pertencente à outro mineral)
2909	H ₂ O adsorvida	2881	H ₂ O adsorvida
-----	-----	3600-3800	H ₂ O adsorvida e OH ⁻ estrutural

VIII.2.2.1- Considerações

O espectro de infravermelho da apatita do carbonatito com ataque ácido apresenta alguns picos mais intensos que o espectro da apatita sem ataque ácido. O pico do OH⁻ estrutural em 680 e 682cm⁻¹ e os picos característicos do carbonato não estrutural em 740 e 746cm⁻¹.

O espectro de infravermelho das apatitas do carbonatito com ataque ácido apresenta pico em 746cm⁻¹ com maior intensidade para CO₃⁻² não estrutural em relação ao pico das apatitas sem ataque ácido.

O pico do hidrogenofosfato (HPO₄)⁻² das apatitas com ataque ácido em 875cm⁻¹ é mais intenso comparado ao espectro das apatitas sem ataque ácido.

Dorozhkin (1997a,b) realizou dissolução em apatitas e verificou que os picos das hidroxilas aumentam devido a adsorção da H₂O no lugar do F⁻ durante a dissolução ácida. A formação de hidrogenofosfato coma remoção do Ca⁺² na superfície da apatita, este é observado no pico 875cm⁻¹ para as apatitas com ataque ácido.

VIII.2.3- Apatita do foscorito

A Figura 8.3 mostra o espectro de infravermelho da apatita do foscorito.

Nas apatitas do foscorito foram identificados os picos 640 e 660 cm⁻¹ correspondente ao grupo de OH⁻ da apatita. O pico em 740cm⁻¹ corresponde ao (CO₃)⁻² não estrutural (modo vibracional v4), pertencente a fase mineral de recobrimento. O pico 875cm⁻¹ corresponde ao HPO₄⁻² (hidrogenofosfato). O pico de 964cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico do (PO₄)⁻³ (v1) e o pico 1091cm⁻¹ corresponde ao estiramento assimétrico do (PO₄)⁻³ (v3). O pico 1029cm⁻¹ corresponde ao grupo (PO₄)⁻³. As bandas de 1430, 1450, 1543 e 1560cm⁻¹ representa a molécula de (CO₃)⁻² estrutural. Os picos 2005, 2048 e 2194cm⁻¹ são característicos da apatita do grupo funcional de OH⁻ e (PO₄)⁻³. As bandas 2318, 2353 e 2385cm⁻¹ correspondem ao grupo do (CO₃)⁻² não estrutural, pertencente aos carbonatos que ocorrem como película de recobrimento. As bandas entre os picos de 3600 e 3800cm⁻¹ correspondem a água adsorvida na superfície da apatita Tabela 8.2.

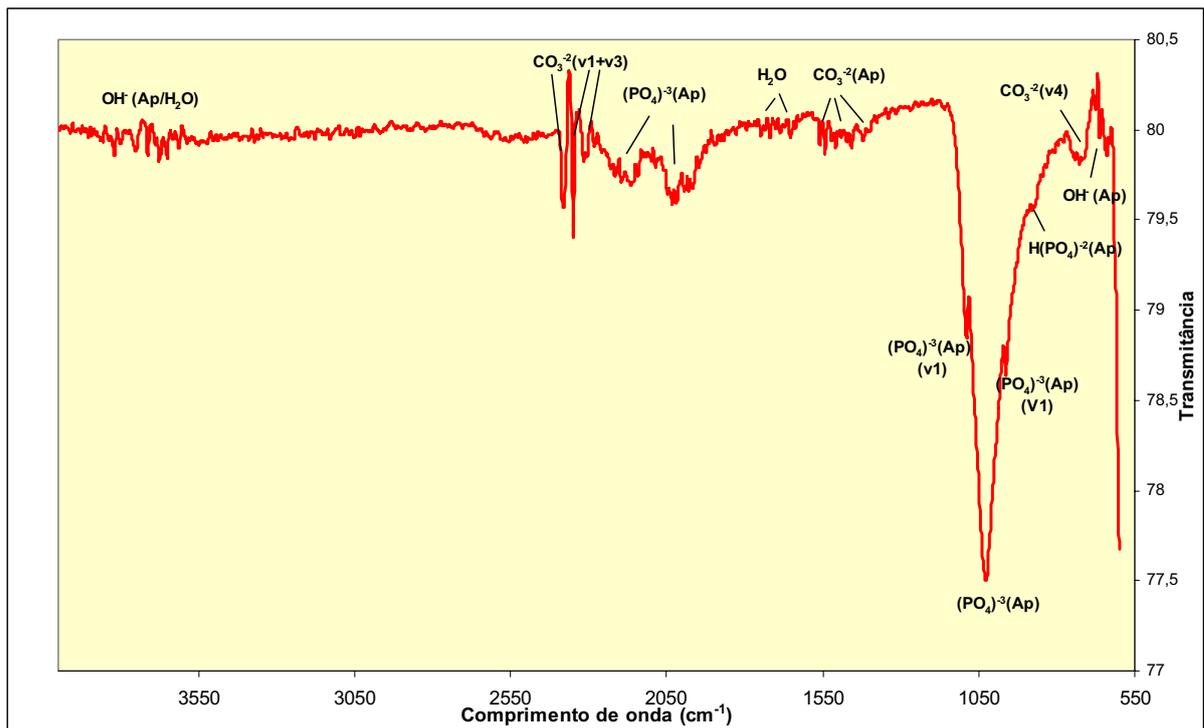


Figura 8.3: Espectro de infravermelho das apatitas do foscorito.

Tabela 8.2: Tabela dos picos identificados no espectro de infravermelho da apatita foscorito.

Apatita do foscorito rico em silicatos	
Pico (cm⁻¹)	Ligação
667, 680 e 746	OH⁻ (apatita)
740	(CO₃)⁻² (v4) (não estrutural pertencente à outro mineral)
875	H(PO₄)⁻² hidrogenofosfato
964	PO₄⁻³ (v1)
1091	PO₄⁻³ (v3)
1029	PO₄⁻³ (apatita)
1430, 1450, 1453 e 1560	(CO₃)⁻² (apatita)
2005, 2048 e 2194	OH⁻ e PO₄⁻³ (apatita)
2318, 2353 e 2385	(CO₃)⁻² (não estrutural pertencente à outro mineral)
3600 a 3800	H₂O adsorvida e OH⁻

VIII.2.3.1- Considerações

O espectro das apatitas do foscorito mostra os picos do carbonato não estrutural com maior intensidade em relação às apatitas do carbonatito com e sem dissolução ácida, em função da grande quantidade de coberturas carbonáticas (dolomita, calcita e magnesita) observadas por MEV/EDS (capítulo VI).

VIII.2.4- Conclusões

A banda 668cm^{-1} do espectro de infravermelho correspondente a hidroxila estrutural (OH) das apatitas. Esta banda apresenta-se mais intensa nas apatitas do carbonatito com ataque ácido. Segundo Dorozhkin (1997a,b) análises de infravermelho realizadas nas superfícies das apatitas antes e após o ataque ácido observou que a banda 668cm^{-1} apresenta o pico mais intenso no espectro das apatitas que sofreram ataque ácido, em função da remoção do F^- e entrada da molécula de H_2O . Este fato foi gerado através das cargas positivas geradas na superfície das apatitas em função da remoção do F^- , que atraíram as moléculas de água ocupando estas vacâncias, tornando-se, assim, parte da estrutura da apatita.

O pico do hidrogenofosfato pode ser explicado pelo processo de dissolução ácida na superfície da apatita onde o H^+ se une ao ânion $(\text{PO}_4)^{-3}$ formando o hidrogenofosfato (HPO_4^{-2} e/ou HPO_3), como descrito por Dorozhkin (1997a,b).

As análises de XPS explicam a maior quantidade de carbonato não estrutural identificado no espectro de infravermelho para as apatitas do carbonatito sem ataque ácido. Este carbonato é uma película fina que não é identificada por MEV/EDS. Estas coberturas são observadas apenas por imagens de AFM.

IX- NANOTOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA APATITA POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

IX.1- Introdução

A microscopia de força atômica (AFM) é uma poderosa ferramenta devido a sua resolução na ordem de 10^{-9} m (nanométrica), apresentando maior resolução que o microscópio eletrônico (10^{-6} m), sendo um método não destrutivo, não precisa de ambiente sem atmosfera e é de fácil manuseio.

As características do microscópio de força atômica que o diferencia da microscopia tradicional é a realização de imagens de alta resolução da superfície. O AFM pode gerar dois tipos de imagens. Uma imagem gerada é da superfície, mostrando as características morfológicas e topográficas. Comparando com o MEV, seria a imagem de elétrons secundários (SE). O segundo tipo de imagem, conhecida como imagem de fase, que podem exibir feições com diferentes tonalidades (matiz) em função dos diferentes compostos químicos orgânicos e inorgânicos que apresentam diferentes números de massa (A). comparando com o MEV, esta imagem seria de elétrons retroespalhados (BSE).

A utilização da microscopia de força atômica na área das geociências vem se tornando cada vez maior, principalmente na área de tecnologia mineral, devido à necessidade de conhecer as características das superfícies dos minerais, principalmente coberturas, películas e inclusões. Estas informações são vitais para estudos para aumentar a eficiência dos processos de beneficiamento como a flotação.

Contudo, a grande desvantagem do método é que não há possibilidade de escolher o local e as feições desejadas na superfície do mineral. Cada grão é investigado em seus detalhes, não havendo, portanto, significado estatístico das observações como ocorre no XPS e infravermelho.

Foram realizadas imagens na superfície da apatita do foscorito e do carbonatito com e sem ataque ácido.

Devido ao desenvolvimento da seção prismática $\{hkil\}$ da apatita do carbonatito, apresentando a feição de “grão de arroz”, estas foram dispostas na fita dupla face com o eixo “c” cristalográfico paralelo à superfície. Portanto, todas as varreduras por AFM foram realizadas na seção prismática $\{hkil\}$.

IX.2.- Apatita do carbonatito

IX.2.1- Apatita sem ataque ácido

A Figura 9.1 (a) mostra a área de $100\mu\text{m}^2$, com elevada rugosidade. A Figura 9.1 (b) mostra imagem de modulação de força da superfície da apatita sem nenhuma outra fase mineral associada.

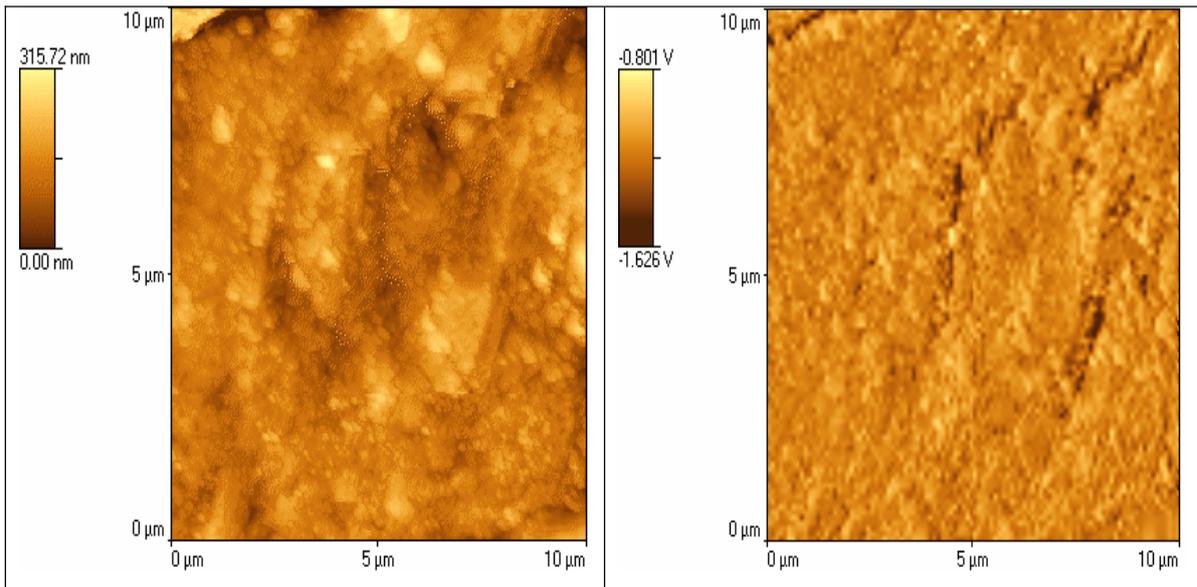


Figura 9.1: (a) Imagem da superfície da apatita com elevada rugosidade. (b) Imagem de modulação de força mostrando apenas a presença de uma fase mineral.

A Figura 9.2 mostra a morfologia da superfície da apatita, destacando a simetria e homogeneidade das feições observadas, constituídas por muitas nano rugosidades.

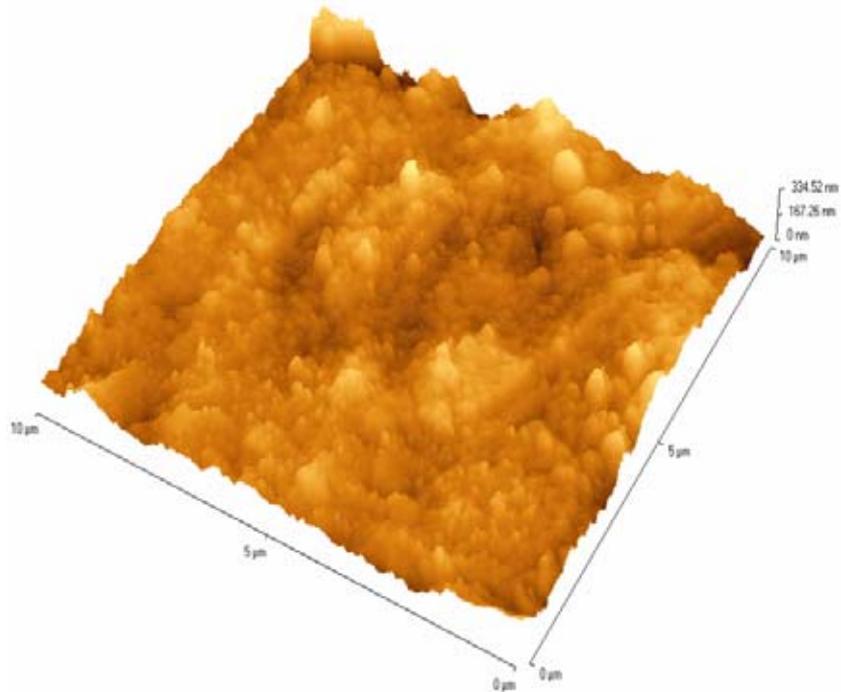


Figura 9.2: Morfologia da superfície da apatita apresentando muitas rugosidades.

O perfil topográfico da superfície não apresenta semelhanças entre depressões e elevações, comprovando não haver nenhum controle linear, ou seja, cristalográfico (Figura 9.3).

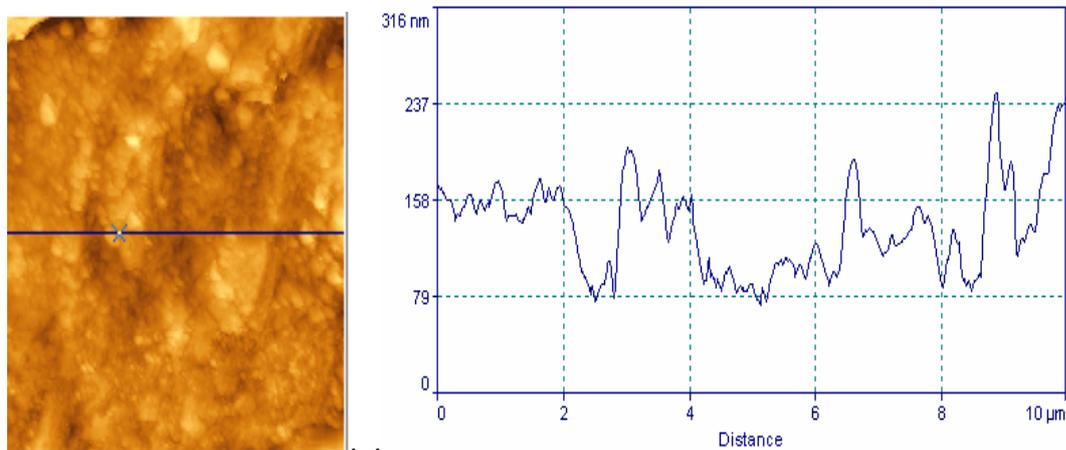


Figura 9.3: Perfil topográfico da superfície da apatita mostrando as feições de elevações e vales.

A Figura 9.4 (a) e (b) exibe a superfície de outro grão de apatita natural com uma superfície de $25 \mu\text{m}^2$, com nano rugosidades semelhantes às encontradas no grão anterior.

A Figura 9.4 (b) mostra a imagem de modulação de força com apenas uma fase mineral. Pequenas películas claras, indicada pelas setas, são observadas entre as rugosidades.

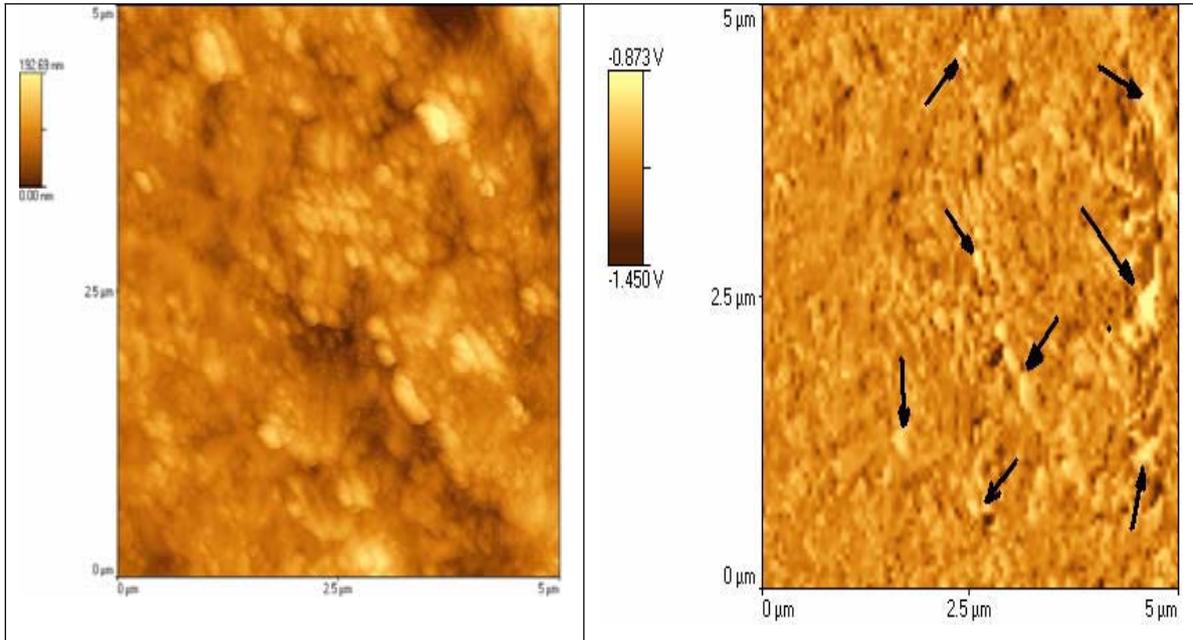


Figura 9.4: (a) Imagem da superfície da apatita com elevada rugosidade. (b) Imagem de modulação de força mostrando apenas a presença de uma fase mineral.

A Figura 9.5 da superfície da apatita apresenta um alinhamento entre vales e picos, paralelos, mostrando um controle cristalográfico da face $\{hkil\}$.

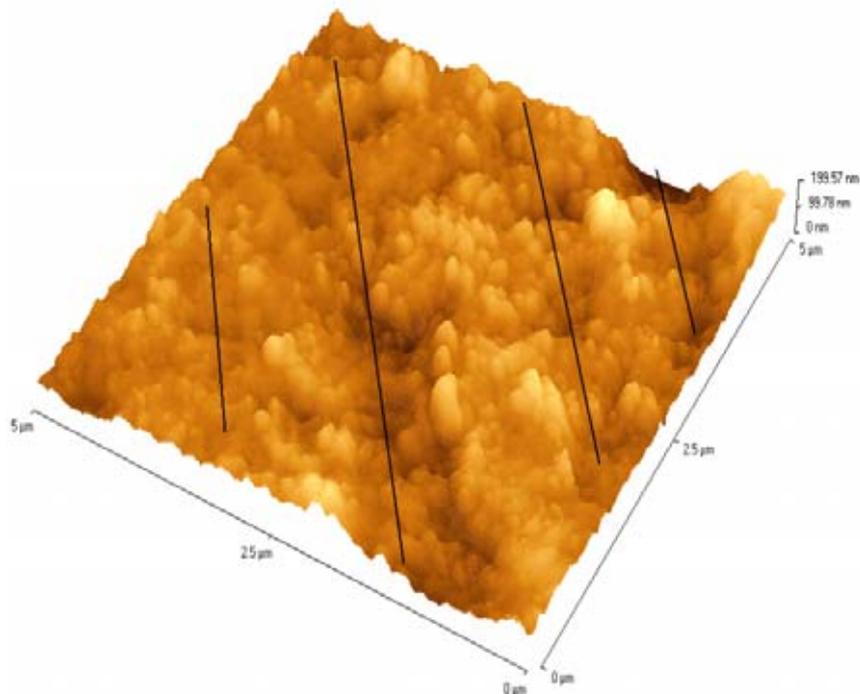


Figura 9.5: Morfologia da superfície da apatita apresentando as rugosidades e os vales que correspondem a um controle estrutural.

A Figura 9.6 exhibe o perfil topográfico destacando os vales e elevações da superfície da apatita. As profundidades médias estão descritas na tabela 9.1 de cada depressão da Figura 8.6 identificada por letras. A profundidade média das depressões da Figura 195 é de 42,70nm.

No perfil topográfico são observadas inúmeras descontinuidades que se desenvolvem e formam as depressões. Muitas destas depressões são formadas por mais de uma descontinuidade (Figura 9.6 depressões c, D e F).

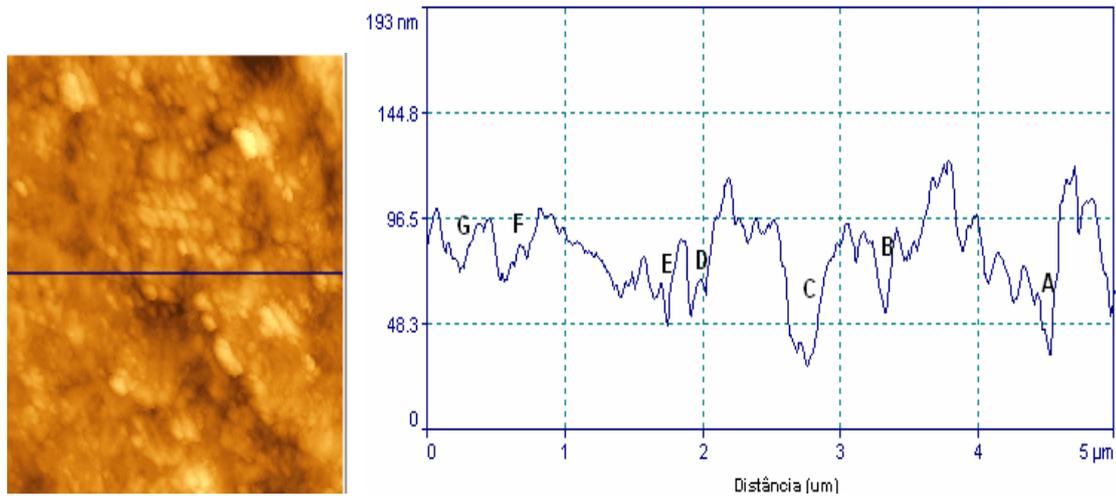


Figura 9.6: Perfil topográfico da superfície da apatita apresentando as feições de vales e picos que apresentam controle cristalográfico.

A Tabela 9.1 mostra as profundidades médias entre picos e vale indicado pelas letras de A à G na Figura 9.6. O cálculo da profundidade média de cada vale é feito somando a altura de cada parede lateral e dividindo por dois.

Tabela 9.1: Profundidade média dos vales indicados pelas respectivas letras da Figura 9.6.

Letra dos vales	Profundidade média (nm)
A	84,10
B	33,99
c	46,20
D	38,73
E	35,78
F	31,31
G	28,80

IX.2.1.1 – Considerações

As apatitas do carbonatito sem ataque ácido apresentam uma rugosidade e baixo recobrimento de películas minerais em sua superfície. Pequenos recobrimentos de fase clara são observados na superfície da apatita.

Lineamentos na face $\{hkil\}$ formando depressões na superfície da apatita são observados.

As depressões formadas pelas lineações são rasas apresentando profundidade média de 42,70nm.

IX.2.2- Apatita com ataque ácido

A Figura 9.7 (a) apresenta feições lineares paralelas formadas pela dissolução ácida na face $\{hkil\}$. Estas feições lineares são observadas na superfície das apatitas por MEV (capítulo VI, Figuras 6.6a, 6.6b, 6.6c, 6.7a, 6.7b, 6.7c e 6.7d) paralelo ao eixo “c” cristalográfico. Esta feição é bem destacada devido ao processo de dissolução ácida ocorrida na superfície da apatita. Esta feição é a mesma da observada na apatita sem ataque ácido da Figura 9.5.

A Figura 9.7 (b) de modulação de força mostra a presença de duas fases minerais. A fase escura, e mais dominante, é a superfície da apatita, onde se desenvolvem as clivagens. Paralelamente a estas ocorrem fases claras descontínuas e pontuais, provavelmente constituída por barita. Esta afirmação é devido aos estudos de microscopia eletrônica de varredura com imagens elétrons retroespalhados descritos no capítulo VI que mostram os vazios de corrosão paralelos ao eixo c cristalográfico com presença de barita.

A superfície das apatitas com ataque ácido possui pouco recobrimento. Porém apresentam inclusões como observado por imagens de MEV (capítulo VI). O processo de dissolução ocorrido na superfície da apatita expôs à superfície às inclusões de matiz claro.

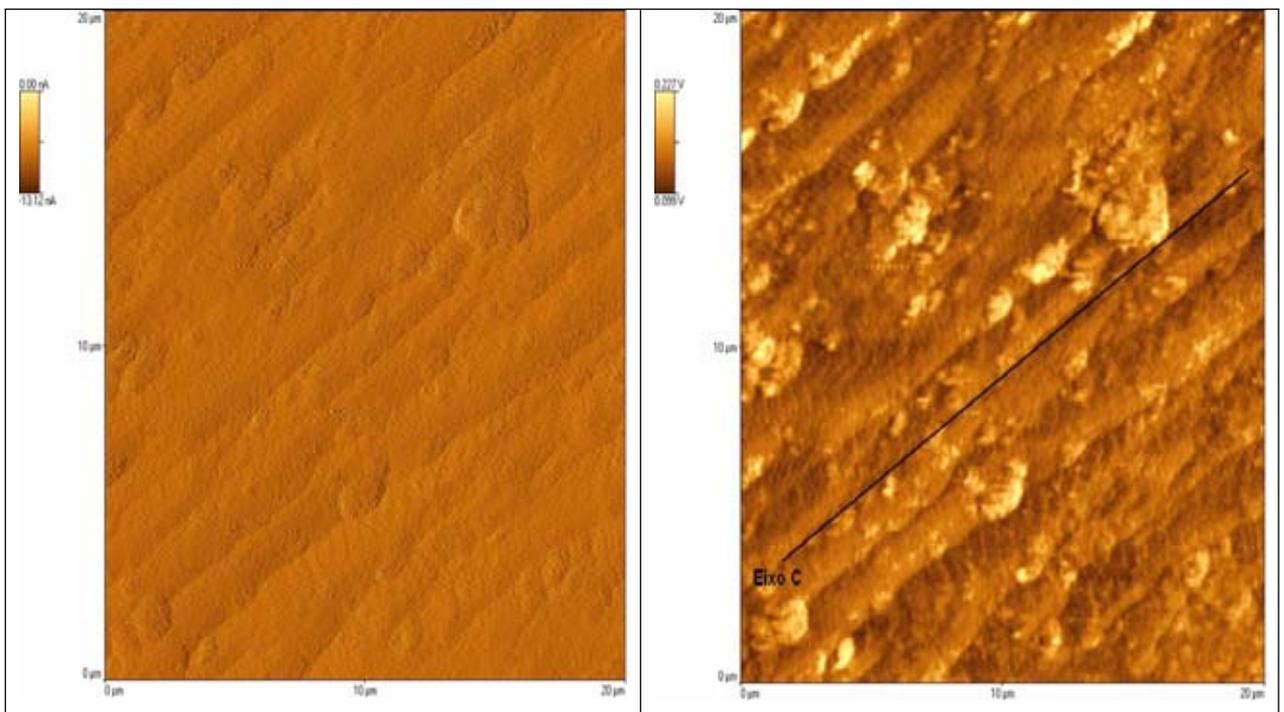


Figura 9.7: (a) Superfície de apatita com ataque ácido mostrando o lineamento desenvolvido paralelo ao eixo c cristalográfico. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando as inclusões (fases claras) provavelmente de barita e o lineamento.

A Figura 9.8 mostra a morfologia da superfície da apatita em três dimensões destacando o lineamento paralelo ao eixo c cristalográfico. As inclusões, provavelmente de barita alinhadas às cavidades lineares de dissolução na seção {hkil}.

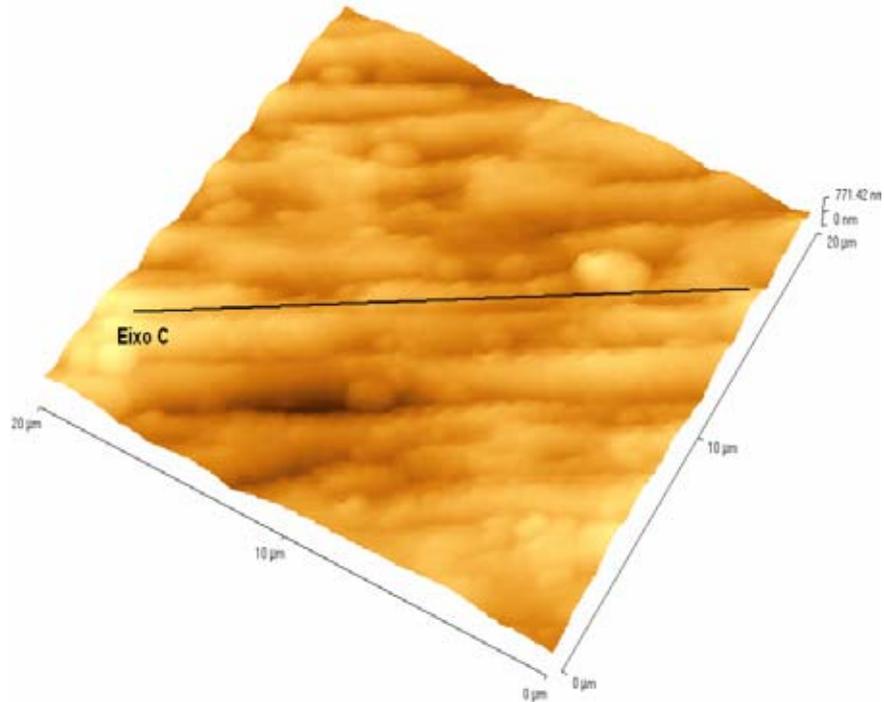


Figura 9.8: Imagem da superfície da apatita mostrando cavidades lineares de dissolução paralelo ao eixo c cristalográfico.

A Figura 9.9 mostra o perfil topográfico perpendicular ao eixo c cristalográfico, ressaltando as irregularidades do relevo, principalmente as depressões.

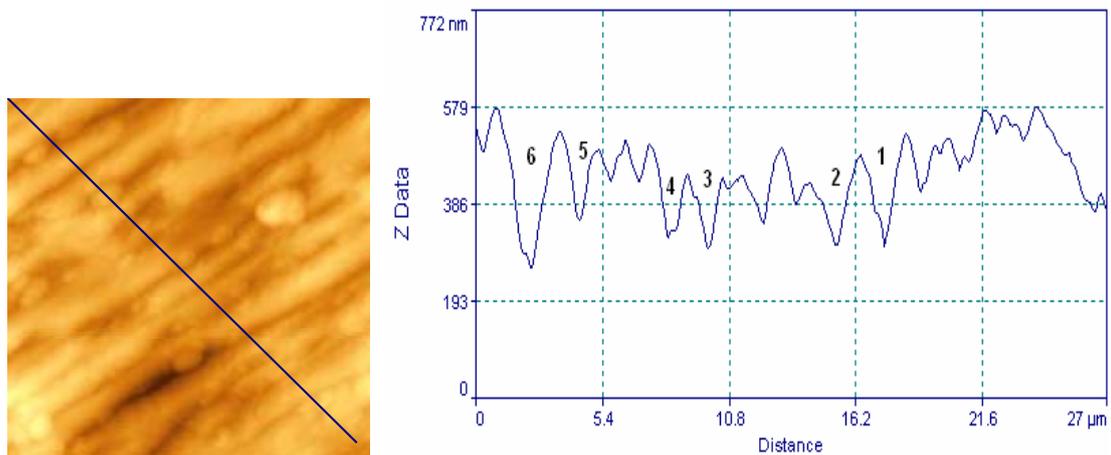


Figura 9.9: Seção topográfica perpendicular às cavidades lineares de dissolução.

A tabela 9.2 mostra a profundidade média destas depressões.

Tabela 9.2: Profundidade média dos vales indicados pelas respectivas letras da Figura 9.9.

Letra dos vales	Profundidade média (nm)
A	200,42
B	148,46
c	118,77
D	133,62
E	159,60
F	148,46
G	296,93

A profundidade média das 7 depressões listadas é de 172,32nm.

Apesar da definição da Figura 9.10 (a) ser ruim a morfologia da Figura 9.11 com a Figura 9.10 (b) de modelação de força, possuem imagens boas da superfície da apatita. A Figura 9.10(b) apresenta a fase escura formada por apatita e a fase clara formada pela precipitação secundária do material dissolvido pelo ataque ácido na superfície da apatita.

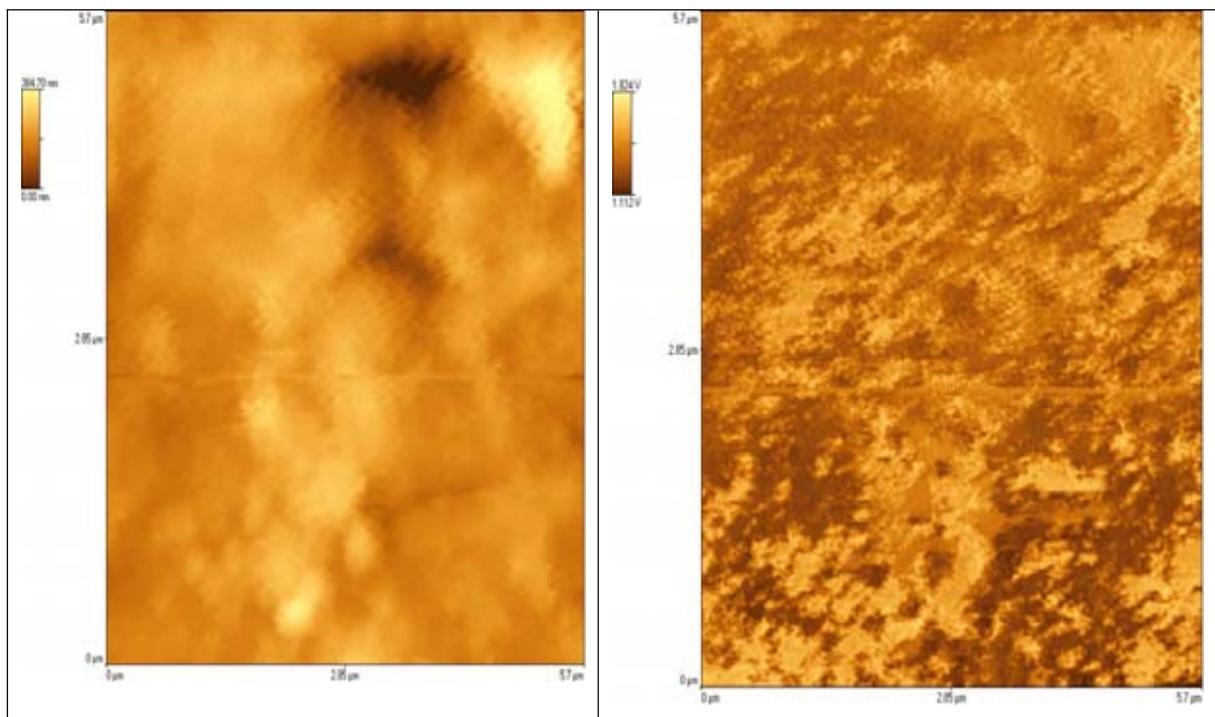


Figura 9.10: Figura (a) Área varrida na superfície de apatita. Figura (b) Imagem modelação de força com fase escura formada por apatita e clara por reprecipitação do material dissolvido.

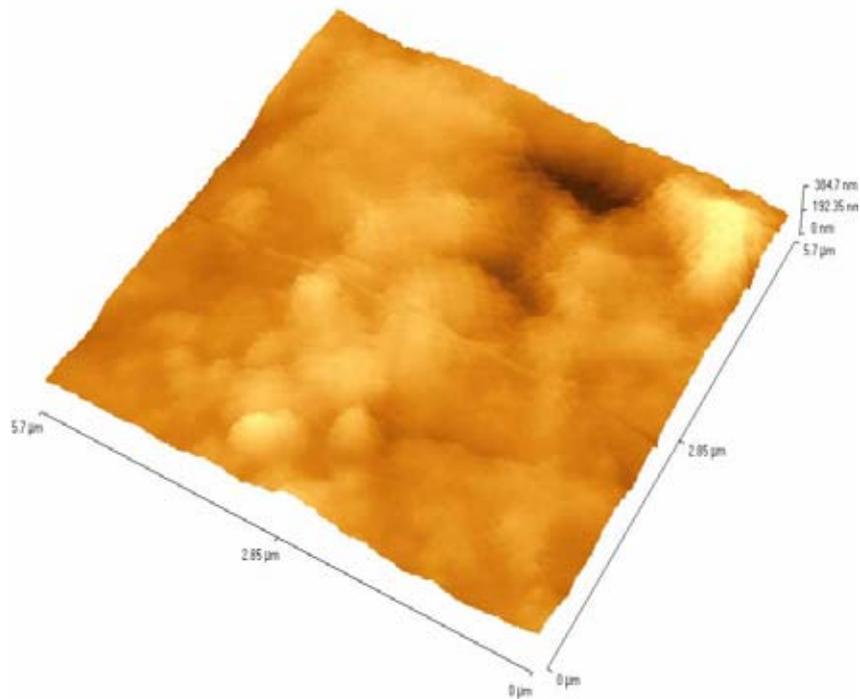


Figura 9.11: Morfologia da superfície da apatita apresentando baixa rugosidade devido à dissolução.

A Figura 9.12 não apresenta as feições de rugosidade como na superfície das apatitas sem ataque ácido. Observam-se cavidades desenvolvidas pela dissolução ácida na superfície da apatita.

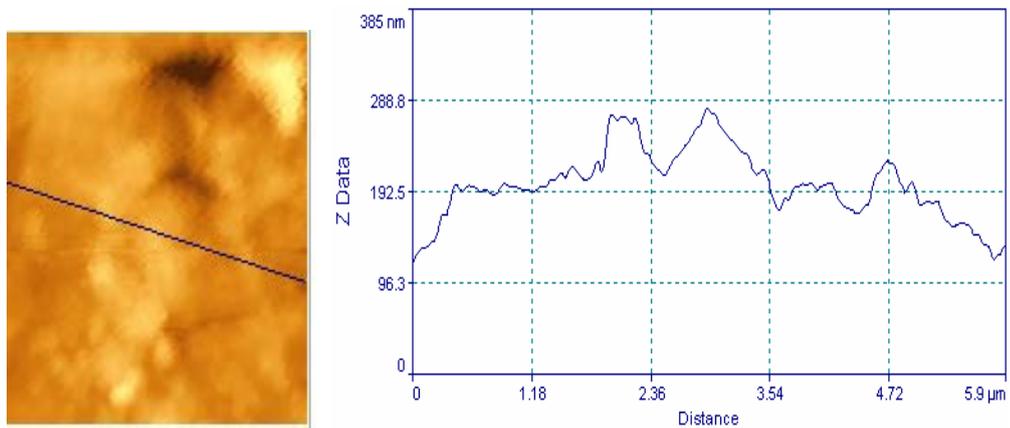


Figura 9.12: Perfil topográfico da superfície da apatita com ataque ácido.

A Figura 9.13 (a) não apresenta nitidez, porém esta superfície representada em três dimensões (Figura 9.14) mostra uma superfície mais suavizada em relação à superfície das apatitas naturais. A Figura 9.13 (b) mostra a presença de uma fase escura, apatita, sendo recoberta pela fase clara produto de reprecipitação.

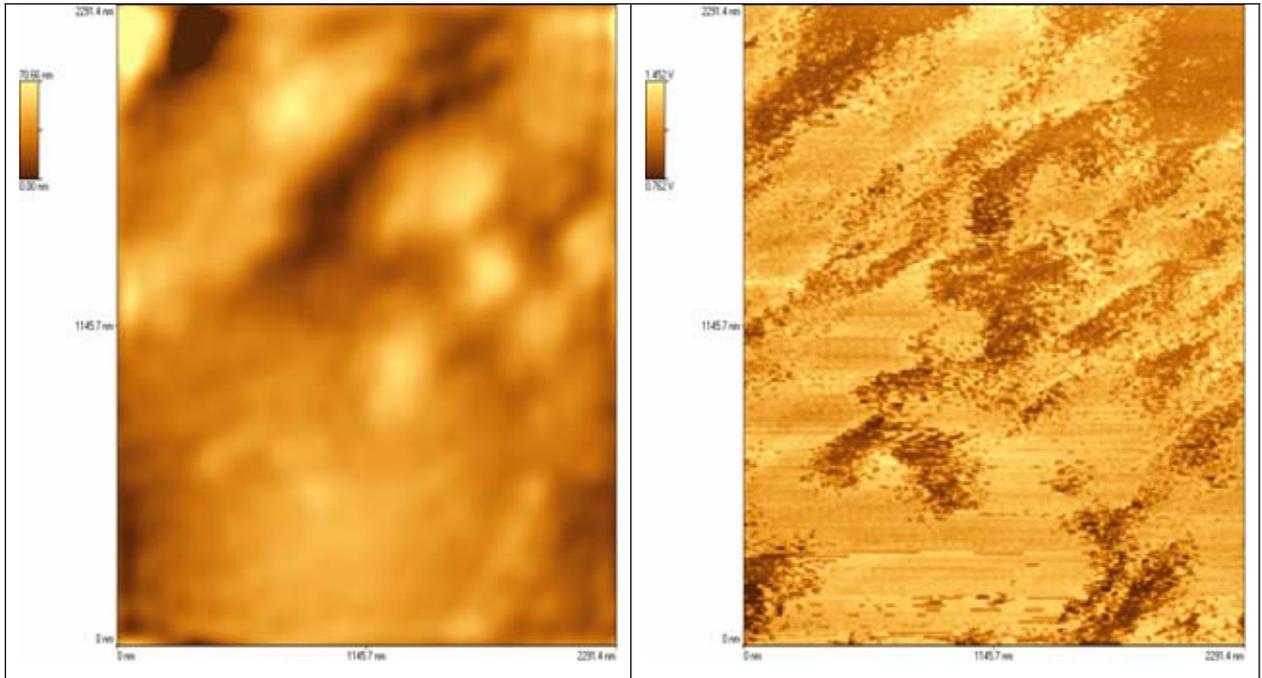


Figura 9.13: (a) Detalhe da superfície da área maior da Figura 9.10. Figura (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita, mostrando a topografia da superfície do grão. Figura (b) Imagem de modelação de energia exibe um contraste de duas fases minerais.

A Figura 9.14 exibe cavidades de dissolução circulares e lineares alinhados paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. As cavidades circulares de dissolução correspondem às feições geradas no processo inicial de dissolução. Com a evolução da dissolução estas cavidades aumentam com feições de elipsóides e finalmente se unem formando uma lineação de dissolução.

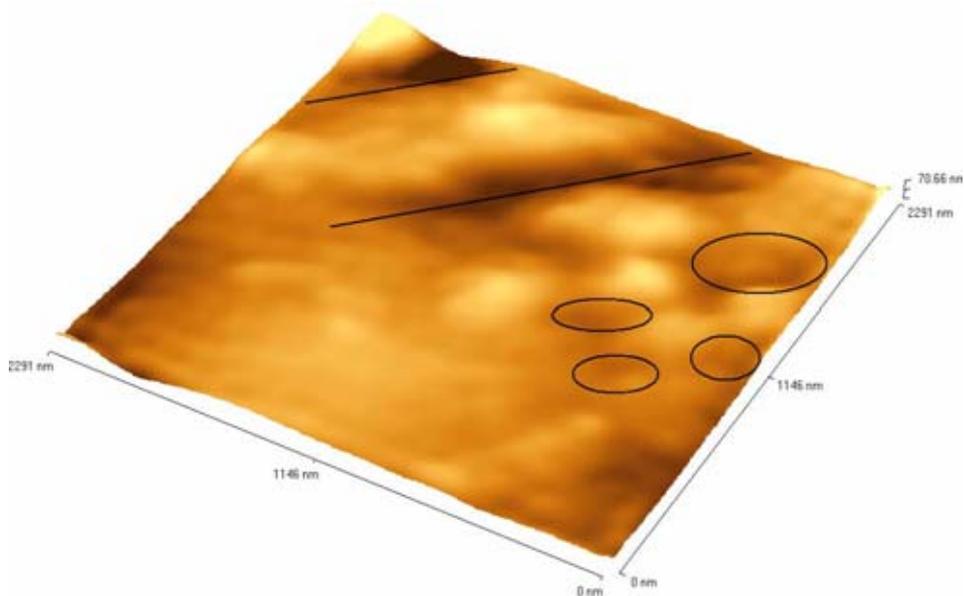


Figura 9.14: Imagem de microscopia de força atômica da superfície de apatita mostrando cavidades de dissolução lineares que se desenvolvem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico e cavidades circulares de dissolução.

Seção topográfica realizada na superfície da Figura 9.14 destacando as dissoluções na parte superior da área varrida (Figura 9.15).

A profundidade média da depressão indicada pela letra A possui a profundidade média de 45,05nm.

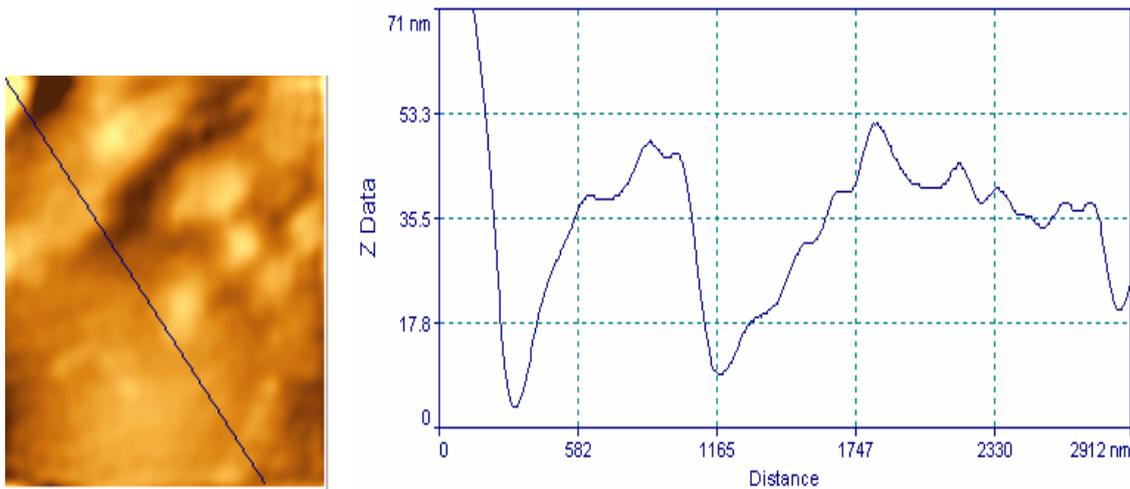


Figura 9.15: Imagem da topografia da superfície de apatita, com dois vales formados pela dissolução ácida paralelos ao eixo c cristalográfico.

A Figura 9.16(b), imagem de modelação de força mostra a presença de três fases minerais que está se repetindo nas imagens deste tipo de apatita. Nesta imagem destaca uma forma mais elevada parecendo com uma inclusão provavelmente formada por barita, uma fase de coloração intermediária com estrutura de recobrimento por reprecipitação ácida, e a fase escura formada por apatita.

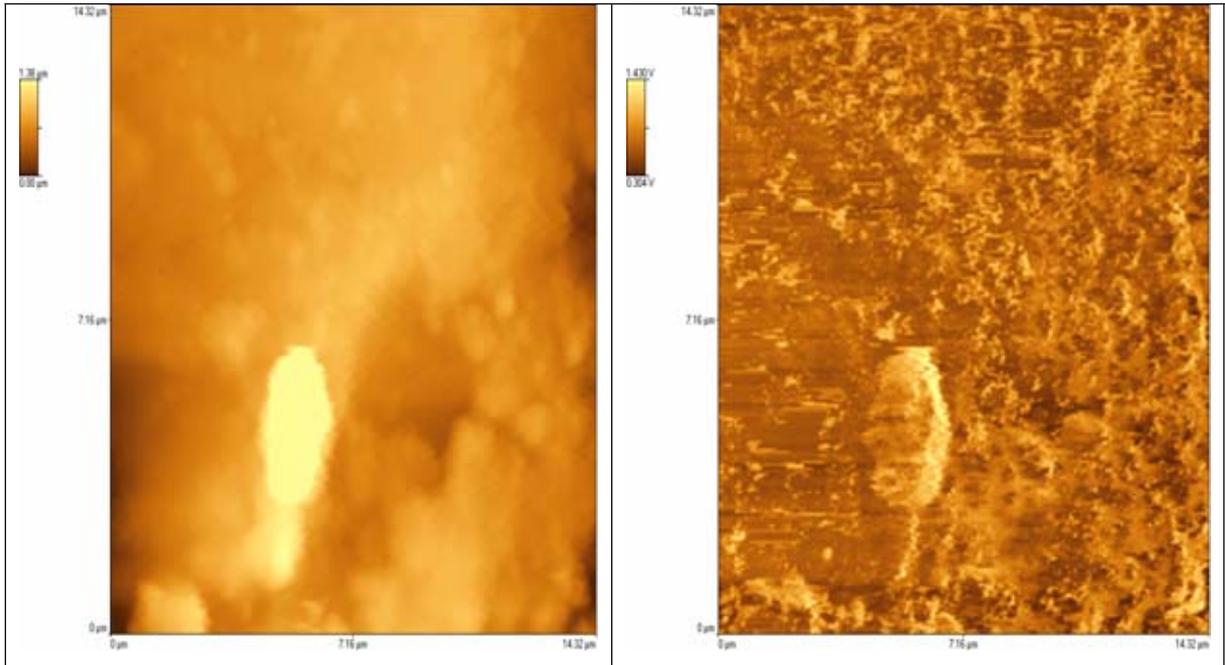


Figura 9.16: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita. (b) Imagem de modelação de força da superfície de apatita apresentando quatro fases minerais.

A Figura 9.17 revela a morfologia da Figura 9.16 (a), destacando na superfície a inclusão que forma um alto relevo.

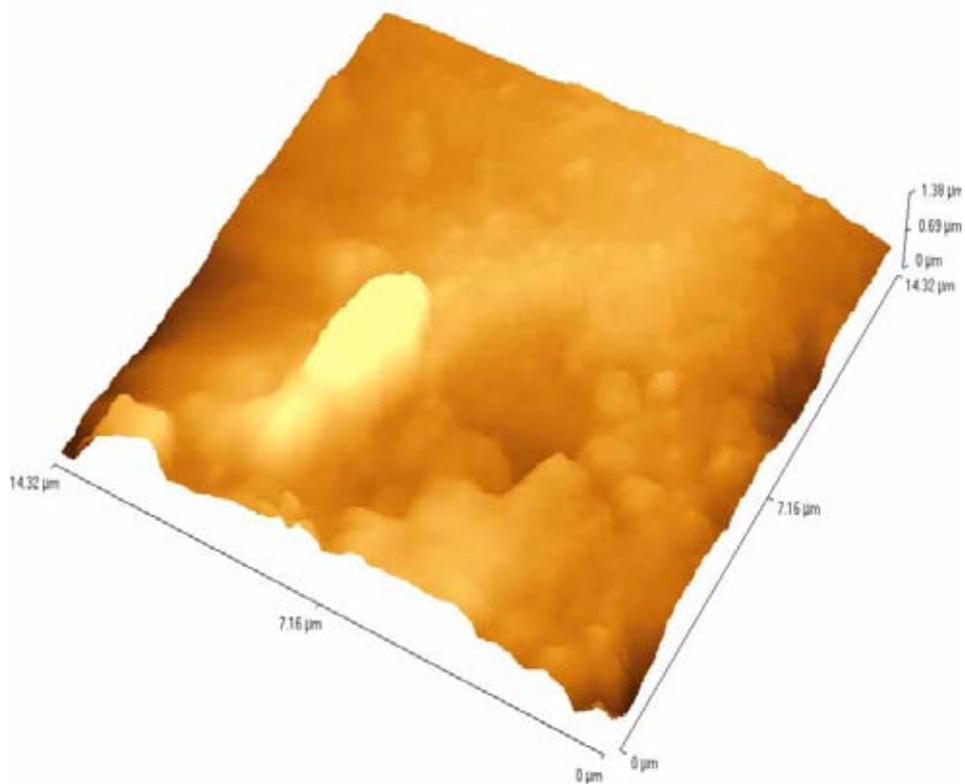


Figura 9.17: Imagem da superfície da apatita, com uma fase de inclusão mineral em alto relevo.

A Figura 9.18 mostra o perfil topográfico mostrando uma depressão na superfície próxima a inclusão.

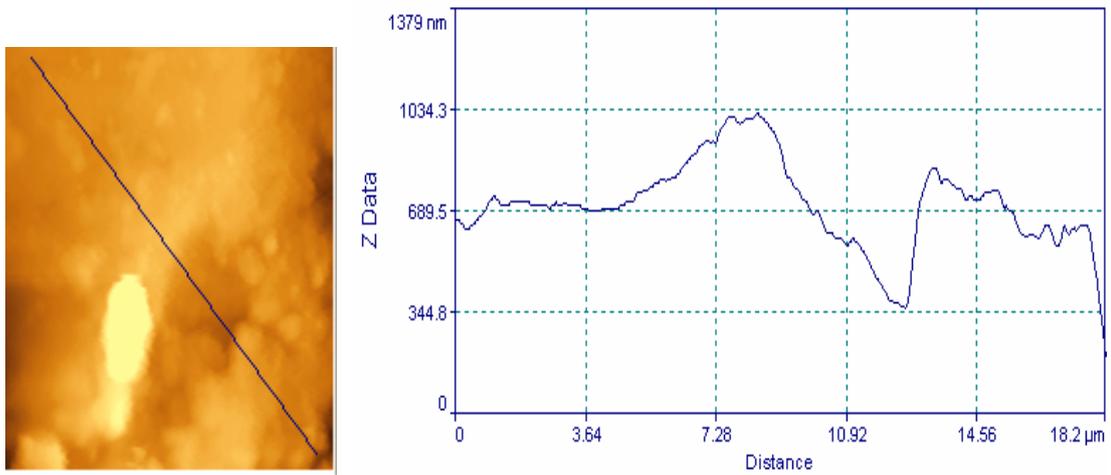


Figura 9.18: Perfil topográfico da superfície destacando a depressão existente.

A Figura 9.19 (a) e (b) mostra o detalhe da superfície da inclusão, provavelmente de barita.

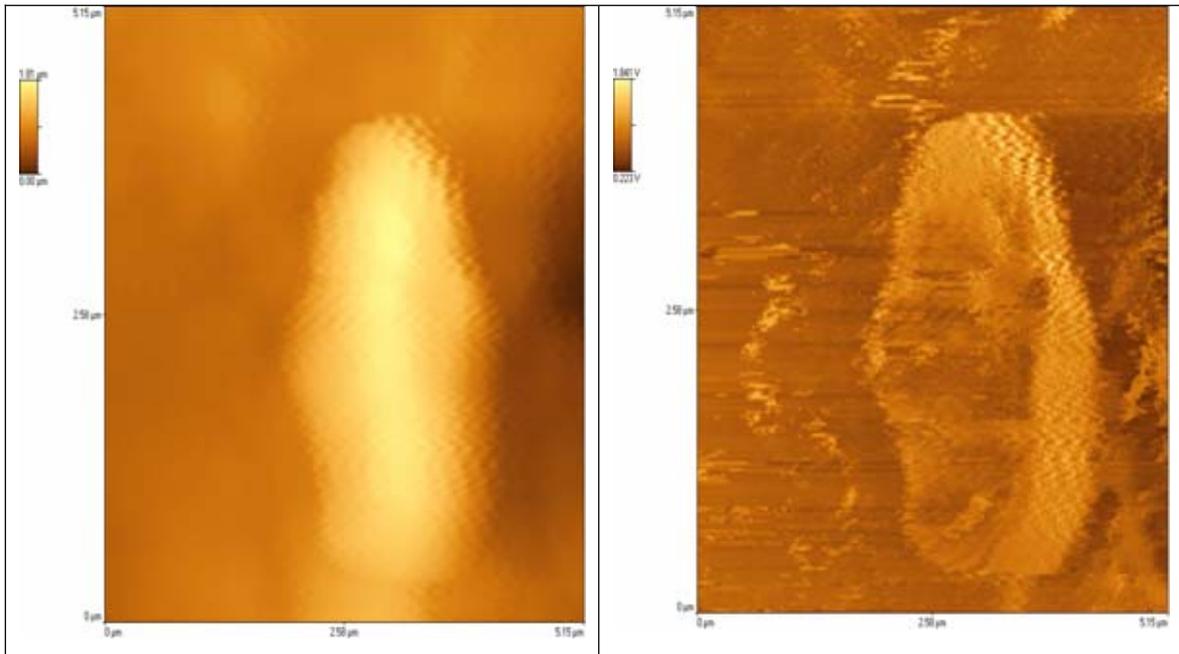


Figura 9.19: (a) Detalhe da inclusão na superfície da apatita mostrando a diferença de altura com a superfície do grão de apatita. (b) Imagem de modulação de força, do detalhe da inclusão na superfície da apatita exibindo a diferença de fases.

A Figura 9.20 mostra a morfologia da inclusão (fase clara) na superfície da apatita.

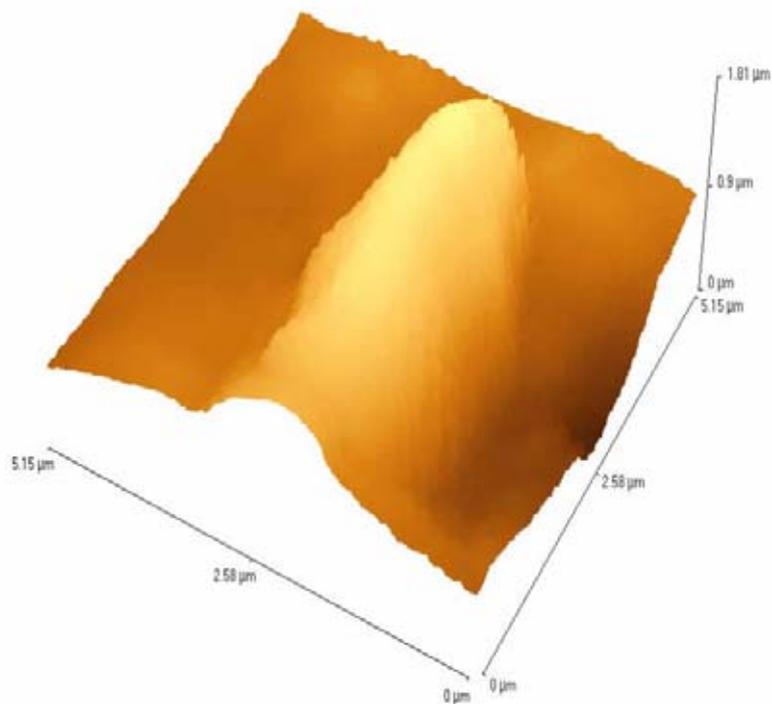


Figura 9.20: Imagem de microscopia de força atômica, da morfologia da inclusão na superfície de apatita.

O perfil topográfico da inclusão de barita é bem caracterizado pelo perfil topográfico (Figura 9.21), mostrando uma altura média em relação à superfície da apatita de 1289,04nm.

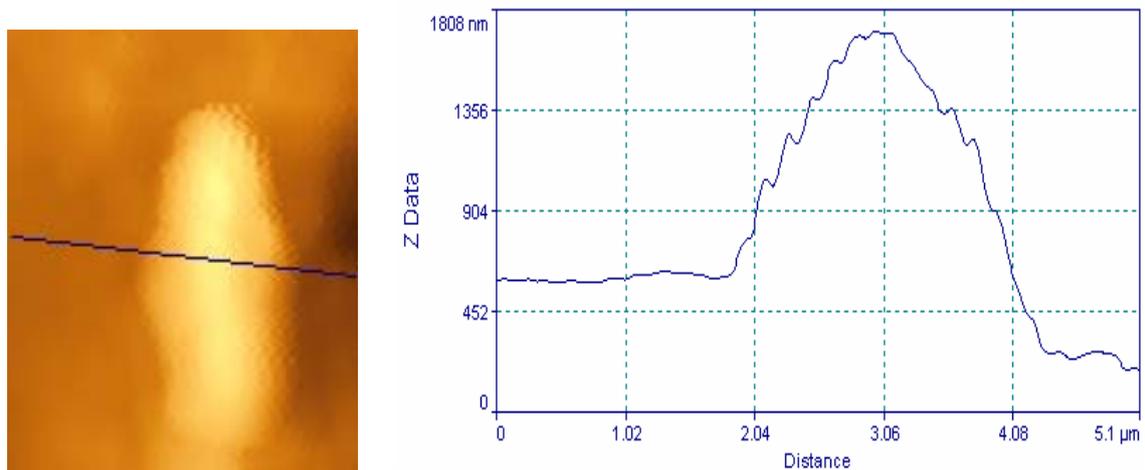


Figura 9.21: Perfil topográfico destacando a elevação da inclusão na apatita.

A Figura 9.22(a) mostra. A Figura a superfície da apatita vales formados pela dissolução ácida paralelos ao eixo c cristalográfico preenchidas por fase mais clara observada na Figura 9.22 (b).

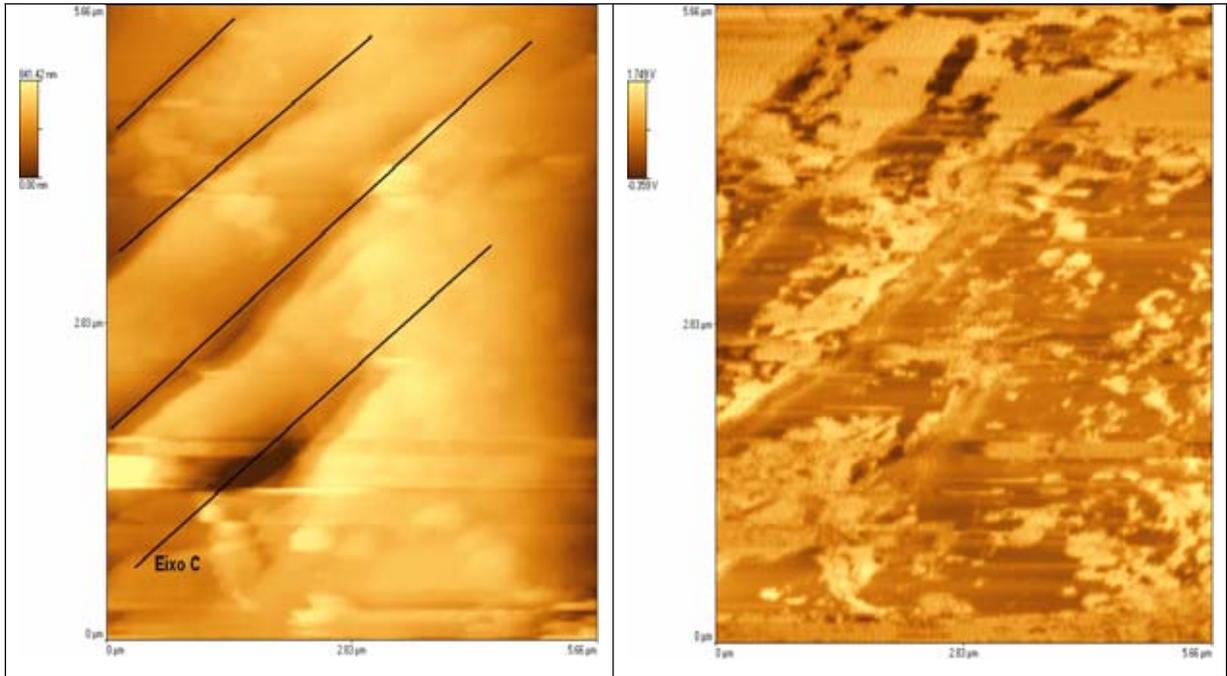


Figura 9.22: (a) Superfície de apatita mostrando dissoluções paralelas ao eixo c cristalográfico. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando a presença de fase clara recobrendo a superfície da apatita e também dentro das depressões.

A morfologia da superfície destaca as quatro dissoluções paralelas ao eixo “c” cristalográfico (Figura 9.23).

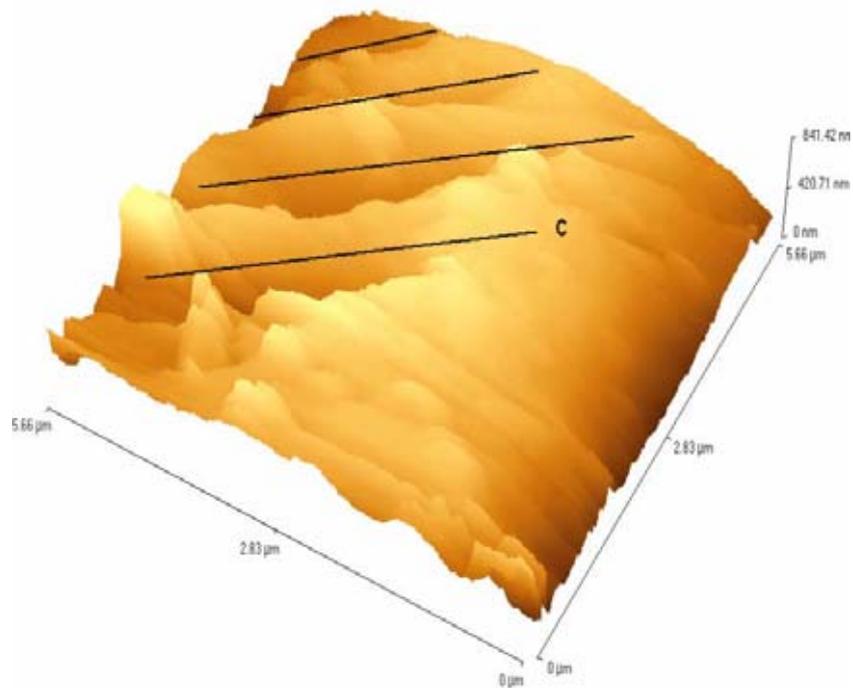


Figura 9.23: Dissolução na superfície da apatita, paralelo ao eixo c cristalográfico.

O perfil topográfico mostra depressões formadas pela dissolução (Figura 9.24). O perfil topográfico mostra feições mais abertas em “U” devido a seção estar em uma direção oblíqua às lineações de dissolução.

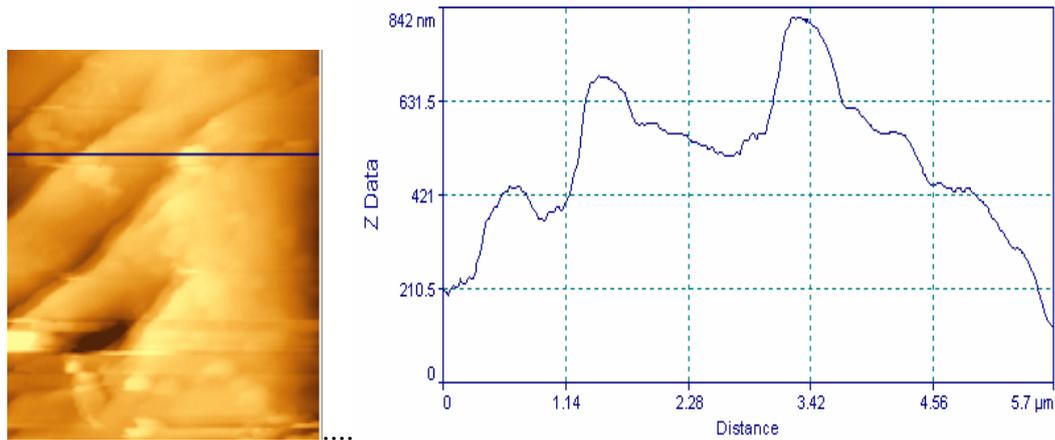


Figura 9.24: Imagem da topografia da superfície de apatita destacando as depressões geradas pela dissolução.

A Figura 9.25 (a) apresenta baixa definição, porém nota-se a presença das cavidades de dissolução lineares da superfície da apatita e rugosidades.

A Figura 9.25 (b) mostra um contraste entre uma fase escura formada por apatita e outra clara.

Comparando a Figura 9.25 (a) com a 9.25 (b) a fase de recobrimento clara não está relacionada com as rugosidades. Estas rugosidades são as que resistiram ao processo de dissolução.

A Figura 9.25 (b) de imagem de modulação de força superfície mostra uma grande superfície sendo recoberta por uma película clara.

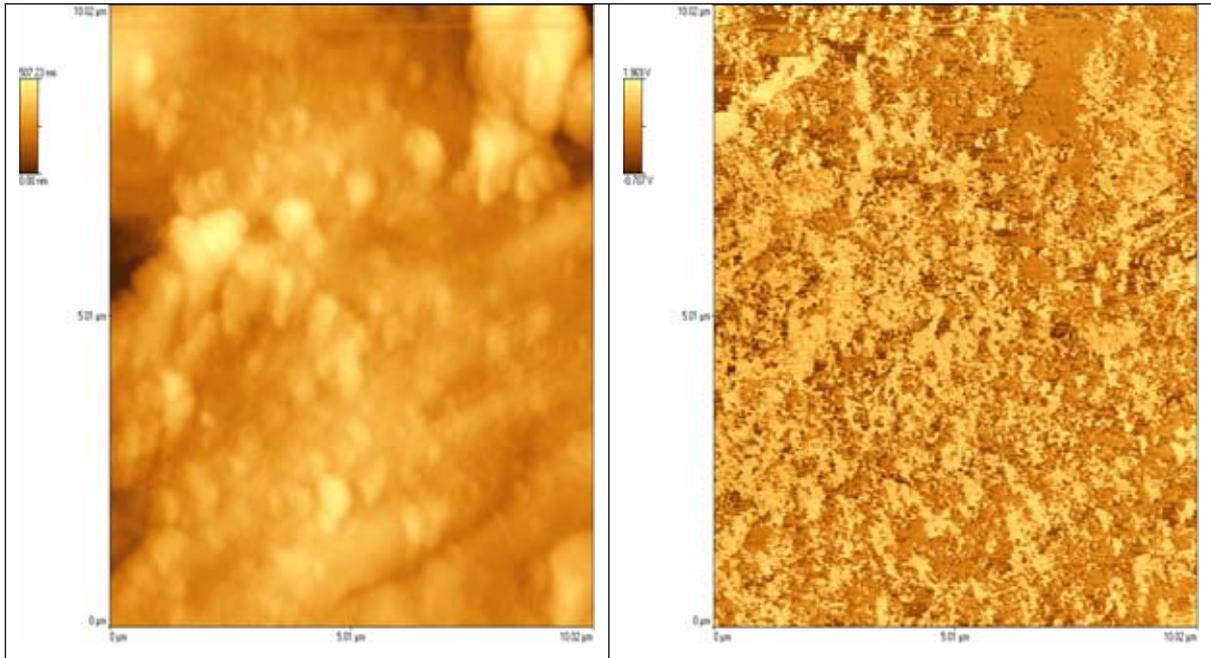


Figura 9.25: (a) Superfície de apatita mostrando as rugosidades remanescentes. (b) Imagem de modulação de força na superfície recoberta por película de fase clara..

As Figuras 9.25 (a) e 9.26 mostram que não existe uma correlação direta da presença de uma fase clara de cobertura com a rugosidade, algumas destas são recobertas pela película.

A Figura 9.26 mostra em três dimensões a superfície da apatita com as rugosidades preservadas que não foram totalmente dissolvidas e as cavidades de dissolução sendo formadas.

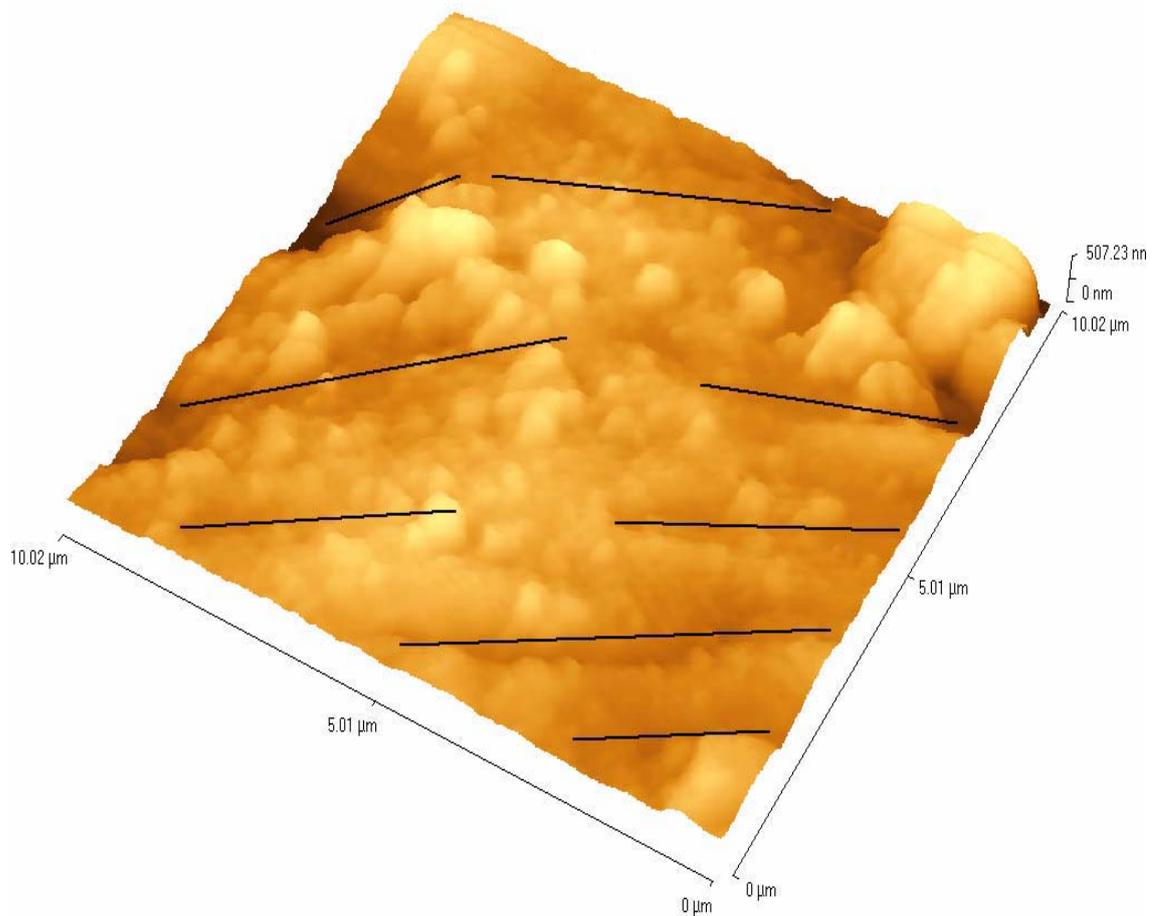


Figura 9.26: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a morfologia das rugosidades e as cavidades de dissolução.

O perfil topográfico da superfície mostra as cavidades de dissolução e as rugosidades da superfície remanescente da apatita (Figura 9.27).

Na Figura 9.27 foram determinadas às profundidades médias de três cavidades (A, B e c) de dissolução com valores de 73,02nm para a cavidade A, 127,00nm para a cavidade B e 108,86 para a cavidade c.

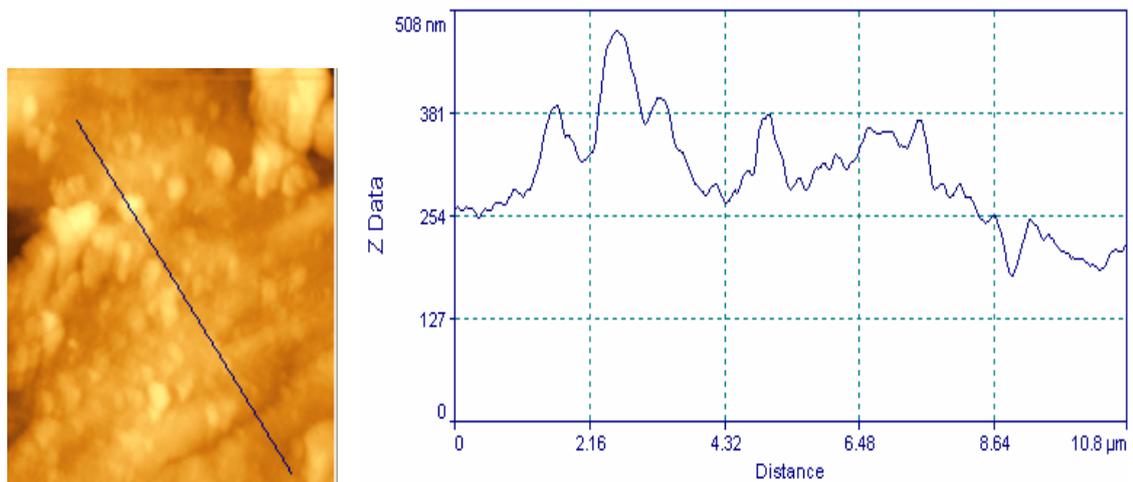


Figura 9.27: Imagem da topografia da superfície de apatita exibindo relevo irregular.

A Figura 9.28 (a) apresenta baixa definição devido à elevada altimetria na parte superior da imagem. Contudo na Figura 9.28 (b) mostra uma superfície com três fases e aspectos diferentes das outras imagens. A fase clara, fina e alongada cortada por pequenos lineamentos perpendiculares lembrando gradeamento, a fase escura é o substrato, portando, formada por apatita e a fase intermediária formada por recobrimento de material que foi dissolvido pelo ataque ácido e precipitado por sobre a superfície da apatita.

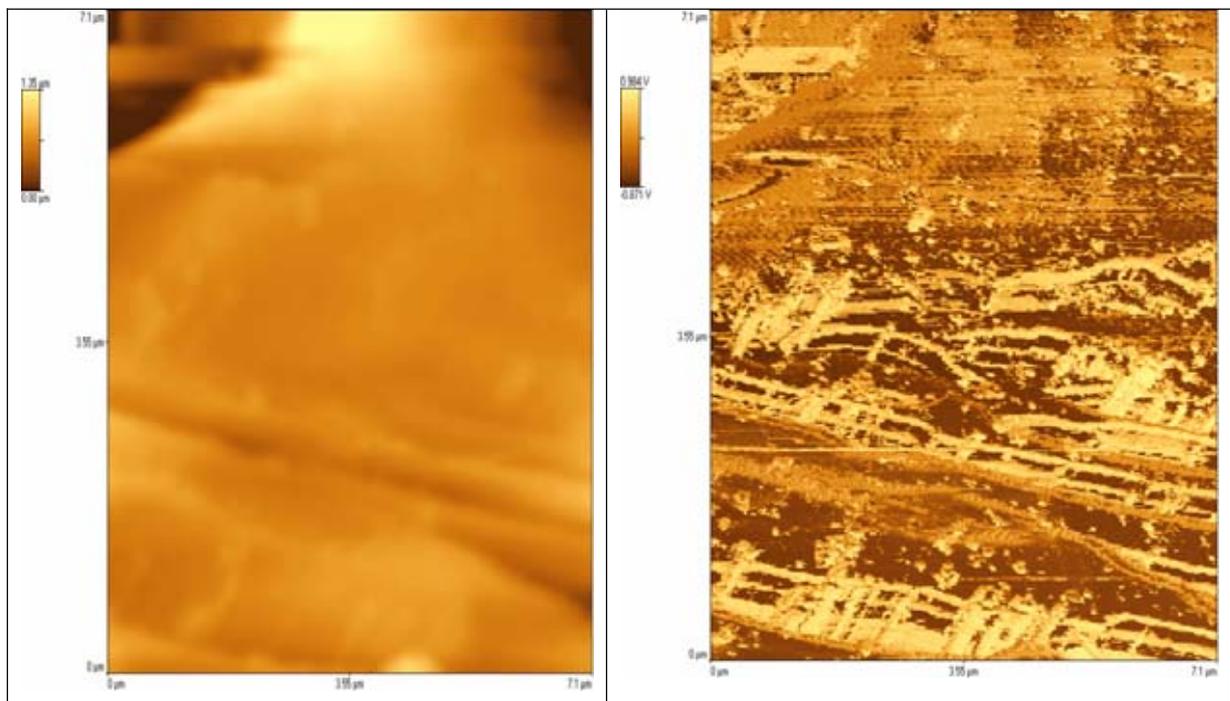


Figura 9.28: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície do grão. (b) Imagem de modulação de força na superfície de apatita mostrando três fases diferentes.

A Figura 29 mostra a superfície com feições de dissolução formando cavidades. As rugosidades nesta superfície foram todas dissolvidas.

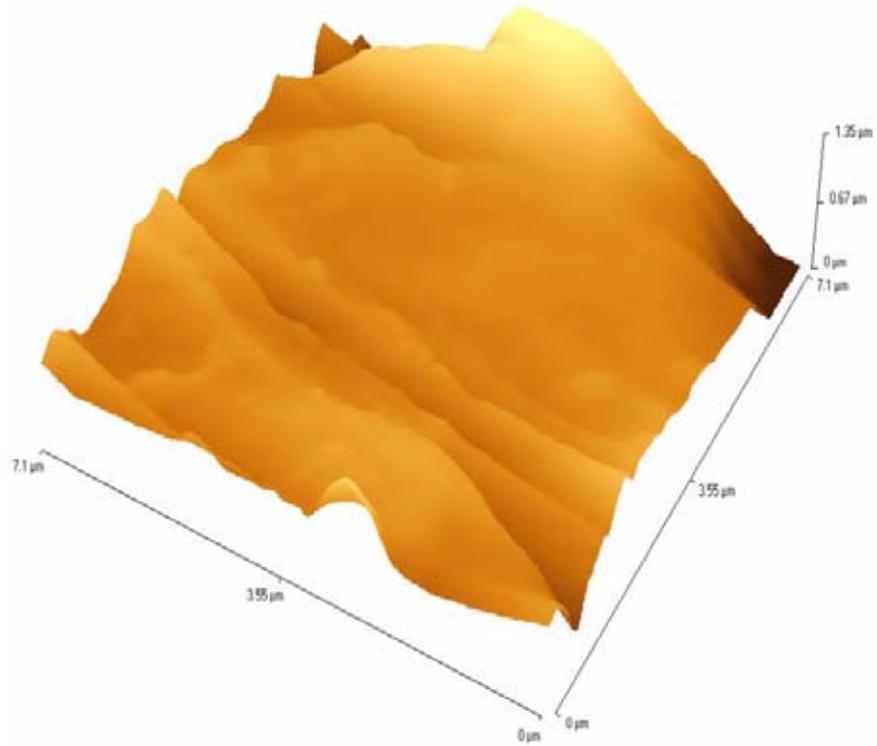


Figura 9.29: Imagem da topografia da superfície de apatita.

A Figura 9.30 apresenta a seção topográfica com superfície aplainada com uma pequena depressão em forma de “V” com profundidade média de 276,41nm.

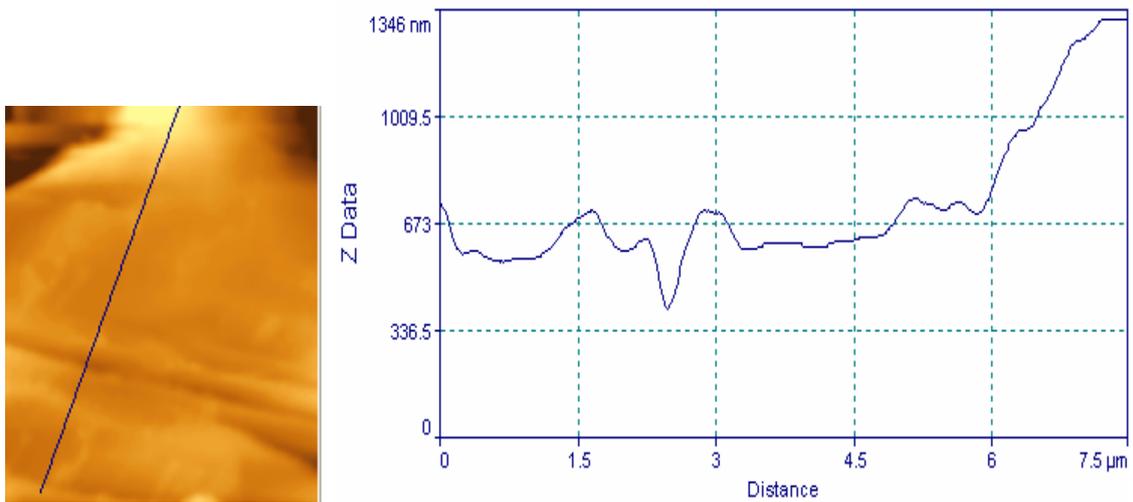


Figura 9.30: Imagem de uma seção topográfica da superfície de apatita.

IX.2.2.1- Considerações

As apatitas do carbonatito com ataque ácido apresentam rugosidades remanescentes desta dissolução.

Estas feições lineares de dissolução apresentam profundidade média de 172,32nm, maiores que as medidas na apatita sem ataque ácido.

Películas de recobrimento são observadas nas apatitas do carbonatito (Figuras 9.10b, 9.13b, 9.16b, 9.22b e 9.25b). Estas apresentam espessuras de centenas de nanômetros. As composições químicas destas películas foram identificadas por XPS e reconstruídas as fórmulas químicas. As películas da apatita com ataque ácido são formadas por de dolomita (maior quantidade), sulfatos de magnésio (quantidade intermediária) e de Ca^{+2} (gipsita) (menor quantidade).

A Figura 9.28b mostra três fases, a mais escura corresponde ao substrato formado pela superfície da apatita, a fase de coloração intermediária corresponde ao recobrimento observado e descrito no parágrafo anterior. Ocorre também um recobrimento de uma fase clara desenvolvendo-se sob a forma de rede, com linhas interconectadas perpendicularmente por colunas em formato de grade disposta sobre a apatita. Esta feição foi observada somente nesta imagem. A fase mais escura é apatita, a fase de recobrimento intermediária que ocorre mais na parte superior da imagem é um recobrimento de dolomita (por ser o recobrimento com maior percentual de recobrimento 22,78%, vide Tabela 7.23). A precipitação mais clara formada por linhas contínuas interconectadas lateralmente formando uma rede, possui peso atômico maior em função de ser mais claro, esta precipitação pode ser de gipsita por apresentar peso atômico mais elevado entre as fases precipitadas.

IX.3 Apatita do foscorito

A apatita do foscorito é morfologicamente diferente da apatita do carbonatito e apresenta muitas películas de recobrimento da superfície.

No capítulo VI são observados por MEV os principais minerais (dolomita e flogopita, magnesira, piroxênio, calcita dentre outros) que ocorrem recobrimdo a superfície da apatita do foscorito.

As principais estruturas de recobrimento observadas na superfície destas apatitas apresentam fomas botrioidais. Estas estruturas de botrioidais ocorrem na superfície das películas.

A superfície da apatita do foscorito quando observada sem o recobrimento apresenta linhas de crescimento do mineral.

IX.3.1- Películas

A Figura 9.31 (a) não apresenta nitidez devido à diferença de altimetria da parte central da foto (mais baixa) para as bordas (mais elevada), porém observam-se estruturas nanométricas de recobrimento de hábito botrioidal.

A Figura 9.31(a) mostra uma depressão de 20 μ m de largura por 1500nm de profundidade. Esta depressão não foi gerada por quebra da superfície devido ao recobrimento e a presença de botrióides dentro da cavidade. Provavelmente esta estrutura deve ter sido causada por irregularidade ou defeito no crescimento da apatita.

A Figura 9.31 (b), imagem gerada por modelação de força, apresenta diversas estruturas botrioidais. Esta imagem homogênea da película mostra que está é formada por apenas uma fase mineral.

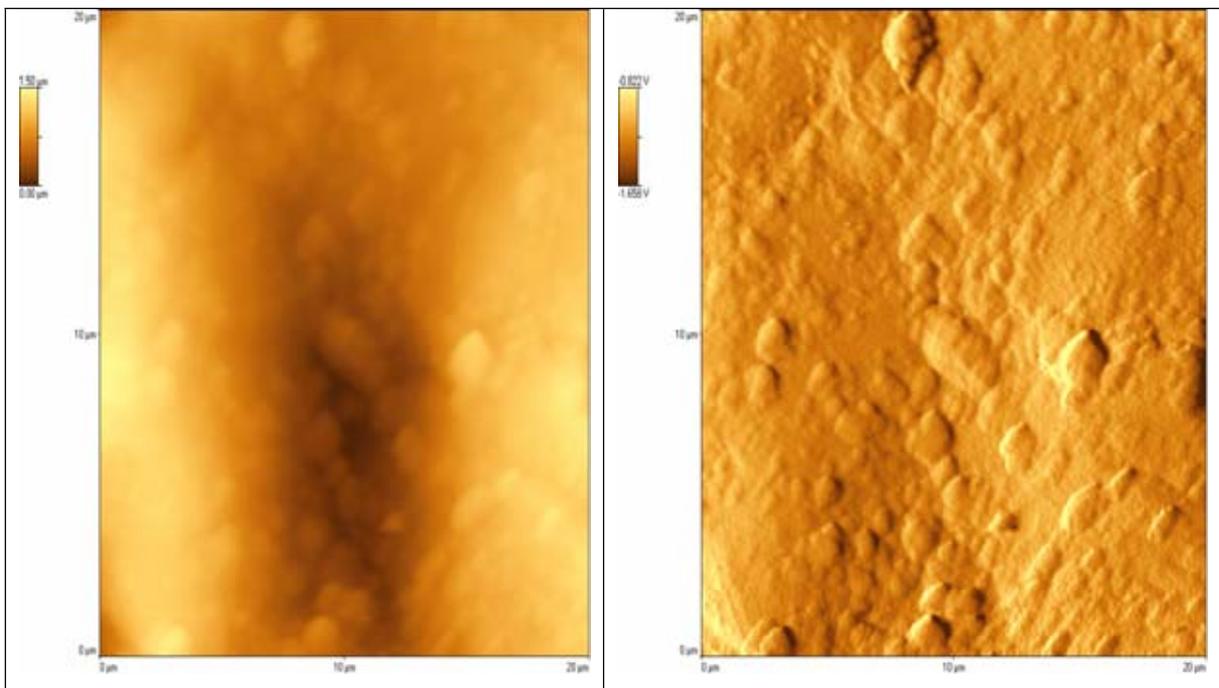


Figura 9.31: (a) Superfície de apatita mostrando estruturas botrioidais de precipitação. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita apresentando estruturas botrioidais e uma fase mineral de recobrimento superfície da apatita.

A morfologia (Figura 9.32) da superfície varrida mostra o hábito das estruturas botrioidais recobrendo toda a superfície da depressão.

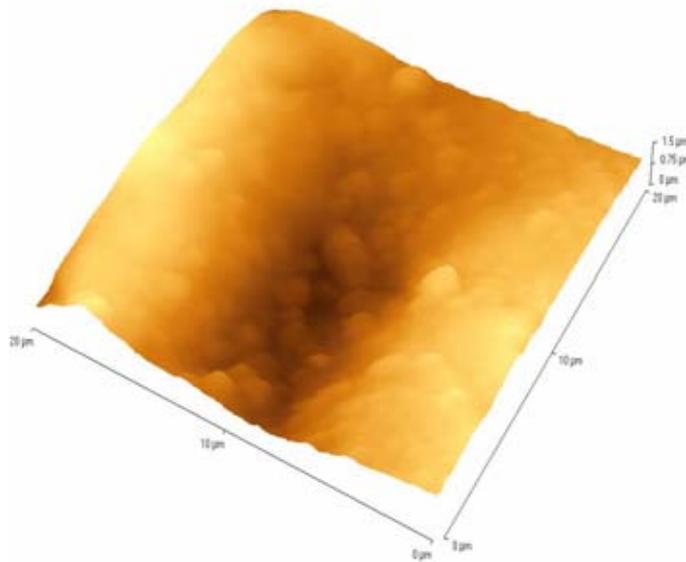


Figura 9.32: Imagem da topografia da superfície de apatita.

A Figura 9.33 mostra o perfil topográfico da seção. No perfil topográfico observam-se estruturas semicirculares característicos do hábito das estruturas botrioidais.

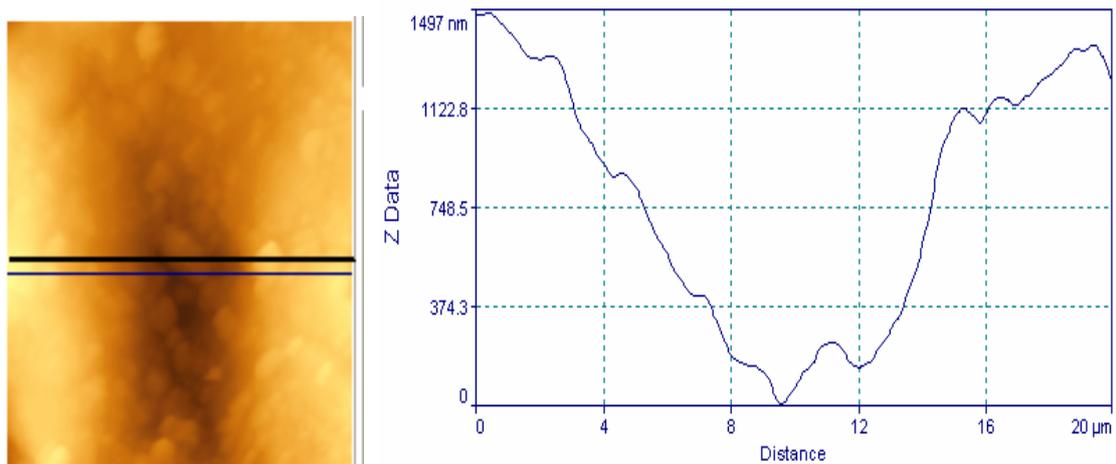


Figura 9.33: Imagem de uma seção topográfica da superfície de apatita exibindo semi esferas no perfil topográfico representando a forma botrioidal das precipitações..

A Figura 9.34 (a) e (b) é uma varredura de uma área menor dentro da superfície anterior (Figura 9.31), para observação destas estruturas botrioidais. A Figura 9.34 (b) de imagem de modelação de força mostra em detalhe do recobrimento, e as estruturas botrioidais constituintes deste recobrimento.

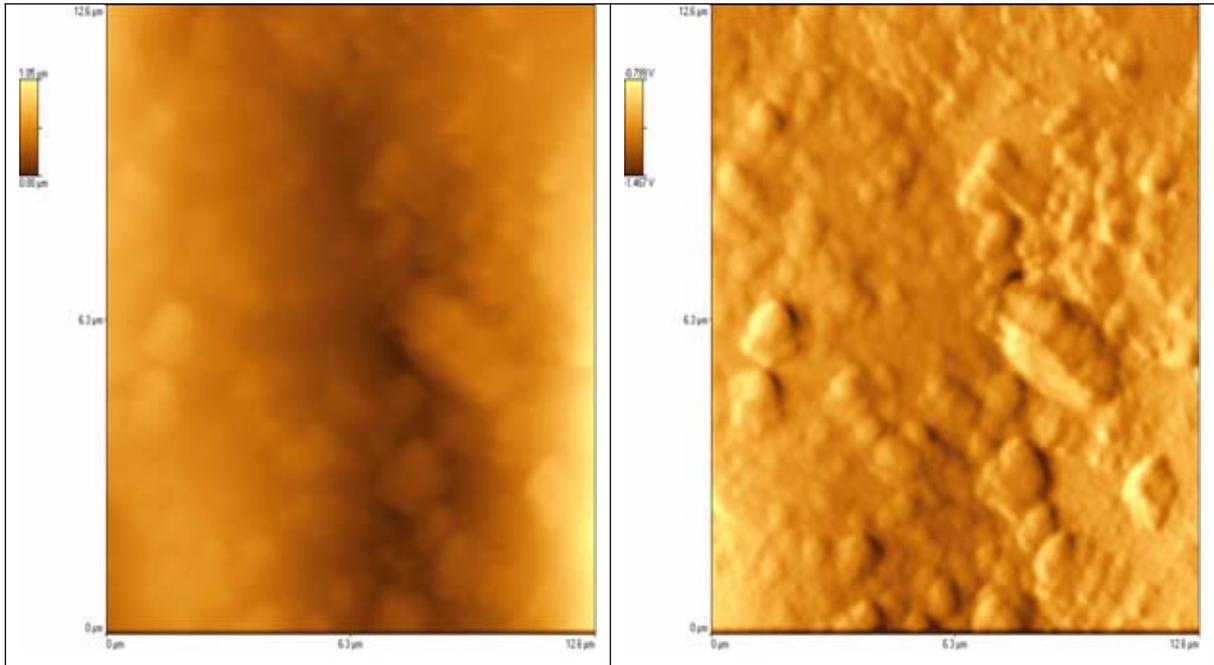


Figura 9.34: (a) Detalhe da superfície anterior destacando as estruturas botrioidais (b) Imagem de modelação de força mostrando as estruturas botrioidais e a presença de uma única fase mineral de recobrimento.

A morfologia da superfície varrida mostra estas estruturas botrioidais de recobrimento formadas (Figura 9.35).

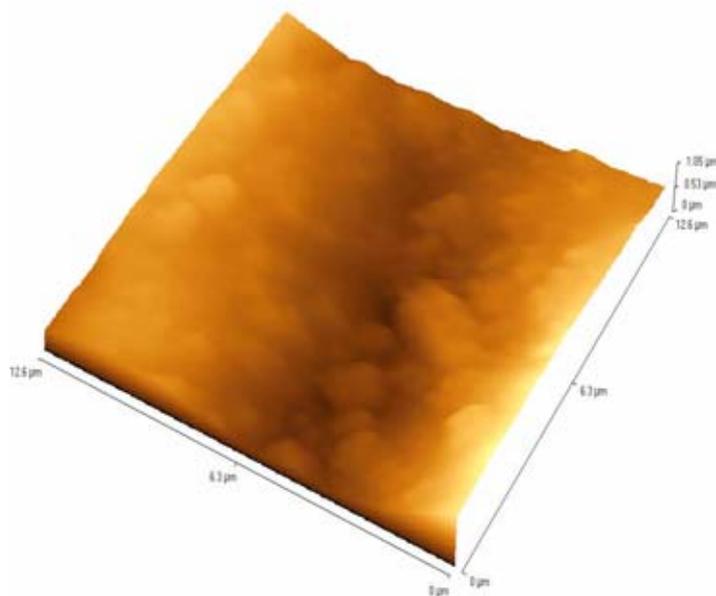


Figura 9.35: Imagem de microscopia de força atômica, exibindo detalhe da área anterior da superfície de apatita mostrando tridimensionalmente a topografia da superfície do grão.

O perfil topográfico realizado mostra as feições semicirculares das estruturas botrioidais que recobrem a superfície da apatita (Figura 9.36).

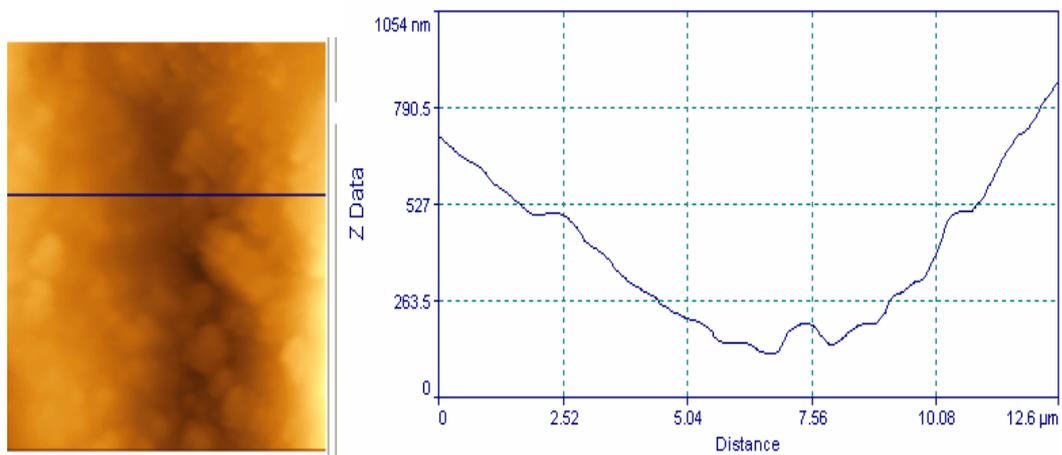


Figura 9.36: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando as estruturas de forma semi esférica das estruturas botrioidais.

A Figura 9.37 representa um detalhe maior destas estruturas botrioidais de recobrimento da Figura 9.34.

A Figura 9.37 (a) mostra, apesar da baixa definição, duas estruturas botrioidais, de tonalidade clara representando as cotas altimétricas mais elevadas, que se desenvolvem na superfície da apatita.

A Figura 9.37 (b) de imagem de modelação de força exibe com nitidez estas estruturas botrioidais e a presença de apenas uma fase mineral.

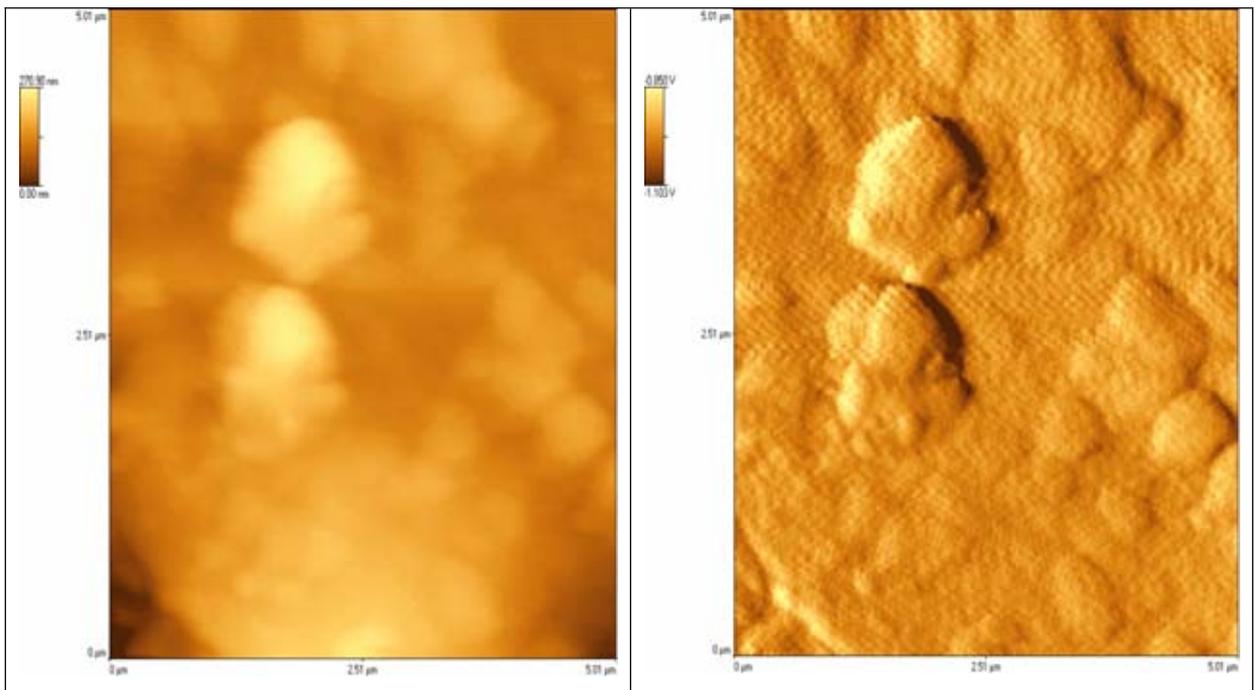


Figura 9.37: (a) detalhe de duas estruturas botrioidais na superfície da apatita. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita exibindo apenas uma fase mineral de recobrimento com as estruturas botrioidais.

A morfologia desta superfície mostra a forma esférica destas estruturas botrioidais como fase de recobrimento da superfície da apatita (Figura 9.38).

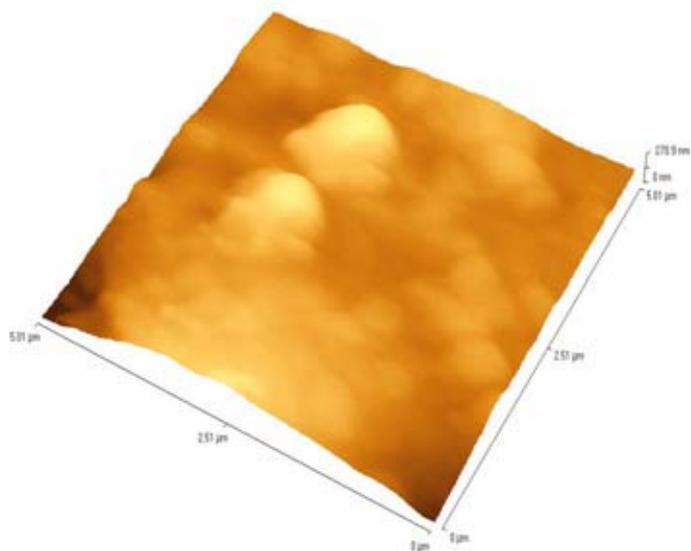


Figura 9.38: Imagem de microscopia de força atômica, exibindo detalhe da área anterior (Figura 9.37) da superfície de apatita mostrando tridimensionalmente a topografia da superfície do grão.

O perfil topográfico realizado sobre as estruturas botrioidais (Figura 9.39) que recobrem a superfície da apatita confirmando esta forma semicircular. Estas duas estruturas botrioidais indicadas pelas letras A e B na Figura 9.39 apresentam as seguintes dimensões; O diâmetro do botrióide A é de $1,81\mu\text{m}$, o botrióide B possui $1,36\mu\text{m}$ de diâmetro. A altura média do botrióide A é de $124,30\text{nm}$ e do botrióide B a altura média é $102,96$.

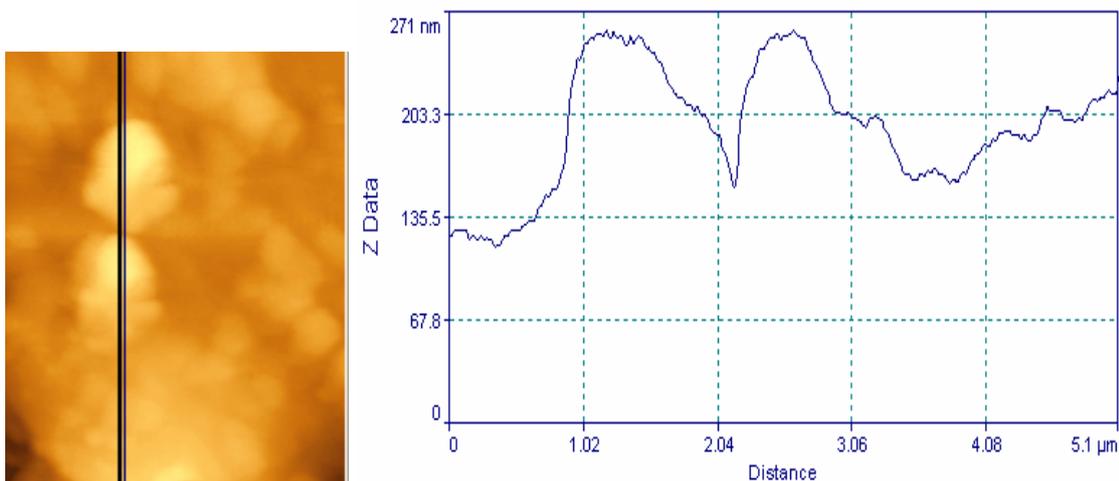


Figura 9.39: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando as estruturas de forma semi esférica das estruturas botrioidais.

A Figura 9.40 (a) e (b) exibe outra superfície de recobrimento em outro grão de apatita apresentando estruturas botrioidais de recobrimento.

A Figura 9.40 (b) exibe as estruturas circulares botrioidais de recobrimento, com as mesmas características das imagens anteriores. Esta imagem mostra que existe apenas uma fase mineral de recobrimento do grão de apatita.

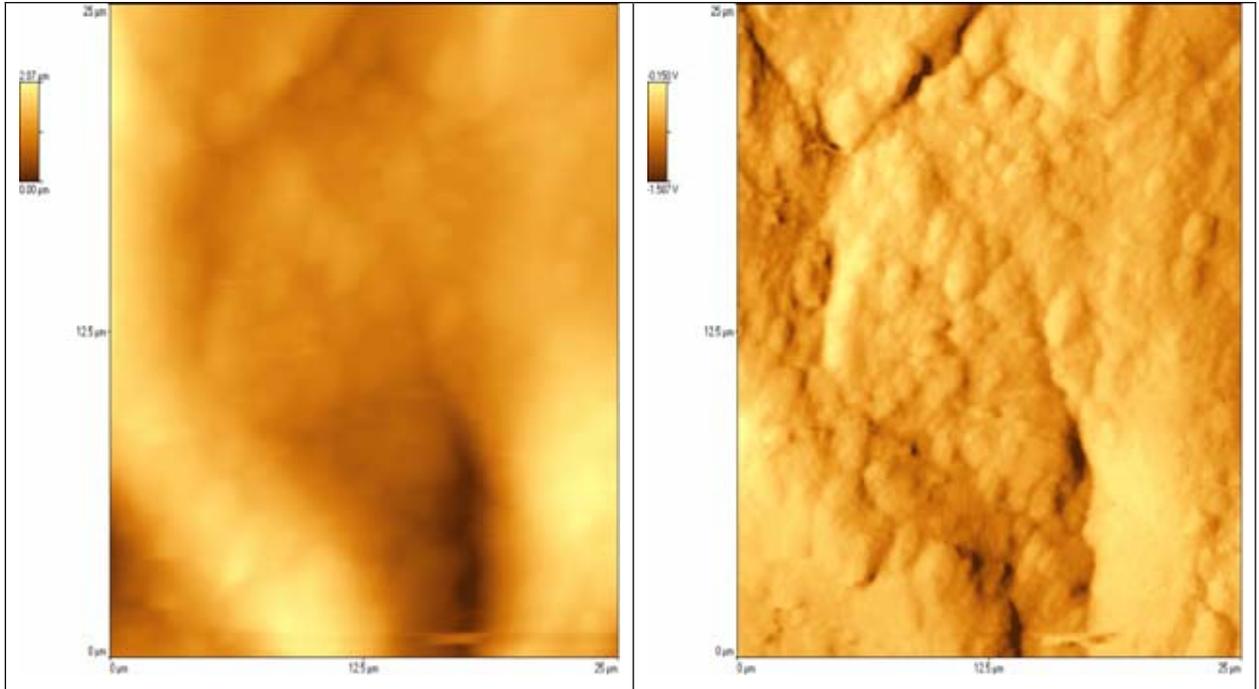


Figura 9.40: (a) Superfície de apatita mostrando a topografia da superfície recoberta por película mineral. (b) Imagem de modelação de força mostra a presença de uma fase mineral de recobrimento da superfície de apatita.

A topografia da superfície de varredura da apatita não realça significativamente estas estruturas de recobrimento devido a forma da depressão da área, porém pode-se observar na porção central da superfície pequenas estruturas botrioidais formadas (Figura 9.41).

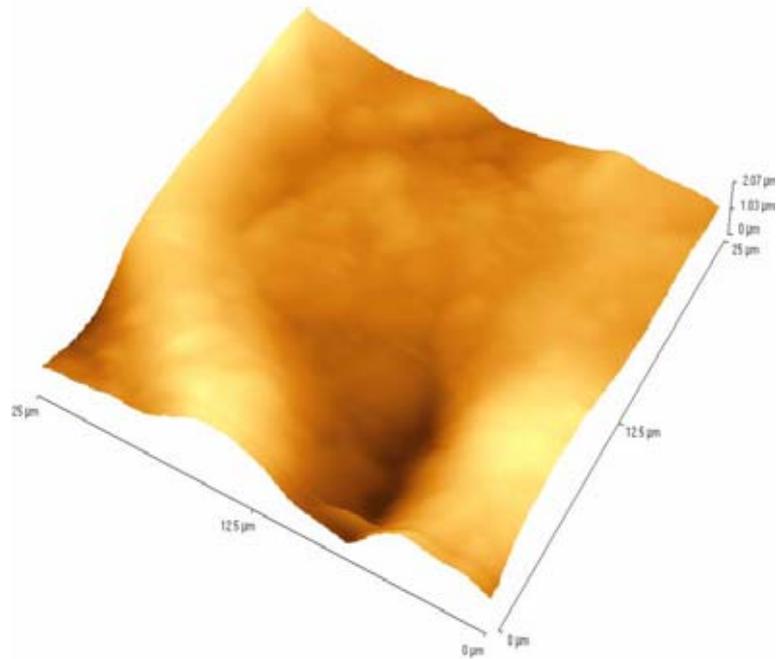


Figura 9.41: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície da apatita recoberta for película mineral.

A seção topográfica (Figura 9.42) revela duas pequenas estruturas botrioidais na porção central da depressão da Figura anterior.

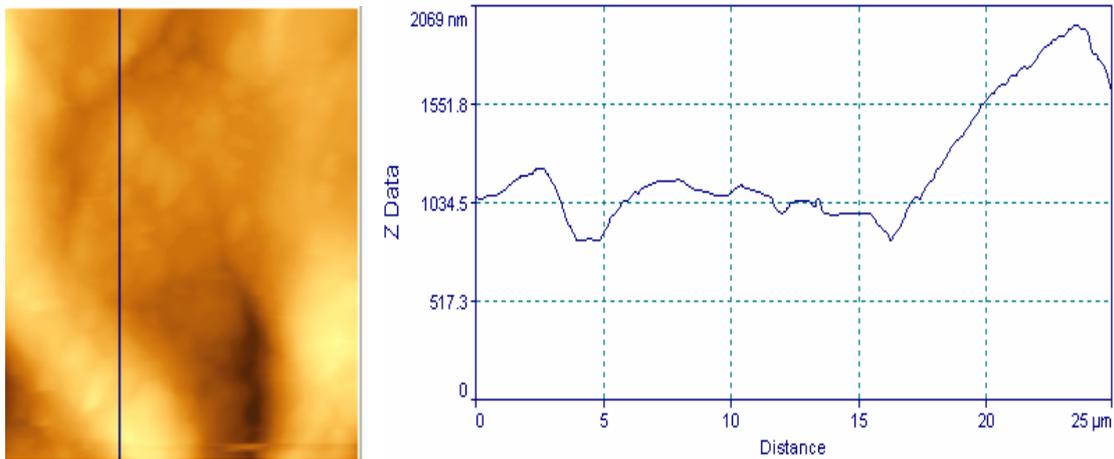


Figura 9.42: Imagem da seção topográfica da superfície de apatita destacando duas pequenas estruturas botrioidais na porção central da imagem e do perfil.

A Figura 9.43 (a) e (b) representa o detalhamento da porção central (depressão) da imagem anterior, mostrando as estruturas botrioidais desenvolvidas na película de recobrimento mineral.

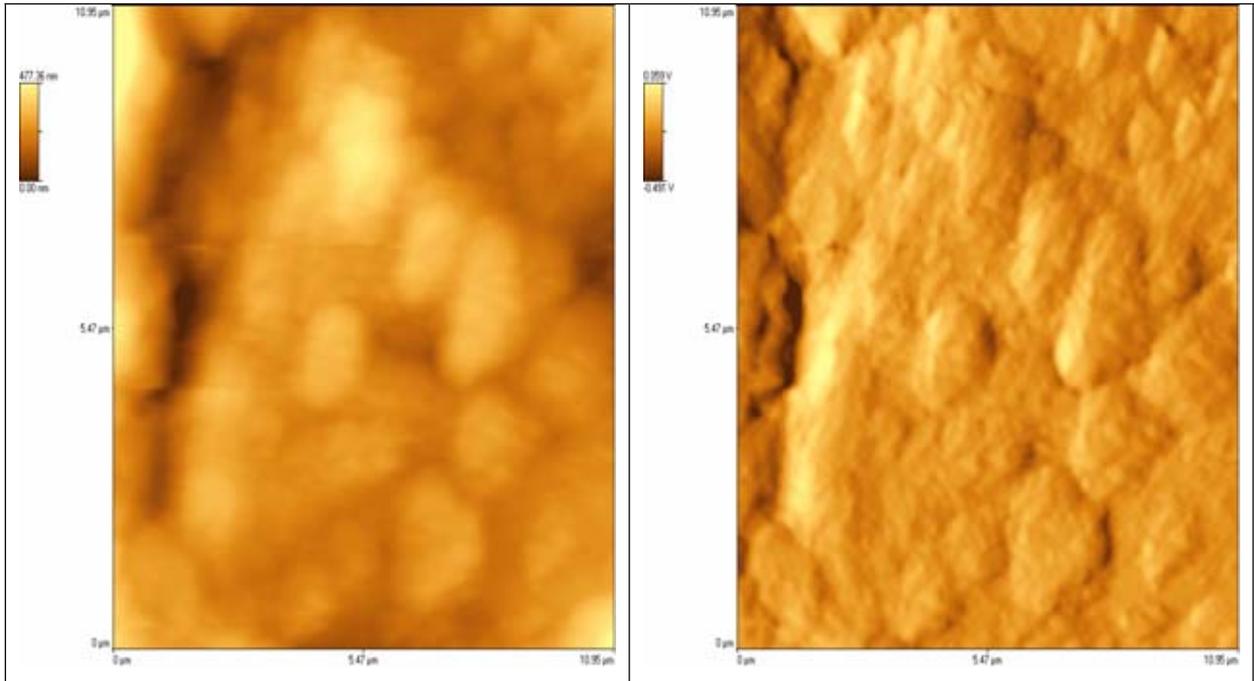


Figura 9.43: (a) detalhe da Figura anterior, mostrando as estruturas botrioidais. (b) Imagem de modelação de força mostra detalhe das estruturas botrioidais desenvolvidas na superfície de apatita formada por uma fase mineral.

A morfologia da depressão da imagem 9.44 registra estas estruturas botrioidais de recobrimento da superfície da apatita.

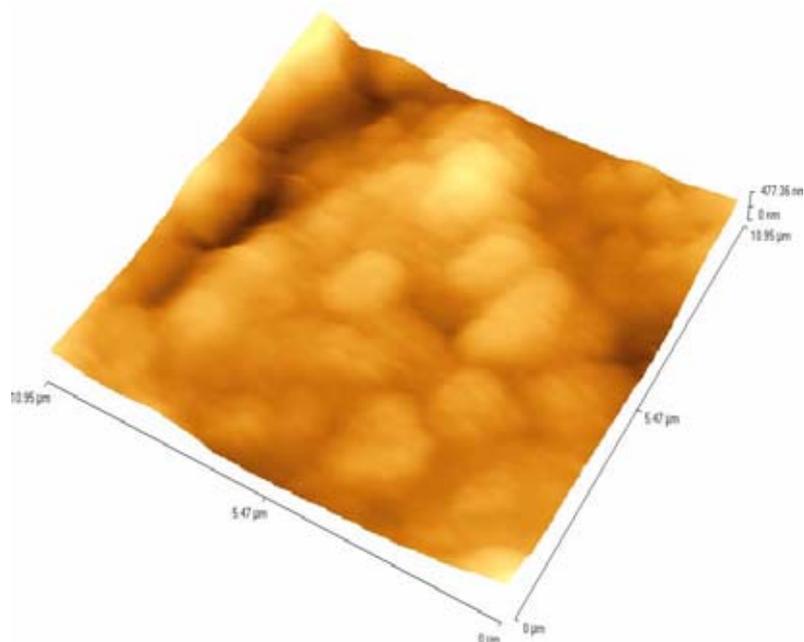


Figura 9.44: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a superfície recoberta por película mineral com estruturas botrioidais.

O perfil topográfico da superfície revela as formas circulares das estruturas botrioidais desenvolvidas na superfície da apatita (Figura 9.45).

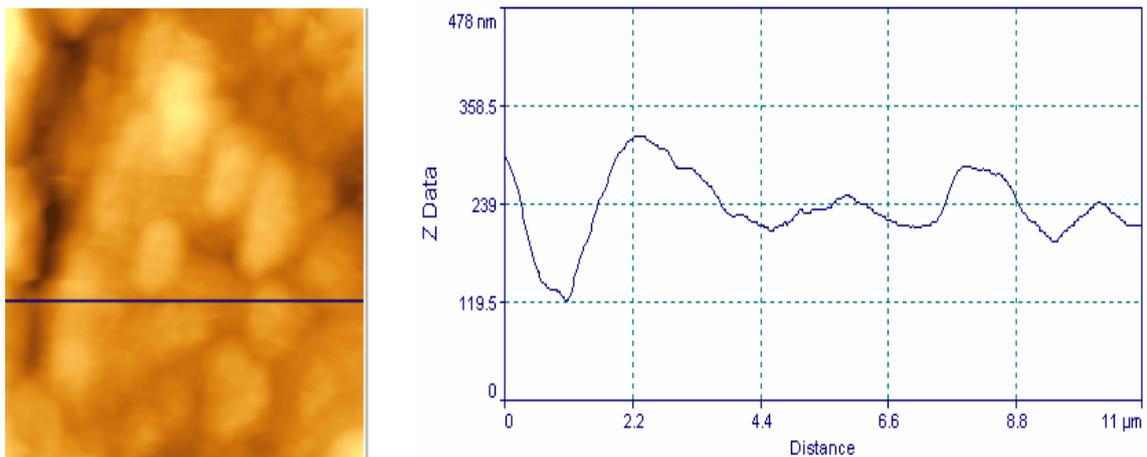


Figura 9.45: perfil topográfico da área central da superfície de varredura exibindo as estruturas semi esféricas botrioidais.

A Figura 9.46 é um detalhamento de superfície da Figura 9.43, com objetivo de detalhar as estruturas botrioidais.

As Figuras 9.46 (a) e (b) exibem uma grande estrutura botrioidal que recobre a superfície da apatita.

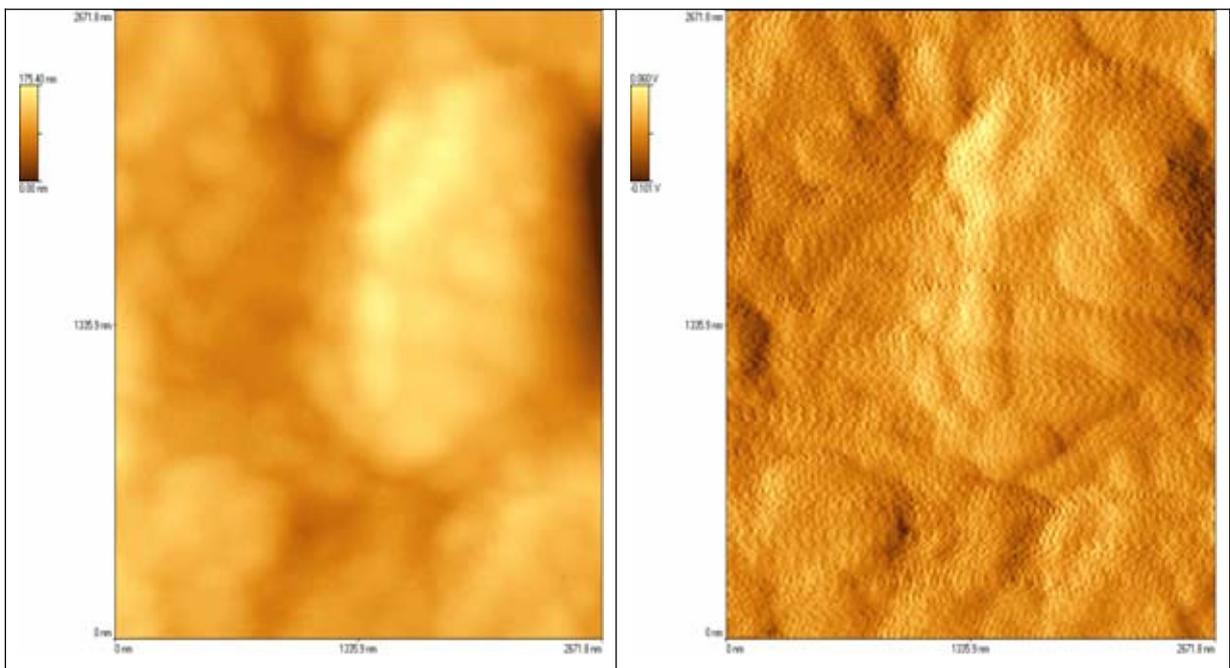


Figura 9.46: (a) Detalhe de uma estrutura botrioidal de recobrimento. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita exibindo as estruturas botrioidais de recobrimento com apenas uma fase mineral.

O diâmetro maior do botrióide da Figura 9.46(a) é de 2338,00nm e o menor é de 1503,00nm.

A morfologia da superfície de varredura mostra o detalhe da estrutura botrioidal de hábito esferoidal e partes de outras estruturas menores ao redor (Figura 9.47).

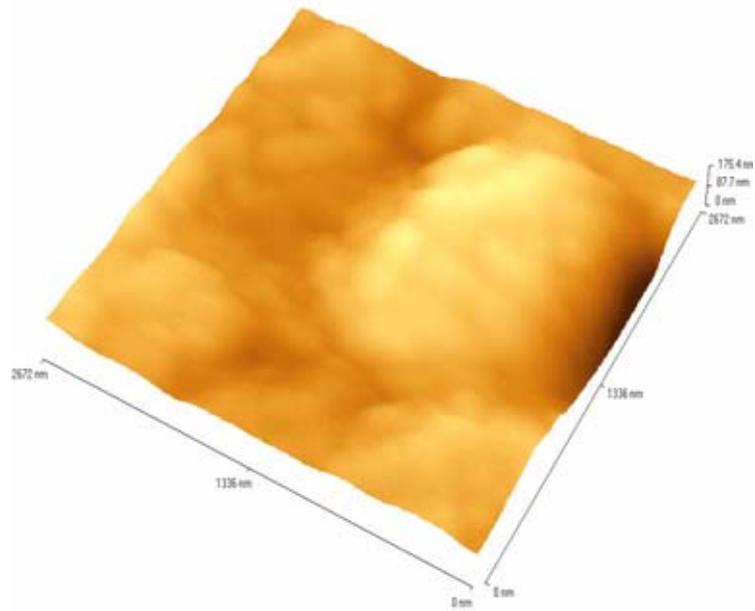


Figura 9.47: Imagem de microscopia de força atômica na superfície de apatita mostrando a topografia da superfície e a estrutura botrioidal de hábito semi esféroidal.

O perfil topográfico desta estrutura botrioidal exibe o hábito semi-circular característico (Figura 9.48). O diâmetro do botrióide é de 1898,81nm e a altura média é de 100,69nm.

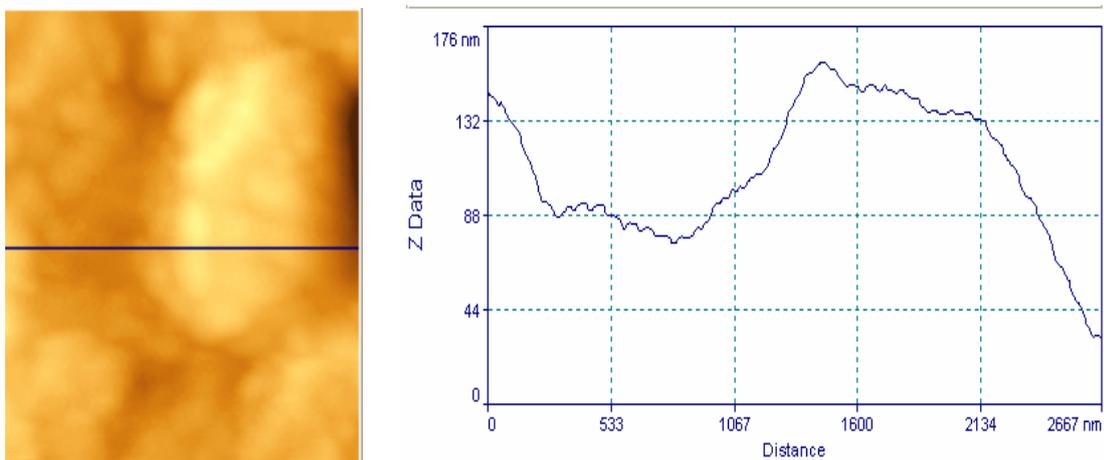


Figura 9.48: Perfil topográfico de uma estrutura botrioidal com hábito semi esféroidal.

IX.3.2- Feições de crescimento

A Figura 9.49 de outro grão de apatita do foscorito exibe a superfície da apatita sem a película mineral de recobrimento, exibindo as camadas de crescimento estrutural separadas por planos. A Figura 9.49 (a) apresenta baixa definição, porém mostram feições de camadas separadas por plano. A Figura 9.49 (b) exibe apenas uma fase mineral de apatita exibindo com maior nitidez as feições de camadas e planos.

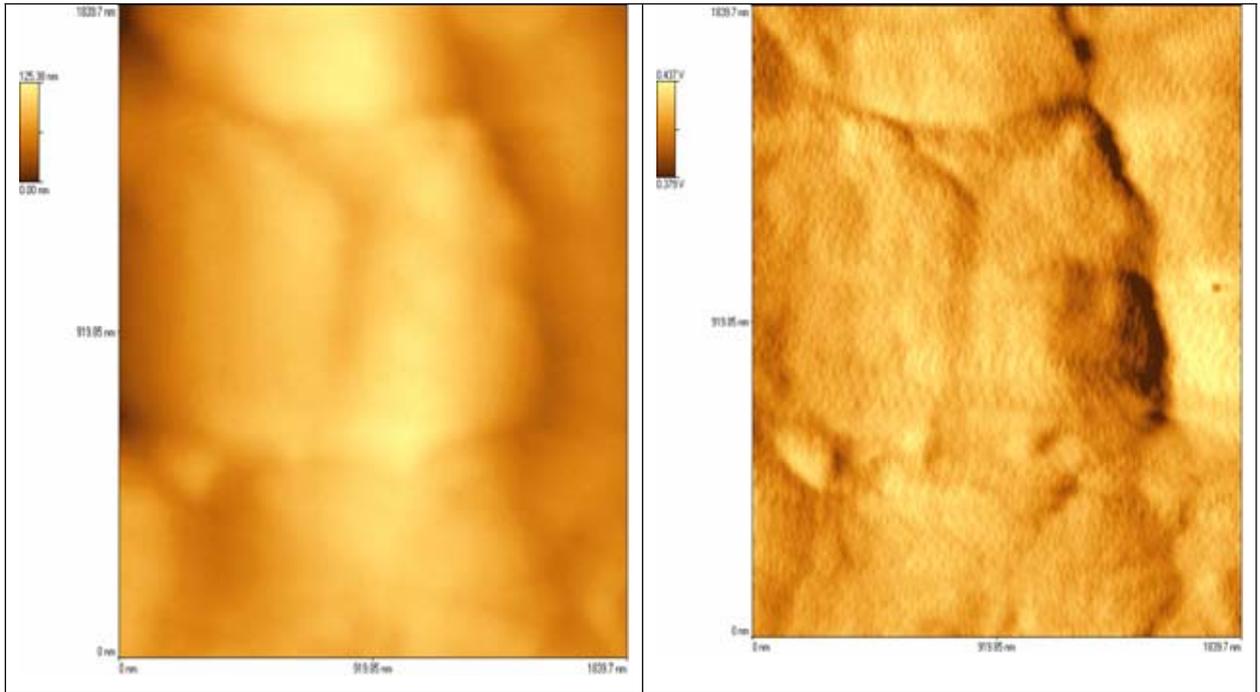


Figura 9.49: (a) Superfície da apatita do foscorito mostrando a superfície com planos estruturais do mineral. (b) Imagem de modelação de força na superfície de apatita mostrando uma única fase mineral de apatita.

A morfologia da superfície da apatita (Figura 9.50) destaca a forma descrita acima, semelhante a um “degrau”, exibindo três camadas separadas por dois planos, patamares ou andares.

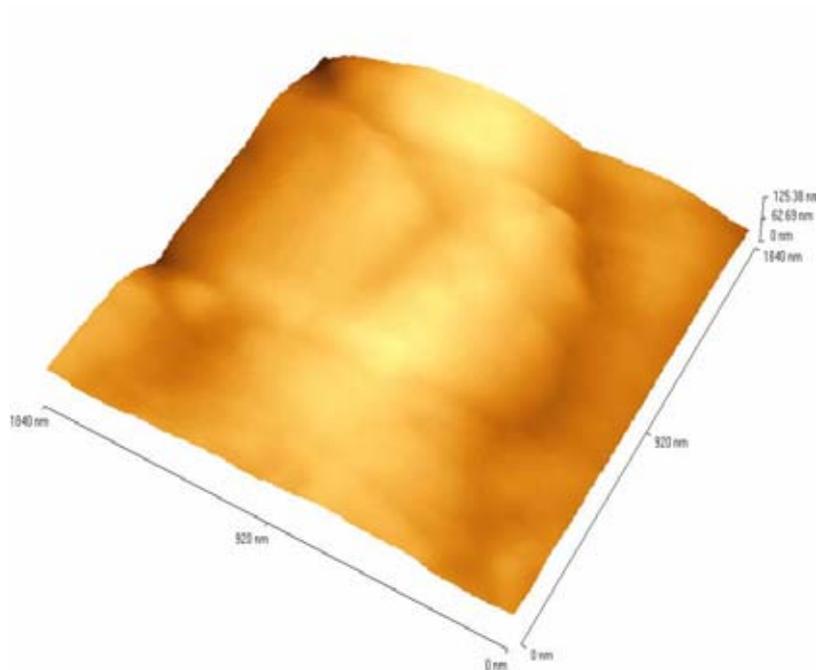


Figura 9.50: Topografia da superfície da apatita exibindo os planos estruturais da apatita.

O perfil topográfico da superfície da apatita mostra perfeitamente os planos e camadas estruturais inclinadas com forma de “degrau” (Figura 9.51).

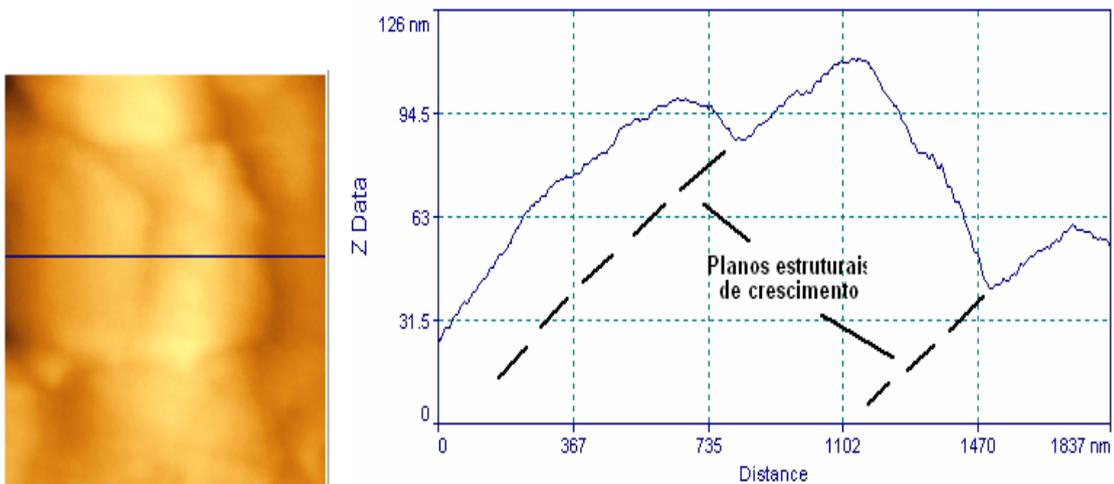


Figura 9.51: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais da apatita.

Outro grão de apatita mostrando a superfície da apatita sem a película mineral de recobrimento. A Figura 9.52 (a) mostra uma forma de empilhamento formando planos estruturais, estruturas semelhantes as da Figura anterior (Figura 9.49).

A Figura 9.52 (b) exhibe apenas uma fase mineral que é apatita, não apresentando fase mineral de recobrimento.

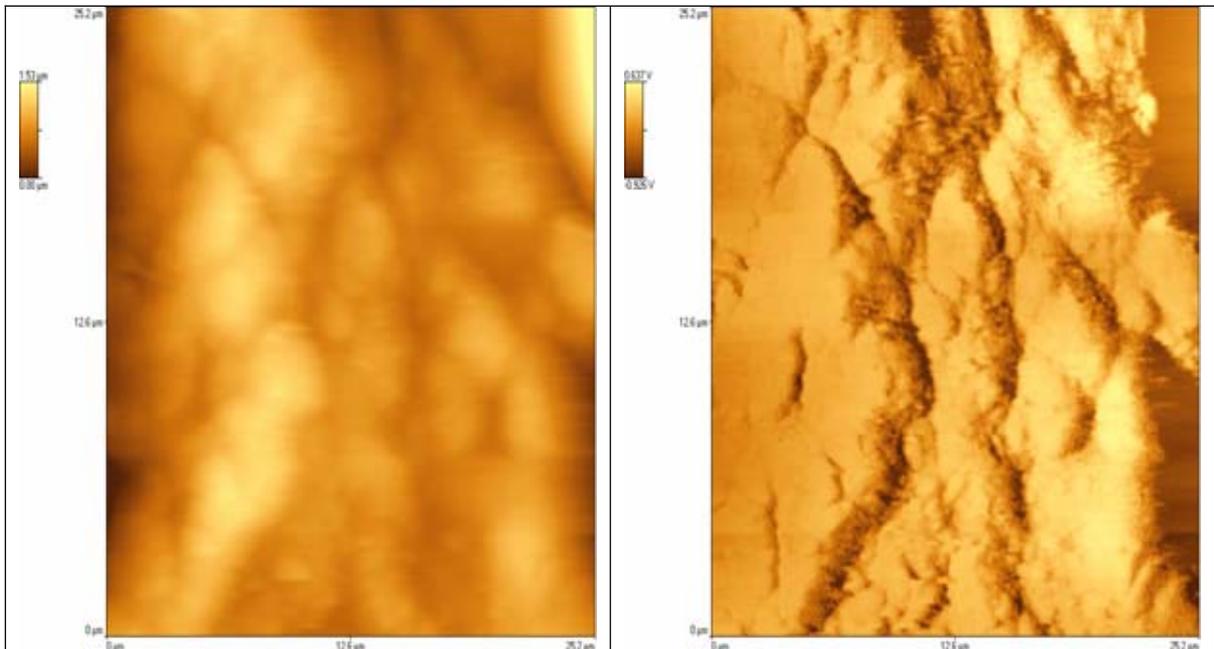


Figura 9.52: (a) Superfície de apatita mostrando o empacotamento estrutural da apatita. (b) Imagem de modelação de força da superfície de apatita mostrando o empacotamento e empilhamento das camadas e os planos estruturais.

A Figura 9.53 mostra a morfologia da superfície em forma de degrau com as camadas inclinadas separadas pelos planos estruturais da apatita.

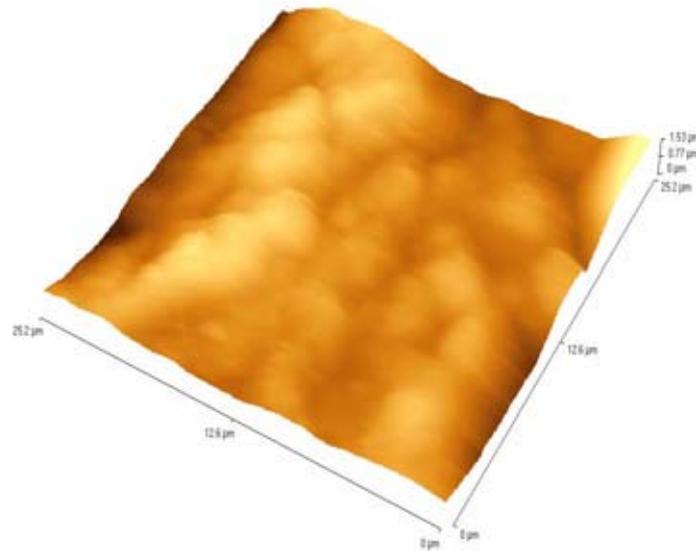


Figura 9.53: Morfologia da superfície de apatita mostrando as camadas e planos estruturais.

A Figura 9.54 representa um perfil topográfico realizado perpendicular às camadas e os planos estruturais de crescimento da apatita exibindo o mergulho das mesmas.

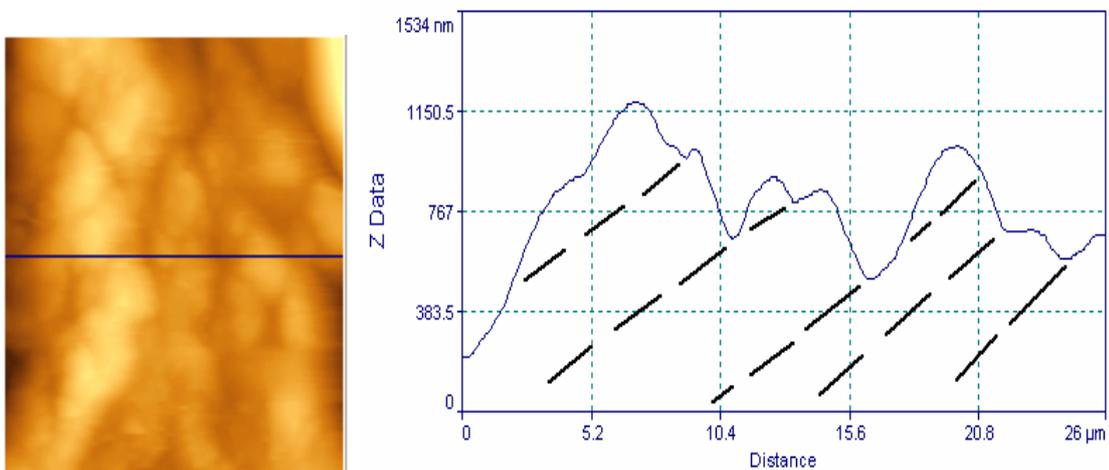


Figura 9.54: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais de crescimento da apatita.

Em outro grão de apatita, são observadas as camadas e planos estruturais (Figura 9.55a). A Figura 9.55 (b) de imagem de modelação de força mostra que existe apenas uma fase mineral que é a apatita.

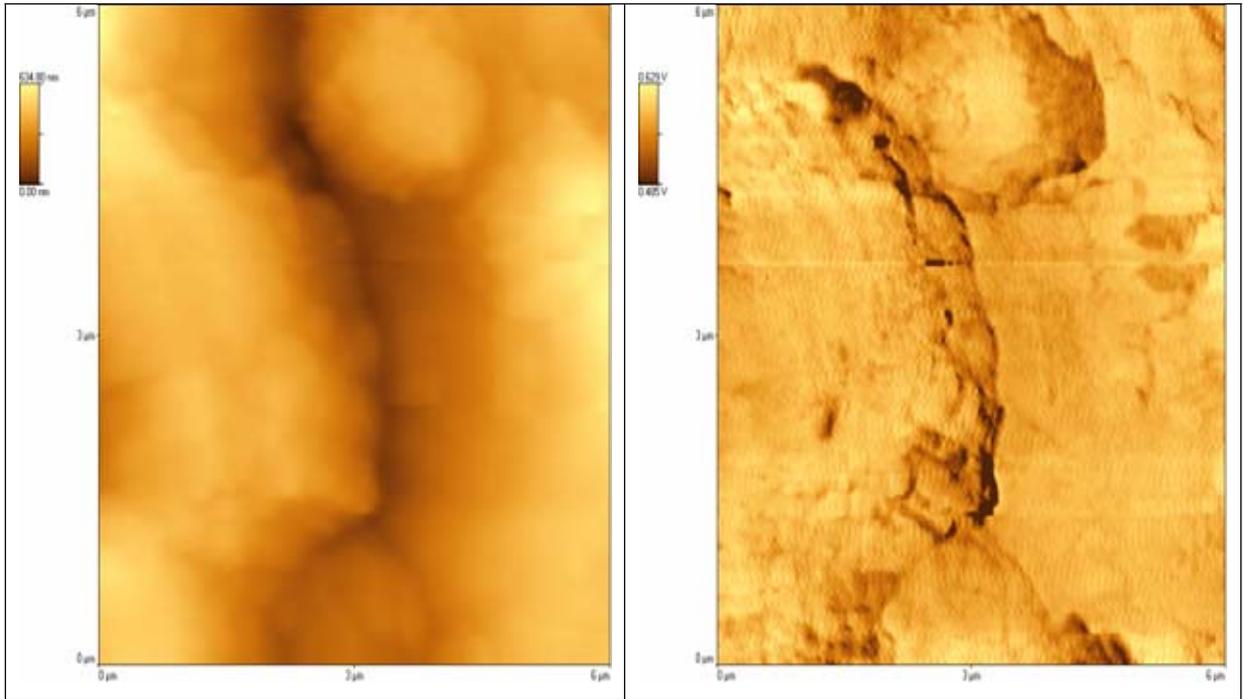


Figura 9.55: (a) Imagem de microscopia de força atômica na superfície da topografia da superfície mostrando as estruturas da apatita. (b) Imagem de modelação de força exibindo que existe apenas uma fase mineral.

A Figura 9.56 mostra a morfologia em forma de degrau, com duas camadas estruturais separadas por um plano estrutural.

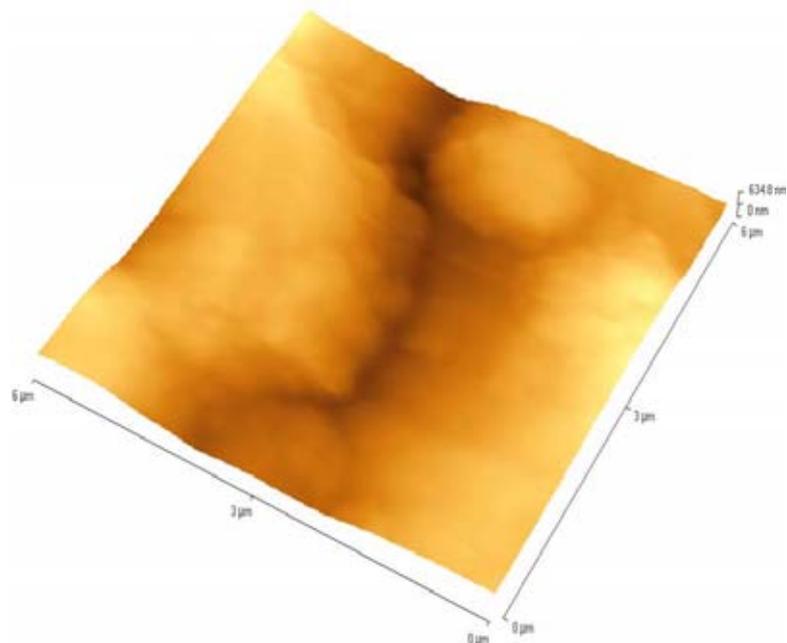


Figura 9.56: Morfologia da superfície da apatita destacando as camadas e planos estruturais.

O perfil topográfico da apatita realizado perpendicularmente às camadas estruturais, mostrando o mergulho das mesmas (Figura 9.57).

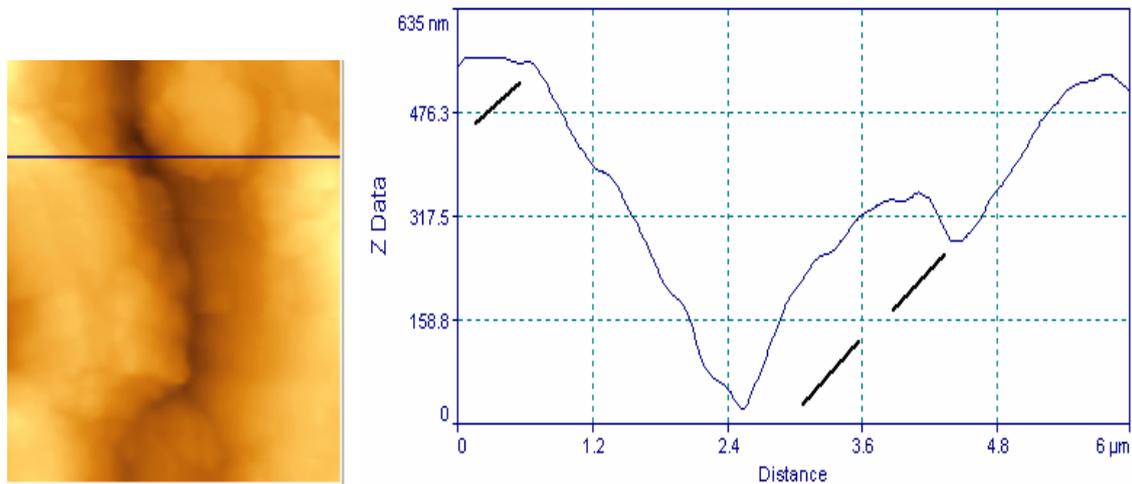


Figura 9.57: Perfil topográfico da superfície exibindo os planos e camadas estruturais da apatita.

IX.3.2.1- Considerações

A apatita do foscorito apresenta recobrimento nanométrico em sua superfície, com coberturas com formação de estruturas botrioidais características de materiais depositados por precipitação intempérica. Estes materiais foram identificados por XPS como sendo coberturas de sílica amorfa ou criptocristalina, recobrindo 9,67% da superfície das apatitas.

Estes recobrimentos parecem ser de origem intempérica. Esta sílica corresponde à sílica reativa que é liberada pela desestabilização dos minerais silicatados. Quando a solução lixiviante atinge à rocha ocorre à precipitação da sílica. Na frente de lavra é comum encontrar geodos formados por sílica amorfa ou criptocristalina.

Outra feição identificada nas apatitas do foscorito são os planos de crescimento da apatita que são identificados em três dimensões e nas seções topográficas.

IX.4- conclusões

As apatitas do carbonatito sem ataque ácido possuem elevada rugosidade na superfície do grão e apresentam recobrimento por películas minerais formadas por sílica amorfa ou criptocristalina. A quantidade destas películas de sílica é menor em relação à apatita do foscorito, pois este ocorre na rocha silicática e a apatita do carbonatito na rocha homônima, impedindo a maior passagem de solução e conseqüentemente menor deposição de sílica.

A superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido apresenta lineamentos paralelos ao eixo “c” cristalográfico, em forma de depressões ou vales. Os vales apresentam profundidade média de 42,70nm. As análises de superfície mostraram apenas uma fase mineral que é da apatita, apresentando baixo recobrimento como observado no capítulo VI. Estas lineações correspondem ao processo de dissolução da apatita descrito por Dorozhikin (1197b,c). Mesmo na apatita sem ataque ácido ocorre a dissolução da superfície que ocorre

durante o processo de separação e concentração devido a utilização de água para separação. Porém esta dissolução ocorre em um grau muito menor que a apatita com ataque ácido.

As apatitas do carbonatito com ataque ácido apresentam feições de lineamento (Figura 9.8) semelhantes às feições das apatitas do carbonatito sem ataque ácido (Figura 9.5), porém com uma intensidade muito maior. As seções topográficas realizadas na superfície das apatitas sem e com ataque ácido (Figuras 9.6 e 9.9) apresentam os vales ou depressões com morfologias semelhantes, a diferença é que os vales ou depressões são mais pronunciados nas apatitas que foram submetidas ao ataque ácido. O processo de dissolução ácida aprofundou e ressaltou estas depressões na superfície da apatita.

Estas lineações de dissolução apresentam profundidades superiores às observadas nas lineações das apatitas do carbonatito sem ataque ácido, com profundidade média de 172,32nm. Estas depressões geradas por dissolução são identificadas por MEV (capítulo VI).

Estas dissoluções desenvolvidas paralelas ao eixo “c” cristalográfico seguem o padrão de dissolução proposta por Dorozhkin (1997b,c) que inicia pela remoção do F^- , gerando cargas positivas e posterior com a entrada da molécula de H_2O da solução, posteriormente ocorre a remoção de três átomos de Ca^{+2} e finalmente ocorre a saída do P^{+5} .

A Figura 9.58 ilustra as irregularidades da superfície da apatita com dissolução ácida com a remoção dos cátions proposta por Dorozhkin (1997 a,b).

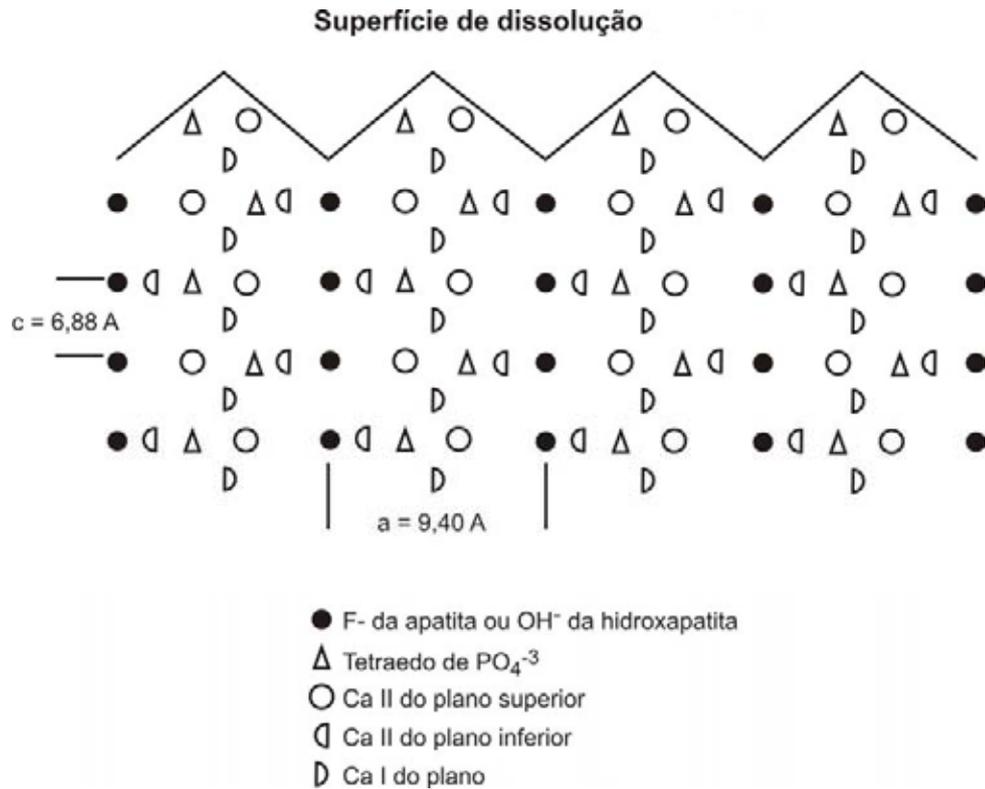


Figura 9.58: Ilustração mostrando as feições de irregularidades observadas na superfície da apatita geradas pelo processo de dissolução ácida e remoção do F⁻, Ca⁺² e P⁺⁵ da estrutura da apatita.(modificado de Dorozhkin, 1997a)

As observações das apatitas do carbonatito sem e com ataque ácido realizadas por MEV identificaram poucas lineações desenvolvidas na seção basal.

As dissoluções circulares observadas na Figura 9.14 correspondem a processos iniciais de dissolução para formação das lineações de dissolução. Estas cavidades iniciam-se de forma circular e alinhadas, à medida que as cavidades evoluem estas coalescem e colapsam formando, ao final, as lineações. Costa Júnior (2002) observou estas feições de dissolução, desenvolvendo paralelo ao eixo “c” cristalográfico nas apatitas de Jacupiranga.

As apatitas com ataque ácido apresentam um recobrimento nanométrico observado nas imagens de modulação de força (Figuras 9.10b, 9.13b, 9.16b, 9.22b, 9.25b e 9.28b), somente observável por AFM e identificadas por análises de XPS. Estas coberturas não são observadas por MEV (capítulo VI) devido à falta de resolução em função da espessura da camada de recobrimento que é em torno de dezenas de nanômetros e o feixe de elétrons penetra de 3 a 10µm dentro da amostra não detectando a composição de películas nanométricas superficiais. Os principais tipos de recobrimentos observados por AFM e identificados quimicamente por XPS são:

1- Para as apatitas sem ataque ácido foram identificados por XPS recobrimento por sílica amorfa ou criptocristalina. Imagens de AFM desta superfície identificaram algumas destas coberturas (Figura 9.4(b)). Este recobrimento corresponde a 6.33% da superfície da apatita.

2- Para as apatitas com ataque ácido foram identificadas quimicamente por XPS e AFM três tipos de recobrimento que não foram observados e identificados por MEV/EDS.

A cobertura mais comum observada na apatita com ataque ácido é a dolomita, recobrindo 22,78% da superfície. O sulfato de magnésio recobre uma área de 7,99% e a gipsita recobre uma superfície de 5,71. Não se pode precisar qual a composição de cada película observada nas Figuras de AFM. Pode-se inferir que a cobertura mais comum observada corresponde a que possui uma maior área de recobrimento.

3- Para as apatitas do foscorito foi identificado quimicamente por XPS um único tipo de película formada por sílica amorfa ou criptocristalina que recobre 9,67% da superfície. O MEV/EDS não identifica esta cobertura, porém por XPS estas coberturas são observadas com formações de botrióides.

Este recobrimento por sílica, por ser de uma provável origem intempérica recobre as películas minerais de carbonato (dolomita, calcita e magnesita) e de silicato (flogopita e piroxênio), sendo responsável pela não detecção no XPS dos elementos que ocorrem em menor quantidade como Fe^{+2} , Al^{+2} , Mg^{+2} e K^{+} da flogopita e Fe^{+2} e Mg^{+2} do piroxênio. Ocorre pela liberação do silício devido à desestabilização dos minerais silicatados (flogopita, olivina, piroxênio).

Recobrimentos semelhantes são observados por Antar et al. (2006) e Antar e Jemal (2007) em dissoluções de superfície da apatita com ácido sulfúrico e fosfórico, que produzem uma posterior reprecipitação formando coberturas nanométricas de gipsita.

As apatitas do foscorito quando não recobertas por sílica apresentam feições de crescimento.

X- CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nesta seção serão mostradas as conclusões a cerca das características químicas e nanotopográficas superficiais da apatita do foscorito e do carbonatito.

O foscorito ocorre sob a forma de vênulas, veios e diques, intrusivos em flogopitos, bebedouritos e wherlitos, na área da mineração. O foscorito é mais abundante, e constitui o principal proto-minério do minério oxidado. O carbonatito ocorre de forma restrita na área da mineração, sendo sua contribuição limitada para o minério apatítico.

Através de estudos de coberturas e inclusões por MEV/EDS, de química de superfície por XPS e IV, e de nanotopografia por AFM, em cristais de apatita do carbonatito e do foscorito, pode-se identificar as seguintes características superficiais dessas apatitas:

Apatita do foscorito:

Apresenta-se com grãos equigranulares com diâmetro médio de 0,5mm. Sua superfície apresenta grau elevado de recobrimento superficial por películas, mas baixa quantidade de inclusão. A Tabela 10.1 mostra as películas identificadas por MEV/EDS e XPS na superfície desta apatita. O AFM mostra as películas nanométricas na superfície, porém não determina sua composição química. Infelizmente ainda não há um microscópio de força atômica (AFM) com XPS, ou qualquer outro equipamento, acoplado, que possa determinar a composição química da película com dimensões nanométricas, como se faz rotineiramente no MEV com EDS acoplado, para partículas com dimensões micrométricas.

Tabela 10.1: Películas e inclusões identificadas na apatita do foscorito por MEV/EDS, XPS e AFM.

Películas			Inclusões
MEV/EDS	XPS	AFM	MEV/EDS
Flogopita	Flogopita	Sílica (?)	Perovskita
Dolomita	Dolomita		Baddeleyta
Magnesita	Magnesita		Calcita
Piroxênio	Sílica		Piroxênio
Calcita			
Bastnaesita			
Estroncianita			
whiterita			
Barita			

As películas observadas por MEV/EDS (Tabela 10.1), com exceção da sílica, são de origem essencialmente ígnea e/ou metassomática. A película observada por AFM apresentando estruturas botrioidais possui, provavelmente, a composição de sílica, esta última

determinada pelos resultados químicos por XPS. A morfologia desta película é diferente daquelas observadas por MEV/EDS, as quais formam geodos, compostos por quartzo criptocristalino ou sílica amorfa. As películas nanométricas observadas por AFM provavelmente têm sua origem associada à ação intempérica. Silicificação supergênica é um processo comum em ambientes lateríticos, principalmente sobre rochas ricas em magnésio, como nos complexos máfico-ultramáficos. O Si^{+4} formador dessa silicificação possui origem na desestabilização dos minerais silicáticos (olivinas, piroxênios, e flogopitas). O Si^{+4} é solubilizado através da lixiviação, precipitando-se, sob a forma de sílica, em porções onde há alteração, principalmente, nos valores de pH. As estruturas botrioidais desenvolvidas na superfície das películas observadas são indícios que a precipitação ocorreu à temperatura ambiente. Nenhum outro tipo de película (carbonato, flogopita, piroxênio) apresenta estrutura botrioidal em suas superfícies. Associamos assim, essas películas observadas nas apatitas do foscorito, a esse processo de silicificação supergênica. Esta película de sílica pode ocorrer recobrando parcialmente os outros tipos de películas de origem magmática e/ou metassomática, o que pode reduzir a flotabilidade desta.

As principais feições observadas por MEV para a apatita do foscorito são os planos de crescimento do mineral (Figuras 9.49 a 9.57) e a superfície lisa da apatita, não apresentando rugosidades como observadas para a apatita do carbonatito.

Apatita do carbonatito

A apatita do carbonatito possui diâmetro médio de 0,35mm e apresenta crescimento ao longo do eixo “c” cristalográfico, resultando em cristais prismáticos com formato semelhante àquele de “grãos de arroz”.

Apatita do carbonatito sem ataque ácido

A apatita sem ataque ácido, em observações por MEV/EDS, apresenta a superfície bastante limpa de películas e inclusões. Estudos em seções polidas, no entanto, mostram a presença de muitas inclusões (Tabela 10.2).

Tabela 10.2: Coberturas e inclusões observadas por MEV/EDS na apatita do carbonatito.

Películas	Inclusões	
	Observadas na superfície dos grãos	Observadas em seções polidas
Barita	Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Carbonato de Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+3} , Ba^{+2} , Na^{+} e La^{+3}
Sr-barita	Barita	Barita
Carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3}	Dolomita	Calcita
Dolomita	Pirocloro	Zirconolita
Estroncianita	Flogopita	Flogopita
Fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2}	Zircolita	Dolomita
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}	Zirconolita	Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}
Carbonato rico em Sr^{+2} , pobre em Ca^{+2} e Ba^{+2}	Witherita	Pirocloro
		Pirita

Os principais minerais observados por XPS (dolomita, calcita e flogopita) foram também identificados pelo MEV/EDS. A sílica foi o único mineral identificado quimicamente por XPS que não foi observado nem determinado quimicamente por MEV/EDS, a qual deve ter a mesma origem supérgena discutida para as observadas na apatita do foscorito. Por outro lado, com o AFM pode-se identificar pequenas coberturas nanométricas por imagem de modelação de força (Figura 9.4b) que podem ser formadas por sílica supergênica.

A Tabela 10.3 compara os tipos de películas observados por MEV/EDS, XPS (reconstituídas a partir da análise química) e AFM.

Tabela 10.3: Películas identificadas na apatita do carbonatito sem ataque ácido por MEV/EDS, XPS e AFM.

Películas		
MEV/EDS	XPS	AFM
Barita	Dolomita	Sílica (?)
Sr-barita	Calcita	
Carbonato de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Ce^{+3}	Flogopita	
Dolomita	Sílica	
Estroncianita		
Fosfato de Sr^{+2} , Ce^{+3} , La^{+3} e Ca^{+2}		
Carbonato de Ce^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2} e La^{+3}		
Carbonato rico em Sr^{+2} , pobre em Ca^{+2} e Ba^{+2}		

As principais feições observadas na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido por AFM são as rugosidades e as cavidades lineares de dissolução ainda incipientes que se desenvolvem paralelamente ao eixo “c” cristalográfico. A profundidade média destas cavidades é de 42,70nm. O processo de dissolução ocorre na superfície dos minerais a partir do instante em que este mineral entra em contato com qualquer solução. Este tipo de apatita para concentração passou por soluções aquosas durante sua concentração, sendo observadas cavidades de dissolução.

Apatita do carbonatito com ataque ácido

Análises por MEV/EDS realizadas na superfície das apatitas do carbonatito com ataque ácido mostram a superfície praticamente pura com apenas uma cobertura de flogopita (Figura 6.6b). Pequenas inclusões de barita e cavidades de dissolução alinhadas paralelamente ao eixo “c” cristalográfico são observadas. Contudo os estudos de química de superfície (XPS) mostraram que a superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido apresenta uma composição química muito diferente das observadas por MEV/EDS descritas acima. Os resultados de química da superfície da apatita por XPS e a reconstituição dos minerais a partir destas análises, revelam a presença de películas de dolomita, gipsita e sulfato de Mg^{+2} (Tabela10.4). Existem seis tipos de minerais formados por sulfato de magnésio, a diferença está na quantidade de moléculas de água presentes na estrutura.

A Tabela 10.4 compara as películas identificadas por MEV/EDS, XPS (reconstituídas a partir da composição química) e as observadas por AFM.

Tabela 10.4: Películas identificadas na apatita do carbonatito com ataque ácido por MEV/EDS, XPS e AFM.

Películas		
MEV/EDS	XPS	AFM
Flogopita	Dolomita	Dolomita (?)
	Gipsita	Gipsita (?)
	Sulfato de Mg ⁺²	

Imagens de AFM identificaram apenas dois tipos de coberturas na superfície, não sendo possível determinar sua composição, mas comprovando a existência de películas de dimensões nanométricas. O primeiro tipo de película identificada por AFM (Figuras 9.10; 9.16; 9.22 e 9.25) recobre a maior parte da superfície (cavidades de dissolução, rugosidades e superfície lisa). O segundo tipo ocorre sob a forma de linhas paralelas conectadas entre si por linhas perpendiculares menores, formando uma espécie de rede. Na Figura 9.28, de modelação de força, pode-se observar além da superfície da apatita (mais escura) os dois tipos de películas descritos. Suspeita-se que o primeiro tipo de película dolomita em função dos cálculos de porcentagem de superfície ocupada, onde a dolomita recobre 22,78% da superfície da apatita (Tabela 10.5). O segundo tipo de película, em forma de rede, supõe-se ser gipsita.

A principal feição observada por AFM na superfície da apatita com ataque ácido é o desenvolvimento das cavidades de dissolução paralelas ao eixo “c” cristalográfico. Estas cavidades possuem profundidade média de 172,32nm, muito superior à profundidade média das cavidades de dissolução da apatita sem ataque ácido (42,70nm). Inclusões, provavelmente de barita são observadas na superfície da apatita, dentro das cavidades de dissolução (Figura 9.7b).

A origem do S⁺⁶ para a formação destas películas de sulfatos está, provavelmente, associada à dissolução da barita, que ocorre como película e inclusão e, em menor quantidade, à pirita que ocorre como inclusão na apatita. O sulfato de bário talvez não tenha se reprecipitado em função do fato de que o Ca⁺² e o Mg⁺² possuem maior afinidade com S⁺⁶ do que o Ba nas condições ácidas, à temperatura ambiente. O processo de dissolução da apatita por HCl teve por objetivo principal a liberação da apatita do carbonato. Contudo, além de liberar o grão, promoveu a dissolução parcial das películas existentes e da própria superfície da apatita. Este processo de dissolução, à primeira vista, deixaria a superfície da apatita praticamente pura (livre de películas). Porém, foi identificado por XPS e observado por AFM películas minerais nanométricas de dolomita, gipsita e sulfato de Mg⁺². Análises semi quantitativas de reconstituição das películas minerais e a determinação da porcentagem de ocupação de área superficial total, que elas recobrem 39,0% da superfície da apatita com

ataque ácido, enquanto que a superfície ocupada pelas películas na superfície da apatita do carbonatito sem ataque ácido é de 36,5%, aumentando apenas 2,5% de área (Tabela 10.5). Este resultado, aliado com estudos da literatura (Antar & Jemal 2006 e Antar *et al.* 2007), mostram que, para a utilização de soluções ácidas com finalidade de remoção de películas, tem de haver estudos de superfície, controle e monitoramento para minimizar as precipitações geradas na superfície da apatita causadas pela solução ácida.

A partir da química de superfície da apatita determinada por XPS foi possível reconstruir os minerais presentes e semi quantificar o percentual de área ocupada por cada película na superfície da apatita. A Tabela 10.5 resume os tipos de películas e o percentual de superfície ocupada na apatita do foscorito e do carbonatito com e sem ataque ácido.

Tabela 10.5: Porcentagem das áreas expostas dos minerais existentes na superfície das apatitas estudadas.

Mineral(%)	Carbonatito sem ataque ácido	Carbonatito com ataque ácido	Foscorito
Fluorapatita	61,04	63,52	34,27
Dolomita	22,29	22,78	24,37
Magnesita	Nd	Nd	11,07
Calcita	8,91	Nd	Nd
Flogopita	1,25	Nd	17,03
Sílica	6,51	Nd	13,25
Gipsita	Nd	5,71	Nd
Sulfato de Mg⁺²	Nd	7,99	Nd

As cavidades de dissolução geradas pela ação ácida na superfície da apatita alinhadas paralelas ao eixo “c” cristalográfico são explicadas segundo Dorozkhin (1997a e b). Este explica o processo de formação e desenvolvimento destas cavidades de dissolução ao longo do eixo “c” cristalográfico, através da remoção inicial dos átomos de F⁻ do sítio aniônico monovalente (canais) e do arranjo cristalográfico da apatita. A seqüência de remoções inicia-se pelo F⁻, após o Ca⁺² e finalmente o P⁺⁵. Estas lineações são controladas essencialmente pelo arranjo cristalográfico da apatita (canais onde o F está posicionado). Estas estruturas de dissolução, tanto foram observadas por MEV quanto por AFM.

Estudo de infravermelho na superfície da apatita do carbonatito com ataque ácido mostra um pico mais intenso para a banda 668cm⁻¹ do espectro correspondente a hidroxila estrutural (OH⁻). Para as apatitas do carbonatito sem ataque ácido este pico é mais discreto.

Dorozhkin (1997a, b) observou nos espectros de infravermelho na superfície da apatita antes e após o ataque ácido, que a banda 668cm^{-1} apresenta o pico mais intenso no espectro das apatitas que foram submetidas a ataque ácido. Isto é devido à remoção do F^- e entrada da molécula de H_2O nesta vacância, tornando-se, assim, parte da estrutura da apatita.

Os espectros de infravermelho exibem o pico do hidrogenofosfato para as apatitas do carbonatito com ataque ácido. Este pode ser explicado pelo processo de dissolução ácida na superfície da apatita onde o H^+ da solução ácida se une ao ânion $(\text{PO}_4)^{-3}$ formando o hidrogenofosfato (HPO_4^{-2} e/ou HPO_3^-) na superfície da apatita, como descrito por Dorozhkin (1997a,b).

X.1- Considerações sobre o proto-minério apatítico com vista ao beneficiamento

O principal proto-minério é o foscorito.

- Vantagens da apatita do foscorito com vista ao beneficiamento:

- A) Volume significativo de rocha contendo apatita.
- B) Tamanho médio dos grãos de 0,5mm.
- C) Poucas inclusões.

A vantagem que a apatita do foscorito possui é o tamanho de seus grãos (0,5mm) e a baixa quantidade de inclusões. Este pode ser cominuído, aumentando a superfície específica, obtendo-se maior recuperação no processo de flotação. O processo de cominuição também auxilia parcialmente na remoção mecânica das películas, além de que superfícies novas são isentas de películas.

- Desvantagem da apatita do foscorito com vista ao beneficiamento:

Elevada quantidade de películas de recobrimento (Tabela 10.1 e 10.5). Películas de origem ígnea e/ou metassomática e de provável origem intempérica (sílica).

A utilização de soluções ácidas, com a finalidade de remover as películas existentes na superfície da apatita, deve ter um controle e monitoramento rigorosos para evitar o processo de precipitação secundária. Os estudos de dissolução realizados neste trabalho mostram que, para estas condições, ocorreu uma precipitação secundária, criando uma película de dimensão nanométrica, não observável por métodos convencionais.

A partir destas informações, estudos mais detalhados em conjunto com a área de processamento e tecnologia mineral são imperativos para o desenvolvimento de uma rota de beneficiamento para a rocha primária. Estes estudos devem priorizar a otimização da remoção das películas minerais existentes na superfície da apatita do foscorito.

É recomendável que sejam realizados estudos comparativos de química superficial e nanotopografia da superfície de cristais de apatita que flutam com aqueles que não flutam. Recomenda-se também estudar o comportamento das apatitas que são submetidas a soluções alcalinas ou ácidas antes da flotação.

O presente trabalho representa um estudo exploratório. O domínio e o avanço das nanotecnologias abrem para geociências uma nova fronteira principalmente para setor mineral, permitindo novas abordagens na área de tecnologia e processamento mineral.

XI- Referências Bibliográficas

- Abouzeid, A.Z.M., 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *Int. Miner. Process.* **85**:59-84.
- _____, El-Jallad, I.S. & Orphy, M.K. 1980. Calcareous phosphates and their calcined products. *Miner. Sci. Eng.* **12**(2):73-83.
- Abu-Eishad, S.I., Muthaker, M., Touqan, W. & Sadeddin, W., 1991. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solutions: optimization of operating conditions for Ruseifa (Jordan) phosphate. *Int. Jour. Miner. Process.* **31**:115-126.
- Ananthapadmanabhan, K.P. & Somasundaran, P., 1985. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation. *Colloids surf.*, **13**:151-167.
- Antar, K. & Jemal, M., 2006. Kinetics and thermodynamics of the attack of fluorapatite by a mixture of sulfuric and phosphoric acids at 55 °C. *Thermo. Act.*, **452**:71-75.
- _____, Brahim, K. & Jemal, M., 2007. Étude cinétique et thermodynamique de l'attaque d'une fluorapatite par des mélanges d'acides sulfurique et phosphorique à 25 °C. *Thermo. Act.*, **449**:35-41.
- Bacquet, G.; VO Quang Truong, G. & , M., 1980. Résonance paramagnétique électronique du centre F dans les fluorapatites carbonatées de type B. *Jour. of Sol. State Chem.*, **33**:189-195.
- Barbosa, O. (1934) Resumo da geologia do estado de Minas Gerais. *Serviço Geológico*, Bol. 3, 40p.
- _____; Braun, O.P.G.; Dyer, R.C.; Cunha, C.A.B.R., 1970. *Geologia da região do Triângulo Mineiro*. D.F.P.M./ D.N.P.M., Boletim 136, 140p.
- Bebert, C.O., 1984. Carbonatites and associated mineral deposits in Brazil. *Geological Survey of Japan*, **263**:269-290.
- Blazy, P. & Bouhaouss, A. 2005. Removal of organic matter in Moroccan Youssoufia phosphate by flash calcinations. *Miner. Metall. Process.*, **22**(2):107-115.
- Brod, J.A.; Ribeiro, C.C.; Gaspar, J.C.; Junqueira-Brod, T.C.; Barbosa, E.S.R.; Riffel, B.F.; da Silva, J.F.; Chaban, N. & Ferrari, A.J.D. 2004. Geologia e mineralizações dos complexos alcalino-carbonatíticos da Província Ígnea do Alto Paranaíba. In: CD-Room, Guia de Excursões, excursão 1 do XLII Cong. Bras. Geol., Araxá, MG. 29p.
- Chaïrat, C., Oelkers, E.H., Shott, J. & Lartigue, J.E., 2007a. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, eletrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. *Geoch. Cosmo. Act.*, **71**:5888-5900.

- _____, Shott, J, Oelkers, E.H., Lartigue, J.E. & Harouya, N., 2007b. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25°C and pH from 3 to 12. *Geoch. Cosmo. Act.*, **71**:5901-5912.
- Cockbain, A.G. & Smith, G.V. 1967. Alkaline-rare-earth silicate and germanate apatites. *Min. Mag.*, **36**:411-421.
- Comodi, P. & Liu, Y., 2000. CO₃ substitution in apatite: further insight from new crystal-chemical data of Kasekere (Uganda) apatite. *Euro. Jour. Miner.*, **12**:965-974.
- Cook, P.J. 1984. Spatial and temporal controls on the formation of phosphate deposits- A review. *In*: J.O. Nriagu e P. B. Moore (eds). *Phosphate Minerals*, 7, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio , p242-274.
- Costa Júnior, C.N. da. 2002. Dissolução química e biogeoquímica de apatita magmática. Tese de doutorado IG-UnB, tese N^o 56, 196p.
- Dorozhkin, S.V., 1997a. Acid dissolution mechanism of natural fluorapatite I. Milli and micro levels investigations. *Journal of Crystal Growth*. **182**:125-132.
- _____, 1997b. Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite II. Nanolevel of investigations. *Journal of Crystal Growth*. **182**:133-140.
- _____, 1997c. Surface reactions of apatite dissolution. *Journal of colloids and Interface Science*. **191**:489-497.
- Emich, G.D., 1984. Phosphate rock. *Ind. Miner. Rocks* **2**:1017-1047.
- Ferrari, V.C. 2000. Fosfatos primários e secundários nos perfis de intemperismo sobre os maciços Alcalino-Carbonatíticos de Jiquiá (SP), Anitápolis (SC) e Tapira (MG). Tese de Doutorado, IGC-USP., 241p.
- _____, Toledo M.C.M. de, Santos, C.N. dos, & Khan, H. 2001. Aspectos cristal-químicos, mineralógicos e tecnológicos da apatita de Tapira (MG). *Geoch. Brasil.* **15**(1-2): 93-112.
- Fleet, M.E. & Pan, Y. 1994. Site preference of Nd in fluorapatite [Ca₁₀(PO₄)₆F₂]. *Jour. of Solid State Chem.* **112**:78-81.
- _____, 1995a. Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *Am. Miner.* **80**:329-335.
- _____, 1995b. Crystal chemistry of rare earth elements in fluorapatite and some calc-silicates. *Eur. Jour. Mineral*, **7**:591-605.
- Guidry, M. W. & Mackenzie, F., 2003. Experimental study igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution, rates. *Geoch. Cosmo. Act.*, **67**(16):2949-2963.

- Guimarães, D., 1925. Estudo de algumas rochas relacionadas com as fontes minerais de Araxá e outras. *Serviço geológico Min. Brasil*, Bol. **9**:79-98.
- _____, 1947. Nota Preliminar Sobre A Jazida De Barreiro, Município De Araxá Minas Gerais. *Inst. Tec. Ind.*, avulso N° 2.
- _____, 1954. Apatita de Barreiro, Araxá, Minas Gerais. *Sec. Agri.*, bol. No 7/8, 9/10 e 11/12 (separata).
- _____, 1955. Contribuição ao estudo dos tufos vulcânicos da Mata da Corda: Minas Gerais. *Inst. Tec. Ind.*, bol. 18, 27p.
- _____, 1957. Relatório sobre a jazida de pirocloro do Barreiro, Araxá, Minas Gerais. D.N.P.M./D.F.P.M., Boletim 112. Rio de Janeiro.
- Guimarães, R.C. & Peres, A.E.C., 1999. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in bath column. *Min. Eng.*, **7**:757-768.
- Grossi Sad, J.H. & Torres, N., 1976. Geology and mineral resources of the Barreiro Complex, Araxá, Minas Gerais. *1º Cong. Int. Carbonatitos*, Poços de Caldas, p.307-312.
- Gulbrandsen, R.A., 1966. Chemical composition of phoscorites of the Phosphorian Formation. *Geoch. Cosmo. Acta*, **30**:769-778.
- Haarr, A., 2005. The reuse of phosphorus. EUREAU. Positions paper EU2-04-SL09, 2p.
- Hasui, Y. & Cordani, U.G., 1968. Idades K/Ar de rochas eruptivas mesozóicas do oeste mineiro e sul de Goiás. *XXII Cong. Bras. Geol.*, p.63-85.
- Higuchi, W.I., Gray, J.A., Hefferren, J.J. & Patel, P.R. 1965. Mechanisms of enamel dissolution in acid buffers. *Journal of Dental Research*. **44**, 330-341.
- _____, Mir, N.A., Patel, P.R., Becker, J.W. & Hefferren, J.J. 1969. Quantification of Enamel demineralization mechanisms: III. A critical examination of the hidroxyapatite model. *Journal of Dental Research*. V.**48**, 396-409.
- Hogarth, D.D. 1989. Pyrocloro, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In Bell, Keith (eds). *Carbonatites - Genesis and Evolution*. Unwin Hyman Ltd, p.:105-148.
- Houot, R. 1982. Beneficiation of phosphatic ores through flotation review of industrial applications and potential developments. *Int. Jour. Miner. Process.*, **9**:353:384.
- Hughes, J.M., Cameron, M. & Mariano, A.N. 1991. Rare-earth-element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *Am. Min.*, **76**:1165-1173.
- United States Geological Survey (U.S.G.S.), 2003. Mineral commodity Sumaries. USGS, U.S.G.S. press, 202p.

- Imbernon, R.A.L. 1993. Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, Goiás. Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Geociências IG-USP, 132p.
- Jazinski, S.M., 2005. Minerals Year book, Phosphate rock (advanced release). USGS. 56.1-56.10.
- _____, 2007. Minerals year book, Phosphate rock (advanced release). USGS, 56.1-56.11.
- Krasnova, N.I.; Balaganskaya, E.G. & Garcia, D. 2004a. Kovdor-classic phoscorites and carbonatites. *In: F. Wall & A.N. Zaitsev (Eds) Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province*, 4, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London press, p.:99-132.
- _____; Petrov, T.G.; Balaganskaya, E.G; Garcia, D.; Moutte, J.; Zaitsev A.N. & Wall, F. 2004b. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. *In: F. Wall & A.N. Zaitsev (Eds) Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province*, 2, Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London press, p.: 45-74.
- Lee, M.J.; Garcia, D.; Moutte, J.; Williams C.T. & Wall, F. 2004. Carbonatites and phoscorites from the Sokly complex, Finland. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. *In: F. Wall & A.N. Zaitsev (Eds) Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province*, 5, Min. Soc. of Great Brit. & Ireland, London press, p.: 133-162.
- Le Maitre R.W., 2002 (Ed). Igneous rocks. A classification and glossary terms. Cambridge University press, Cambridge, UK, 236p.
- Lemos, V.P. 1990. Evolução mineralógica e geoquímica de lateritos sobre rochas do complexo de Maicuru-Pa. Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Geociências U.F.Pa.
- Lenharo, S. L. R., 1994. Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Dissertação de Mestrado. Escola politécnica, USP, 131p.
- Leonardos, O.H., 1956. Carbonatitos com apatita e pirocloro. Ministério da Agricultura, D.N.P.M., D.F.P.M., Boletim N° 80, Rio de Janeiro.
- Lineweaver, J.L. 1963. Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. *Journal of Applied Physics*. **34**:1786-1791.
- Liu, Y. & Comodi, P. 1993). Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. *Min. Mag.*, **57**:709-719.
- McConnell, D., 1970. Crystal chemistry of bone mineral: hydrated carbonate apatites. *Am. Min.*, **55**:1659-1669.

- Mendes, M.J.C.; Murta, C.C. & Castro, L.O., 1968. Mineralogia do depósito de terras raras, nióbio e urânio da Área Zero, Araxá, MG. *XXII Cong. Bras. Geol.*, p.103-106.
- Mishra, S.K. 1979. The electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of dodecylamine chloride. *Int. Jour. Miner. Process.*, **6**:119-132.
- _____. 1982. Electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of sodium oleato metasilicate. *Int. Jour. Miner. Process.*, **9**:59-73.
- Rodrigues, A.J. & Brandão, P.R.G., 1993. The influence of the crystal chemistry properties on the flotability of apatites with sodium oleate. *Min. Eng.* **6**:643-653.
- Nash, W.P. 1972. Apatite chemistry and phosphorus fugacity in a differentiated igneous intrusions. *Am. Min.* **57**:877-886.
- _____. 1984. Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In: J.O. Nriagu e P. B. Moore (eds). *Phosphat Minerals*, 6, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, p.: 215-241.
- Nathan, Y. 1984. The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In: Nriagu e P. B. Moore (eds). *Phosphate Minerals*, 8, J.O., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokio, p.:275-291.
- Oliveira, J.F., 2003. Efeito dos parâmetros de Processamento nas características de cerâmicas à base de fosfato de cálcio para aplicação em engenharia óssea. Tese de D.Sc. COPPE/U.F.R.J., 138p.
- Paraiso, O.S. & Fuccio, JR., R.,1981. Araxá niobium mine. *Int. Symp. Niob.* 81p.
- Pereira, V.P. 1991. Alteração das rochas no Maciço Alcalino de Anitápolis – SC.. Dissertação de mestrado, IGC-UFRS, 199p.
- _____, Formoso, M.L.L & Toledo, MCM. 1997. Aspectos da alteração hidrotermal e intempérica do Maciço Alcalino-Carbonatítico de Anitápolis. *Geochimica Brasiliensis*, **11**(2):187-205.
- Regnier, P.; Lasaga, A.C.; Berner, R.A.; Han, O.H.& Zilm, KW. 1994. Mechanism of CO₃⁻² substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR spectroscopy, 13C NMR, and quantum mechanical calculations. *Am Min.*, **79**:809-818.
- Rodrigues, A.J. & Brandão, P.R.G., 1993. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. *Min. Eng.* **6**:643-653.
- Roeder, P.L., Macarthur, D., Ma, X.P., Palmer, G.R. & Mariano, A.N., 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Am. Min.*, **72**:801-811.
- Ronsbo, J.G. 1989. Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussacq intrusion, south Greenland, and the petrological implications. *Am. Min.*, **74**:896-901.

- Sant'Agostino, L.M., Alves, P.R., Shimabucuro, N. & Bonás, T.B. 2001. Applied mineralogy as a tool for mine planning of phosphate rock. *Min. Eng.*, **14**(12):1649-1657.
- Santos, R.V. e Clayton, R.N., 1995. The carbonate content in high temperature apatite: an analytical method applied to apatite from Jacupiranga alkaline complex. *Am. Min.*, **80**:336-344.
- Schnellrath, J. & Silva, A.O. da. 2002. Fosfato – Mina Cajati – Serrana. CETEM-MCT-CTEC. CT2002-187-00, 12P.
- Sengul, H., Ozer, A.K. & Gulaboglu, M.S. 2006. Beneficiation of Mardin-Mazıdađı (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions. *Che. Eng. Jour.* **122**:135-140.
- Silva, A.B.; Marchetto, M. & Souza, O.M. 1979. Geology of Araxá (Barreiro) carbonatite. *S.N.T.*, Anais. p. 17.
- _____, 1985. Araxá uma reserva inesgotável de nióbio. *In: Contribuições à geologia e a petrologia.*, Dedicado a memória de Djalma Guimarães, *Soc. Bras Geol.*, Núcleo Minas Gerais, p.:175-179.
- Somasundaram, P. (1968) Zeta potencial of apatite in aqueous solutions and its charge during equilibration calcite-apatite. *Jour. Colloid Interface Sci.* **27**(4):659-666.
- Sommerauer, J. & Katz-Lehnert, K. 1985. A new partial substitution mechanism of CO_3^{2-} $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ and SiO_4^{4-} for the PO_4^{3-} group in hidroxilapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany). *Contrib. Min. Petrol.*, **91**:360-368.
- Sonoki, I.K. & Garda, G.M., 1988. Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil Meridional e Paraguai Oriental: compilação e adaptação às novas constantes de decaimento. *Bol. IG USP Série Científica*, **19**: 63-85.
- Sorensen, E. 1973. On the adsorption of some anionic collectors on fluoride minerals. *Jour. Colloid Interface Sci.*, **45**(3):601-607.
- Stormer, J.C. JR., Pierson, M.L. & Tacker, R.C., 1993. Variation of F and Cl X-ray intensity due to anisotropic diffusion in apatite during eletron microprobe analysis. *Am. Min.*, **78**:641-648.
- Straaten, P.V., 2002., Agro minerals of sub-Sahara Africa. *In: P.V. Straaten (ed) Rocks for crops (CD)*, ICRAF press, Nairobi, Kenya, p.:7-24.
- _____, 2007. The use of rocks for crops. *In: P.V. Straaten, (ed) Agrogeology*, 4, Enviroquest press, p.:87-164.
- Souza, J.M. & Castro L.O., 1968. Geologia do depósito de terras raras, nióbio e urânio da Área Zero, Araxá, (MG). *XXII Cong. Bras. Geol.*, p.97.
- Sweatman, T.R., & Long, J.V.P., 1969. Quantitative eletron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *Journal of Petrology*. **10**:332-379.

Toledo, M.C.M., de, 1999. Mineralogia dos principais fosfatos do Maciço Alcalino-Carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico. Tese de Livre Docência IGC-USP, 198p.

_____ & Pereira, V. P., 2001. A variabilidade de composição da apatita. *Rev. Instit. Geol.* **22**(1-2):27-64.

_____, Lenharo, S.L.R., Ferrari, V.C., Fontain, F., De Parseval & Leory, G. 2004. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I Alkaline-Carbonatitic Complex, Goiás, Brazil. *The Canad. Mineral.* **42**:1139-1158.

Torres, M.G. & Gaspar, J.G. 1995. Geoquímica do Manto de intemperismo da mina de fosfato do complexo alcalino-carbonatítico do Barreiro, Araxá-M.G.. *V Cong. Bras. Geol. & III Cong. de Geol. dos Países de Língua Portuguesa*, C.D Rom.

_____, 1996. Caracterização mineralógica do Minério fosfático da Mina da Arafertil S.A., no Complexo Carbonatítico do Barreiro, Araxá, M.G. Dissertação de Mestrado, IG-UnB, 149p.

_____. & Gaspar, J.G. 1996. Caracterização mineralógica do Minério fosfático da Mina da Arafertil S.A., no Complexo Carbonatítico do Barreiro, Araxá, M.G. In *Anais I Simpósio de caracterização de minérios e rejeitos brasileiros D.N.P.M./CNPq/RHAE*, p.87.

_____, Gaspar, J.C. & Brod, J.A. 2005. Controle genético do depósito de fosfato apatítico do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro, Araxá- M.G.. In, *1º Simp. Bras. Metalogenia*, CD room.

Trueman, N.A. 1966. Substitutions for phosphate ions in apatite. *Nature*, **210**:937-938.

Urasov, V.S. & Khudolozhkin, V.O. 1975. An energy analysis of cation ordering in apatite. *Geoch. Int.*, **11**:1048-1053.

Watson, E.B. & Capobianco, C.J. 1981. Phosphorus and rare earth elements in felsic magmas: an assessment of role of apatite. *Geochim. Cosmo. Acta*, **45**:2349-2358.

_____ & Green, T.H. .1981. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth and Plan. Sci. Let.*, **56**:405-421.

_____ & Harrison, T.M. 1984. Accessory minerals and the geochemistry evolution of crustal magmatic systems: a summary and prospectus of experimental approaches. *Physics of the Earth and Plan. Int.*, **35**:19-30.

Yegorov, L.S. 1993. Phoscorites of the Maymecha-Kotuy ijolite-carbonatite association. *Int. Geol. Review*, **35**:346-358.

Zafar, I.Z., Anwar, M.M. & Pritchard, D.W. 2006. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions. *Min. Eng.* **19**:1459-1461.

Zevin, L., Lach, S., Levi, Y. & Pregonson, B., 1988. Mineralogical aspects of beneficiation of phosphates. *Int. Jour. Miner. Process.*, **24**:235-245.

Zong, T.V., Vasudevan, A.N. & Sumasandaran, P. 1991. Beneficiations of a high dolomitic phosphate ore: a bench scale optimization study. *Jour. Min. Eng.* **4**:563-571.

_____, _____, & _____. 1993. Flotability of apatites of different type and origin: role of surface area and porosity. *Int. Jour. Of Min. Process.* **38**:177-188.

APÊNDICES

APÊNDICE A:
Espectros de energia dispersiva (EDS)

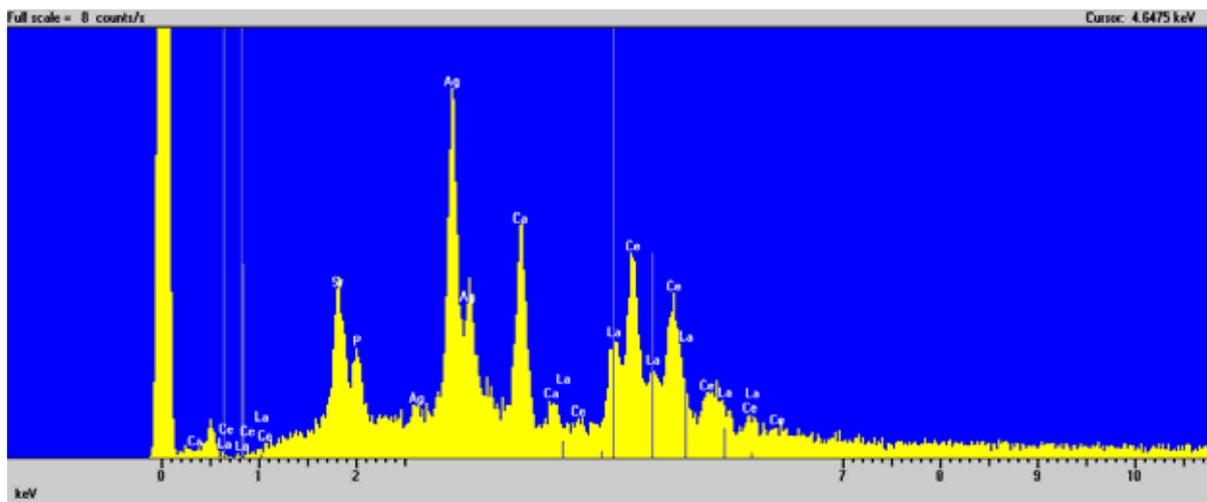


Figura 01A: Espectro de energia dispersiva (EDS) indicando a composição da Ca-ancilite (Ce).

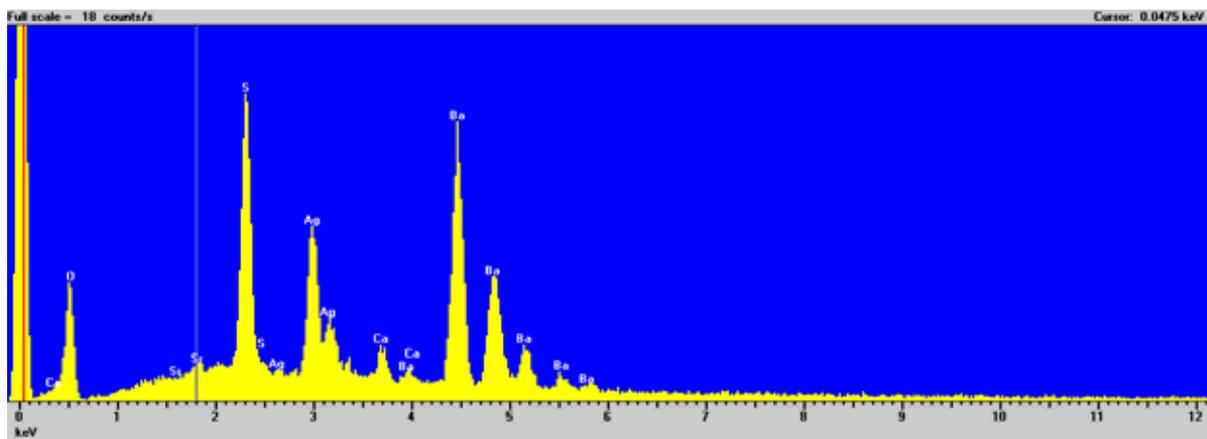


Figura 02A: Espectro de energia dispersiva (EDS) indicando a composição química da barita fase clara.

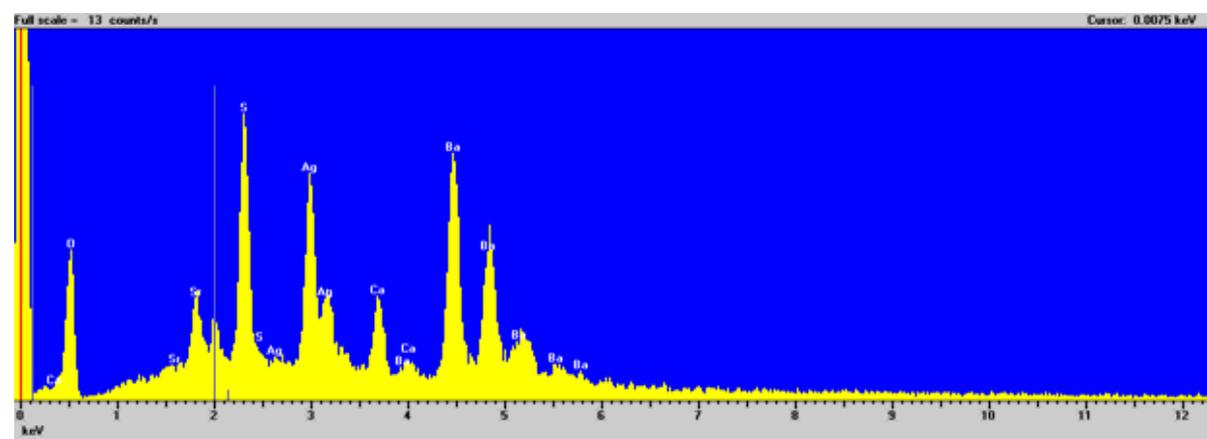


Figura 03A: Espectro de energia dispersiva (EDS) indicando a composição química do recobrimento de Sr-barita (cinza clara).

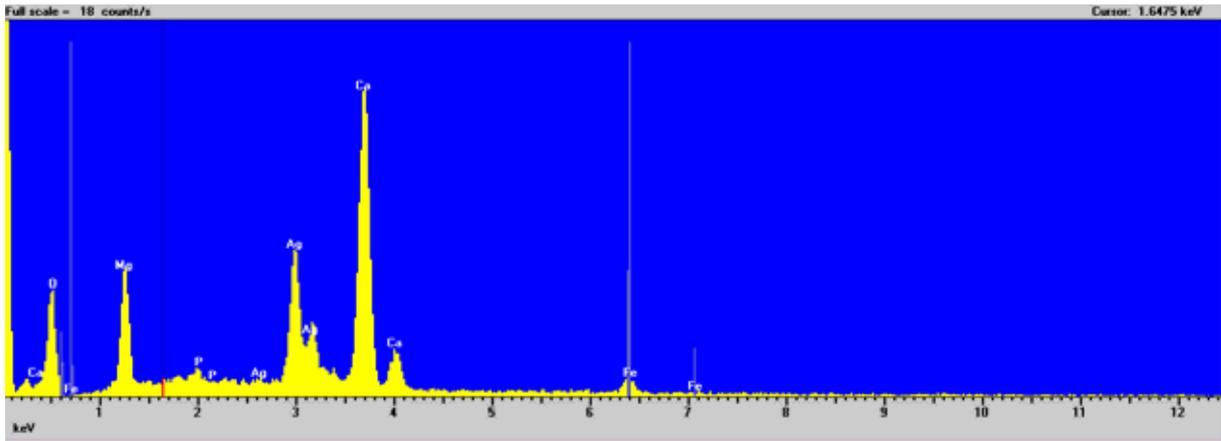


Figura 04A: Espectro de energia dispersiva (EDS) indicando a composição química do recobrimento cinza escuro formado por calcita dolomítica.

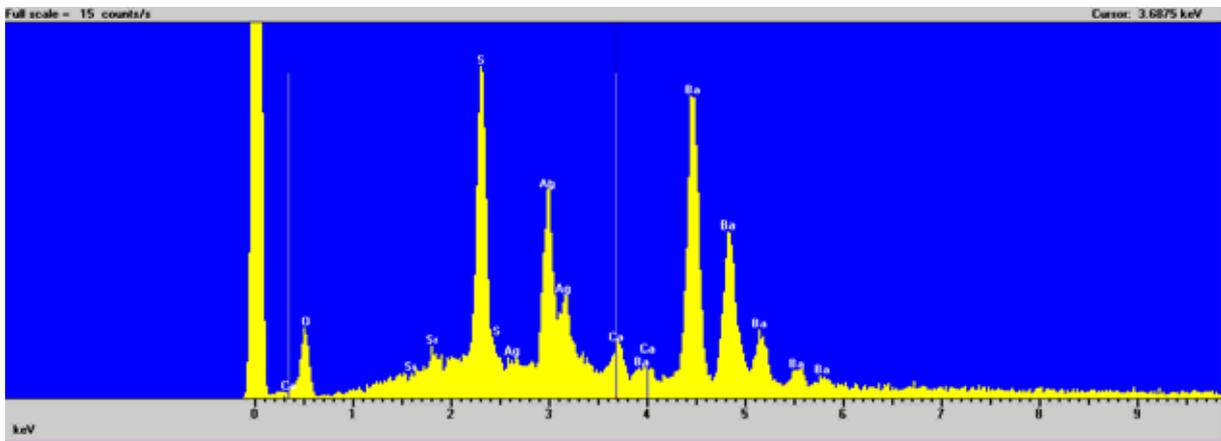


Figura 05A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que o mineral incluído de matiz claro de de barita.

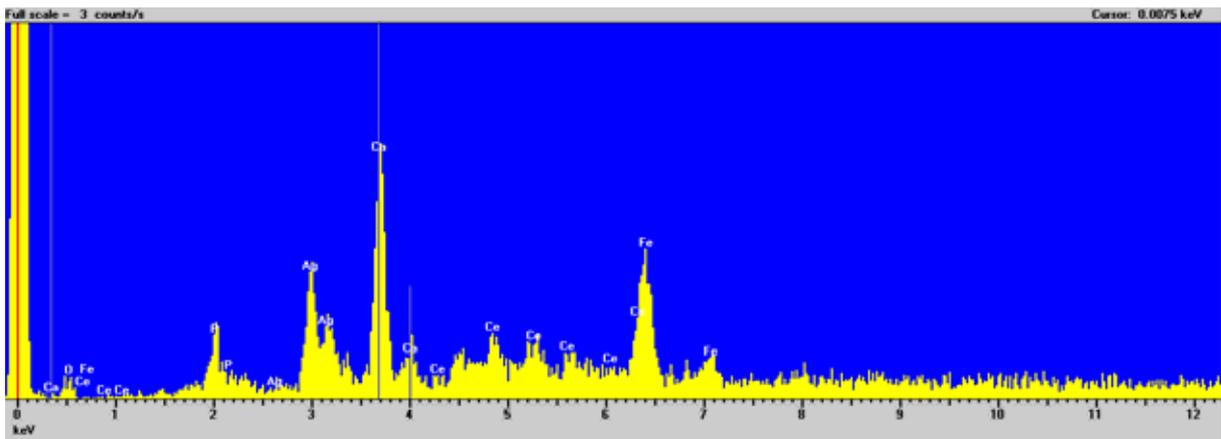


Figura 06A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da codazzita película de matiz clara.

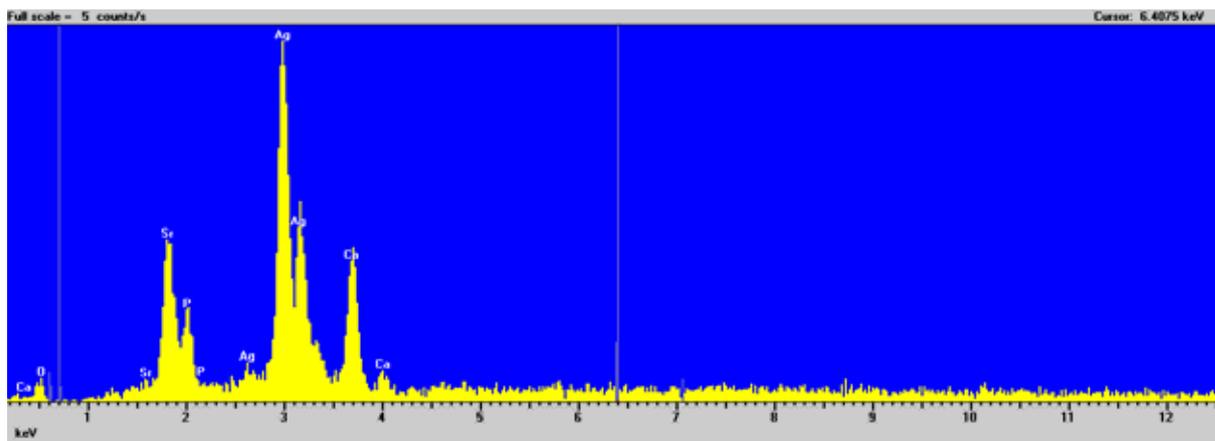


Figura 07A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película de matiz cinza claro mostrando que a fase mineral é uma estroncianita.

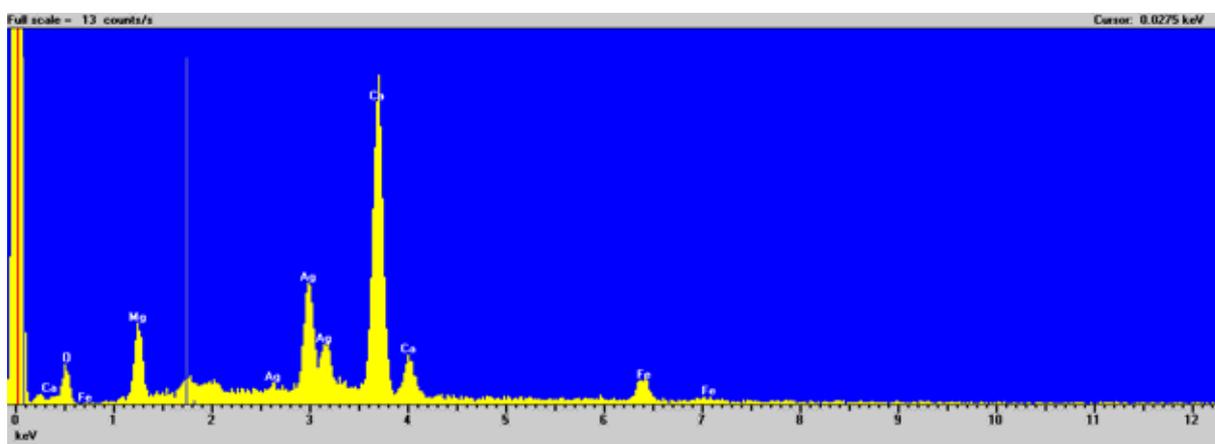


Figura 08A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento mineral de matiz cinza escuro, formado por dolomita.

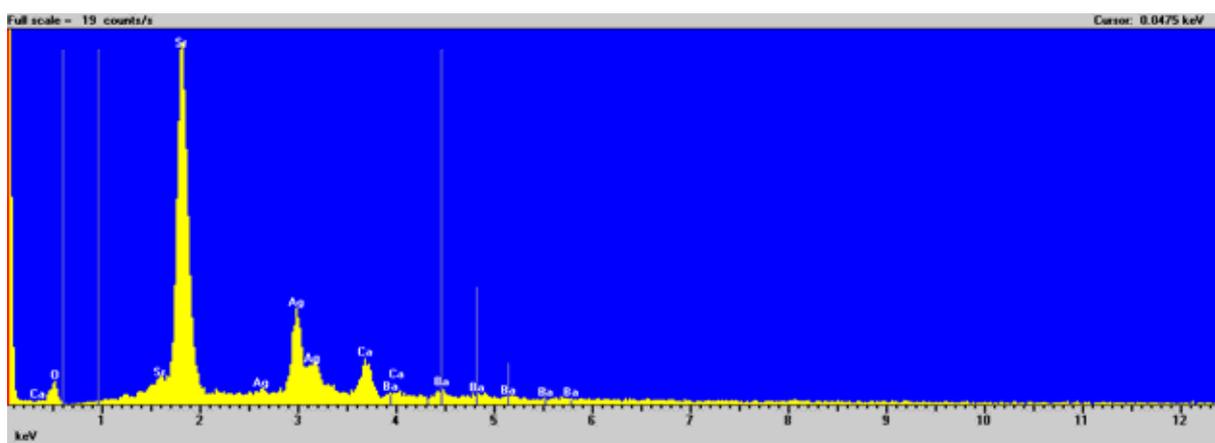


Figura 09A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento mineral de matiz cinza clara formada por olekminkita.

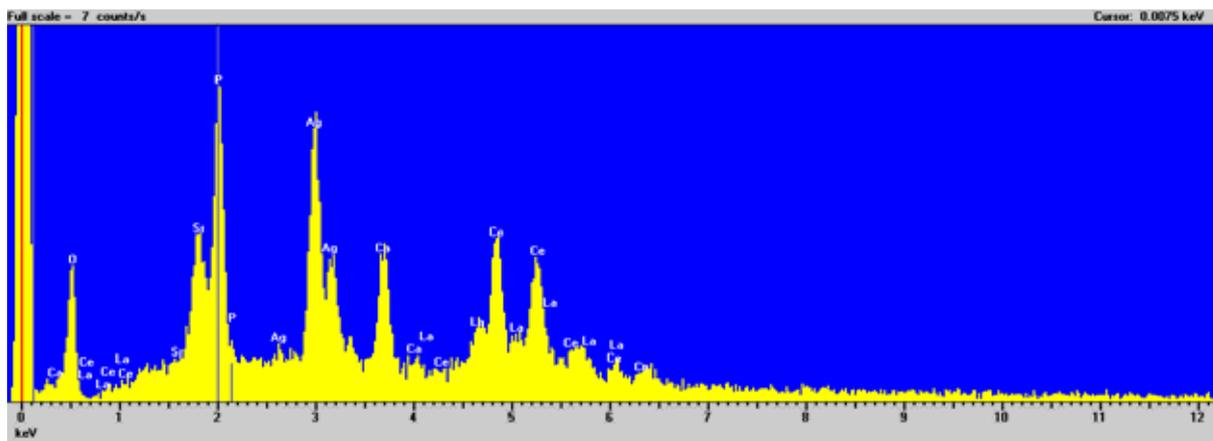


Figura 10A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento mineral de matiz clara formada por fosfato Ce-belovita.

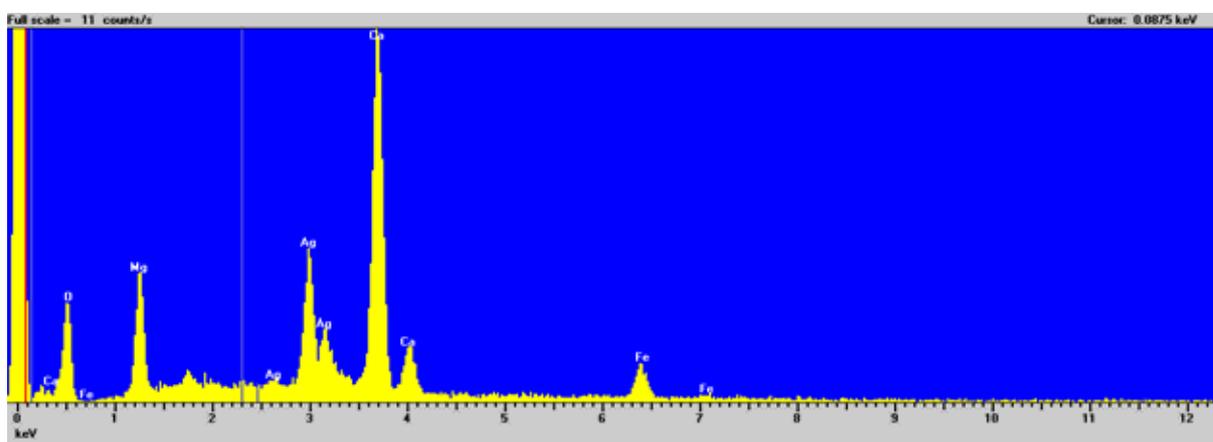


Figura 11A: Espectro de energia dispersiva (EDS) revelando a composição do recobrimento mineral formado por $((\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Mg})\text{CO}_3)$.

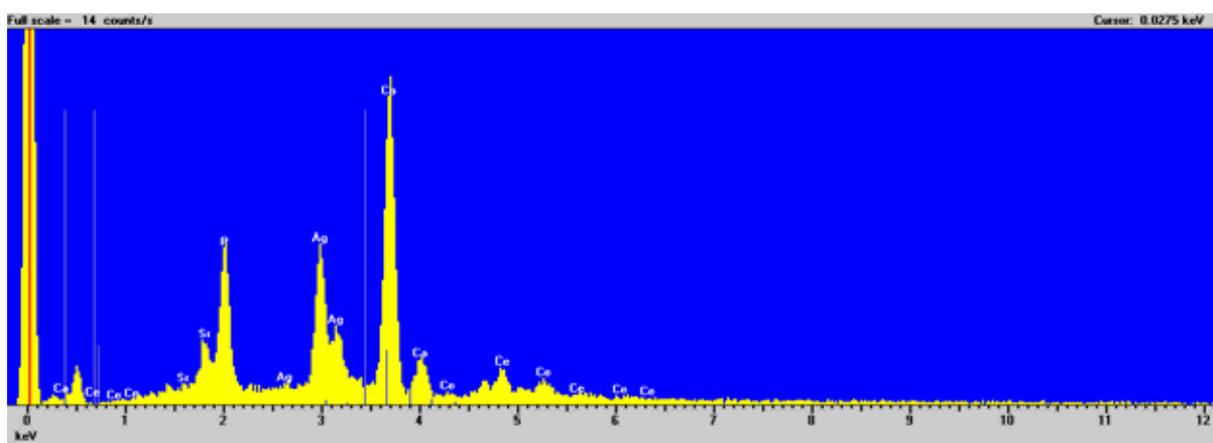


Figura 12A: Espectro de energia dispersiva (EDS) revelando a composição do recobrimento mineral formado por Ca-ancilita (Ce).

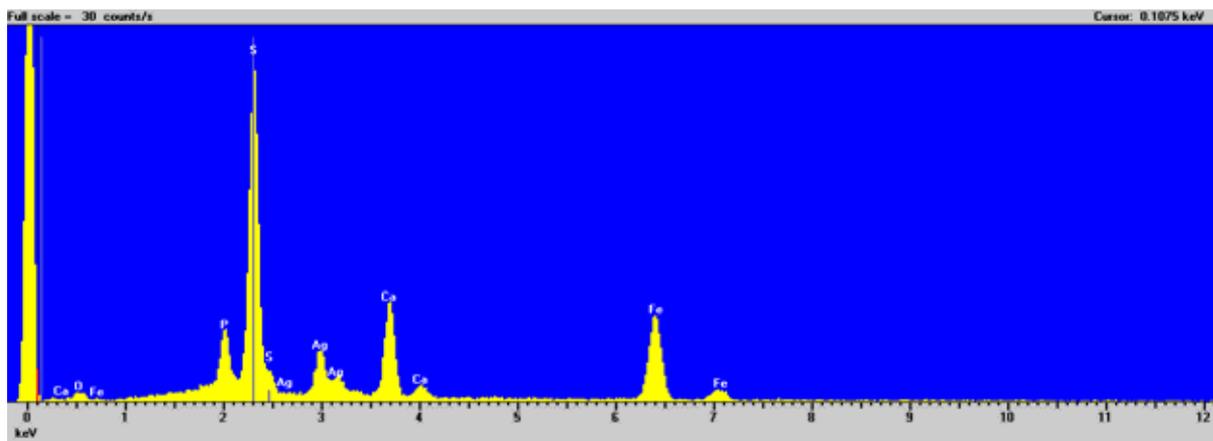


Figura 13A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando a pirita como inclusão e película recobridora.

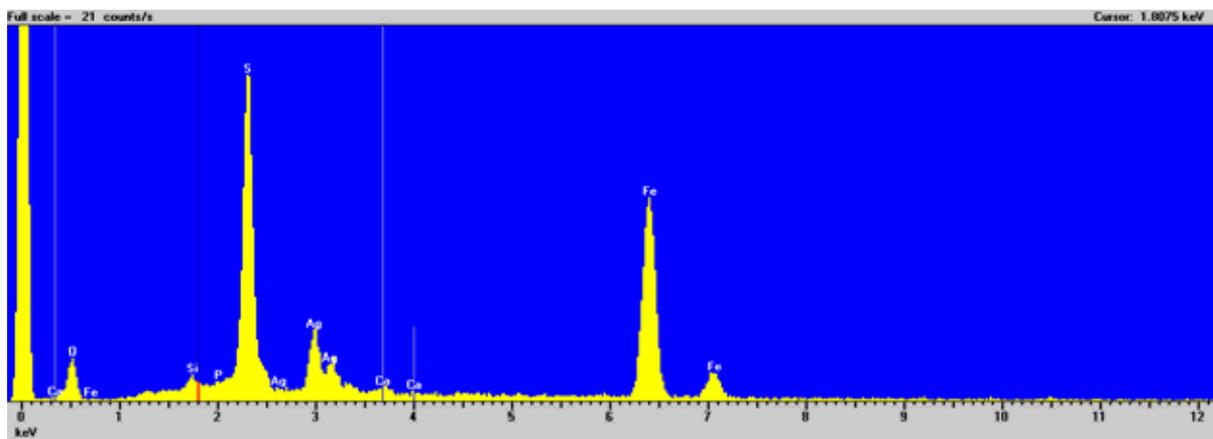


Figura 14A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase mineral agregada é uma pirita.

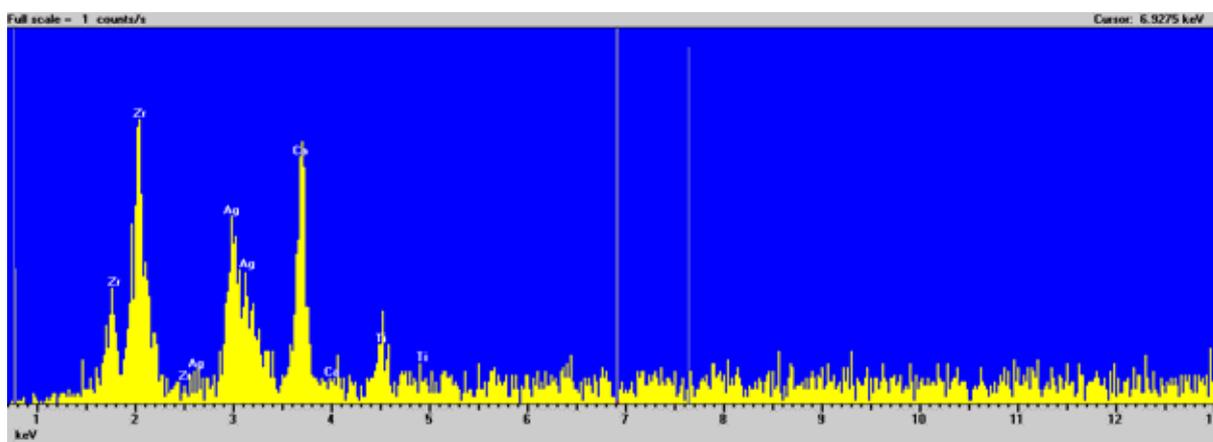


Figura 15A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento da fase cinza clara formada por zirconolita.

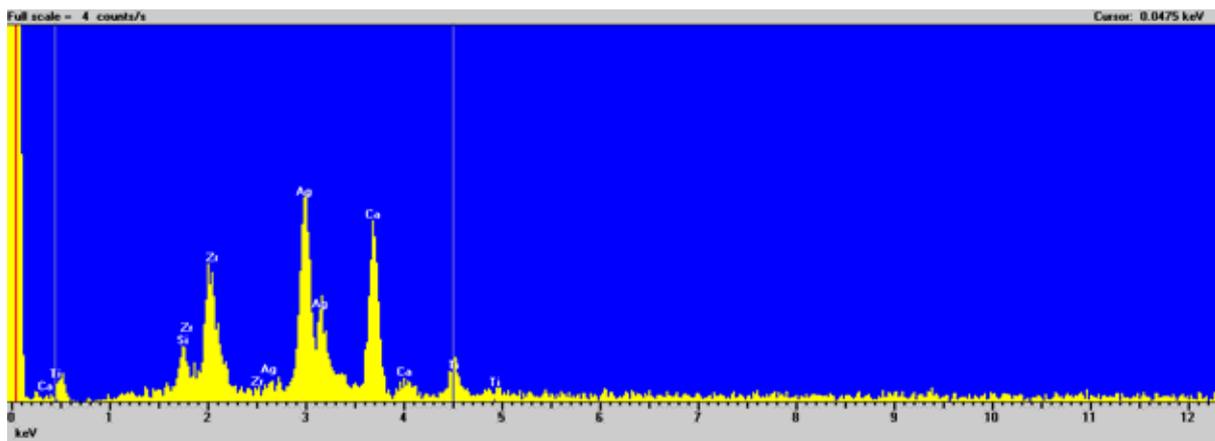


Figura 16A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento da fase cinza escura formada por zirkelita, com Si^{+4} na estrutura.

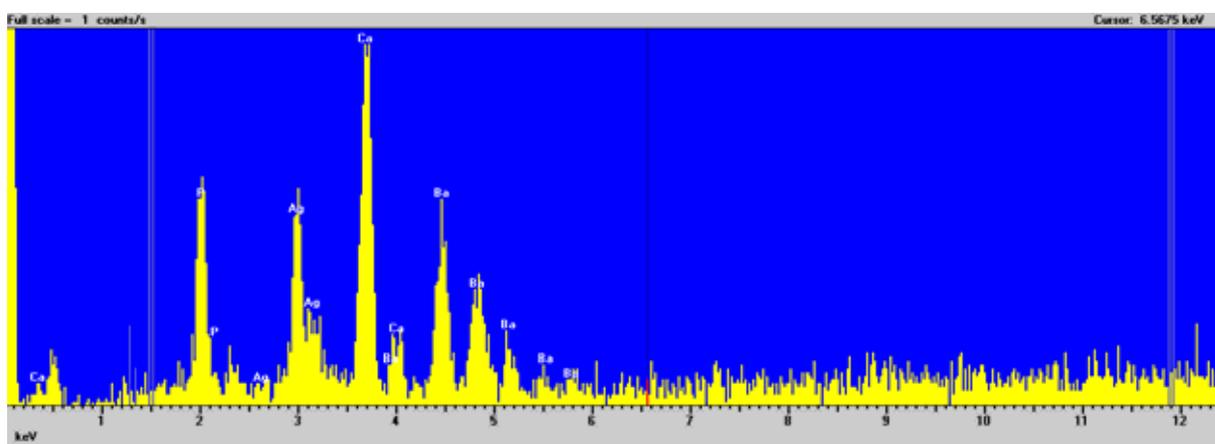


Figura 17A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento da fase clara formada por carbonato de bário (witherita).

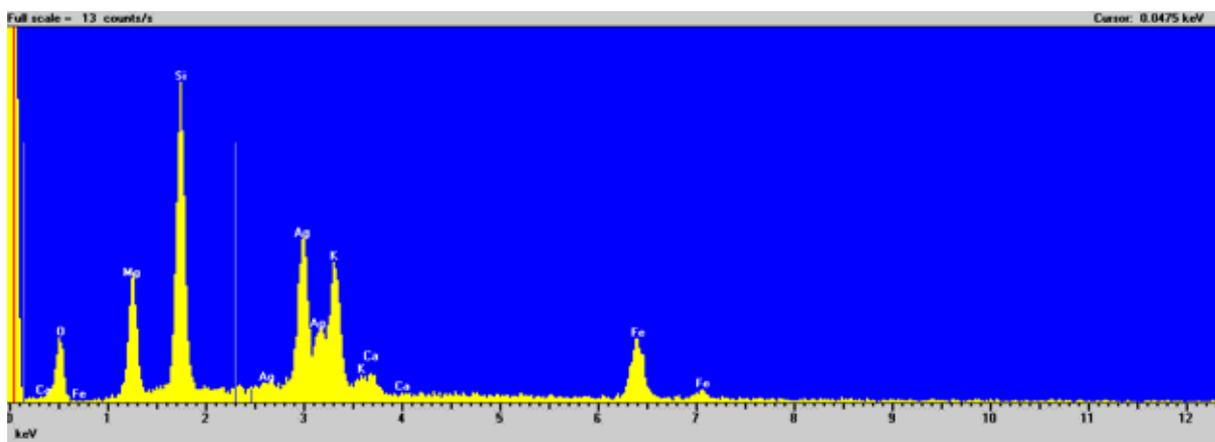


Figura 18A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento da fase escura formada por flogopita.

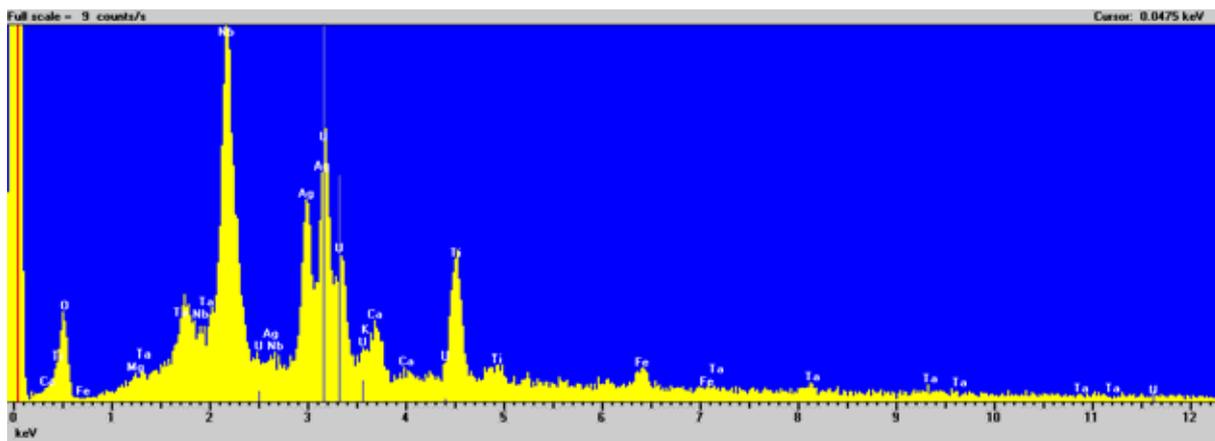


Figura 19A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do recobrimento da fase clara formada por inclusão de pirocloro.

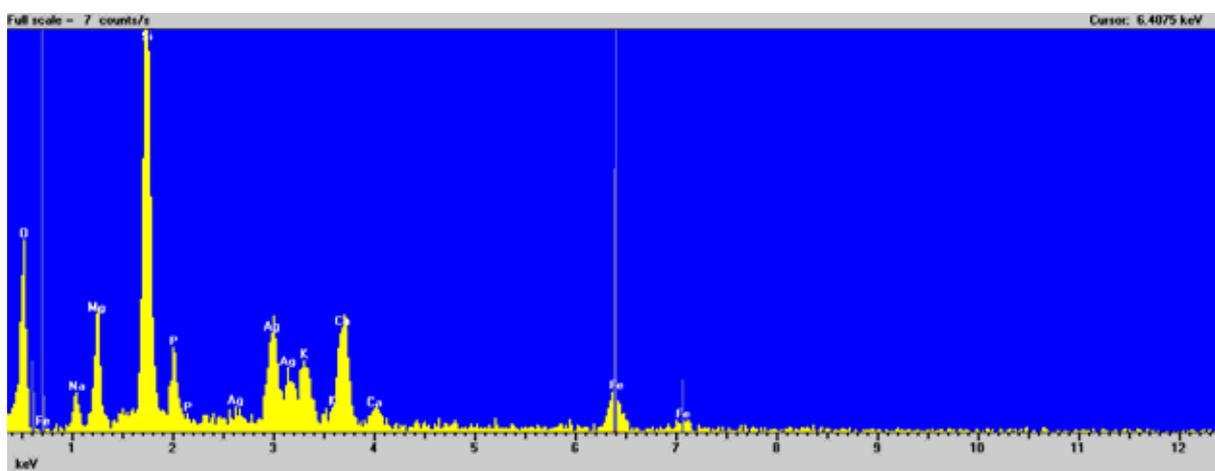


Figura 20A: Espectro de energia dispersiva realizada nas inclusões das agulhas mostrando a composição da flogopita.

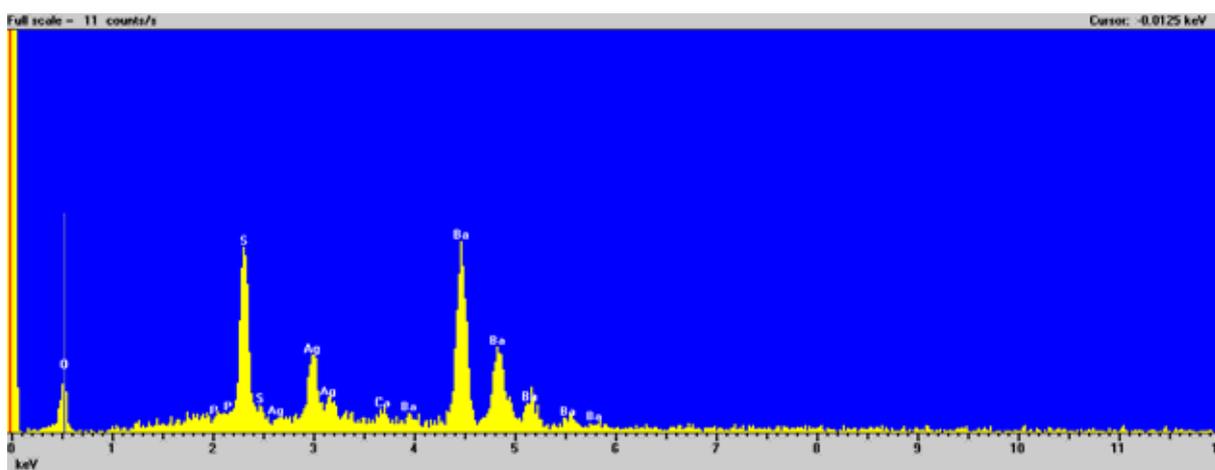


Figura 21A: Espectro de energia dispersiva (EDS) identificando as fases claras de barita.

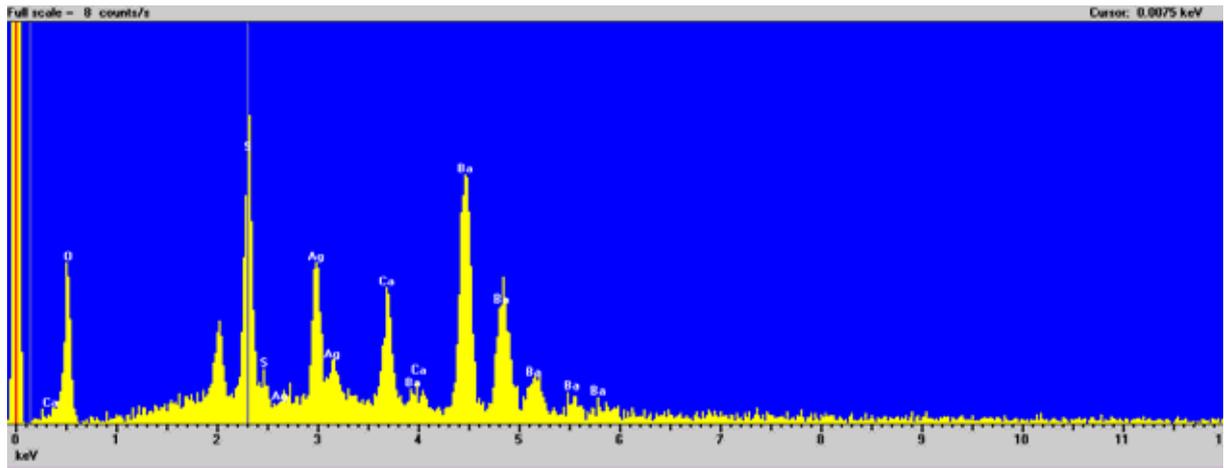


Figura 22A: Espectro de energia dispersiva (EDS) identificando a fase clara de barita.

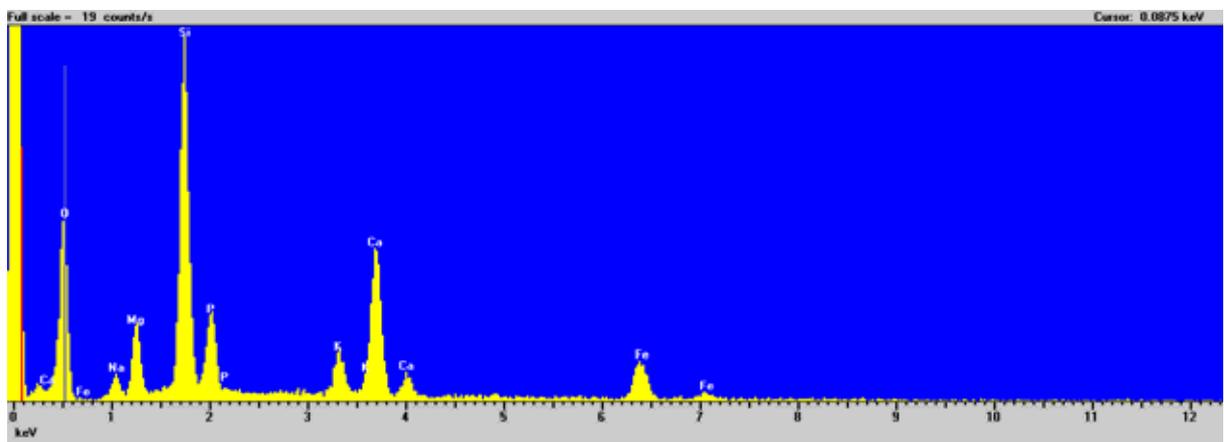


Figura 23A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase escura de recobrimento de flogopita.

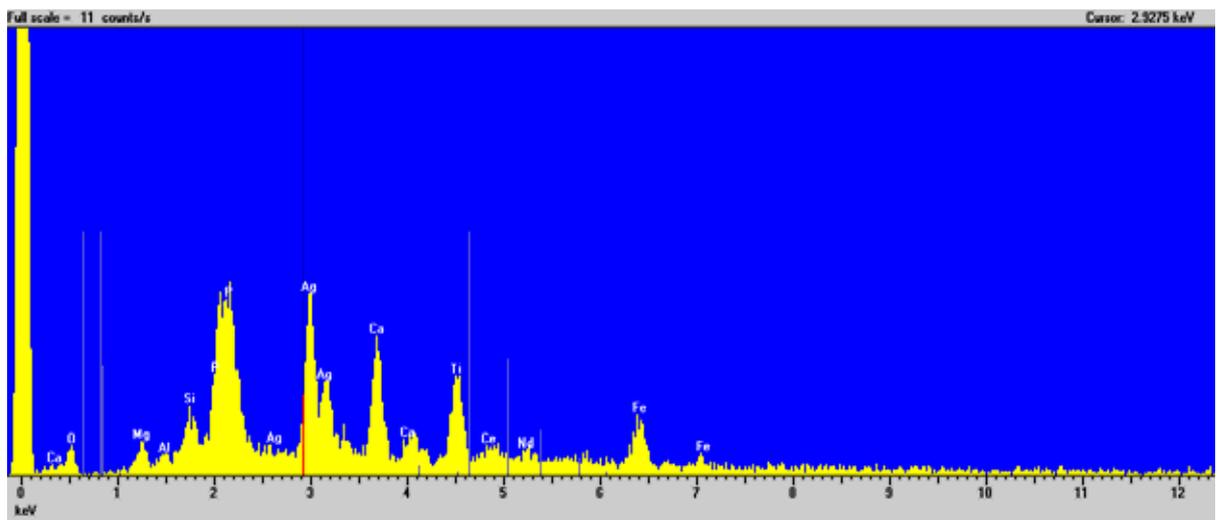


Figura 24A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando a composição do grão de perovskita.

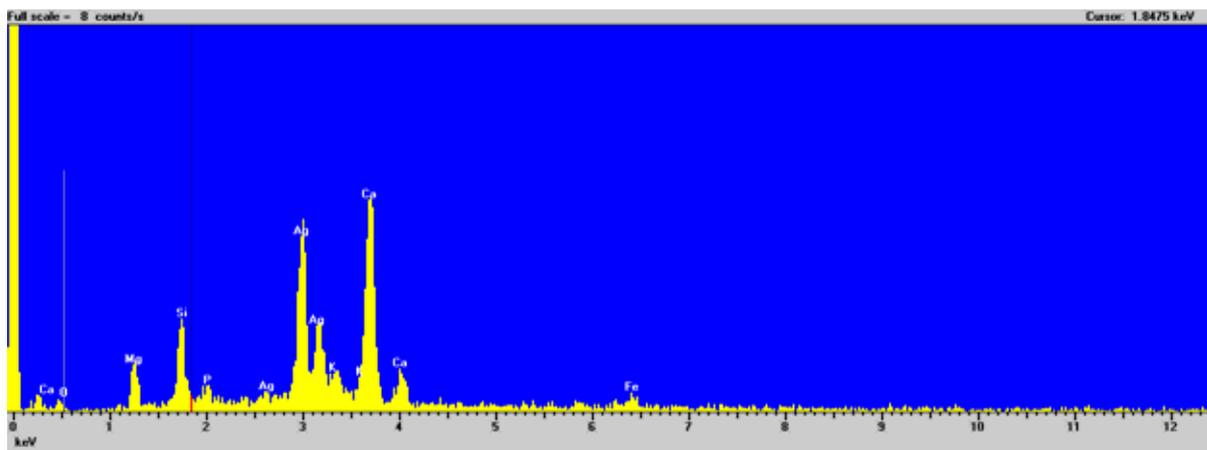


Figura 25A: Espectro de energia dispersiva (EDS) sobre a película mineral mostrando a composição química da flogopita.

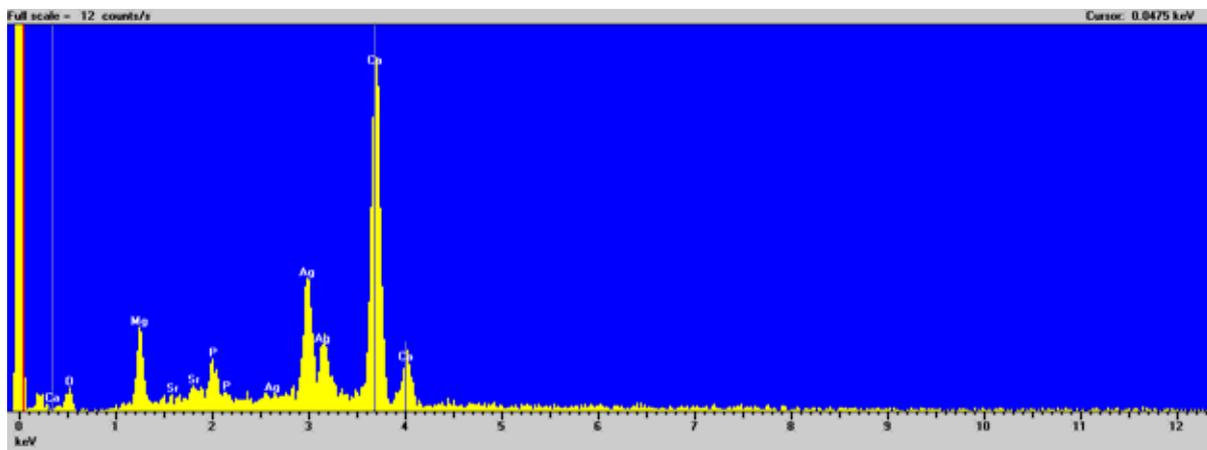


Figura 26A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película mineral mostrando a composição química da dolomita.

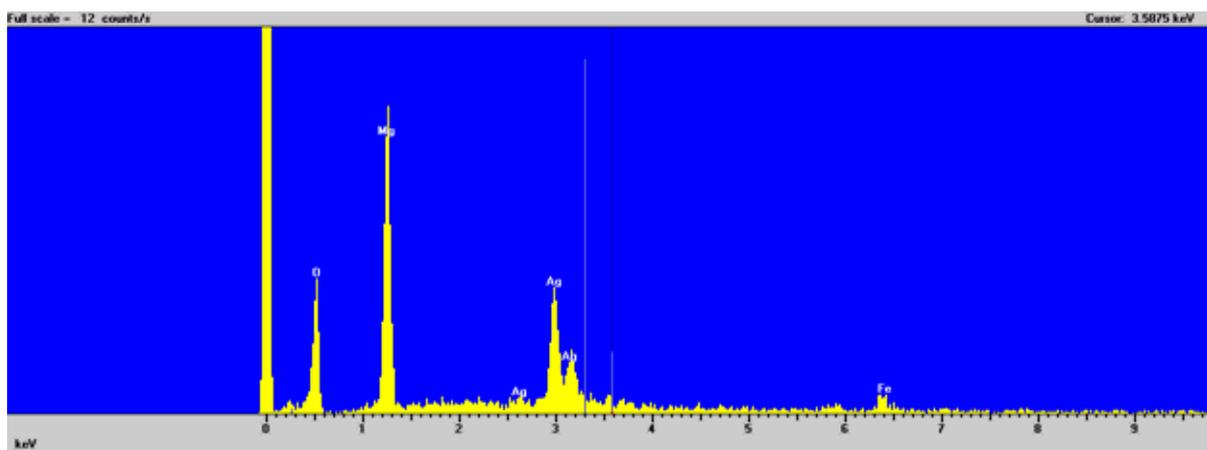


Figura 27A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película mineral mostrando a composição química da magnesita.

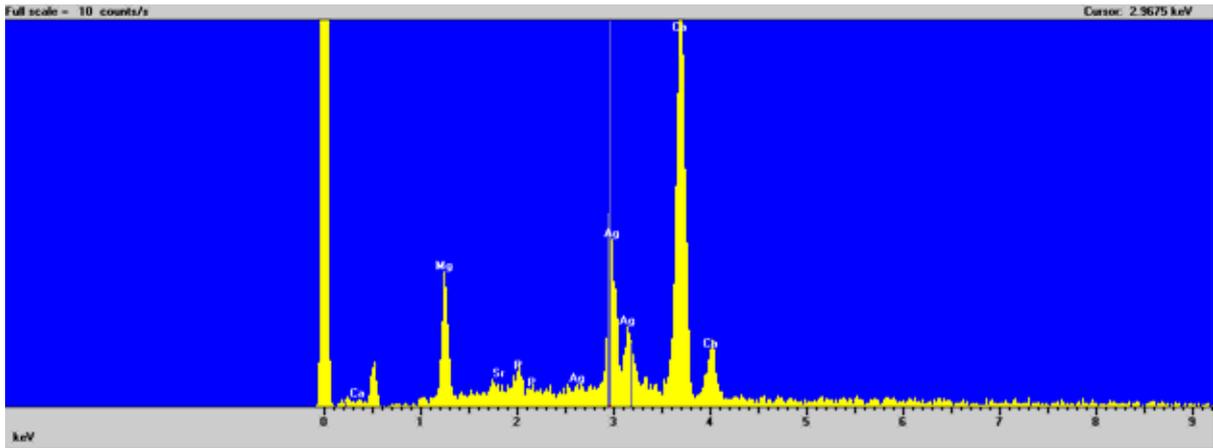


Figura 28A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película mineral mostrando a composição dolomítica da película.

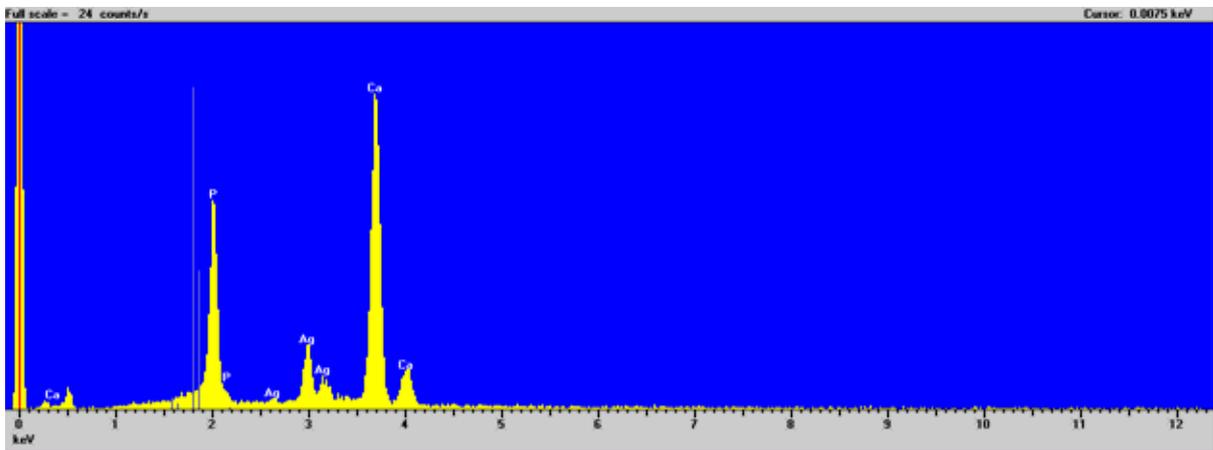


Figura 29A: Espectro de energia dispersiva (EDS) do grão de apatita.

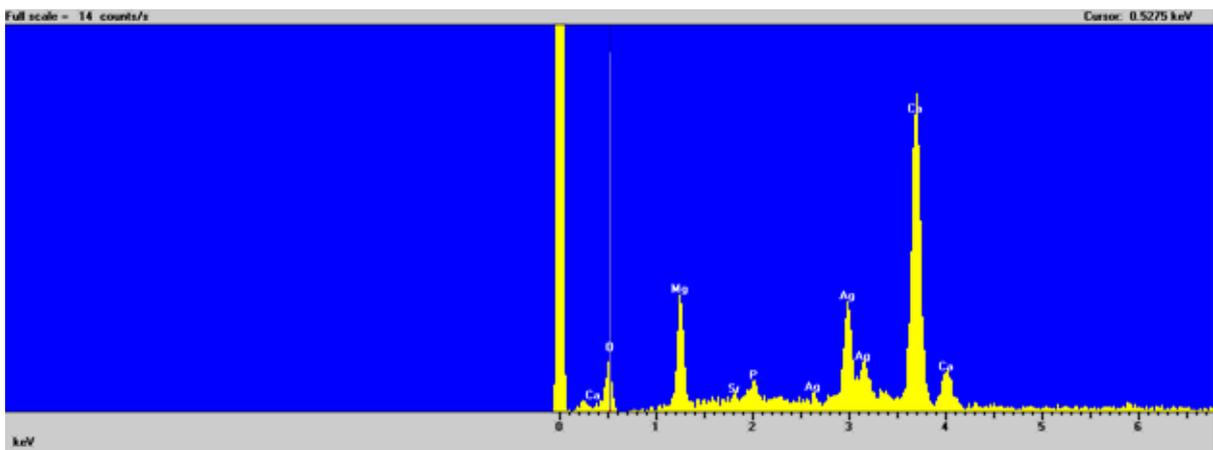


Figura 30A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película mineral mostrando a composição química da dolomita.

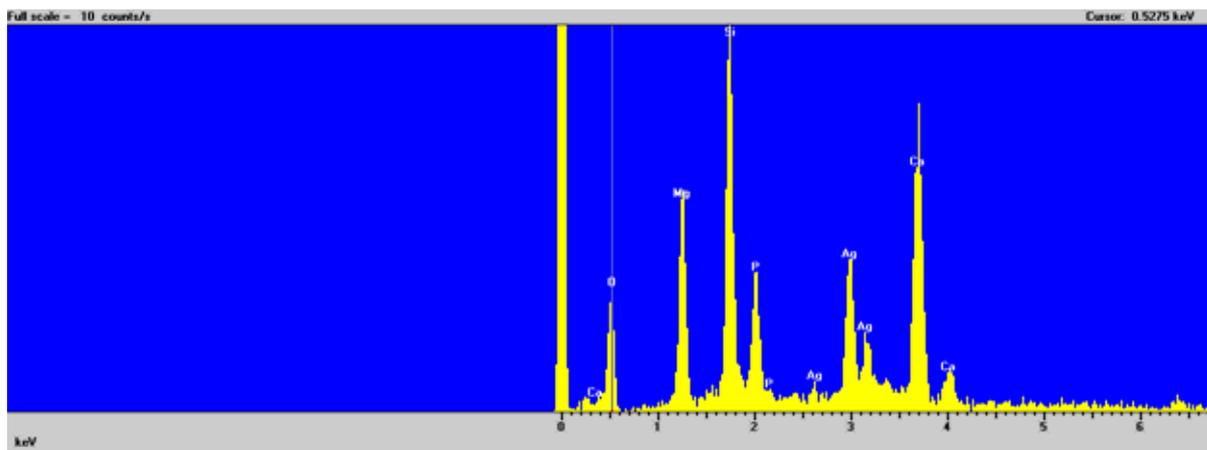


Figura 31A: Espectro de energia dispersiva sobre película de matiz cinza escura formada por piroxênio.

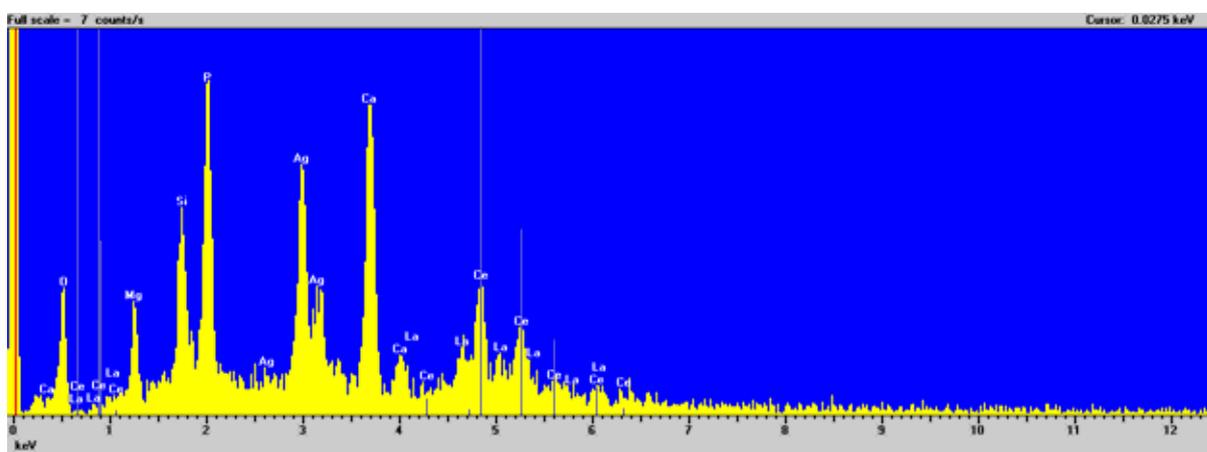


Figura 32A: Espectro de energia dispersiva sobre as pequenas películas tabulares (fase clara) de bastnaesita (carbonato de terras raras).

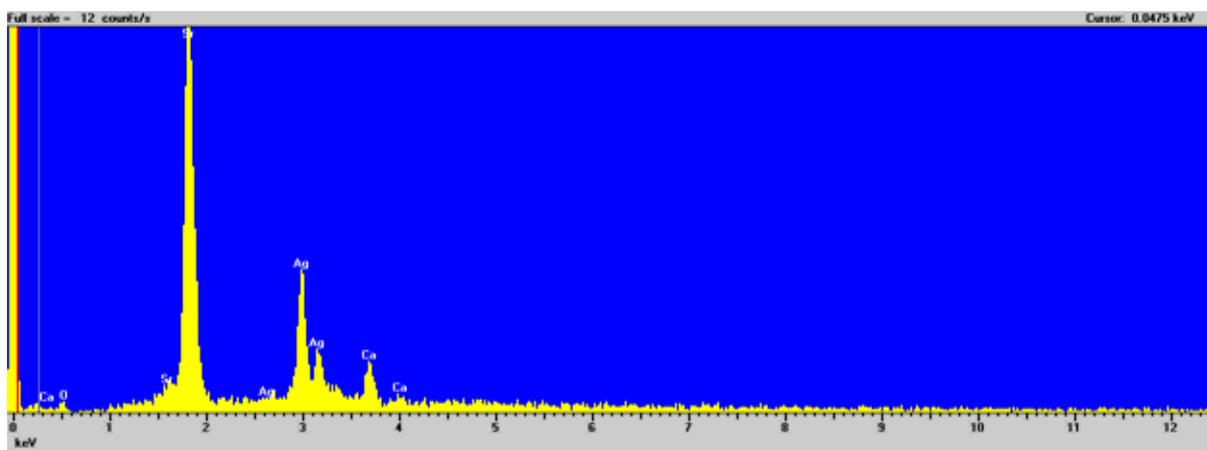


Figura 33A: Espectro de energia dispersiva (EDS) realizada na película clara formada por estroncianita.

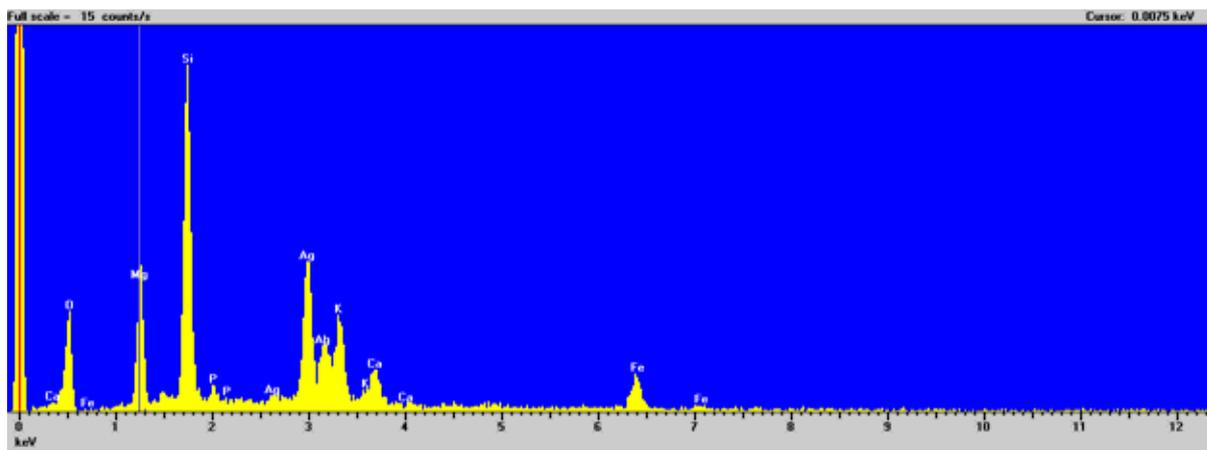


Figura 34A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na película de matiz cinza escura, formada por flogopita.

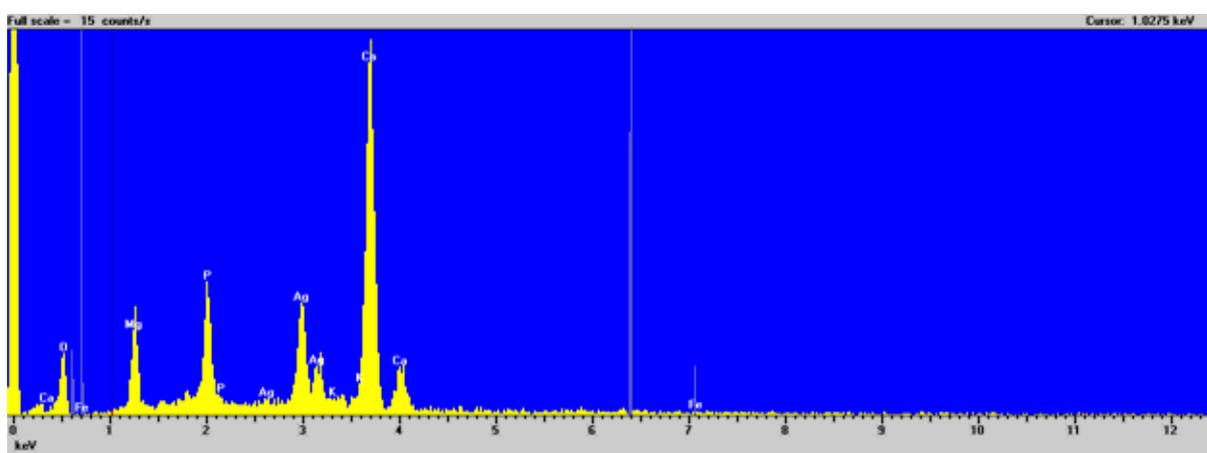


Figura 35A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na película de matiz cinza média, formada por dolomita.

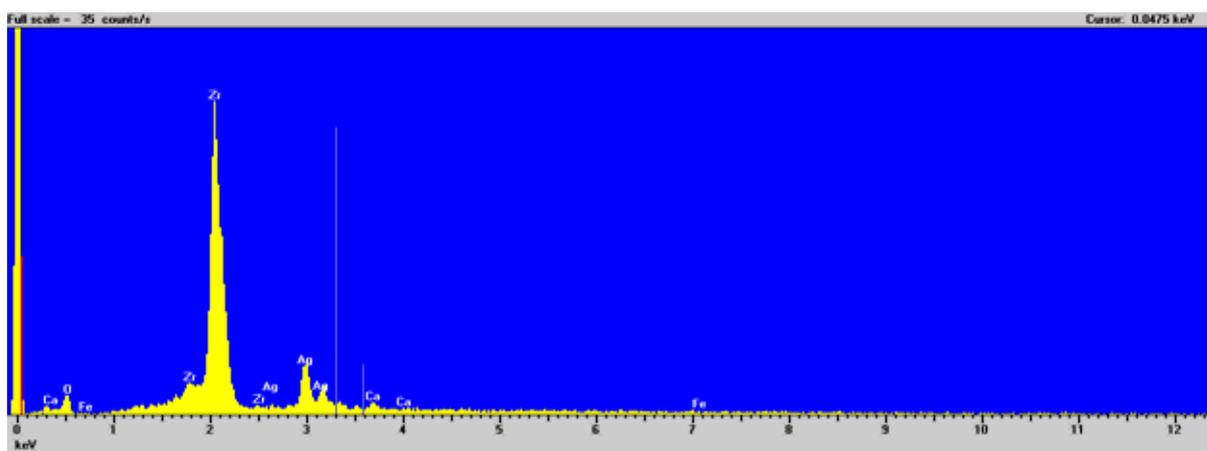


Figura 36A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da inclusão de baddeleyta.

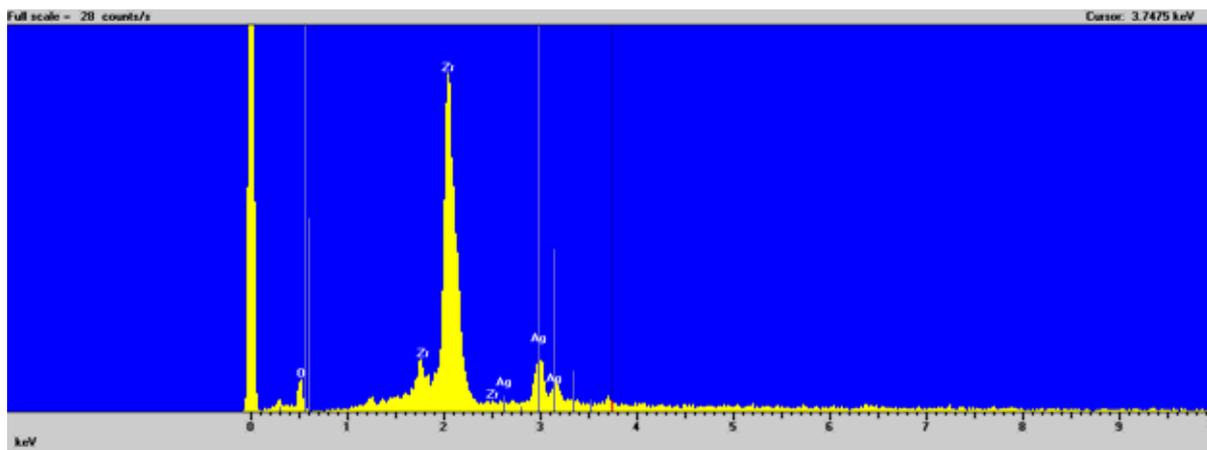


Figura 37A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da inclusão de baddeleyta.

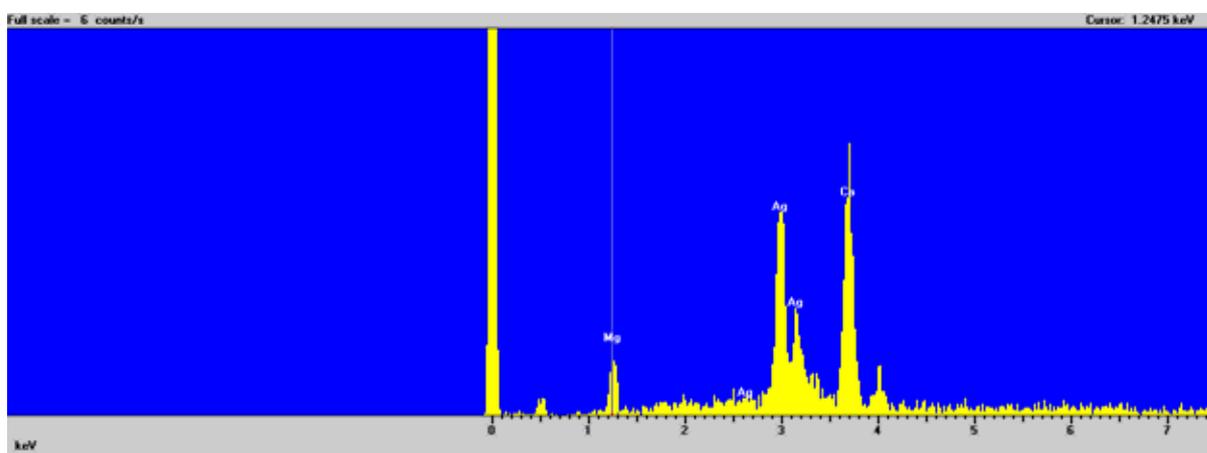


Figura 38A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na película formada por dolomita.

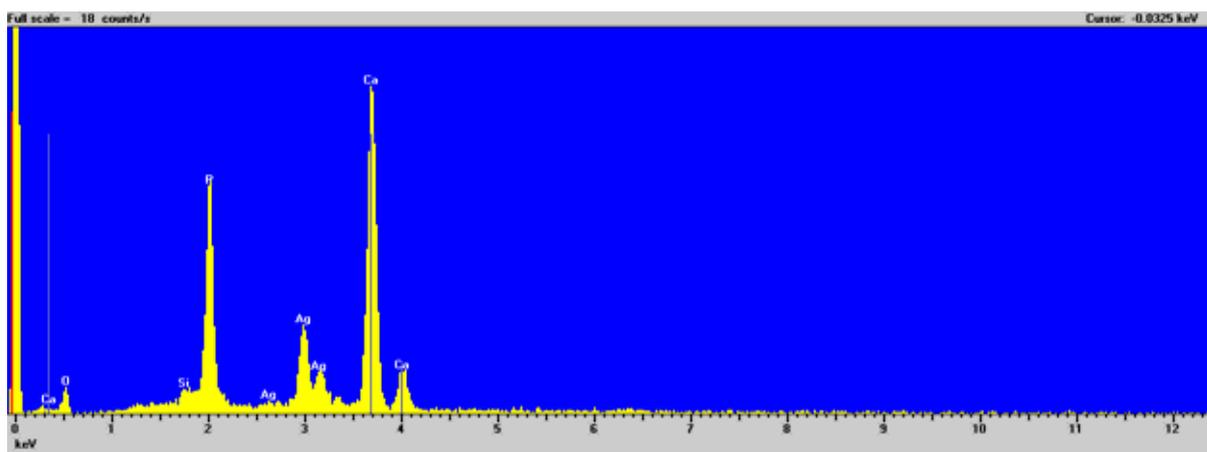


Figura 39A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da superfície do grão de apatita.

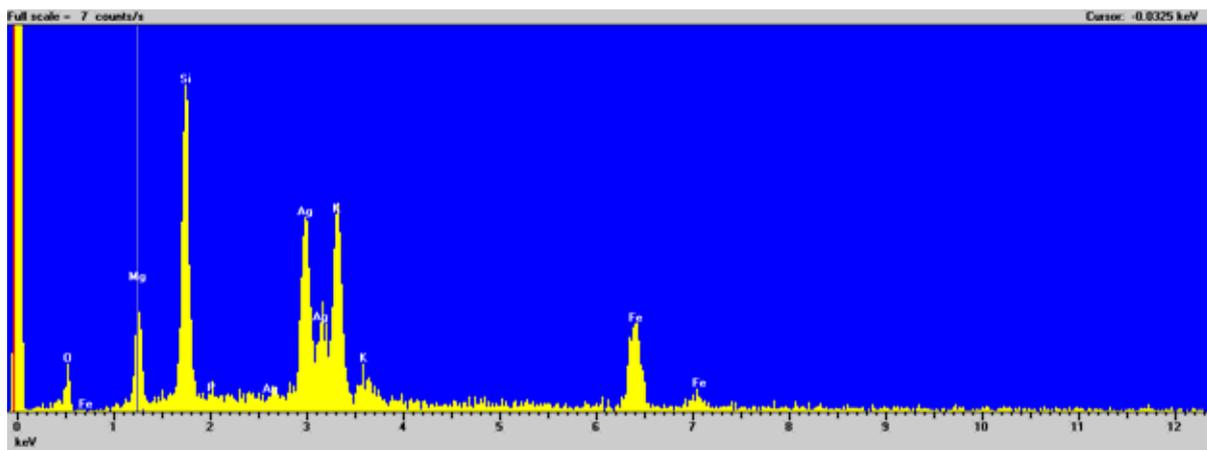


Figura 40A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da cobertura cinza média formada por flogopita.

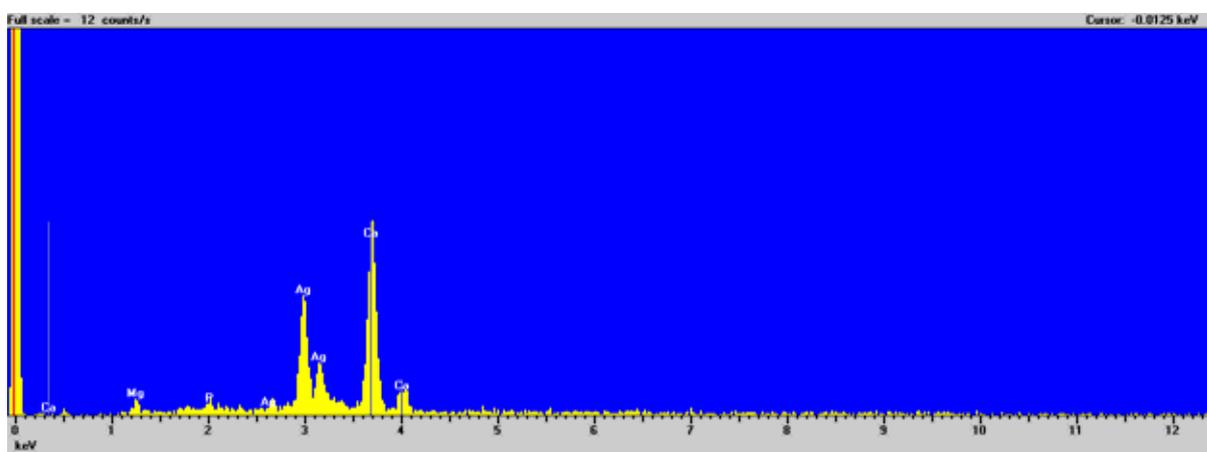


Figura 41A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da película cinza escura (calcita).

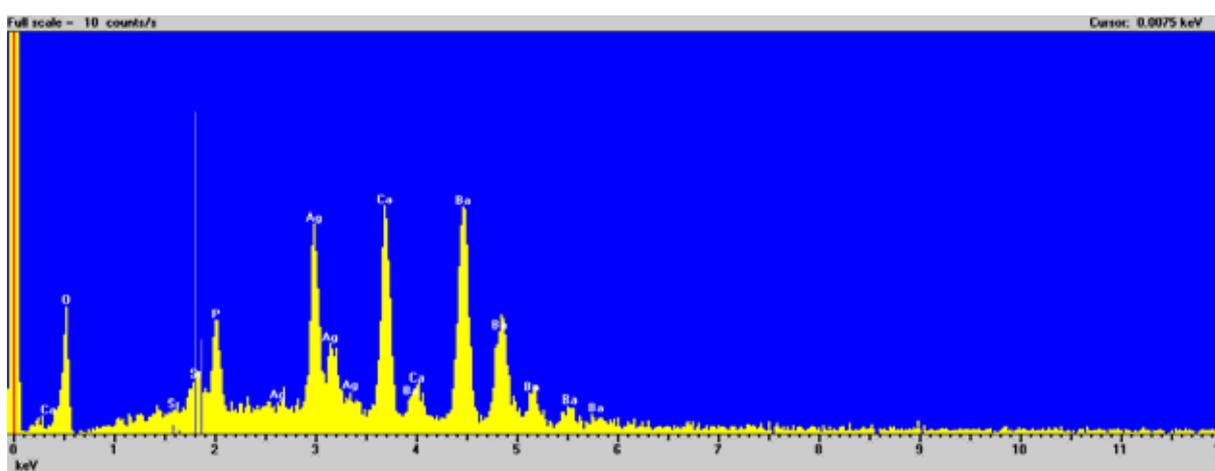


Figura 42A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da fase clara formada por bastnaesita, este último ocorre em menor quantidade.

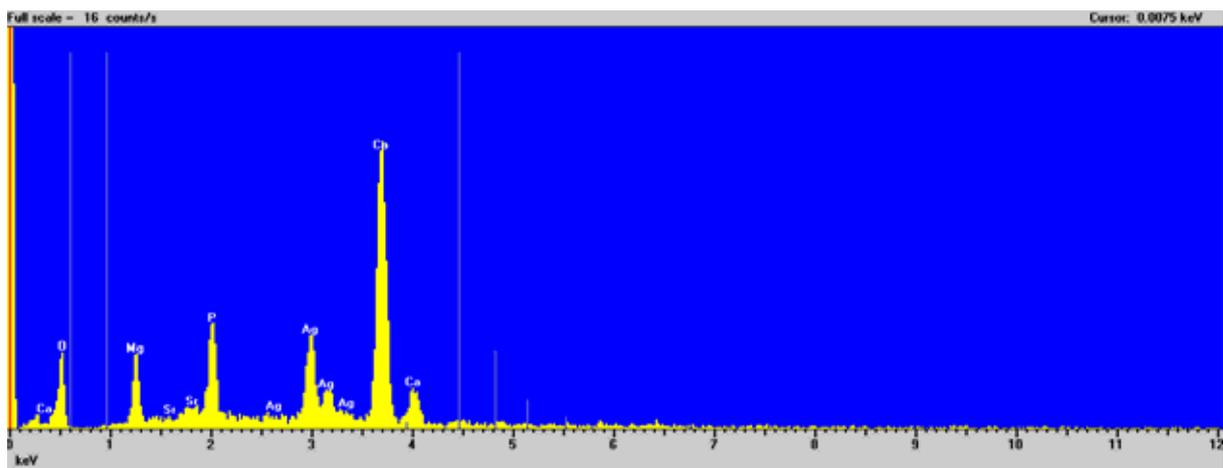


Figura 43A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da fase cinza escura formada por dolomita.

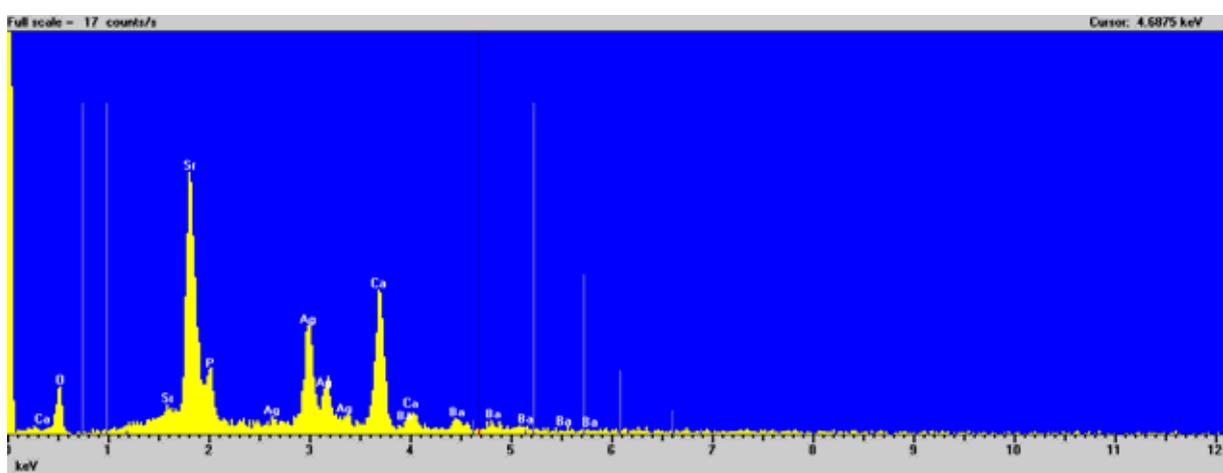


Figura 44A: Espectro de energia dispersiva (EDS) sobre película de matiz cinza claro formado por estroncianita, com Ca e Ba.

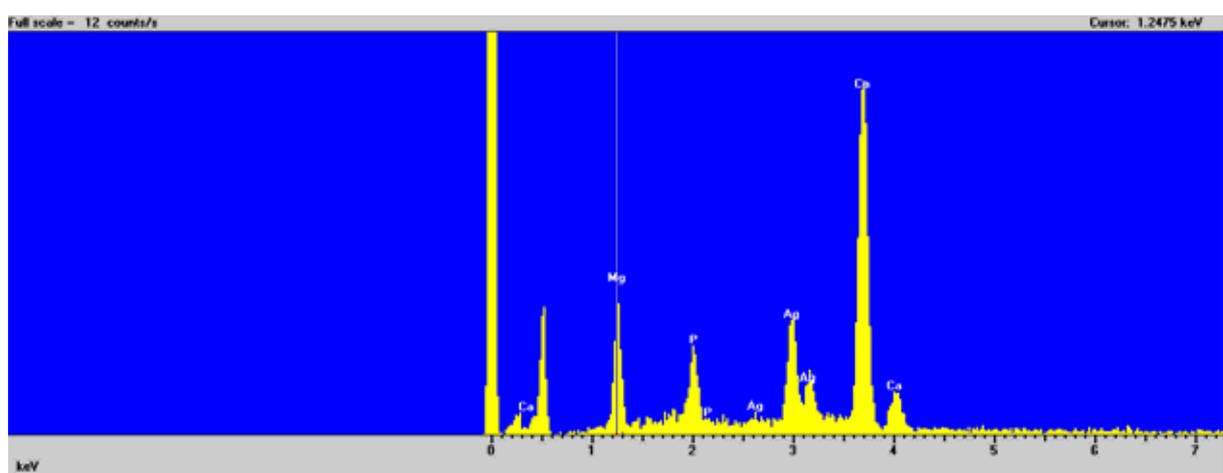


Figura 45A- Espectro de energia dispersiva da dolomita.

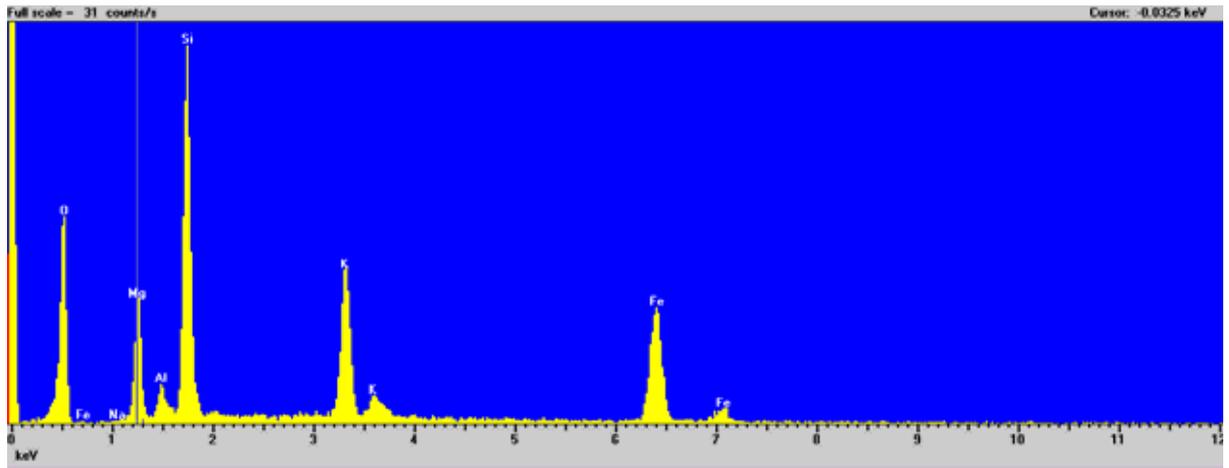


Figura 49A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase escura composta por flogopita.

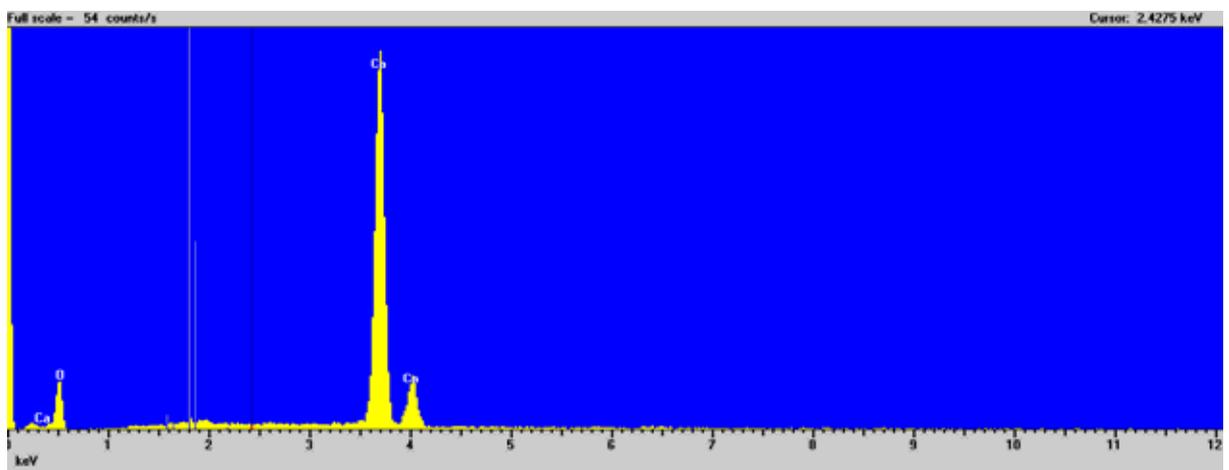


Figura 50A- Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase cinza escura composta por calcita.

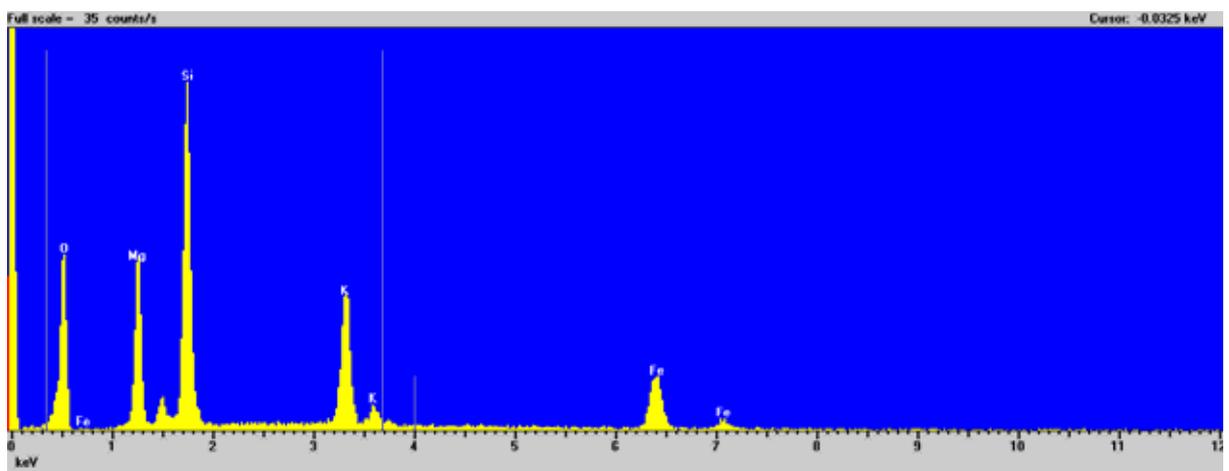


Figura 51A- Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase escura composta por flogopita.

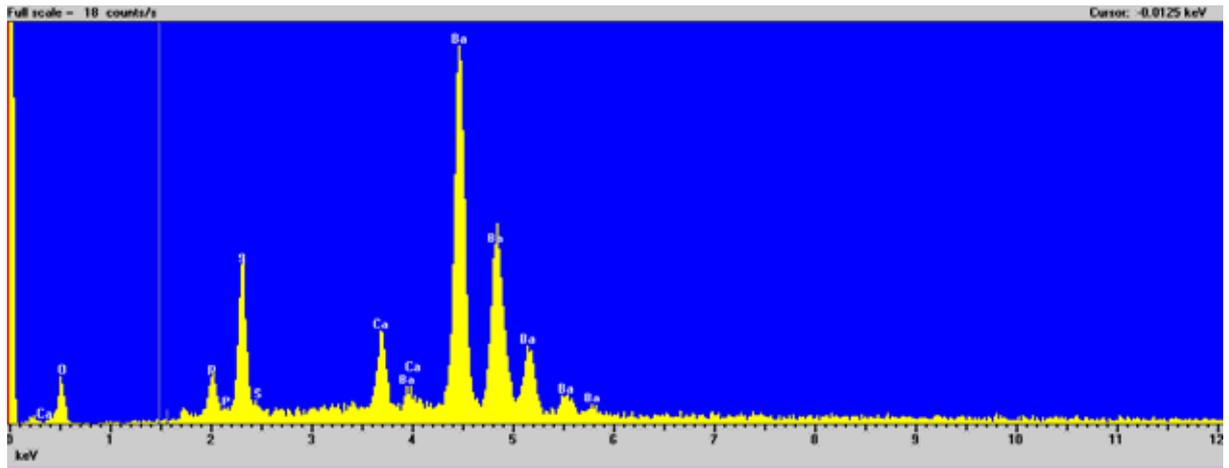


Figura 52A- Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara composta por barita.

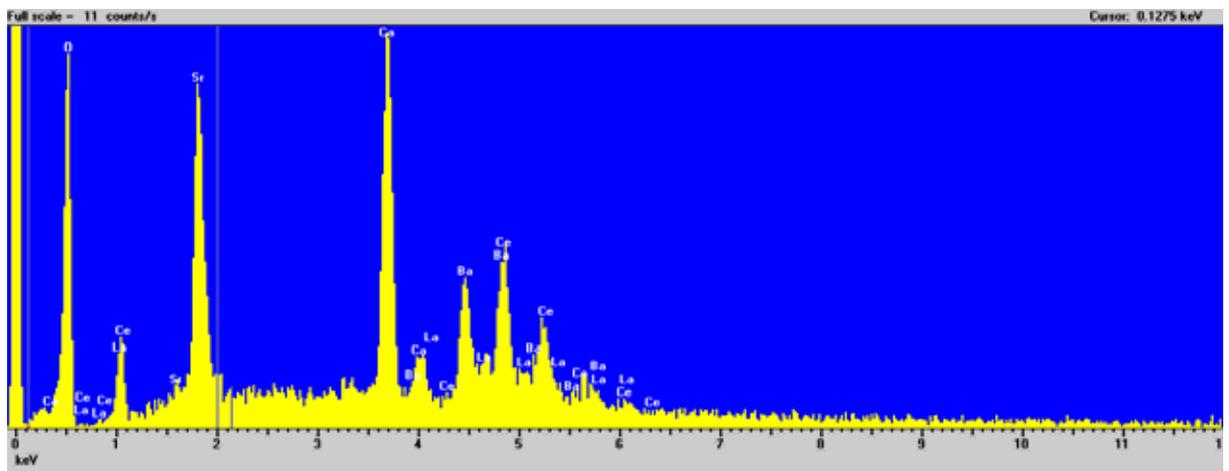


Figura 53A- Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase cinza clara composta por burbankita.

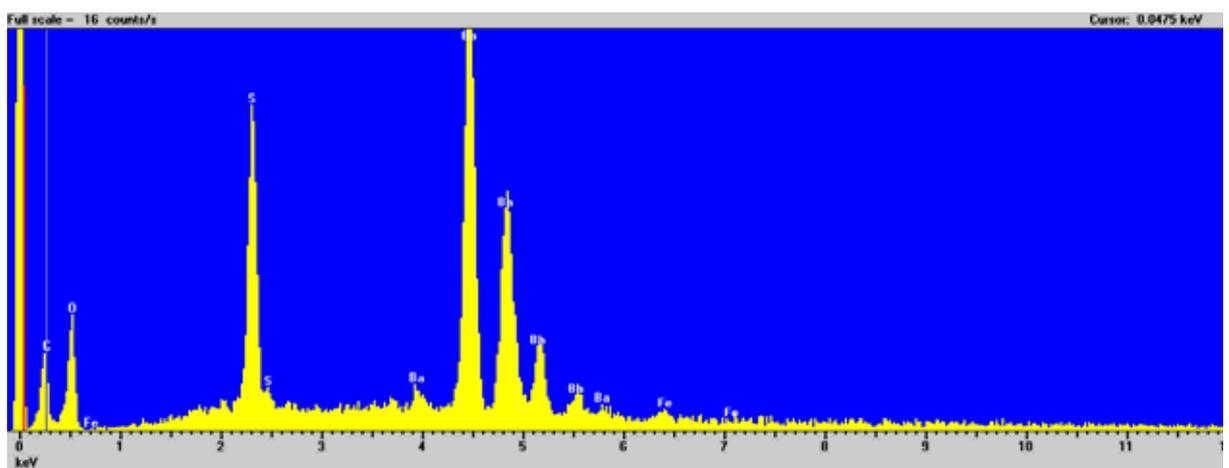


Figura 54A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara composta por barita.

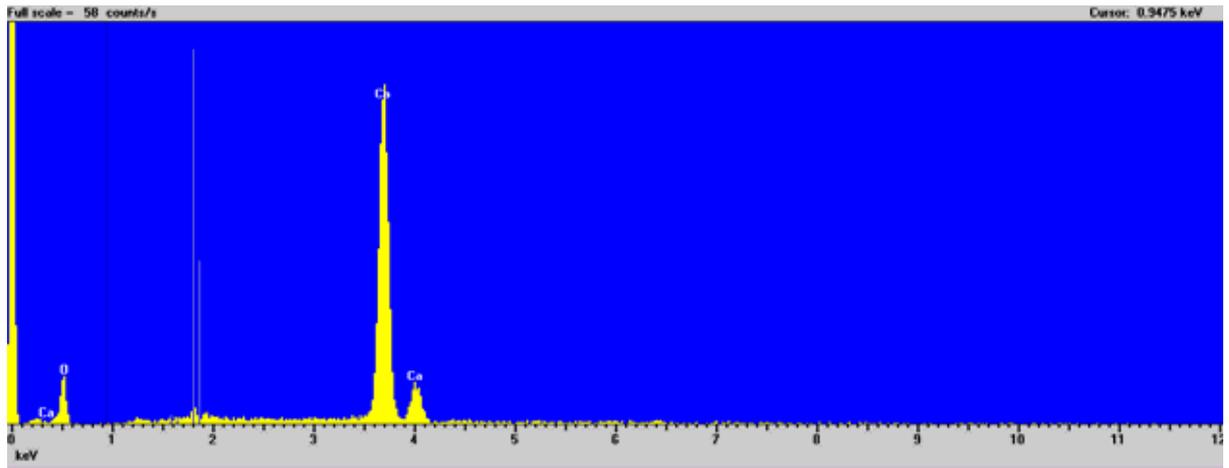


Figura 55A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara composta por calcita.

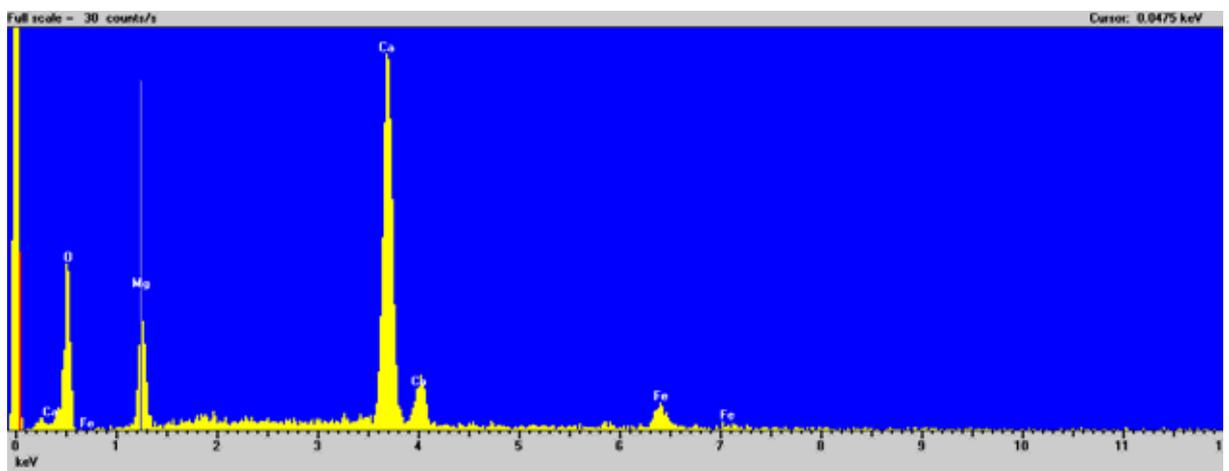


Figura 56A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase escura composta por dolomita.

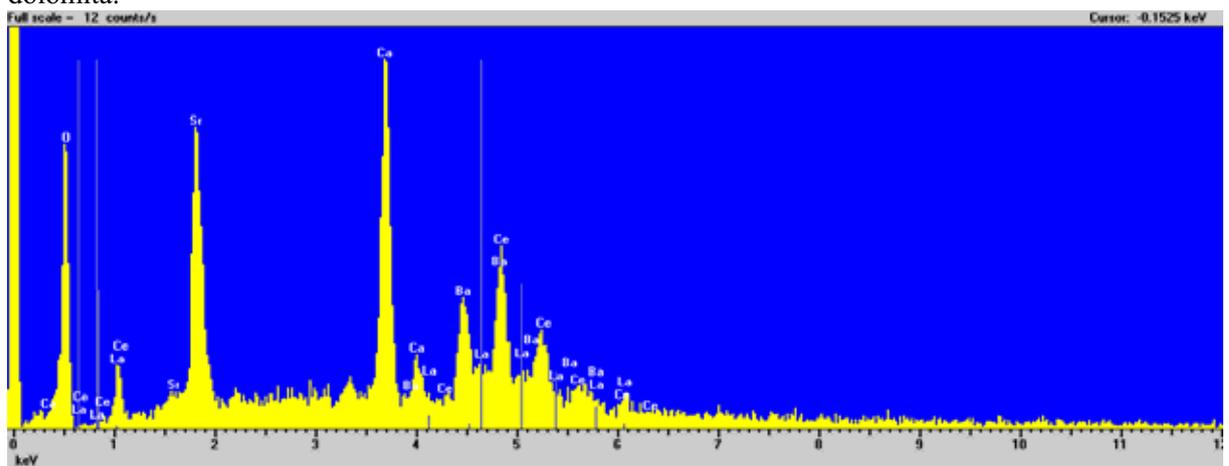


Figura 57A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase cinza clara composta por burbankita.

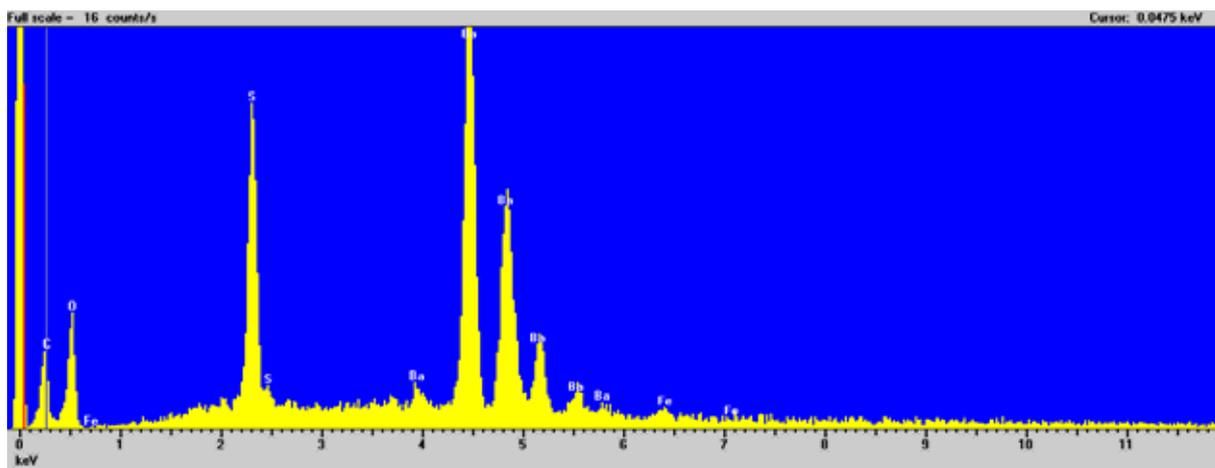


Figura 58A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara composta por barita.

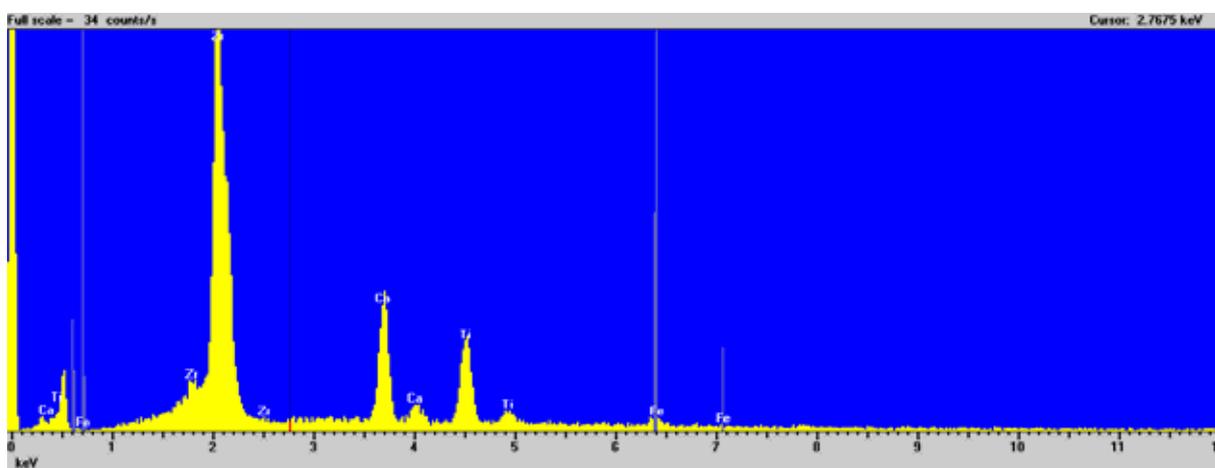


Figura 59A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara formada por zirconolita.

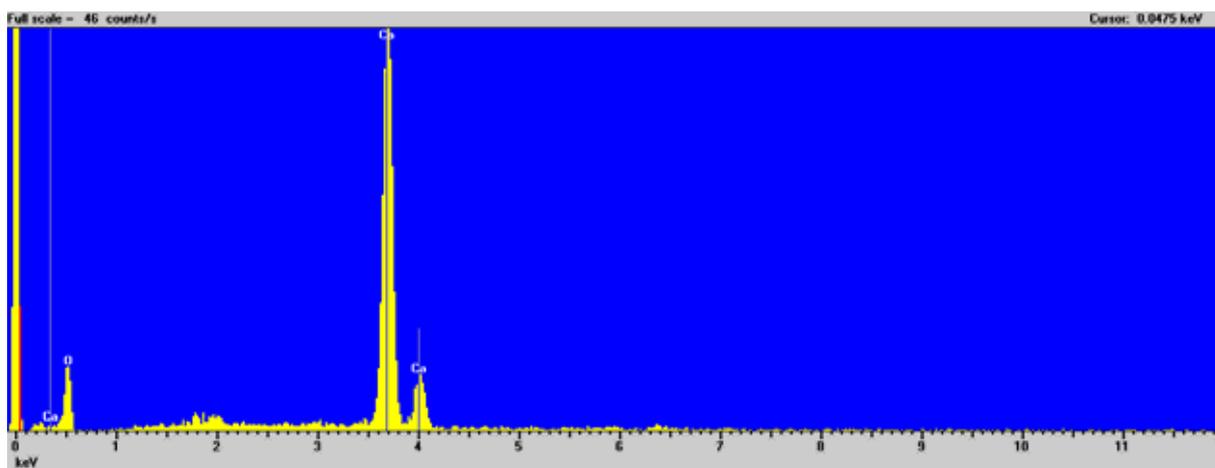


Figura 60A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara formada por calcita.

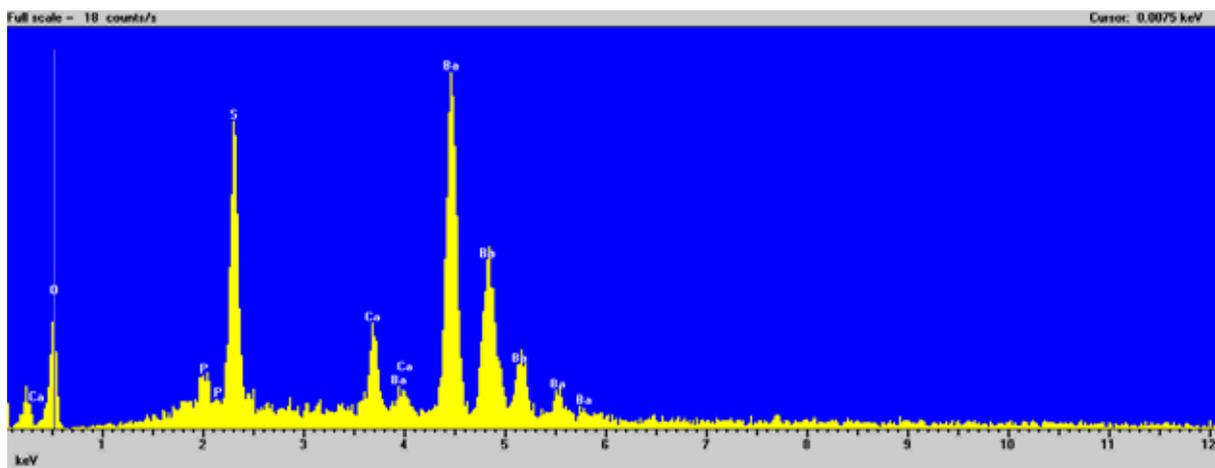


Figura 61A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara formada por barita.

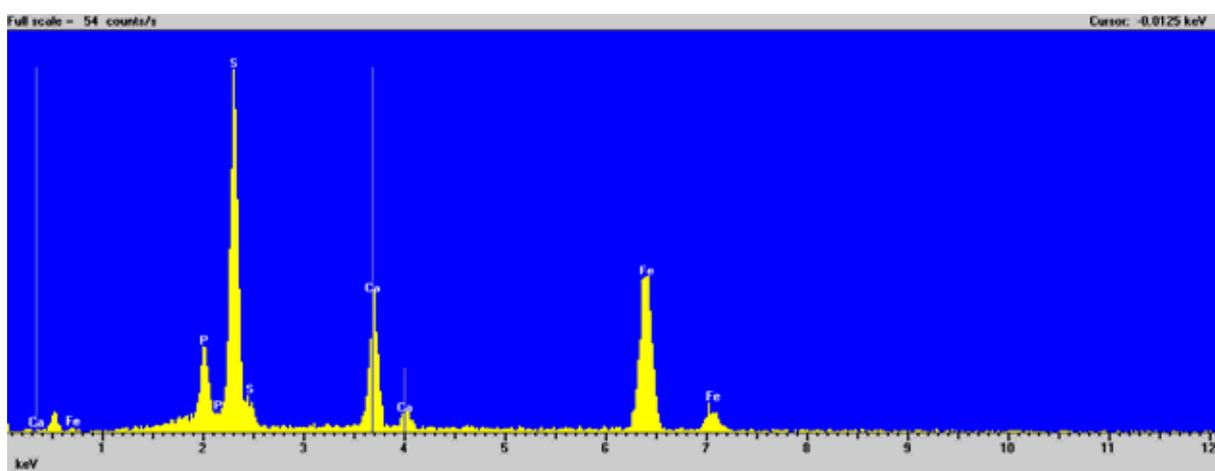


Figura 62A: Espectro de energia dispersiva (EDS) mostrando que a fase clara formada por pirita.

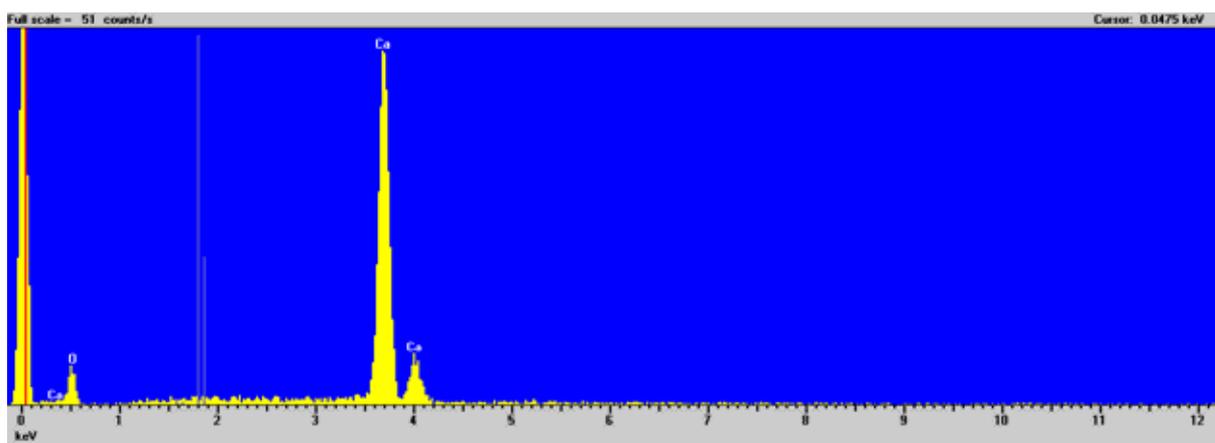


Figura 63A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da inclusão de calcita na apatita do foscrito.

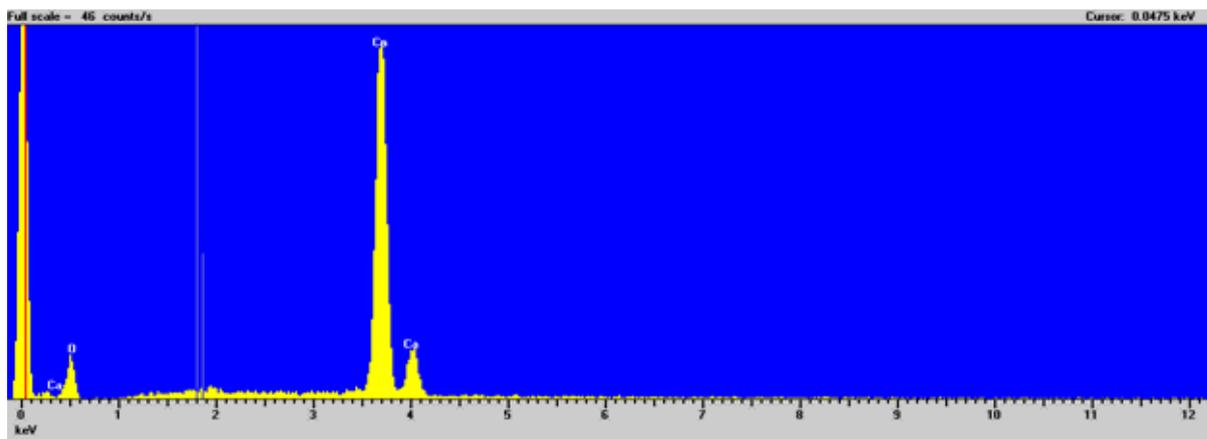


Figura64A: Espectro de energia dispersiva (EDS) de calcita ocorrendo como agregado na apatita.

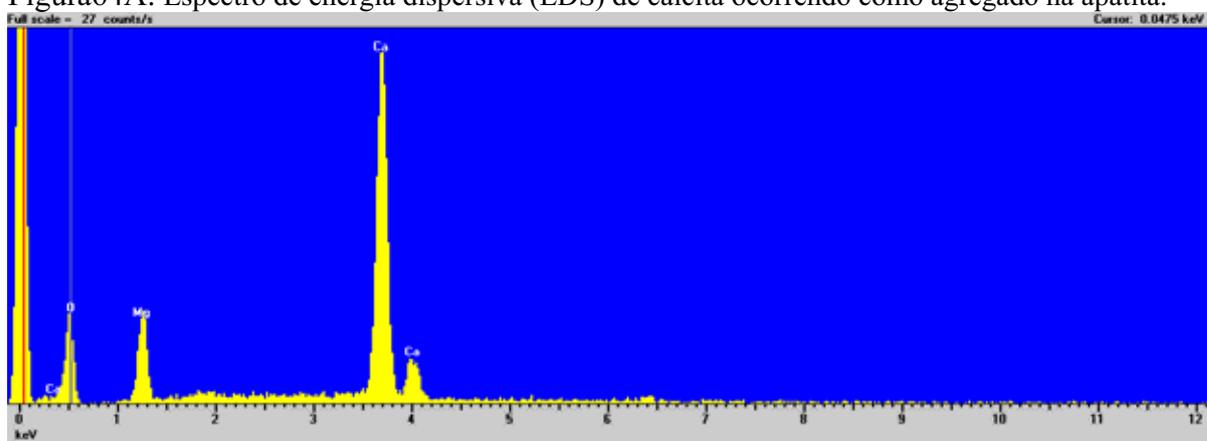


Figura 65A: Espectro de energia dispersiva (EDS) de dolomita, que ocorre como inclusão dentro do grão agregado de calcita.

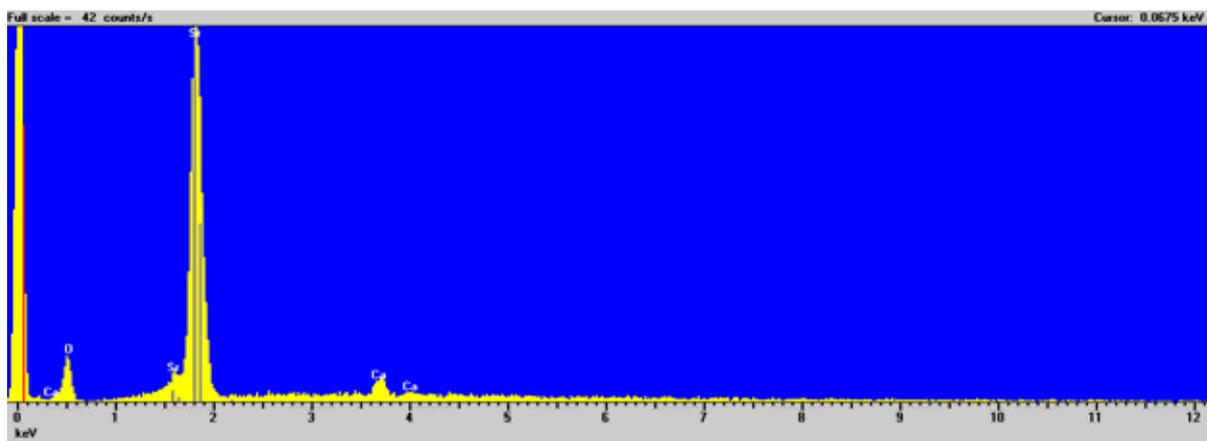


Figura 66A: Espectro de energia dispersiva (EDS) da inclusão de estroncianita (fase clara) no agregado calcítico.

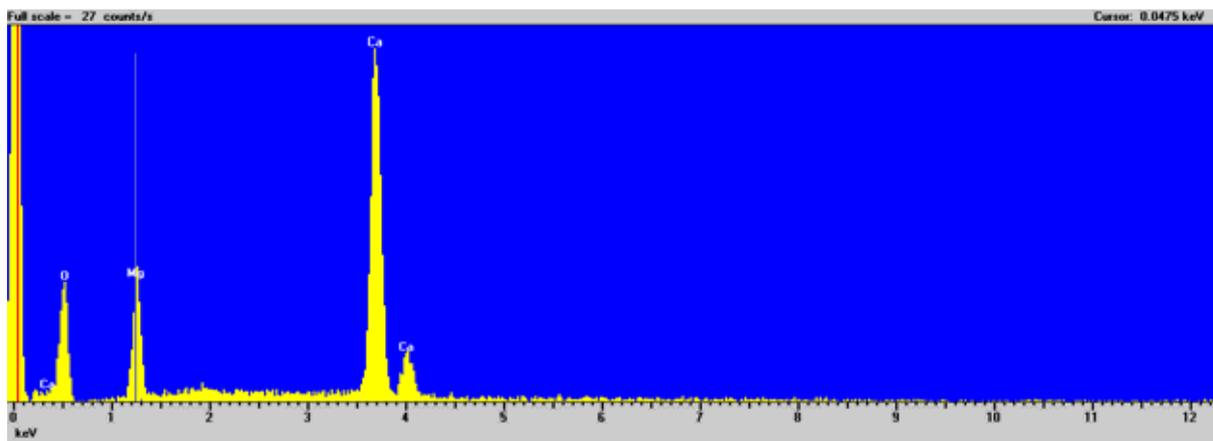


Figura 67A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na inclusão de dolomita na apatita.

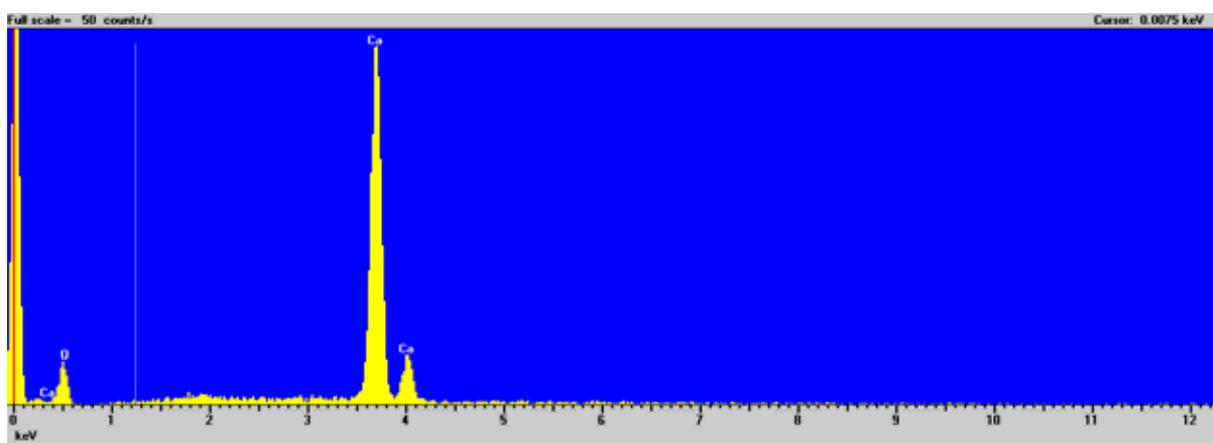


Figura 68A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na inclusão de calcita na apatita.

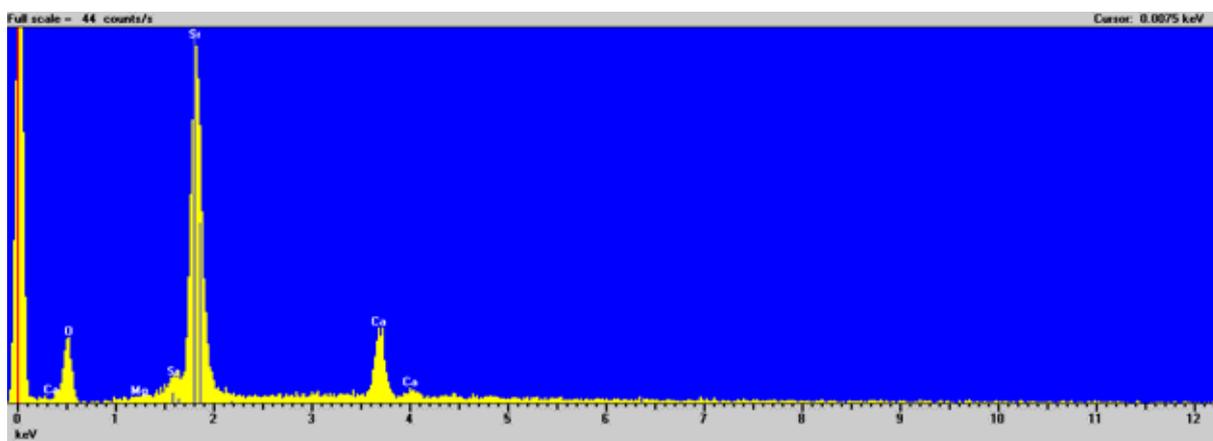


Figura 69A: Espectro de energia dispersiva (EDS) na inclusão de estroncianita na dolomita.

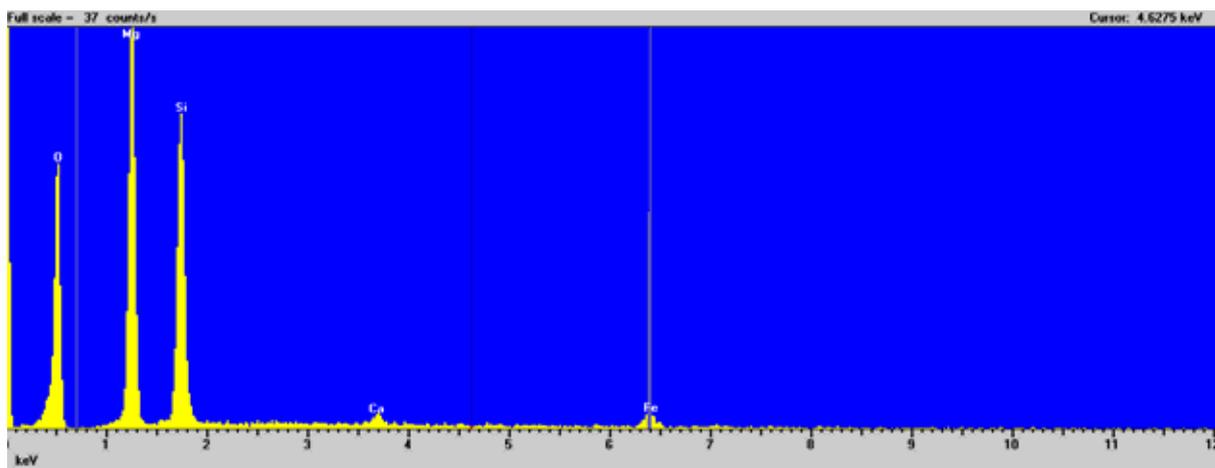


Figura 70A- Espectro de energia dispersiva da inclusão de piroxênio.

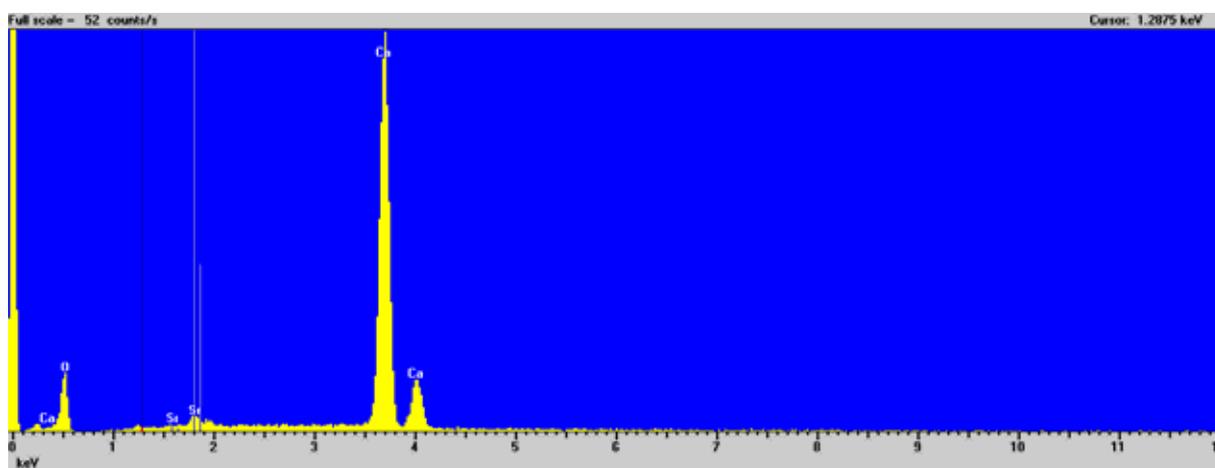


Figura 71A- Espectro de energia dispersiva da inclusão de calcita.

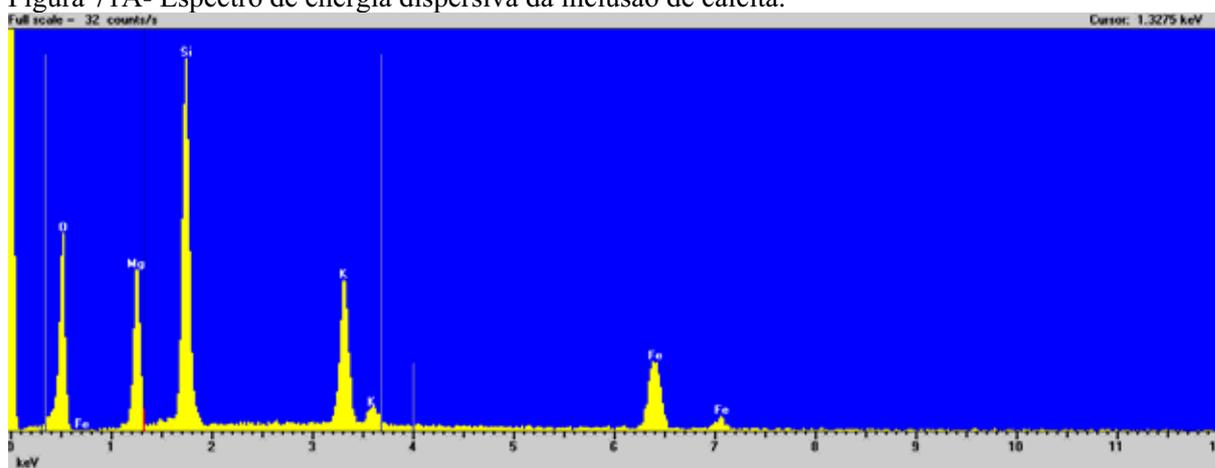


Figura 72A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza médio possui composição flogopítica.

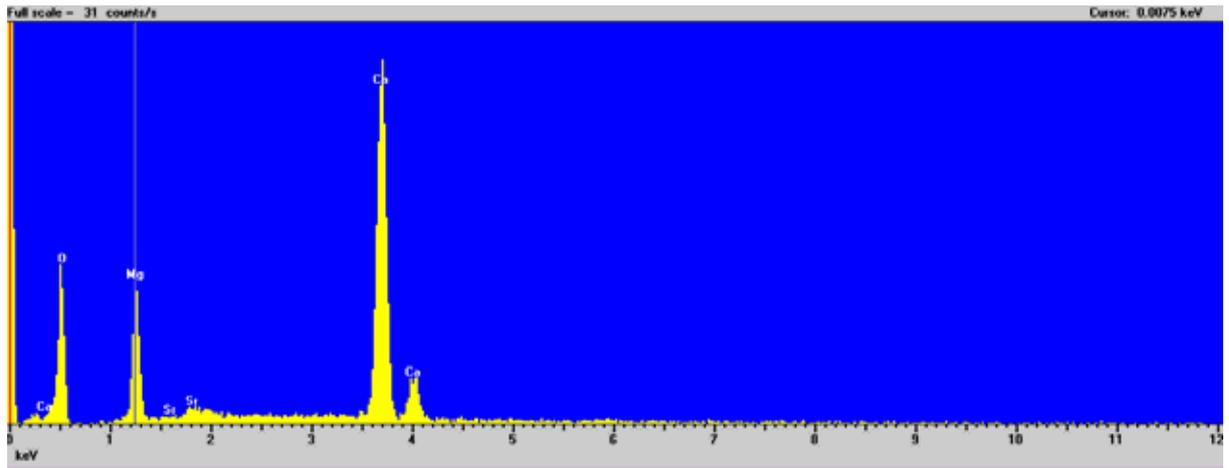


Figura 73A: Espectro de energia dispersiva de inclusão de dolomita.

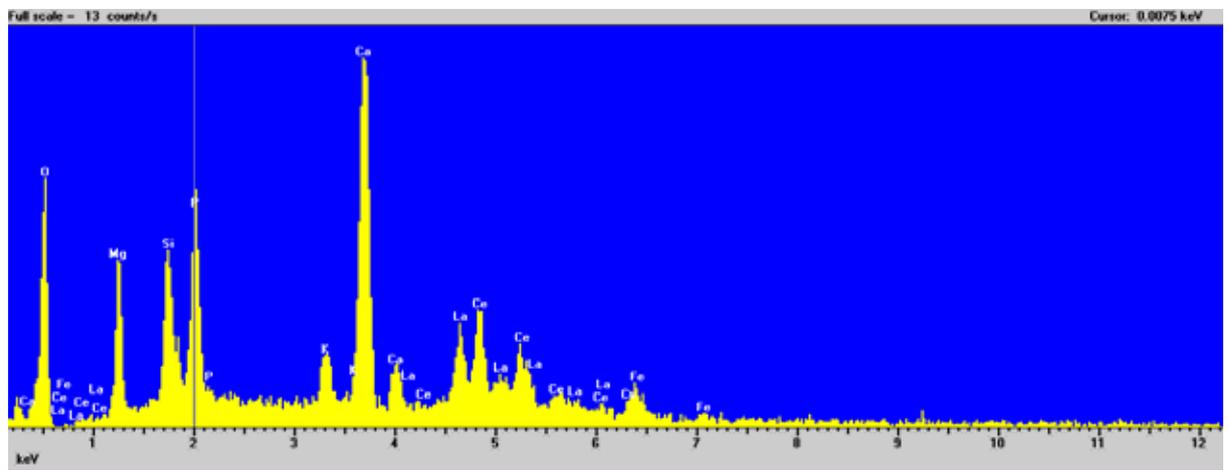


Figura 74A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase clara possui composição de carbonato de terras raras (bastnaesita).

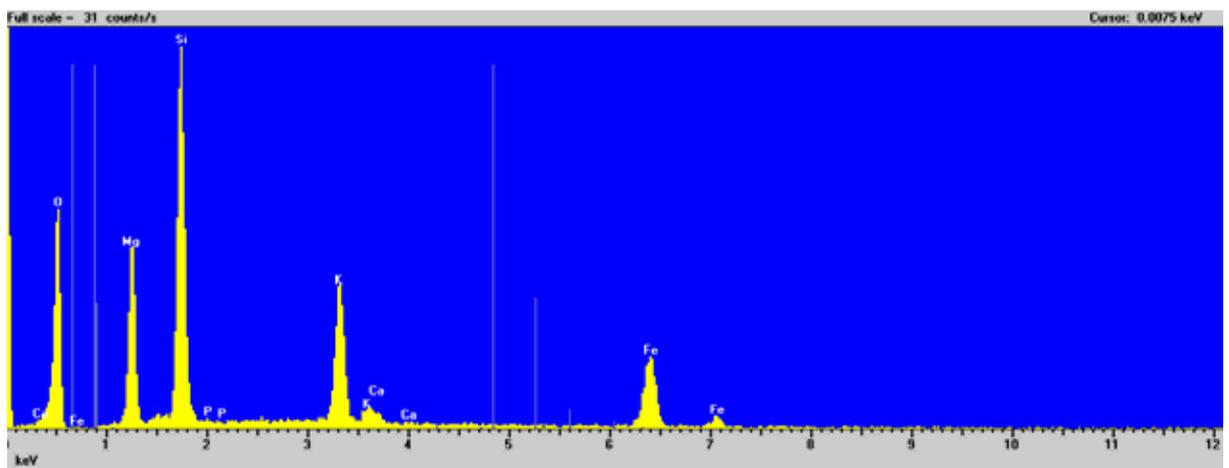


Figura 75A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza clara possui composição flogopítica.

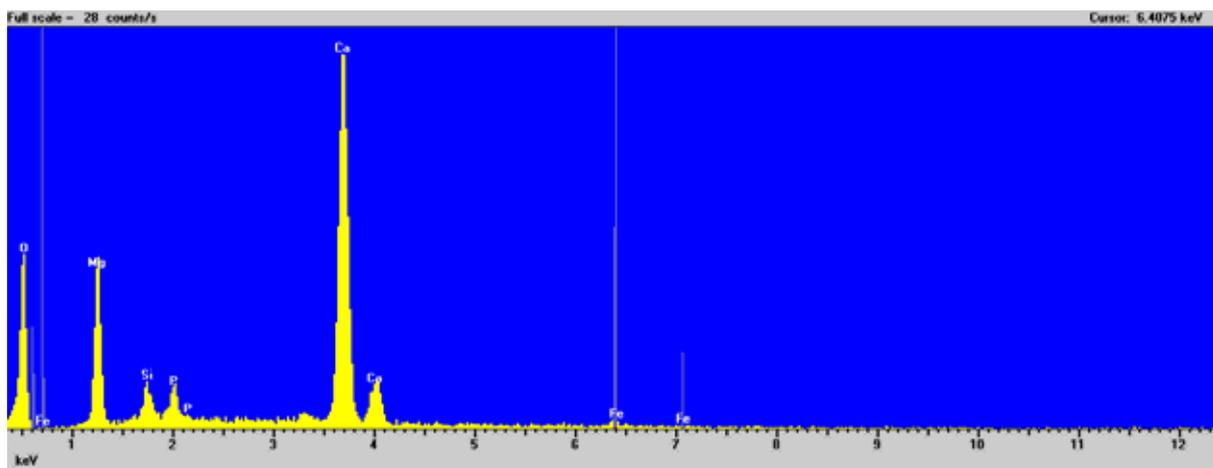


Figura 76A: Espectro de energia dispersiva de dolomita.

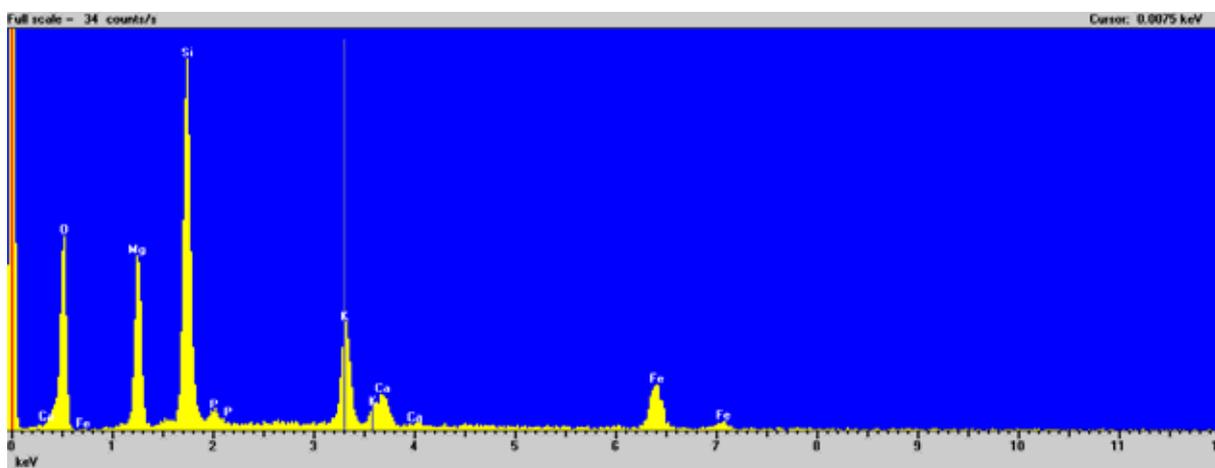


Figura 77A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza escura possui composição flogopítica.

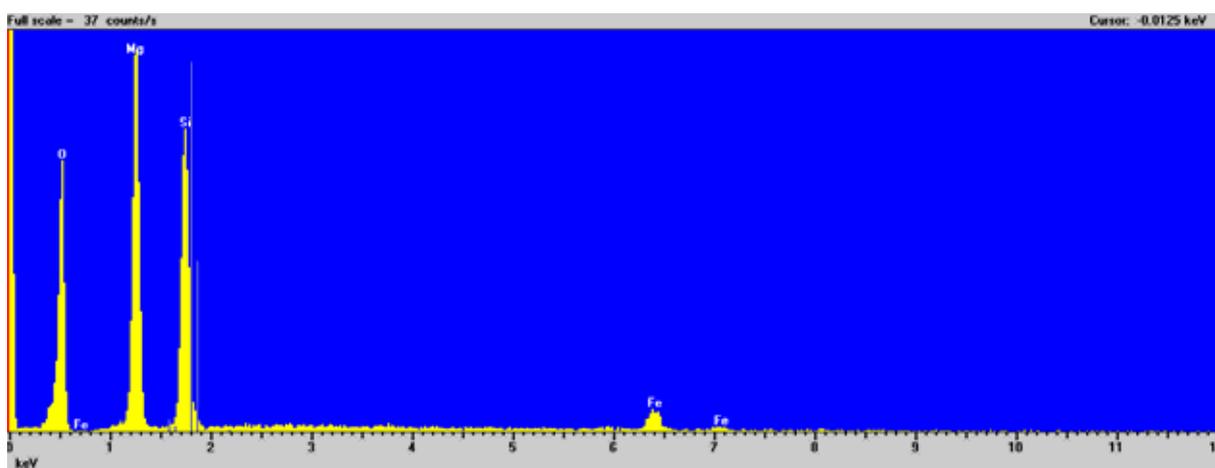


Figura 78A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza clara constituída por olivina.

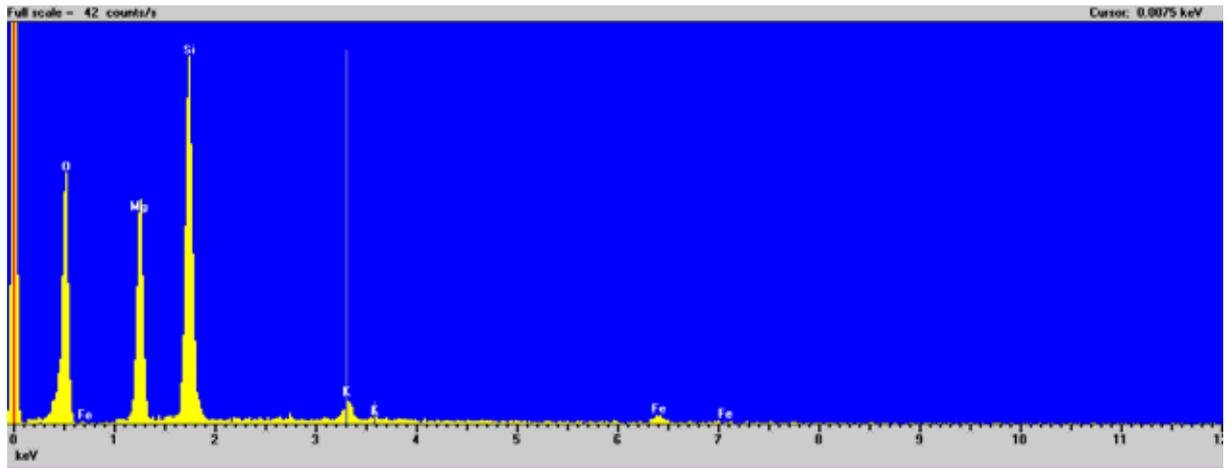


Figura 81A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza clara possui composição flogopítica.

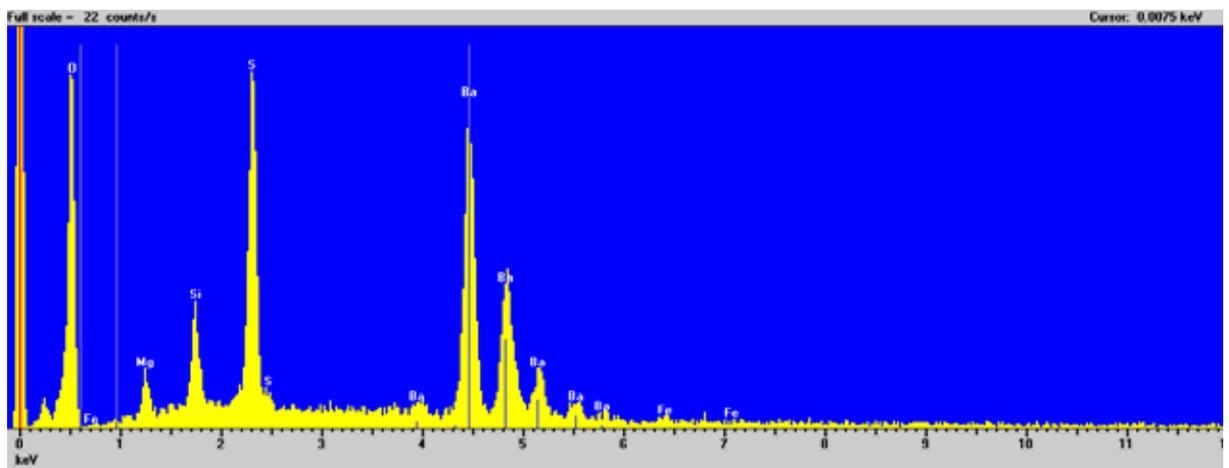


Figura 82A: Espectro de energia dispersiva indicando que a fase cinza clara formada por barita.

APÊNDICE B:

Fórmulas estruturais da apatita do foscorito e do carbonatito.

Tabela 1A- Apatita do foscorito

	APAT01-C1	AT02-C1	PAT03-C1	AT05-C1	PAT06-C1	AT07-C1	AT07A-C1	PAT08-C1	AT09-C1	AT10-C1	AT11-C1	PAT12-C1	PAT13-C1	AT14-C1	AT15-C1	bat16-C1
Na ₂ 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
SiO ₂	0,13	0,08	0,05	0,10	0,07	0,31	0,19	0,13	0,05	0,36	0,13	0,09	0,05	0,03	0,23	0,14
Al ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00
MgO	0,02	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	0,03	0,06	0,03	0,03	0,06
P ₂ O ₅	42,57	42,52	42,24	42,56	42,85	41,82	42,44	42,21	43,37	41,82	43,00	42,10	42,37	43,28	42,55	42,72
CaO	54,86	55,18	54,93	55,00	54,26	54,55	53,53	54,28	53,71	53,72	53,34	53,88	52,98	53,32	54,05	54,12
SrO	0,85	0,93	0,91	0,80	0,95	0,88	0,88	1,05	0,84	1,06	1,03	0,88	0,90	0,97	0,92	0,78
SO ₂	0,03	0,05	0,04	0,02	0,06	0,03	0,06	0,07	0,04	0,09	0,02	0,08	0,04	0,02	0,06	0,02
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,07	0,12	0,05	0,00	0,10	0,02	0,04	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,09	0,00
Cl	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
FeO	0,01	0,04	0,01	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,07	0,04	0,08	0,00	0,03
BaO	0,00	0,12	0,00	0,28	0,00	0,09	0,00	0,00	0,09	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,11	0,04
Ce ₂ O ₃	0,14	0,16	0,01	0,10	0,00	0,08	0,24	0,00	0,00	0,03	0,06	0,00	0,17	0,00	0,15	0,14
La ₂ O ₃	0,10	0,00	0,04	0,05	0,08	0,07	0,06	0,00	0,00	0,16	0,14	0,09	0,05	0,08	0,05	0,00
Sm ₂ O ₃	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,14	0,24	0,06	0,00	0,31
F	1,80	1,80	1,79	1,80	1,80	1,78	1,78	1,78	1,80	1,77	1,79	1,77	1,77	1,80	1,79	1,79
tot.óxidos	100,84	100,97	100,10	100,87	100,23	100,10	99,30	99,59	100,30	99,13	99,53	99,14	98,79	99,87	100,04	100,15
CaO/P2O5	1,29	1,30	1,30	1,29	1,27	1,30	1,26	1,29	1,24	1,28	1,24	1,28	1,25	1,23	1,27	1,27
Ca ⁺²	9,89	9,90	9,90	9,89	9,90	9,89	9,89	9,89	9,88	9,90	9,87	9,89	9,90	9,88	9,88	9,85
Sr ⁺²	0,08	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,08	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10	0,13
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	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	0,01	0,00	0,00
La ⁺³	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
Sm ⁺³	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Gd ⁺³	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	0,00	0,01	0,00
ETR ⁺³	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01
Mg ⁺²	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01
P ⁺⁵	6,07	6,03	6,02	6,05	6,06	6,17	5,99	6,20	6,07	6,32	6,07	6,30	6,11	6,24	6,34	6,21
Si ⁺²	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01	0,06	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Soma	16,09	16,04	16,03	16,08	16,07	16,18	16,04	16,23	16,09	16,32	16,14	16,32	16,13	16,25	16,34	16,23
P+Si	6,09	6,04	6,03	6,08	6,07	6,18	6,04	6,23	6,09	6,32	6,14	6,32	6,13	6,25	6,34	6,23

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT16-C1	AT17-C1	PAT18-C1	AT19-C1	PAT25-C10	AT21-C1	PAT22-C1	AT23-C10	AT14-C1	AT25-C1	AT29-C1	PAT30-C10	PAT31-C10	AT32-C1	APAT33-	PAT34-C10
Na ₂ 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
SiO ₂	0,19	0,35	0,20	0,41	0,07	0,20	0,20	0,06	0,32	0,07	0,26	0,07	0,38	0,29	0,08	0,46
Al ₂ O ₃	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,04	0,00	0,01	0,00
MgO	0,01	0,02	0,05	0,05	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,04	0,02	0,05	0,11	0,04
P ₂ O ₅	43,02	41,75	42,33	42,05	43,09	41,99	41,96	43,27	42,65	42,15	42,27	42,89	41,92	42,63	42,06	41,47
CaO	53,34	53,60	54,13	53,45	53,54	54,33	53,94	53,82	53,85	53,49	52,57	53,90	53,94	53,78	53,72	53,91
SrO	0,99	0,88	0,90	0,88	0,98	0,77	1,01	0,96	0,90	0,97	0,80	0,74	0,73	0,98	1,01	0,77
SO ₂	0,03	0,07	0,11	0,09	0,02	0,08	0,10	0,08	0,11	0,02	0,04	0,04	0,10	0,05	0,07	0,11
Y ₂ O ₃	0,00	0,03	0,08	0,00	0,01	0,00	0,04	0,04	0,14	0,03	0,12	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01
Cl	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01
FeO	0,01	0,00	0,04	0,07	0,00	0,08	0,02	0,03	0,00	0,04	0,13	0,01	0,00	0,08	0,11	0,02
BaO	0,00	0,11	0,05	0,07	0,00	0,12	0,03	0,03	0,00	0,13	0,00	0,21	0,00	0,00	0,04	0,09
Ce ₂ O ₃	0,00	0,09	0,15	0,17	0,00	0,13	0,00	0,00	0,14	0,08	0,13	0,00	0,04	0,14	0,14	0,16
La ₂ O ₃	0,01	0,00	0,21	0,17	0,00	0,00	0,00	0,09	0,21	0,01	0,12	0,00	0,04	0,09	0,17	0,03
Sm ₂ O ₃	0,10	0,23	0,00	0,12	0,14	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,23
Gd ₂ O ₃	0,08	0,18	0,00	0,08	0,06	0,13	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,10	0,00
F	1,79	1,76	1,78	1,77	1,79	1,78	1,77	1,80	1,80	1,77	1,76	1,79	1,77	1,79	1,78	1,77
tot.óxidos	99,58	99,13	100,06	99,41	99,74	99,72	99,06	100,17	100,31	98,84	98,29	99,73	98,99	99,97	99,40	99,07
CaO/P2O5	1,24	1,28	1,28	1,27	1,24	1,29	1,29	1,24	1,26	1,27	1,24	1,26	1,29	1,26	1,28	1,30
Ca ⁺²	9,89	9,90	9,89	9,89	9,88	9,88	9,89	9,91	9,90	9,90	9,89	9,89	9,90	9,91	8,39	9,92
Sr ⁺²	0,09	0,08	0,10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,08	0,10	0,10	0,09	0,10	0,08	0,07	0,68	0,07
Y ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Ce ⁺³	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
La ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm ⁺³	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	0,01	0,00
Gd ⁺³	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
ETR ⁺³	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
Mg ⁺²	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,91	0,01
P ⁺⁵	6,15	6,18	6,30	6,09	6,10	6,14	6,29	6,05	6,08	6,29	6,19	6,16	6,29	6,23	4,94	6,09
Si ⁺²	0,04	0,02	0,03	0,06	0,03	0,07	0,01	0,03	0,03	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,04	0,07
Soma	16,19	16,20	16,34	16,15	16,14	16,21	16,30	16,09	16,12	16,30	16,25	16,17	16,33	16,24	14,98	16,16
P+Si	6,19	6,20	6,34	6,15	6,14	6,21	6,30	6,09	6,12	6,30	6,25	6,17	6,33	6,24	4,98	6,16

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT36-C1	AT39-C1	PAT40-C1	AT41-C1	PAT42-C1	AT43-C1	PAT45-C1	AT46-C1	AT47-C1	AT50-C1	AT51-C1	APAT54-C1	APAT56-C1	APAT58-	APAT59-	APAT60-C
Na ₂ 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
SiO ₂	0,08	0,06	0,14	0,17	0,33	0,05	0,20	0,37	0,44	0,38	0,04	0,24	0,13	0,31	0,16	0,41
Al ₂ O ₃	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,00
MgO	0,03	0,02	0,04	0,07	0,04	0,03	0,01	0,08	0,00	0,05	0,01	0,05	0,03	0,06	0,02	0,05
P ₂ O ₅	43,02	43,06	42,80	42,55	42,78	43,75	43,06	42,69	42,64	42,45	43,34	42,39	42,94	43,06	43,20	42,82
CaO	53,86	53,77	53,53	54,41	53,89	53,38	53,35	54,69	54,56	53,66	53,81	54,98	52,92	54,47	54,74	53,54
SrO	0,88	0,80	0,75	0,93	1,63	0,81	0,83	0,83	0,75	0,78	0,88	0,84	0,83	0,75	0,81	0,80
SO ₂	0,06	0,04	0,12	0,04	0,07	0,00	0,06	0,08	0,08	0,08	0,05	0,05	0,03	0,07	0,03	0,09
Y ₂ O ₃	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,02	0,03	0,00	0,00
Cl	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
FeO	0,00	0,06	0,02	0,02	0,08	0,06	0,00	0,00	0,08	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,06	0,03
BaO	0,00	0,07	0,05	0,01	0,07	0,00	0,04	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,11
Ce ₂ O ₃	0,22	0,09	0,28	0,09	0,10	0,10	0,03	0,12	0,03	0,05	0,05	0,25	0,00	0,00	0,13	0,30
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,06	0,30	0,07	0,00	0,18	0,09	0,09	0,00	0,01	0,29	0,00	0,14	0,00	0,03
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,22
Gd ₂ O ₃	0,10	0,11	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,06	0,19	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
F	1,80	1,79	1,79	1,80	1,80	1,80	1,79	1,80	1,80	1,78	1,80	1,80	1,78	1,81	1,81	1,80
tot.óxidos	100,09	99,95	99,73	100,51	100,88	100,01	99,57	100,92	100,93	99,28	99,99	100,99	98,77	100,74	101,06	100,18
CaO/P2O5	1,25	1,25	1,25	1,28	1,26	1,22	1,24	1,28	1,28	1,26	1,24	1,30	1,23	1,26	1,27	1,25
Ca ⁺²	9,88	9,86	9,90	9,89	9,91	9,90	9,88	9,82	9,90	9,89	9,91	9,91	9,91	9,90	9,88	9,91
Sr ⁺²	0,10	0,10	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09	0,16	0,08	0,08	0,07	0,08	0,09	0,07	0,08	0,08
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
La ⁺³	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,01	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
Gd ⁺³	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
ETR ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
Mg ⁺²	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01
P ⁺⁵	6,19	6,10	6,02	6,24	6,27	6,25	6,10	6,16	6,41	6,10	6,12	6,19	6,31	6,12	6,02	6,35
Si ⁺²	0,05	0,01	0,08	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06	0,01	0,06	0,07	0,07	0,01	0,05	0,04	0,02
Soma	16,24	16,11	16,10	16,26	16,28	16,28	16,13	16,22	16,42	16,16	16,20	16,26	16,31	16,17	16,06	16,38
P+Si	6,24	6,11	6,10	6,26	6,28	6,28	6,13	6,22	6,42	6,16	6,20	6,26	6,31	6,17	6,06	6,38

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT61-	APAT62	APAT63-	APAT65	APAT66-C	APAT64	APAT67-4	APAT67-4	APAT68	APAT70	APAT71	APAT70-C	APAT102-	APAT104	APAT105	APAT106-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,19	0,18	0,15	0,07	0,25	0,11	0,30	0,46	0,57	0,32	0,79	0,70	0,33	0,59	0,67	0,52
Al ₂ O ₃	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,00	0,03	0,01
MgO	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,02	0,04	0,01	0,10
P ₂ O ₅	42,25	43,12	41,78	43,62	42,10	43,14	42,22	42,71	41,68	42,72	41,03	41,70	42,54	41,51	40,61	41,39
CaO	53,19	53,24	53,67	53,99	53,52	54,17	53,26	54,59	53,81	54,60	54,13	54,07	54,53	54,61	53,69	54,32
SrO	0,97	0,83	0,81	0,91	0,85	0,93	0,86	0,98	0,82	0,92	0,78	0,92	0,78	0,82	0,95	1,12
SO ₂	0,09	0,03	0,03	0,05	0,10	0,01	0,13	0,11	0,09	0,04	0,10	0,13	0,00	0,01	0,05	0,03
Y ₂ O ₃	0,09	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,14	0,05	0,09	0,05	0,00	0,04	0,04	0,04
Cl	0,01	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,04
FeO	0,07	0,05	0,05	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,06	0,05	0,06	0,00	0,00	0,02
BaO	0,00	0,01	0,12	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,13	0,00	0,08
Ce ₂ O ₃	0,00	0,21	0,15	0,05	0,14	0,09	0,01	0,13	0,12	0,00	0,12	0,12	0,02	0,00	0,02	0,07
La ₂ O ₃	0,13	0,14	0,17	0,00	0,05	0,16	0,00	0,20	0,05	0,03	0,00	0,00	0,09	0,00	0,14	0,08
Sm ₂ O ₃	0,04	0,00	0,27	0,00	0,25	0,03	0,26	0,00	0,14	0,12	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03
F	1,77	1,79	1,76	1,81	1,77	1,80	1,76	1,81	1,77	1,80	1,76	1,78	1,80	1,77	1,75	1,76
tot.óxidos	98,81	99,80	99,00	100,94	99,12	100,51	98,94	101,07	99,25	100,64	99,05	99,72	100,41	99,55	97,94	99,60
CaO/P2O5	1,26	1,23	1,28	1,24	1,27	1,26	1,26	1,28	1,29	1,28	1,32	1,30	1,28	1,32	1,32	1,31
Ca ⁺²	9,90	9,91	9,89	9,89	9,89	9,90	9,90	9,90	9,88	9,89	9,88	9,89	9,88	9,77	9,89	9,89
Sr ⁺²	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,08	0,09	0,10
Y ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	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
ETR ⁺³	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
Mg ⁺²	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,14	0,02	0,01
P ⁺⁵	6,19	6,18	6,25	6,33	6,08	6,32	6,15	6,10	6,22	6,20	6,11	6,06	5,76	5,99	5,79	5,78
Si ⁺²	0,05	0,03	0,07	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,02	0,05	0,08	0,10	0,16	0,07	0,15	0,11
Soma	16,24	16,21	16,32	16,36	16,11	16,33	16,19	16,12	16,24	16,25	16,19	16,15	15,92	16,06	15,94	15,89
P+Si	6,24	6,21	6,32	6,36	6,11	6,33	6,19	6,12	6,24	6,25	6,19	6,15	5,92	6,06	5,94	5,89

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT75-	APAT78	APAT79-C	APAT80	APAT81-C	APAT100	APAT101	APAT102	APAT11	APAT11	APAT11	APAT11	APAT114-	APAT115-	APAT117	APAT120-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,66	0,73	0,50	0,15	0,93	0,42	0,90	0,68	0,76	0,75	0,69	0,14	0,33	0,24	0,13	0,49
Al ₂ O ₃	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,03
MgO	0,02	0,00	0,05	0,02	0,08	0,52	0,07	0,03	0,06	0,08	0,02	0,02	0,01	0,07	0,03	0,05
P ₂ O ₅	41,89	41,26	41,92	42,87	40,82	42,32	40,74	41,05	40,79	41,71	41,93	42,52	42,14	42,18	43,21	41,13
CaO	53,87	53,92	54,95	54,41	55,34	54,55	54,93	55,53	54,01	54,37	53,90	54,00	53,91	53,38	54,06	54,11
SrO	0,83	0,81	0,85	0,98	0,89	0,83	0,94	0,99	1,06	0,77	0,97	1,10	0,85	0,89	0,77	0,90
SO ₂	0,10	0,10	0,07	0,00	0,01	0,25	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03
Y ₂ O ₃	0,07	0,07	0,16	0,13	0,05	0,00	0,01	0,00	0,07	0,05	0,00	0,05	0,08	0,00	0,03	0,00
Cl	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
FeO	0,03	0,03	0,00	0,04	0,00	0,06	0,16	0,07	0,00	0,07	0,09	0,03	0,11	0,07	0,15	0,08
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00	0,01	0,11	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,00	0,21	0,01	0,05	0,10	0,02	0,02	0,07	0,16	0,00	0,00	0,07	0,09	0,21	0,02	0,19
La ₂ O ₃	0,03	0,22	0,24	0,10	0,03	0,05	0,08	0,00	0,01	0,08	0,05	0,18	0,01	0,05	0,05	0,00
Sm ₂ O ₃	0,21	0,21	0,18	0,07	0,05	0,04	0,00	0,00	0,17	0,06	0,06	0,28	0,08	0,08	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,03	0,04	0,24	0,00	0,00	0,10	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,17	0,16	0,14
F	1,78	1,77	1,79	1,80	1,78	1,80	1,77	1,78	1,75	1,78	1,78	1,79	1,78	1,77	1,80	1,76
tot.óxidos	99,58	99,39	100,95	100,62	100,14	101,05	99,80	100,25	98,89	99,87	99,50	100,47	99,44	99,19	100,45	98,92
CaO/P2O5	1,29	1,31	1,31	1,27	1,36	1,29	1,35	1,35	1,32	1,30	1,29	1,27	1,28	1,27	1,25	1,32
Ca ⁺²	9,90	9,90	9,89	9,90	9,90	9,88	9,88	9,89	9,88	9,88	9,90	9,93	9,86	9,89	9,89	9,86
Sr ⁺²	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,10	0,09	0,09	0,10	0,08	0,07	0,10	0,08	0,10	0,11
Y ⁺³	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	0,00	0,00
Ce ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
La ⁺³	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	0,00	0,00	0,01
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Gd ⁺³	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
ETR ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02
Mg ⁺²	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00
P ⁺⁵	6,12	5,93	6,03	6,08	5,98	5,96	6,15	6,14	5,91	5,90	5,99	5,88	5,88	6,00	6,08	6,14
Si ⁺²	0,05	0,13	0,12	0,11	0,12	0,08	0,02	0,03	0,12	0,09	0,10	0,14	0,13	0,13	0,12	0,02
Soma	16,18	16,07	16,15	16,20	16,11	16,04	16,18	16,17	16,03	15,99	16,09	16,02	16,01	16,12	16,20	16,16
P+Si	6,18	6,07	6,15	6,20	6,11	6,04	6,18	6,17	6,03	5,99	6,09	6,02	6,01	6,12	6,20	6,16

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APATI106	APATI10	APATI09	APATI11	APATI21	APATI22	APATI23	APATI25	APATI12	APATI12	APATI12	APATI131	APATI33	APATI35	APATI41	APATI43
Na ₂ 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
SiO ₂	0,44	0,71	0,61	0,82	0,36	0,16	0,39	0,74	0,28	0,46	0,25	1,22	1,55	1,04	1,01	0,84
Al ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01
MgO	0,02	0,07	0,05	0,03	0,01	0,02	0,05	0,02	0,06	0,05	0,06	0,02	0,21	0,00	0,02	0,00
P ₂ O ₅	41,50	41,30	41,83	40,81	41,79	42,17	41,98	41,24	42,33	42,03	42,42	39,78	41,13	40,47	40,86	40,83
CaO	53,39	54,59	54,63	54,44	53,52	53,94	54,18	54,59	54,42	54,06	55,32	53,96	53,22	53,31	53,92	53,53
SrO	0,93	0,88	0,83	0,66	0,75	0,87	0,81	0,77	0,73	0,98	0,89	1,11	0,53	0,90	0,87	0,82
SO ₂	0,00	0,03	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,05	0,01	0,05	0,06	0,14	0,10	0,17	0,14	0,13
Y ₂ O ₃	0,03	0,09	0,11	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,11	0,00	0,08	0,00	0,07	0,13	0,06	0,00
Cl	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02
FeO	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07	0,11	0,01	0,11	0,02	0,17	0,01	0,07	0,29	0,07	0,05	0,01
BaO	0,00	0,00	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,03	0,11	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,07	0,09	0,12	0,00	0,11	0,00	0,12	0,15	0,00	0,00	0,00	0,25	0,30	0,00	0,39	0,14
La ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,07	0,05	0,09	0,17	0,07	0,28	0,27	0,11	0,00	0,14
Sm ₂ O ₃	0,19	0,33	0,00	0,03	0,14	0,00	0,05	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,06
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,22	0,02	0,00	0,00	0,01	0,10	0,00	0,27	0,11	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
F	1,76	1,78	1,79	1,76	1,76	1,77	1,78	1,77	1,78	1,78	1,80	1,75	1,78	1,75	1,77	1,75
tot.óxidos	98,47	99,94	100,31	98,66	98,63	99,30	99,50	99,67	99,80	100,03	101,11	98,66	99,67	98,04	99,10	98,27
CaO/P2O5	1,29	1,32	1,31	1,33	1,28	1,28	1,29	1,32	1,29	1,29	1,30	1,36	1,29	1,32	1,32	1,31
Ca ⁺²	9,91	9,91	9,86	9,89	9,90	9,88	9,91	9,89	9,91	9,90	9,89	9,90	9,89	9,90	9,85	9,90
Sr ⁺²	0,08	0,08	0,11	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09	0,07	0,09	0,08	0,07	0,10	0,09	0,05	0,09
Y ⁺³	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	0,01
Ce ⁺³	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	0,01	0,00
La ⁺³	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	0,01	0,00
Sm ⁺³	0,01	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
Gd ⁺³	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	0,00	0,01	0,00
ETR ⁺³	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
Mg ⁺²	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,00
P ⁺⁵	6,11	5,95	5,93	6,07	6,11	6,17	6,26	5,94	6,11	6,12	6,05	6,09	6,07	6,00	6,02	5,94
Si ⁺²	0,06	0,10	0,09	0,08	0,06	0,04	0,02	0,08	0,06	0,03	0,07	0,04	0,08	0,05	0,27	0,18
Soma	16,16	16,05	16,02	16,15	16,17	16,21	16,28	16,02	16,18	16,14	16,12	16,13	16,15	16,04	16,28	16,12
P+Si	6,16	6,05	6,02	6,15	6,17	6,21	6,28	6,02	6,18	6,14	6,12	6,13	6,15	6,04	6,28	6,12

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APATI145	APATI145	APATI151	APATI151	APATI153	APATI153	APATI154	APATI154	APATI156	APATI158	APATI16	APATI16	APATI16	APATI161	APATI161	APATI163	APATI163	APATI164	APATI165
Na ₂ 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
SiO ₂	0,91	0,81	1,08	1,12	1,04	1,10	0,98	1,43	1,10	0,60	1,31	0,00	1,36	0,00	0,00	0,97	1,07	0,58	0,54
Al ₂ O ₃	0,01	0,02	0,00	0,02	0,04	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
MgO	0,06	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,04	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01
P ₂ O ₅	41,10	40,70	40,30	41,12	40,60	40,98	40,41	39,83	40,67	41,87	40,43	40,32	40,32	41,06	40,29	41,06	42,11	41,98	41,98
CaO	53,65	53,96	54,10	53,57	54,57	54,03	54,64	53,18	54,37	52,65	54,32	54,40	54,40	53,70	53,80	53,70	53,75	54,25	54,25
SrO	0,94	0,82	1,05	1,09	1,11	1,15	0,91	0,98	1,02	2,12	1,25	1,06	1,06	1,09	1,10	0,79	0,96	0,96	0,96
SO ₂	0,24	0,15	0,14	0,14	0,19	0,14	0,18	0,26	0,05	0,50	0,29	0,17	0,17	0,19	0,22	0,09	0,05	0,05	0,05
Y ₂ O ₃	0,00	0,04	0,00	0,00	0,11	0,00	0,01	0,06	0,03	0,00	0,06	0,12	0,12	0,06	0,00	0,00	0,00	0,09	0,09
Cl	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01
FeO	0,03	0,03	0,06	0,07	0,00	0,00	0,03	0,01	0,05	0,00	0,08	0,03	0,03	0,08	0,05	0,11	0,14	0,14	0,14
BaO	0,01	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03	0,00	0,07	0,05	0,11	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	0,12	0,12
Ce ₂ O ₃	0,20	0,22	0,20	0,08	0,22	0,05	0,14	0,20	0,14	0,29	0,28	0,15	0,15	0,15	0,20	0,13	0,00	0,00	0,00
La ₂ O ₃	0,07	0,24	0,05	0,12	0,05	0,08	0,11	0,00	0,03	0,05	0,17	0,17	0,17	0,09	0,08	0,00	0,14	0,14	0,14
Sm ₂ O ₃	0,01	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,30	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,21	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,17	0,02	0,00	0,05	0,25	0,25	0,22	0,02	0,48	0,22	0,22	0,22
F	1,77	1,76	1,76	1,77	1,77	1,77	1,76	1,75	1,77	1,78	1,78	1,77	1,77	1,77	1,76	1,78	1,79	1,79	1,79
tot.óxidos	98,99	99,03	98,93	99,20	99,73	99,34	99,24	97,87	99,41	99,96	100,46	99,85	99,85	99,44	98,58	99,89	100,30	100,30	100,30
CaO/P2O5	1,31	1,33	1,34	1,30	1,34	1,32	1,35	1,34	1,34	1,26	1,34	1,35	1,35	1,31	1,34	1,28	1,29	1,29	1,29
Ca ⁺²	9,90	9,89	9,90	9,88	9,85	9,89	9,88	9,89	9,88	9,89	9,89	9,89	9,89	9,76	9,87	9,84	9,87	9,87	9,87
Sr ⁺²	0,09	0,09	0,08	0,09	0,12	0,08	0,10	0,11	0,11	0,09	0,10	0,10	0,10	0,21	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10
Y ⁺³	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	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Ce ⁺³	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
La ⁺³	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	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Sm ⁺³	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
Gd ⁺³	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	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
ETR ⁺³	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
Mg ⁺²	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
P ⁺⁵	5,82	5,92	5,97	5,98	5,68	5,90	5,81	6,00	5,92	5,78	5,85	5,84	5,84	6,13	5,89	5,79	5,78	5,78	5,78
Si ⁺²	0,14	0,17	0,14	0,16	0,22	0,14	0,18	0,19	0,19	0,17	0,25	0,19	0,19	0,10	0,19	0,22	0,23	0,23	0,23
Soma	15,96	16,10	16,11	16,14	15,91	16,03	16,00	16,19	16,11	15,94	16,10	16,03	16,03	16,23	16,08	16,01	16,01	16,01	16,01
P+Si	5,96	6,10	6,11	6,14	5,91	6,03	6,00	6,19	6,11	5,94	6,10	6,03	6,03	6,23	6,08	6,01	6,01	6,01	6,01

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APATI66	APATI6	APATI75-	APATI7	APATI78-	APATI79	APATI80	APATI81-	APATI6	APATI6	APATI63-	APATI65-	APATI6	APATI67	APATI69-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,31	0,20	0,20	0,81	0,79	0,77	0,89	0,60	0,68	0,88	0,74	0,72	0,89	2,00	0,85
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,04	0,02	0,00	0,04	0,00	0,04
MgO	0,01	0,01	0,01	0,07	0,04	0,02	0,08	0,09	0,01	0,05	0,02	0,04	0,46	0,44	0,06
P ₂ O ₅	42,38	41,96	42,78	40,72	41,11	41,17	40,78	41,84	41,54	41,26	41,42	40,61	41,37	40,76	40,29
CaO	54,46	54,41	54,67	55,11	55,04	54,26	54,19	54,80	53,96	55,08	55,06	54,49	54,32	53,18	54,50
SrO	0,74	0,79	0,64	1,08	0,78	1,01	1,01	0,92	1,06	1,01	0,78	1,08	1,03	0,94	0,91
SO ₂	0,11	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,00	0,01	0,05	0,07	0,04	0,02	0,07	0,01
Y ₂ O ₃	0,17	0,00	0,00	0,08	0,00	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,03	0,00	0,00
Cl	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03
FeO	0,10	0,19	0,19	0,07	0,06	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00	0,13	0,03	0,23	0,00	0,04
BaO	0,00	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00	0,07	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,20	0,12	0,09
Ce ₂ O ₃	0,00	0,20	0,30	0,09	0,08	0,02	0,09	0,00	0,22	0,20	0,12	0,02	0,00	0,22	0,06
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,11	0,01	0,10	0,05	0,04	0,00	0,08	0,03	0,13	0,00	0,16	0,03	0,05
Sm ₂ O ₃	0,00	0,10	0,13	0,21	0,06	0,11	0,05	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,11	0,24	0,00	0,12	0,00	0,18	0,00	0,00	0,17	0,10	0,06	0,04	0,00	0,26
F	1,79	1,78	1,81	1,77	1,78	1,77	1,76	1,78	1,77	1,79	1,79	1,81	1,79	1,78	1,75
tot.óxidos	100,07	99,80	101,18	100,09	100,06	99,25	99,31	100,19	99,46	100,56	100,48	99,20	101,75	99,54	98,93
CaO/P2O5	1,28	1,30	1,28	1,35	1,34	1,32	1,33	1,31	1,30	1,34	1,33	1,34	1,31	1,30	1,35
Ca ⁺²	9,87	9,88	9,87	9,90	9,91	9,92	9,86	9,90	9,88	9,89	9,87	9,88	9,88	9,90	9,89
Sr ⁺²	0,11	0,11	0,09	0,07	0,08	0,06	0,10	0,08	0,09	0,10	0,10	0,09	0,10	0,08	0,08
Y ⁺³	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	0,01
Ce ⁺³	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
La ⁺³	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
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	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	0,00
ETR ⁺³	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mg ⁺²	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02
P ⁺⁵	5,96	5,85	6,15	6,02	6,04	6,13	5,76	5,84	5,88	5,93	5,87	5,96	6,01	5,89	5,83
Si ⁺²	0,17	0,18	0,02	0,07	0,03	0,03	0,14	0,13	0,15	0,13	0,15	0,10	0,12	0,12	0,15
Soma	16,13	16,03	16,17	16,09	16,07	16,16	15,89	15,98	16,03	16,06	16,02	16,06	16,13	15,99	16,01
P+Si	6,13	6,03	6,17	6,09	6,07	6,16	5,89	5,98	6,03	6,06	6,02	6,13	5,99	6,01	5,98

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APATI70	APATI8	APATI190	APATI19	APATI192-	APATI194	TFOSC-C	FOSC270-	FOSC281	FOSC282	FOSC284	FOSC287-	FOSC288-	FOSC290	FOSC293-	FOSC293-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,68	0,68	0,85	0,85	0,62	1,03	0,51	0,13	0,26	0,19	0,23	0,43	0,43	0,88	0,44	0,37
Al ₂ O ₃	0,01	0,04	0,01	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,05	0,01
MgO	0,01	0,04	0,19	0,02	0,06	0,00	0,03	0,06	0,00	0,06	0,06	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02
P ₂ O ₅	42,12	42,31	41,17	41,62	41,82	40,80	42,02	43,17	42,94	42,95	41,93	41,84	42,33	41,18	43,34	42,96
CaO	54,60	54,91	54,66	55,18	54,61	53,20	54,87	55,66	54,98	55,14	55,30	54,92	55,00	54,57	55,13	54,98
SrO	1,08	1,00	1,19	1,01	0,88	0,80	0,65	0,85	0,78	0,61	0,89	0,62	0,76	0,81	0,58	0,58
SO ₂	0,00	0,07	0,03	0,07	0,05	0,07	0,11	0,04	0,03	0,01	0,11	0,13	0,07	0,10	0,08	0,12
Y ₂ O ₃	0,00	0,09	0,00	0,03	0,11	0,09	0,10	0,04	0,01	0,04	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02
Cl	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02
FeO	0,08	0,09	0,08	0,07	0,02	0,04	0,04	0,03	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,05	0,03	0,07	0,00	0,00	0,20	0,09	0,05	0,00	0,00	0,03
Ce ₂ O ₃	0,17	0,15	0,00	0,04	0,02	1,00	0,20	0,17	0,14	0,00	0,17	0,05	0,10	0,16	0,00	0,21
La ₂ O ₃	0,04	0,07	0,08	0,00	0,00	0,30	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
Sm ₂ O ₃	0,06	0,00	0,00	0,09	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,10	0,00	0,16	0,03	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,19	0,01	0,02	0,03	0,19	0,00	0,00	0,04	0,00	0,11	0,02
F	1,80	1,80	1,78	1,80	1,78	1,76	1,79	1,82	1,81	1,81	1,78	1,79	1,80	1,78	1,82	1,81
tot.óxidos	100,66	101,25	100,05	101,11	100,01	99,42	100,47	102,07	101,03	101,20	100,76	100,03	100,63	99,75	101,61	101,31
CaO/P2O5	1,30	1,30	1,33	1,33	1,31	1,30	1,31	1,29	1,28	1,28	1,32	1,31	1,30	1,33	1,27	1,28
Ca ⁺²	9,87	9,77	9,78	9,89	9,88	9,88	9,91	9,89	9,91	9,92	9,89	9,92	9,92	9,90	9,94	9,92
Sr ⁺²	0,10	0,10	0,09	0,09	0,11	0,10	0,06	0,08	0,08	0,06	0,09	0,06	0,07	0,08	0,06	0,06
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
La ⁺³	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
Sm ⁺³	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
Gd ⁺³	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	0,00	0,00
ETR ⁺³	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01
Mg ⁺²	0,01	0,13	0,12	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
P ⁺⁵	5,99	5,88	5,92	5,78	6,02	6,01	6,09	6,06	6,12	6,10	5,92	5,97	6,03	5,90	6,17	6,12
Si ⁺²	0,12	0,15	0,34	0,14	0,12	0,11	6,00	6,06	6,12	6,10	5,92	5,97	6,03	5,90	6,17	6,12
Soma	16,11	16,03	16,26	15,92	16,14	16,13	16,08	16,08	16,16	16,13	15,96	16,04	16,10	16,05	16,25	16,18
P+Si	6,11	6,03	6,26	5,92	6,14	6,13	6,08	6,08	6,16	6,13	5,96	6,04	6,10	6,05	6,25	6,19

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT310	APAT35	APAT351	APAT35	APAT354-	APAT354	APAT357	APAT358	APAT35	APAT36	APAT362-	APAT364-	APAT37	APAT371	APAT374-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,78	0,87	0,50	0,61	0,09	0,52	0,43	0,29	0,31	0,98	0,16	0,78	0,19	0,28	0,43
Al ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
MgO	0,04	0,05	0,02	0,05	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,06	0,00	0,03	0,05	0,05	0,04
P ₂ O ₅	41,60	39,94	41,85	40,52	42,91	41,94	42,04	42,44	42,30	40,57	42,37	40,97	42,23	42,41	41,54
CaO	54,53	54,43	53,66	53,77	53,93	53,53	54,55	53,94	54,29	52,85	53,10	54,88	54,38	53,57	52,72
SrO	1,11	0,87	0,78	0,67	0,85	0,78	0,85	0,59	0,97	1,01	0,78	0,69	0,79	0,74	0,65
SO ₂	0,09	0,08	0,04	0,06	0,07	0,01	0,04	0,03	0,01	0,11	0,02	0,02	0,04	0,04	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,16	0,11	0,07	0,00	0,00	0,06	0,08	0,00	0,00	0,04	0,14	0,06	0,05
Cl	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00
FeO	0,07	0,08	0,06	0,03	0,01	0,03	0,12	0,06	0,00	0,12	0,29	0,08	0,12	0,13	0,04
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,33
Ce ₂ O ₃	0,32	0,31	0,39	0,42	0,06	0,13	0,24	0,30	0,16	0,28	0,16	0,16	0,00	0,11	0,28
La ₂ O ₃	0,17	0,08	0,27	0,14	0,09	0,04	0,23	0,17	0,14	0,13	0,00	0,08	0,22	0,16	0,12
Sm ₂ O ₃	0,12	0,00	0,21	0,04	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,33	0,00	0,12	0,12	0,00	0,06	0,00	0,12	0,03
F	1,79	1,74	1,78	1,74	1,79	1,77	1,79	1,78	1,79	1,75	1,73	1,77	1,79	1,78	1,75
tot.óxidos	100,69	98,47	99,74	98,18	99,90	99,17	100,77	99,72	100,19	97,97	98,35	99,60	99,94	99,45	97,98
CaO/P2O5	1,31	1,36	1,28	1,33	1,26	1,28	1,30	1,27	1,28	1,30	1,25	1,34	1,29	1,26	1,27
Ca ⁺²	9,85	9,88	9,87	9,89	9,90	9,90	9,88	9,91	9,88	9,86	9,92	9,91	9,90	9,90	9,90
Sr ⁺²	0,11	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,06	0,10	0,10	0,05	0,07	0,08	0,07	0,07
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
La ⁺³	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
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	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	0,00
ETR ⁺³	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Mg ⁺²	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Si ⁺²	0,13	0,15	0,09	0,11	0,01	0,09	0,07	0,05	0,05	0,17	0,13	0,13	0,03	0,05	0,08
P ⁺⁵	5,94	5,73	6,08	5,89	6,23	6,13	6,02	6,16	6,08	5,98	6,25	5,84	6,07	6,19	6,16
Soma	16,07	15,87	16,16	15,99	16,24	16,22	16,09	16,21	16,13	16,15	16,28	15,97	16,10	16,23	16,23
P+Si	6,07	5,88	6,17	5,99	6,24	6,22	6,09	6,21	6,13	6,15	6,28	5,98	6,10	6,24	6,24

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT371	APAT37	APAT378	APAT38	APAT381-	APAT	APAT385	APAT390-	APAT38/APAT38	APAT38/APAT38	APAT388	APAT389-	APAT390-	APAT388	APAT391	APAT390-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,67	0,62	0,55	0,63	0,65	0,52	0,58	0,55	0,46	0,70	0,64	0,78	0,13	0,63	0,75	0,91
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00
MgO	0,02	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05	0,00	0,01	0,02	0,01	0,03	0,07	0,00	0,02	0,02	0,03
P ₂ O ₅	40,94	41,21	42,04	40,71	41,76	41,78	41,87	41,74	41,66	41,02	41,63	41,11	42,62	41,83	40,45	40,61
CaO	53,30	52,78	52,81	52,56	52,69	53,21	53,50	53,16	53,44	53,95	54,24	52,70	52,85	53,27	52,41	53,50
SrO	0,92	0,76	0,71	0,82	0,67	0,92	0,82	0,56	0,83	0,95	0,80	0,77	0,99	0,85	1,04	0,75
SO ₂	0,00	0,02	0,07	0,08	0,02	0,07	0,02	0,00	0,04	0,08	0,04	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08
Y ₂ O ₃	0,00	0,07	0,00	0,00	0,10	0,10	0,09	0,04	0,07	0,16	0,01	0,00	0,08	0,06	0,01	0,06
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01
FeO	0,04	0,01	0,16	0,01	0,03	0,08	0,00	0,02	0,01	0,04	0,10	0,01	0,04	0,07	0,02	0,09
BaO	0,03	0,03	0,00	0,12	0,00	0,11	0,00	0,12	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,04	0,00	0,00
Ce ₂ O ₃	0,39	0,28	0,14	0,31	0,26	0,30	0,34	0,23	0,29	0,38	0,57	0,11	0,08	0,37	0,43	0,38
La ₂ O ₃	0,18	0,08	0,04	0,17	0,22	0,05	0,00	0,12	0,18	0,05	0,03	0,08	0,00	0,17	0,04	0,03
Sm ₂ O ₃	0,00	0,06	0,00	0,19	0,06	0,00	0,00	0,12	0,09	0,00	0,11	0,00	0,00	0,05	0,00	0,37
Gd ₂ O ₃	0,00	0,05	0,00	0,08	0,20	0,20	0,10	0,12	0,00	0,27	0,20	0,00	0,09	0,00	0,09	0,00
F	1,75	1,75	1,77	1,74	1,76	1,77	1,77	1,76	1,77	1,77	1,78	1,75	1,77	1,78	1,73	1,75
tot.óxidos	98,24	97,78	98,31	97,48	98,46	99,18	99,12	98,56	98,86	99,37	100,22	97,47	98,75	99,21	97,05	98,57
CaO/P ₂ O ₅	1,30	1,28	1,26	1,29	1,26	1,27	1,28	1,27	1,28	1,32	1,30	1,28	1,24	1,27	1,30	1,32
Ca ⁺²	9,87	9,88	9,91	9,88	9,89	9,86	9,89	9,91	9,88	9,86	9,87	9,89	9,89	9,88	9,86	9,88
Sr ⁺²	0,09	0,08	0,07	0,08	0,07	0,09	0,08	0,06	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,09	0,11	0,07
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02
La ⁺³	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
Sm ⁺³	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	0,01
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ETR ⁺³	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	0,04
Mg ⁺²	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01
Si ⁺²	0,12	0,11	0,10	0,11	0,11	0,09	0,10	0,10	0,08	0,12	0,11	0,14	0,02	0,11	0,13	0,16
P ⁺⁵	5,99	6,10	6,24	6,04	6,20	6,12	6,12	6,15	6,09	5,93	5,99	6,10	6,30	6,13	6,01	5,93
Soma	16,10	16,20	16,33	16,15	16,30	16,21	16,22	16,24	16,16	16,04	16,09	16,23	16,32	16,23	16,14	16,08
P+Si	6,11	6,21	6,33	6,16	6,31	6,21	6,22	6,25	6,17	6,04	6,09	6,23	6,32	6,24	6,14	6,08

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APAT392	APAT40	APAT401	APAT40	APAT410-	APAT41	APAT411	APAT413	APAT412	APAT41	APAT41	APAT42	APAT425-	APAT429-	APAT42	APAT426	APAT450-
Na ₂ 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
SiO ₂	0,83	0,82	0,59	0,32	0,45	0,00	0,07	0,16	0,16	0,25	0,13	0,00	0,00	0,08	0,19	0,43	0,11
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00
MgO	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	0,00	0,05	0,03	0,00	0,03
P ₂ O ₅	40,81	41,01	41,01	41,92	41,70	42,83	42,99	41,98	41,98	42,68	42,63	42,48	43,04	41,74	42,60	42,16	42,85
CaO	53,39	53,26	51,80	54,27	53,23	51,60	53,24	53,14	53,14	54,38	53,92	53,29	53,06	52,77	53,79	53,80	53,35
SrO	0,90	0,81	0,78	0,87	0,83	1,23	0,87	0,99	0,99	1,07	0,67	1,21	1,03	1,08	0,75	0,51	0,63
SO ₂	0,12	0,05	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,04	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,06	0,04	0,06
Y ₂ O ₃	0,06	0,00	0,02	0,06	0,08	0,13	0,00	0,03	0,03	0,16	0,05	0,11	0,04	0,10	0,09	0,00	0,11
Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00
FeO	0,09	0,10	0,06	0,09	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00
BaO	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,11	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,03
Ce ₂ O ₃	0,27	0,30	0,30	0,20	0,18	0,44	0,27	0,14	0,14	0,13	0,23	0,33	0,12	0,05	0,05	0,29	0,30
La ₂ O ₃	0,00	0,05	0,08	0,00	0,03	0,04	0,16	0,11	0,11	0,08	0,01	0,31	0,01	0,16	0,25	0,00	0,18
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,06	0,01	0,19	0,19	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,30	0,01	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,12	0,00	0,00	0,06	0,18	0,07	0,26
F	1,75	1,76	1,73	1,78	1,76	1,76	1,78	1,76	1,76	1,80	1,78	1,78	1,78	1,75	1,79	1,77	1,79
tot.óxidos	98,25	98,57	96,53	99,55	98,54	98,22	99,52	98,60	98,60	100,72	99,66	99,58	99,20	97,87	99,84	99,13	99,71
CaO/P ₂ O ₅	1,31	1,30	1,26	1,29	1,28	1,20	1,24	1,27	1,27	1,27	1,26	1,25	1,23	1,26	1,28	1,28	1,25
Ca ⁺²	9,88	9,88	9,89	9,90	9,89	9,83	9,89	9,88	9,88	9,87	9,91	9,84	9,89	9,86	9,90	9,93	9,89
Sr ⁺²	0,09	0,08	0,08	0,09	0,08	0,13	0,09	0,10	0,10	0,11	0,07	0,12	0,10	0,11	0,07	0,05	0,06
Y ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ce ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02
La ⁺³	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
Sm ⁺³	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	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,01	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	0,01
ETR ⁺³	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
Mg ⁺²	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Si ⁺²	0,14	0,14	0,11	0,05	0,08	0,00	0,01	0,03	0,03	0,04	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,02
P ⁺⁵	5,97	6,01	6,19	6,04	6,12	6,45	6,31	6,16	6,16	6,12	6,19	6,20	6,34	6,17	6,19	6,15	6,28
Soma	16,11	16,15	16,29	16,10	16,20	16,45	16,32	16,19	16,19	16,16	16,21	16,19	16,34	16,17	16,22	16,22	16,29
P+Si	6,11	6,15	6,29	6,10	6,20	6,45	6,32	6,19	6,19	6,16	6,21	6,20	6,34	6,18	6,23	6,22	6,30

Tabela 1A- Apatita do foscorito (continuação).

	APATFO	APATFQ	APATFOS	APATFC	Média
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,05	0,06	0,01	0,02	0,37
Al ₂ O ₃	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01
MgO	0,06	0,01	0,07	0,05	0,03
P ₂ O ₅	42,44	41,82	42,76	42,51	41,98
CaO	54,33	53,31	53,82	53,72	53,63
SrO	0,92	1,04	1,07	0,90	0,87
SO ₂	0,03	0,02	0,08	0,02	0,05
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04
Cl	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
FeO	0,06	0,00	0,00	0,04	0,04
BaO	0,11	0,17	0,09	0,03	0,04
Ce ₂ O ₃	0,38	0,31	0,27	0,31	0,19
La ₂ O ₃	0,10	0,01	0,21	0,20	0,08
Sm ₂ O ₃	0,08	0,05	0,10	0,00	0,06
Gd ₂ O ₃	0,26	0,00	0,00	0,20	0,08
F	1,79	1,76	1,79	1,78	1,77
tot.óxidos	100,61	98,60	100,29	99,83	99,24
CaO/P ₂ O ₅	1,28	1,27	1,26	1,26	1,28
Ca ⁺²	9,86	9,87	9,85	9,87	
Sr ⁺²	0,09	0,10	0,11	0,09	
Y ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	
Ce ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,02	
La ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	
Gd ⁺³	0,01	0,00	0,00	0,01	
ETR ⁺³	0,03	0,02	0,02	0,03	
Mg ⁺²	0,01	0,00	0,02	0,01	
Si ⁺²	0,01	0,01	0,00	0,00	
P ⁺⁵	6,09	6,12	6,18	6,17	
Soma	16,09	16,13	16,18	16,17	
P+Si	6,09	6,13	6,19	6,17	

Tabela ZA- Apatita foscorito-seção (continuação).

	AP-FOSC	AP-FOS	AP-FOSC	AP-FOSC	AP-FOSC	AP-FOSC	Média
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,00	0,02	0,00	0,04	0,03	0,04	0,04
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
MgO	0,04	0,04	0,03	0,07	0,01	0,05	0,05
P ₂ O ₅	41,91	42,58	41,91	42,12	42,32	42,55	42,55
CaO	53,04	54,27	53,33	52,16	52,56	53,73	53,73
SrO	1,00	0,88	1,00	1,06	0,89	0,95	0,95
SO ₂	0,01	0,03	0,00	0,02	0,05	0,03	0,03
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,04	0,04
Cl	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
FeO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
BaO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05
Ce ₂ O ₃	0,10	0,19	0,25	0,36	0,40	0,30	0,30
La ₂ O ₃	0,23	0,23	0,17	0,00	0,12	0,11	0,11
Sm ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,07	0,07
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,14	0,04	0,09	0,09
F	1,75	1,78	1,76	1,75	1,76	1,78	1,78
tot.óxidos	98,09	100,07	98,48	97,87	98,17	99,81	99,81
CaO/P ₂ O ₅	1,27	1,27	1,27	1,24	1,24	1,26	1,26
	AP-FOSC	AP-FOS	AP-FOSC	AP-FOSC	AP-FOSC	AP-FOSC	AP-FOSC-20
Ca ⁺²	9,88	9,89	9,88	9,85	9,85	9,89	9,89
Sr ⁺²	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09	0,09	0,09
Y ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce ⁺³	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
La ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ETR ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
Mg ⁺²	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,00
Si ⁺²	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
P ⁺⁵	6,17	6,13	6,13	6,29	6,29	6,29	6,29
Soma	16,17	16,13	16,13	16,29	16,30	16,30	16,30
P+Si	6,17	6,13	6,13	6,29	6,30	6,30	6,30

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APAT-01	APAT-02	APAT-03	APAT-04	AAAT-05	APAT-06	APAT-07	APAT-08	APAT-09	APAT-01	APAT-02	APAT-03	APAT-04	APAT-05	APAT-06	APAT-08N
CaO	54,63	54,27	54,12	54,15	55,01	54,67	54,23	54,67	54,83	52,86	53,80	53,78	54,22	53,46	53,53	53,84
P ₂ O ₅	41,30	41,38	41,52	41,37	41,44	40,81	41,81	41,47	41,27	41,51	41,61	41,53	41,81	41,26	42,12	42,13
Na ₂ 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
SiO ₂	0,35	0,21	0,30	0,28	0,27	0,25	0,29	0,24	0,29	0,18	0,23	0,31	0,25	0,32	0,43	0,29
Al ₂ O ₃	0,13	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,13	0,00	0,01	0,00	0,00
BaO	0,01	0,07	0,04	0,05	0,01	0,12	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,00	0,05	0,02	0,02	0,03	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01
FeO	0,05	0,00	0,08	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,10	0,02	0,02	0,04	0,01	0,08	0,00	0,01
SrO	0,97	0,95	0,98	0,87	0,99	0,82	1,09	1,07	0,93	0,94	1,00	0,93	0,96	1,04	0,95	1,08
Ce ₂ O ₃	0,55	0,43	0,29	0,44	0,23	0,37	0,28	0,32	0,35	0,25	0,28	0,39	0,36	0,28	0,55	0,45
La ₂ O ₃	0,12	0,12	0,11	0,37	0,10	0,16	0,10	0,12	0,06	0,08	0,17	0,31	0,07	0,14	0,20	0,19
Nd ₂ O ₃	0,06	0,08	0,06	0,00	0,00	0,10	0,01	0,00	0,00	0,07	0,02	0,00	0,01	0,03	0,07	0,00
Sm ₂ O ₃	0,15	0,17	0,00	0,01	0,20	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,19	0,03	0,06	0,24	0,01
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,34	0,10	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,17	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,05	0,00	0,04	0,00	0,04	0,08	0,05	0,00	0,02	0,01	0,09	0,01	0,01	0,09	0,05	0,00
ThO ₂	0,17	0,00	0,06	0,03	0,03	0,00	0,00	0,01	0,12	0,06	0,07	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
F	2,65	2,55	2,58	1,83	1,63	3,00	2,77	2,02	1,78	2,34	2,61	1,61	2,04	2,90	1,92	2,31
Cl	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
H ₂ O	0,47	0,50	0,50	0,86	0,97	0,28	0,41	0,78	0,89	0,59	0,48	0,97	0,76	0,33	0,83	0,64
O=F	-1,12	-1,07	-1,08	-0,77	-0,69	-1,26	-1,17	-0,85	-0,75	-0,99	-1,10	-0,68	-0,86	-1,22	-0,81	-0,97
O=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	0,00	0,00
Tot. Oxidos	100,54	99,69	99,96	99,62	100,31	99,43	99,92	100,00	99,93	98,11	99,51	99,54	99,75	98,93	100,15	99,98
CaO/P ₂ O ₅	1,32	1,31	1,30	1,31	1,33	1,34	1,30	1,32	1,33	1,27	1,29	1,30	1,30	1,30	1,27	1,28
Ca ⁺²	9,88	9,88	9,89	9,89	9,89	9,90	9,88	9,88	9,90	9,89	9,89	9,88	9,89	9,88	9,87	9,87
Sr ⁺²	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10	0,08	0,11	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,11
Ce ⁺³	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	0,02	0,01
La ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
Sm ⁺³	0,00	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	0,01	0,00
Gd ⁺³	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
Eu ⁺³	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02
Si ⁺⁴	5,90	5,95	6,00	5,97	5,89	5,84	6,02	5,92	5,89	6,14	6,04	6,03	6,03	6,03	6,14	6,10
P ⁺⁵	0,12	0,07	0,10	0,09	0,09	0,08	0,10	0,08	0,10	0,06	0,08	0,11	0,09	0,11	0,15	0,10
Tot. Cátions	16,02	16,03	16,11	16,07	15,98	15,92	16,12	16,01	15,98	16,20	16,12	16,14	16,11	16,13	16,29	16,20

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APAT-09	APAT-10	APAT-11	APAT-12	APAT-13	APAT-14	APAT-14N	APAT-15	APAT-16	APAT-17	APAT-18	APAT-19	APAT-20	APAT-21	APAT-22
CaO	54,17	53,79	53,81	53,85	54,03	53,67	53,52	53,29	53,99	54,09	53,99	53,85	53,66	53,82	53,58
P ₂ O ₅	42,85	42,06	41,64	40,70	41,86	41,34	41,74	41,77	41,86	42,08	41,59	41,88	41,56	41,66	42,19
Na ₂ 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
SiO ₂	0,24	0,32	0,37	0,29	0,31	0,19	0,31	0,00	0,14	0,28	0,25	0,17	0,36	0,12	0,07
Al ₂ O ₃	0,00	0,02	0,01	0,06	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,03	0,21	0,02	0,01
BaO	0,12	0,00	0,07	0,18	0,00	0,22	0,09	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01
MgO	0,05	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,03	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00
FeO	0,04	0,06	0,05	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00
SrO	0,98	0,93	0,89	1,10	0,95	1,24	1,11	1,13	1,14	1,00	0,89	1,04	0,93	0,91	1,19
Ce ₂ O ₃	0,37	0,42	0,31	0,31	0,52	0,37	0,34	0,00	0,28	0,30	0,43	0,49	0,35	0,53	0,38
La ₂ O ₃	0,12	0,23	0,08	0,29	0,11	0,14	0,24	0,26	0,11	0,15	0,02	0,23	0,16	0,08	0,16
Nd ₂ O ₃	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,11	0,07	0,00	0,00	0,12	0,14	0,00
Sm ₂ O ₃	0,00	0,13	0,18	0,00	0,00	0,10	0,28	0,00	0,06	0,00	0,11	0,24	0,00	0,02	0,19
Gd ₂ O ₃	0,00	0,39	0,00	0,00	0,24	0,21	0,00	0,22	0,00	0,15	0,30	0,28	0,06	0,23	0,00
Y ₂ O ₃	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,04	0,06	0,02	0,00	0,03	0,03	0,07	0,08	0,01
ThO ₂	0,04	0,00	0,08	0,12	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,06
F	2,11	2,38	2,61	1,88	0,99	1,38	1,86	7,00	1,98	2,69	2,15	2,52	1,93	2,49	1,53
Cl	0,01	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02	0,00
H ₂ O	0,76	0,60	0,48	0,82	1,28	1,08	0,85	0,55	0,77	0,45	0,71	0,74	0,53	0,81	1,02
O=F	-0,89	-1,00	-1,10	-0,79	-0,42	-0,58	-0,79	-1,03	-0,83	-1,13	-0,91	-1,06	-0,81	-1,05	-0,65
O=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	0,00
Tot. Oxidos	101,08	100,39	99,50	98,82	100,00	99,38	99,75	103,30	98,33	99,91	100,22	100,28	99,48	99,69	99,75
CaO/P ₂ O ₅	1,26	1,28	1,29	1,32	1,29	1,30	1,28	1,28	1,30	1,29	1,30	1,29	1,29	1,29	1,27
Ca ⁺²	9,89	9,88	9,89	9,87	9,89	9,86	9,86	9,88	9,87	9,88	9,89	9,87	9,89	9,89	9,86
Sr ⁺²	0,10	0,09	0,09	0,11	0,09	0,12	0,11	0,11	0,11	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09	0,12
Ce ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
La ⁺³	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Gd ⁺³	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Eu ⁺³	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02
Si ⁺⁴	6,18	6,11	6,05	5,90	6,05	6,00	6,08	6,12	5,99	6,05	6,08	6,06	6,05	6,05	6,13
P ⁺⁵	0,08	0,11	0,13	0,10	0,10	0,07	0,11	0,00	0,05	0,09	0,08	0,06	0,12	0,04	0,02
Tot. Cátions	16,26	16,23	16,18	15,99	16,16	16,07	16,18	16,12	16,04	16,15	16,10	16,13	16,18	16,10	16,16
P+Si	6,26	6,21	6,18	5,99	6,16	6,07	6,18	6,12	6,04	6,15	6,16	6,12	6,18	6,09	6,16

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APAT-23	APAT-24	APAT-25	APAT-26	APAT-27	APATI-01	APATI-02	APATI-04	APATI-05	APATI-07	APATI-08	APATI-09	APATI-10	APATI-11	PATI-12
CaO	54,32	54,19	53,74	52,51	53,83	53,49	53,91	53,53	53,75	53,82	53,88	53,92	53,74	53,72	53,08
P ₂ O ₅	41,11	40,44	41,14	41,14	41,09	41,22	41,02	40,85	41,68	41,50	41,78	41,54	42,11	42,20	41,86
Na ₂ 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
SiO ₂	0,23	0,37	0,28	0,64	0,66	0,15	0,30	0,31	0,22	0,24	0,19	0,21	0,32	0,24	0,20
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,01	0,05	0,00	0,05	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
BaO	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,15	0,00	0,09	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,04	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
FeO	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,05
SrO	0,99	0,98	0,96	0,89	0,73	1,04	0,92	1,03	1,12	0,87	1,02	1,05	1,01	0,95	0,90
Ce ₂ O ₃	0,16	0,37	0,38	0,55	0,49	0,36	0,29	0,34	0,24	0,27	0,30	0,20	0,46	0,31	0,55
La ₂ O ₃	0,14	0,08	0,24	0,33	0,35	0,16	0,11	0,23	0,25	0,12	0,15	0,00	0,13	0,18	0,18
Nd ₂ O ₃	0,10	0,00	0,09	0,12	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,00
Sm ₂ O ₃	0,07	0,11	0,15	0,00	0,08	0,25	0,16	0,00	0,08	0,00	0,00	0,13	0,09	0,39	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,14	0,19	0,00	0,22	0,13	0,01	0,27	0,00	0,12	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,04	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,04	0,11	0,03	0,03
ThO ₂	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,06	0,14	0,00	0,06	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00
F	1,98	2,79	1,68	2,65	1,92	2,66	2,49	1,61	2,35	3,03	3,34	1,95	2,24	2,81	1,89
Cl	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00
H ₂ O	0,78	0,37	0,93	0,44	0,82	0,44	0,52	0,96	0,61	0,27	0,12	0,80	0,64	0,39	0,83
O=F	-0,83	-1,18	-0,71	-1,11	-0,81	-1,12	-1,05	-0,68	-0,99	-1,27	-1,41	-0,82	-1,18	-1,08	-0,80
O=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	0,00
Tot. Oxidos	99,19	98,85	99,11	98,19	99,40	98,83	98,81	98,81	99,36	99,15	99,64	99,28	100,06	100,04	98,78
CaO/P ₂ O ₅	1,32	1,34	1,31	1,28	1,31	1,30	1,31	1,31	1,29	1,30	1,29	1,30	1,28	1,27	1,27
Ca ⁺²	9,89	9,89	9,88	9,88	9,90	9,87	9,89	9,88	9,87	9,90	9,88	9,89	9,88	9,88	9,89
Sr ⁺²	0,10	0,10	0,10	0,09	0,07	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
Ce ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
La ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Sm ⁺³	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	0,01	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Eu ⁺³	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02
Si ⁺⁴	5,91	5,83	5,98	6,12	5,97	6,01	5,95	5,96	6,05	6,03	6,06	6,02	6,13	6,13	6,16
P ⁺⁵	0,08	0,13	0,10	0,22	0,23	0,05	0,10	0,11	0,07	0,08	0,07	0,07	0,11	0,08	0,07
Tot. Cátions	15,99	15,96	16,08	16,34	16,20	16,07	16,05	16,07	16,12	16,12	16,12	16,09	16,23	16,21	16,23
P+Si	5,99	5,96	6,07	6,34	6,20	6,06	6,05	6,06	6,12	6,11	6,12	6,09	6,23	6,21	6,23

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APATI-13	APATI-1	APATI-15	APATI-14	APATI-18	APATI-19	APATI-20	APATI-21	APATI-22	APATI-23	APATI-24	APATI-25	APATI-26	APATI-27R	APATI-28	ATI-28R	ATI-28NO
CaO	53,12	53,92	54,58	54,00	53,41	53,44	53,82	53,57	51,55	53,59	53,31	53,28	53,56	53,14	54,01	52,66	
P ₂ O ₅	41,99	42,00	41,25	42,01	40,90	40,78	40,83	40,64	38,95	41,62	41,42	40,04	40,62	40,76	42,45	42,19	
Na ₂ 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	
SiO ₂	0,21	0,26	0,51	0,33	0,56	0,55	0,25	0,63	2,22	0,41	0,42	0,91	0,64	0,19	0,33	0,38	
Al ₂ O ₃	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	
BaO	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,14	0,05	0,00	0,00	0,04	0,04	
MgO	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	
FeO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	0,03	0,00	0,55	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	
SrO	1,06	1,01	0,96	1,00	0,93	0,86	1,15	0,94	0,76	1,06	1,00	0,68	1,08	1,13	1,05	0,92	
Ce ₂ O ₃	0,34	0,47	0,44	0,26	0,48	0,66	0,68	0,64	0,38	0,49	0,50	0,54	0,38	0,40	0,49	0,74	
La ₂ O ₃	0,16	0,13	0,26	0,22	0,40	0,15	0,44	0,11	0,19	0,24	0,33	0,21	0,15	0,23	0,26	0,33	
Nd ₂ O ₃	0,08	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,03	0,07	0,00	0,15	0,08	0,00	0,08	0,16	0,07	0,00	
Sm ₂ O ₃	0,07	0,12	0,00	0,20	0,34	0,09	0,00	0,00	0,17	0,10	0,12	0,00	0,06	0,00	0,24	0,13	
Gd ₂ O ₃	0,14	0,00	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,00	0,48	0,24	0,49	0,00	0,15	0,00	0,00	0,08	
Y ₂ O ₃	0,05	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,07	0,09	0,05	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	
ThO ₂	0,01	0,13	0,20	0,00	0,00	0,05	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,13	0,09	0,00	0,04	
F	2,94	2,27	2,60	2,12	1,88	2,14	2,65	2,29	4,14	1,25	1,43	2,73	2,81	2,32	2,26	3,75	
Cl	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	
H ₂ O	0,32	0,65	0,49	0,74	0,82	0,69	0,45	0,62	0,00	1,16	1,06	0,39	0,37	0,59	0,68	0,00	
O=F	-1,24	-0,96	-1,09	-0,89	-0,79	-0,90	-1,11	-0,96	-1,74	-0,53	-0,60	-1,15	-1,18	-0,98	-0,95	-1,58	
O=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	0,00	0,00	
Tot. Oxidos	99,28	100,02	100,26	100,20	99,07	98,62	99,46	98,71	97,83	99,77	99,76	97,77	98,90	98,06	100,96	99,75	
CaO/P ₂ O ₅	1,26	1,28	1,32	1,29	1,31	1,31	1,32	1,32	1,32	1,29	1,29	1,33	1,32	1,30	1,27	1,25	
Ca ⁺²	9,88	9,88	9,88	9,88	9,87	9,89	9,85	9,88	9,90	9,87	9,87	9,91	9,87	9,87	9,87	9,87	
Sr ⁺²	0,11	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09	0,11	0,09	0,08	0,11	0,10	0,07	0,11	0,11	0,10	0,09	
Ce ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	
La ⁺³	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Eu ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	
Si ⁺⁴	6,17	6,08	5,90	6,07	5,97	5,96	5,90	5,92	5,91	6,06	6,06	5,88	5,92	5,98	6,13	6,25	
P ⁺⁵	0,07	0,09	0,17	0,11	0,19	0,19	0,09	0,22	0,80	0,14	0,14	0,32	0,22	0,07	0,11	0,13	
Tot. Cátions	16,25	16,17	16,08	16,19	16,17	16,15	15,99	16,14	16,72	16,20	16,22	16,20	16,14	16,05	16,24	16,38	
P+Si	6,24	6,17	6,08	6,19	6,17	6,15	5,99	6,14	6,71	6,20	6,20	6,20	6,14	6,05	6,24	6,38	

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APATI-29	APATI-3	APATI-31	APATI-3	APATI-33	APATI-34	APATI-34	APATI-35	APATI-3	APATI-3	APATI-39	APATI-40	APATI-4	APATI-42	APATI-43
CaO	54,14	53,87	54,11	53,55	53,32	53,45	53,50	54,12	53,77	53,05	53,61	53,56	53,10	53,59	53,66
P ₂ O ₅	41,30	41,88	40,91	41,55	41,85	41,68	40,99	40,90	40,44	40,42	41,50	40,73	40,52	41,46	40,58
Na ₂ 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
SiO ₂	0,37	0,32	0,56	0,14	0,38	0,43	0,42	0,57	0,80	0,83	0,47	0,24	0,85	0,27	0,60
Al ₂ O ₃	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,00	0,02	0,00
BaO	0,05	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,09	0,00	0,01	0,13	0,00	0,08
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00	0,03	0,03	0,01	0,04	0,05	0,01	0,03
FeO	0,03	0,00	0,06	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,05	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00
SrO	0,98	1,03	0,94	1,09	1,06	1,14	1,08	0,82	0,92	0,83	1,14	0,88	0,80	1,11	0,82
Ce ₂ O ₃	0,37	0,49	0,59	0,53	0,35	0,67	0,29	0,45	0,44	0,71	0,59	0,68	0,56	0,48	0,59
La ₂ O ₃	0,20	0,23	0,20	0,18	0,22	0,33	0,31	0,16	0,06	0,33	0,15	0,09	0,16	0,36	0,20
Nd ₂ O ₃	0,12	0,01	0,00	0,05	0,01	0,14	0,08	0,00	0,11	0,00	0,00	0,01	0,03	0,16	0,09
Sm ₂ O ₃	0,13	0,14	0,30	0,02	0,10	0,00	0,09	0,00	0,00	0,17	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,30	0,14	0,14	0,29	0,00	0,09	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,13	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,00	0,04	0,03	0,08	0,04	0,15	0,11	0,07	0,01
ThO ₂	0,00	0,04	0,00	0,04	0,01	0,13	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00
F	1,64	3,01	2,40	3,87	2,22	2,39	2,32	2,00	2,38	1,67	2,08	2,32	2,03	3,78	3,24
Cl	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02
H ₂ O	0,96	0,29	0,58	0,00	0,68	0,59	0,61	0,77	0,57	0,92	0,74	0,62	0,74	0,15	0,15
O=F	-0,69	-1,27	-1,01	-1,63	-0,93	-1,01	-0,98	-0,84	-1,00	-0,70	-0,88	-0,98	1,36	-1,59	-1,36
O=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	0,00
Tot. Oxidos	99,74	100,36	99,98	99,59	99,58	100,03	98,89	99,01	98,68	98,90	99,49	98,75	101,09	99,72	98,70
CaO/P ₂ O ₅	1,31	1,29	1,32	1,29	1,27	1,28	1,31	1,32	1,33	1,31	1,29	1,32	1,31	1,29	1,32
Ca ⁺²	9,88	9,87	9,87	9,87	9,87	9,85	9,87	9,90	9,89	9,88	9,86	9,88	9,90	9,86	9,89
Sr ⁺²	0,10	0,10	0,09	0,11	0,11	0,11	0,11	0,08	0,09	0,08	0,11	0,09	0,11	0,08	0,08
Ce ⁺³	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02
La ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Sm ⁺³	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
Gd ⁺³	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eu ⁺³	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02
Si ⁺⁴	5,96	6,06	5,90	6,05	6,12	6,07	5,98	5,91	5,88	5,95	6,03	5,99	5,97	6,03	5,91
P ⁺⁵	0,12	0,11	0,19	0,05	0,13	0,15	0,14	0,19	0,27	0,29	0,16	0,18	0,30	0,09	0,21
Tot. Cátions	16,08	16,18	16,09	16,10	16,26	16,22	16,12	16,10	16,15	16,25	16,19	16,17	16,00	16,12	16,12
P+Si	6,08	6,17	6,09	6,10	6,25	6,22	6,12	6,10	6,15	6,24	6,19	6,17	6,00	6,12	6,12

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APATI-44	APATI-4	APATI-46	APATI-4	APATI-49	APATI-50	APATI-51	APATI-52	APATI-53	APATI-53	APATI-54	APATI-56	APATI-57	APATI-58	APATI-59	APATI-60
CaO	53,32	53,29	53,65	53,52	53,41	53,57	53,30	53,60	53,24	53,45	53,97	53,43	53,90	53,37	53,49	53,69
P ₂ O ₅	42,16	41,36	41,69	41,66	41,08	40,37	42,14	40,92	41,77	41,36	41,00	42,28	41,95	41,28	41,21	41,29
Na ₂ 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
SiO ₂	0,28	0,37	0,58	0,38	0,34	0,39	0,29	0,64	0,23	0,20	0,59	0,39	0,04	0,79	0,37	0,45
Al ₂ O ₃	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00	0,02	0,02	0,00
BaO	0,04	0,13	0,10	0,00	0,10	0,08	0,00	0,05	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,02	0,00	0,04	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02
FeO	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,00	0,05	0,08	0,00	0,02	0,00
SrO	1,08	0,92	0,69	0,92	1,19	1,02	1,15	0,86	1,10	1,22	1,00	1,04	0,85	1,04	1,08	1,08
Ce ₂ O ₃	0,44	0,65	0,24	0,47	0,54	0,51	0,65	0,43	0,62	0,54	0,55	0,56	0,13	0,75	0,50	0,47
La ₂ O ₃	0,28	0,22	0,21	0,15	0,32	0,16	0,46	0,26	0,50	0,24	0,25	0,23	0,02	0,35	0,20	0,22
Nd ₂ O ₃	0,07	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,08	0,00	0,07	0,01	0,03	0,02	0,01	0,08	0,00	0,01
Sm ₂ O ₃	0,23	0,22	0,11	0,03	0,19	0,00	0,34	0,00	0,00	0,15	0,00	0,09	0,12	0,09	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,25	0,12	0,01	0,00	0,06	0,00	0,16	0,06	0,05	0,02	0,07	0,00	0,13	0,00	0,00	0,08
Y ₂ O ₃	0,09	0,05	0,00	0,01	0,04	0,04	0,12	0,06	0,08	0,07	0,06	0,08	0,13	0,07	0,05	0,05
ThO ₂	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,08	0,09	0,02	0,14	0,13	0,08	0,02	0,00	0,13	0,00
F	1,96	2,12	4,13	2,38	3,91	2,39	3,17	1,85	2,31	1,88	4,15	2,26	2,72	3,01	2,76	3,65
Cl	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,02
H ₂ O	0,81	0,72	0,00	0,59	0,00	0,55	0,22	0,84	0,63	0,83	0,00	0,67	0,43	0,28	0,39	0,00
O=F	-0,83	-0,89	-1,74	-1,00	-1,65	-1,01	-1,33	-0,78	-0,97	-0,79	-1,75	-0,95	-1,15	-1,27	-1,16	-1,54
O=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	0,00	0,00
Tot. Oxídidos	100,25	99,30	99,78	99,24	99,56	98,14	100,88	98,93	99,73	99,36	100,10	100,27	99,36	99,91	99,07	99,48
CaO/P ₂ O ₅	1,26	1,29	1,29	1,28	1,30	1,33	1,26	1,31	1,27	1,29	1,32	1,26	1,28	1,29	1,30	1,30
Ca ⁺²	9,86	9,87	9,91	9,89	9,85	9,88	9,84	9,89	9,85	9,85	9,88	9,87	9,91	9,86	9,87	9,87
Sr ⁺²	0,11	0,09	0,07	0,09	0,12	0,10	0,11	0,09	0,11	0,12	0,10	0,10	0,08	0,10	0,11	0,11
Ce ⁺³	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01
La ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Sm ⁺³	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	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	0,00	0,00
Eu ⁺³	0,04	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,05	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	0,04	0,02	0,02
Si ⁺⁴	6,16	6,05	6,09	6,08	5,99	5,88	6,15	5,97	6,11	6,02	5,93	6,17	6,09	6,02	6,01	6,00
P ⁺⁵	0,09	0,13	0,20	0,13	0,12	0,14	0,10	0,22	0,08	0,07	0,20	0,13	0,01	0,27	0,13	0,15
Tot. Cátions	16,26	16,19	16,29	16,21	16,11	16,02	16,25	16,19	16,19	16,09	16,13	16,30	16,11	16,30	16,14	16,15
P+Si	6,26	6,18	6,29	6,21	6,10	6,02	6,25	6,19	6,19	6,09	6,13	6,30	6,11	6,30	6,14	6,15

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APATI-6	APATI-6	APATI-62	APATI-6	APATI-64	APATI-65	APATI-66	APATI-67	APATI-68	APATI-6	APATI-7	APATI-71	APATI-72	APATI-73	APATI-74	APATI-75
CaO	52,62	53,05	53,16	53,29	53,29	52,94	53,34	52,76	52,74	53,73	53,34	53,97	53,18	52,45	52,96	52,99
P ₂ O ₅	41,04	41,99	42,06	41,59	42,32	41,57	41,50	40,84	42,44	42,44	41,32	42,05	42,40	42,28	42,20	41,72
Na ₂ 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
SiO ₂	0,45	0,35	0,39	0,43	0,25	0,00	0,37	0,72	0,29	0,13	0,25	0,30	0,18	0,28	0,16	0,21
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
BaO	0,00	0,03	0,00	0,17	0,01	0,05	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,12
MgO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,00
FeO	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,03	0,00	0,01	0,03	0,02	0,05	0,02	0,03	0,07	0,06	0,01
SrO	0,79	1,01	1,01	1,04	0,98	1,15	0,97	1,02	1,14	0,78	1,14	1,11	1,01	1,09	1,18	1,21
Ce ₂ O ₃	0,52	0,65	0,55	0,52	0,52	0,75	0,50	0,69	0,43	0,33	0,52	0,41	0,82	0,61	0,17	0,38
La ₂ O ₃	0,14	0,30	0,38	0,29	0,21	0,18	0,40	0,33	0,26	0,07	0,24	0,18	0,14	0,01	0,12	0,33
Nd ₂ O ₃	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,09	0,05	0,02	0,00
Sm ₂ O ₃	0,03	0,26	0,00	0,04	0,23	0,08	0,25	0,00	0,20	0,18	0,00	0,07	0,04	0,00	0,17	0,00
Gd ₂ O ₃	0,16	0,00	0,00	0,11	0,00	0,30	0,29	0,09	0,23	0,16	0,00	0,01	0,12	0,00	0,00	0,33
Y ₂ O ₃	0,04	0,08	0,09	0,00	0,04	0,04	0,12	0,08	0,09	0,05	0,04	0,04	0,00	0,06	0,00	0,00
ThO ₂	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,09	0,05	0,03	0,17	0,00	0,00	0,05	0,02	0,13	0,00
F	3,34	4,40	2,46	2,35	2,03	70,00	1,63	3,12	2,78	4,93	2,90	2,62	3,24	1,89	1,75	2,51
Cl	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01
H ₂ O	0,09	0,00	0,56	0,60	0,78	0,10	0,96	0,21	0,41	0,00	0,32	0,49	0,18	0,83	0,90	0,52
O=F	-1,41	-1,85	-1,04	-0,99	-0,85	-1,42	-0,69	-1,32	-1,17	-2,07	-1,22	-1,10	-1,36	-0,80	-0,74	-1,06
O=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	0,00	0,00
Tot. Oxidos	97,85	100,30	99,66	99,64	99,84	165,98	99,76	98,68	99,96	100,92	98,94	100,16	100,29	98,88	99,15	99,29
CaO/P ₂ O ₅	1,28	1,26	1,26	1,28	1,26	1,27	1,29	1,29	1,24	1,27	1,29	1,28	1,25	1,24	1,25	1,27
Ca ⁺²	9,90	9,86	9,87	9,87	9,87	9,85	9,87	9,86	9,86	9,90	9,86	9,87	9,87	9,87	9,87	9,86
Sr ⁺²	0,08	0,10	0,10	0,10	0,10	0,12	0,10	0,10	0,12	0,08	0,11	0,11	0,10	0,11	0,12	0,12
Ce ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
La ⁺³	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Sm ⁺³	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Eu ⁺³	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,03
Si ⁺⁴	6,10	6,17	6,17	6,09	6,19	6,11	6,07	6,03	6,27	6,18	6,04	6,08	6,21	6,29	6,21	6,13
P ⁺⁵	0,16	0,12	0,13	0,15	0,09	0,00	0,13	0,25	0,10	0,05	0,09	0,10	0,06	0,10	0,06	0,07
Tot. Cátions	16,26	16,29	16,30	16,24	16,28	16,12	16,20	16,29	16,38	16,23	16,12	16,18	16,28	16,39	16,27	16,21
P+Si	6,26	6,29	6,30	6,23	6,28	6,11	6,19	6,29	6,37	6,23	6,12	6,18	6,28	6,39	6,27	6,20

Tabela 3A- Apatita do carbonatito (continuação).

	APATI-76	APATI-7	APATI-78	APATI-7	APATI-80	APATI-81	APATI-82
CaO	53,19	52,36	53,20	52,83	53,10	52,46	53,15
P ₂ O ₅	40,87	41,36	41,06	41,87	41,53	42,60	41,80
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	0,70	0,18	0,43	0,16	0,34	0,14	0,31
Al ₂ O ₃	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,10	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
MgO	0,03	0,00	0,03	0,02	0,04	0,00	0,02
FeO	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
SrO	0,75	1,21	1,11	1,15	0,91	1,05	0,93
Ce ₂ O ₃	0,44	0,46	0,48	0,33	0,50	0,37	0,39
La ₂ O ₃	0,25	0,00	0,16	0,12	0,02	0,39	0,20
Nd ₂ O ₃	0,04	0,07	0,01	0,00	0,16	0,00	0,09
Sm ₂ O ₃	0,00	0,15	0,00	0,00	0,09	0,07	0,04
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,06	0,09	0,34	0,00
Y ₂ O ₃	0,04	0,00	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02
ThO ₂	0,04	0,00	0,00	0,04	0,10	0,06	0,00
F	2,29	2,68	2,09	2,00	1,94	2,74	1,75
Cl	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00
H ₂ O	0,62	0,42	0,72	0,77	0,80	0,42	0,90
O=F	-0,96	-1,13	-0,88	-0,84	-0,82	1,15	-0,74
O=Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tot. Oxidos	98,46	97,83	98,49	98,56	98,98	101,82	98,87
CaO/P ₂ O ₅	1,30	1,27	1,30	1,26	1,28	1,23	1,27
Ca ⁺²	9,90	9,86	9,87	9,87	9,89	9,87	9,89
Sr ⁺²	0,08	0,12	0,11	0,12	0,09	0,11	0,09
Ce ⁺³	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
La ⁺³	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Er ⁺³	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02
Si ⁺⁴	6,01	6,15	6,02	6,18	6,11	6,33	6,14
P ⁺⁵	0,24	0,06	0,15	0,06	0,12	0,05	0,11
Tot. Cátions	16,26	16,22	16,17	16,24	16,23	16,39	16,25
P+Si	6,26	6,22	6,17	6,24	6,23	6,38	6,25

Tabela 4A- Carbonatito-seção (continuação).

	AP-CARBO	CARBO ³ -CARBO	CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	CARBO ² -CARBO	CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	CARBO ² -CARBO	CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO	P-CARBO ² -CARBO
Na ₂ 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
SiO ₂	0,66	0,46	0,38	0,86	0,56	0,63	0,44	0,66	0,64	0,15	0,19	0,44	0,57	0,35	0,35
Al ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,02	0,01	0,05	0,04	0,00	0,02	0,00	0,05	0,01	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03	0,03
P ₂ O ₅	41,42	41,93	41,49	40,70	41,23	41,03	41,72	41,28	40,67	42,06	42,56	42,50	42,10	41,75	41,75
CaO	53,35	52,69	53,22	53,43	53,52	52,77	53,08	53,44	53,68	53,82	52,43	52,12	54,15	53,31	53,31
SrO	0,88	0,89	1,02	1,17	0,77	0,82	1,10	0,96	0,87	1,43	0,91	0,99	0,92	0,84	0,84
SO ₂	0,06	0,04	0,02	0,08	0,05	0,03	0,02	0,06	0,02	0,02	0,00	0,01	0,06	0,02	0,02
Y ₂ O ₃	0,08	0,00	0,05	0,06	0,08	0,08	0,00	0,00	0,08	0,07	0,22	0,13	0,01	0,07	0,07
Cl	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
FeO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,09	0,02	0,00	0,02	0,02
BaO	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,15	0,00	0,00	0,12	0,03	0,09	0,11	0,11
Ce ₂ O ₃	0,46	0,78	0,43	0,63	0,66	0,72	0,51	0,58	0,43	0,36	0,42	0,55	0,27	0,62	0,62
La ₂ O ₃	0,39	0,44	0,20	0,20	0,29	0,21	0,21	0,18	0,30	0,17	0,03	0,05	0,03	0,30	0,30
Sm ₂ O ₃	0,10	0,00	0,25	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,25	0,12	0,22	0,11	0,00	0,00
Gd ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,27	0,00	0,25	0,25
F	1,77	1,76	1,76	1,76	1,76	1,75	1,77	1,77	1,75	1,78	1,78	1,77	1,79	1,77	1,77
tot.óxidos	99,21	99,05	98,87	99,17	98,97	98,12	98,87	99,16	98,48	100,12	99,37	99,15	100,14	99,42	99,42
CaO/P ₂ O ₅	1,29	1,26	1,28	1,31	1,30	1,29	1,27	1,29	1,32	1,28	1,23	1,23	1,29	1,28	1,28
Ca ⁺²	9,87	9,87	9,86	9,84	9,89	9,88	9,87	9,87	9,88	9,83	9,86	9,85	9,88	9,87	9,87
Sr ⁺²	0,09	0,09	0,10	0,12	0,08	0,08	0,11	0,10	0,09	0,14	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08
Y ⁺³	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
Ce ⁺³	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02
La ⁺³	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Sm ⁺³	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Gd ⁺³	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
ETR ⁺³	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,01	0,04	0,04
Mg ⁺²	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Si ⁺⁴	0,11	0,08	0,07	0,15	0,10	0,11	0,08	0,11	0,11	0,03	0,03	0,08	0,10	0,06	0,06
P ⁺⁵	6,06	6,21	6,07	5,92	6,02	6,07	6,13	6,02	5,92	6,07	6,32	6,35	6,07	6,11	6,11
Soma	16,17	16,28	16,14	16,07	16,12	16,18	16,20	16,13	16,03	16,09	16,36	16,42	16,17	16,17	16,17
P+Si	6,17	6,28	6,14	6,07	6,12	6,18	6,20	6,13	6,03	6,09	6,36	6,42	6,17	6,17	6,17