



**CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS DE MINÉRIO DE  
Nb E Ti DO DEPÓSITO DE SEIS LAGOS  
(AMAZONAS): A TRANSFORMAÇÃO PIROCLORO –  
Nb-RUTILO – Nb-BROOKITA**

Porto Alegre, 2016

**Pedro Henrique de Souza Bastos**

**CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS DE MINÉRIO DE Nb E Ti DO DEPÓSITO DE  
SEIS LAGOS (AMAZONAS): A TRANSFORMAÇÃO PIROCLORO – Nb-RUTILO –  
Nb-BROOKITA**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Orientador:** Vitor Paulo Pereira

**Supervisor:** Arthur Lemos Giovannini

Porto Alegre, 2016

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Tutikian

## INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Bastos, Pedro Henrique de Souza

Caracterização dos minerais de minério de Nb e Ti do depósito de Seis Lagos (Amazonas): a transformação pirocloro - Nb-rutilo - Nb-brookita . / Pedro Henrique de Souza Bastos . - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2016.  
[93 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2016.

Orientador(es): Vitor Paula Pereira  
Coorientador(es): Arthur Lemos Giovannini

1. Laterita 2. Pirocloro 3. Nb-rutilo 4. Nb-brookita I. Título.

CDU 55

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sibila F. T. Binotto

CRB 10/1743

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador e parceiro Vitor Paulo Pereira por todos os conhecimentos transmitidos durante as agradáveis e incontáveis horas de bate papo ao longo de toda a graduação. Agradeço ao meu amigo doutorando Arthur Lemos Giovannini por todo o auxílio prestado para a execução deste TCC e de muitos outros trabalhos de iniciação científica. Principalmente, agradeço ao meu pai Artur Cezar Bastos Netos pela introdução nesse gigantesco universo chamado geologia.

## Resumo

O Depósito de Nb (Ti, ETR) do Morro dos Seis Lagos é um depósito laterítico formado a partir de um siderita carbonatito. Trata-se do maior depósito mundial de Nb e do único caso em que os minerais de minério são Nb-rutilo e Nb-brookita. Os objetivos do trabalho foram efetuar as caracterizações mineralógicas destes minerais e compreender a origem desta paragênese. Para o estudo foram utilizados os testemunhos do furo SG-01-AM efetuado pela CPRM nos anos 70. As técnicas analíticas empregadas em concentrados minerais e em lâminas petrográficas foram: microscopia óptica (luz refletida e transmitida), microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, microsonda eletrônica e *electron backscattered diffraction* (EBSD). O Nb-rutilo e a Nb-brookita estão presentes ao longo de todo o perfil laterítico, com as maiores concentrações ocorrendo até os 50 m de profundidade. O Nb-rutilo ocorre como cristais esverdeados, zonados, com tamanho de grãos entre 0,10 e 0,35 mm, é formado por Ti, Nb, Fe<sup>3+</sup>, W e Si e possui fórmula estrutural  $Ti_{(0,75)}, Fe_{(0,13)}, Nb_{(0,11)}, W_{(0,01)}, Si_{(0,01)}O_2$ . A Nb-brookita ocorre oólitos alaranjados, com zonação concêntrica, estrutura fibrorradiada e é formada a partir de um ou mais núcleos, com tamanhos entre 0,10 e 0,60 mm, é formada pelos mesmos elementos do rutilo e possui fórmula estrutural  $Ti_{(0,80)}, Fe_{(0,11)}, Nb_{(0,08)}, W_{(0,01)}, Si_{(0,01)}O_2$ . As formações do Nb-rutilo e da Nb-brookita são sumarizadas conforme segue: 1) O pirocloro primário, com composição próxima àquela do Pb-pirocloro, foi afetado por alteração intempérica, que se caracteriza pela perda progressiva de cátions no sítio A. Os produtos desta alteração foram Ce-pirocloro, Nb-rutilo e goethita niobífera-titanífera. 2) Subsequentemente, ocorreu a destabilização da estrutura do Ce-pirocloro, com a formação de outra geração de goethita niobífera-titanífera e com a liberação do Ce. Correlaciona-se a este processo a formação da cerianita associada às crostas ferruginosas. O Ce-pirocloro é encontrado apenas na crosta ferruginosa menos evoluída, o que é esperado por esta composição ser o último estágio antes da quebra da estrutura deste mineral. 3) Na continuação do processo de lateritização ocorreu a formação de Nb-brookita a partir da alteração de Nb-rutilo. Esta transformação é reconstrutiva, ocorrendo destruição da estrutura do Nb-rutilo com posterior cristalização da Nb-brookita, sem a formação de uma estrutura intermediária. Interpreta-se que a principal causa desta complexa evolução da paragênese, até a formação de Nb-brookita, tenha sido a grande intensidade do processo de lateritização que afetou o Complexo Carbonatítico dos Seis Lagos.

**Palavras chave:** Laterita. Nb-rutilo. Nb-brookita. Pirocloro.

## Abstract

The Nb deposit (Ti, REE) of Morro dos Seis Lagos is a laterite formed from a siderite carbonatite. It is the world's largest Nb deposit and the only case where the ore minerals are Nb-rutile and Nb-brookite. The objectives of the work were to perform the mineralogical characterization of these minerals and to understand the origin of their paragenesis. For the study, was used the borehole SG-01-AM made in 1970s by CPRM. The analytical techniques used in mineral concentrates and thin sections were: optical microscopy (reflected and transmitted light), scanning electron microscopy, X-ray diffraction, electron microprobe and electron backscattered diffraction (EBSD). Nb-rutile and Nb-brookite are present throughout the lateritic profile, with the highest concentrations occurring up to 50 meters. The Nb-rutile occurs as greenish zoned crystals, with grain size between 0.10 and 0.35 mm. It is formed by Ti, Nb, Fe<sup>3+</sup>, W and Si and has structural formula  $Ti_{(0.75)}, Fe_{(0.13)}, Nb_{(0.11)}, W_{(0.01)}, Si_{(0.01)} O_2$ . The Nb-brookite occurs as oolites with orange color, with concentric zonation, and fibroradiated structure. It is formed from one or more nuclei, and sizes between 0.10 and 0.60 mm. The oolite composition have the same elements of rutile, and has structural formula  $Ti_{(0.80)}, Fe_{(0.11)}, Nb_{(0.08)}, W_{(0.01)}, Si_{(0.01)} O_2$ . The Nb-rutile and Nb-brookite formations are presented below. The primary pyrochlore (of composition closest to a Pb-pyrochlore) was affected by the weathering that promote the progressive loss of cations at site A. The products of this alteration are Ce-pyrochlore, Nb-rutile and Nb,Ti-goethite. Subsequently, the structure of Ce-pyrochlore was destabilized with its transformation into more Nb,Ti-goethite and with release of Ce. The formation of the cerianite associated with ferruginous crusts correlates with this process. Ce-pyrochlore is only found in the less developed ferruginous crust, and this distribution is expected because it is the last stage of pyrochlore alteration before break of its structure. With the evolution of the lateritization process occurred the formation of Nb-brookite by the Nb-rutile alteration. This transformation is reconstructive, destroying the Nb-rutile structure with subsequent crystallization of Nb-brookite without the formation of an intermediate structure. It is interpreted that the main cause of this complex evolution of paragenesis, until the formation of Nb-brookite, was the great intensity of the lateritization process that affected the Carbonate Complex of the Six Lakes.

**Keywords:** Laterite. Nb-brookite. Nb-rutile. Pyrochlore.

## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Fig. I. 1 – Localização do Morro dos Seis lagos (AM).....  | 12 |
| Fig. II. 1 - Províncias geocronológicas do Escudo das Guianas (modificado de Santos et al. 2006 por Rossoni et al. 2015) com a localização do Complexo Carbonatítico Seis Lagos... 17  | 17 |
| Fig. II. 2 - Mapa geológico da parte brasileira da Província Rio Negro (modificado de Souza 2009) por com a localização do Complexo Carbonatítico Seis Lagos (extraído de Rossoni et al. 2015).....  | 18 |
| Fig. II. 3 - (A) Mapa aeromagnetométrico (relevo sombreado), extraído de CPRM (2006), observando-se a localização do CCSL (quadrado preto) no traço de uma interface magnética de direção geral E-W. (B) Principais morfoestruturas no entorno do Complexo Carbonatítico Seis Lagos (modificado de Rossoni <i>et al.</i> 2015). .... | 21 |
| Fig. II. 4 – Imagem Google do Morro dos Seis Lagos com localização dos quatro primeiros furos de sondagem realizados pela CPRM (vide Viegas e Bonow 1976) e a localização da Bacia Esperança.....  | 22 |
| Fig. II. 5 - Distribuição dos tipos de crostas ao longo do furo de sondagem SG-01-AM (Giovannini 2013). ....   | 25 |
| Fig. II. 6 - Distribuição vertical das concentrações de óxidos Fe, Mn, Ti, Nb e W ao longo do perfil laterítico. ....  | 27 |
| Fig. III. 1 - Separador Isodinâmico Frantz. A amostra moída é colocada no cone e passa pelo eletroímã que separa frações com diferentes susceptibilidades magnéticas.....  | 33 |
| Fig. III. 2 - Microscópio Leica usado para as análises.....  | 34 |
| Fig. III. 3 - Representação esquemática da Lei de Bragg. O feixe incidente é emitido pela fonte e o feixe difratado é captado pelo detector.....   | 35 |
| Fig. III. 4 – Difractograma de raios X de amostra da crosta pisolítica de Seis Lagos. ....   | 36 |
| Fig. III. 5 - Difrátômetro Siemens, modelo D-5000, do Instituto de Geociências, UFRGS. ...   | 37 |
| Fig. III. 6 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-6610LV, do Instituto de Geociências, UFRGS.....   | 39 |
| Fig. III. 7 - Microscópio Eletrônico de Varredurara JEOL JSM-5800, do Centro de Microscopia e Microanálise, UFRGS .....  | 39 |
| Fig. III. 8 - Microsonda eletrônica da marca Jeol, modelo JXA-8230, do Instituto de Geociências, UnB. ....   | 41 |
| Fig. III. 9 - Desenho esquemático dos planos de átomos e bandas de Kikuchi. ....   | 42 |
| Fig. III. 10 - Desenho esquemático de um microscópio contendo a amostra e a formação de um padrão de linhas de Kikuchi (EBSP). ....  | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Fig. III. 11 - Desenho esquemático das linhas de Kikuchi geradas por diferentes planos de átomos (hkl) de um cristal de ferro de corpo centrado (bcc) e o padrão (EBSP) formado. ...  | 43 |
| Fig. III. 12 - a) EBSD acoplado a microscópio eletrônico de varredura; b) Telas contendo imagens de Nb-rutilo e Nb-brookita.....  | 45 |
| Fig. III. 13 - Lâmina petrográfica orientada a 75 graus do feixe de raios X sobre porta-amostras do MEV/FEG do Centro de Microscopia e Microanálise da PUC/RS.....  | 45 |
| Fig. IV. 1 - Acumulações de cristais euédricos a subeuédricos de pirocloro em matriz goethítica, com os seus núcleos alterados para goethita (crosta marrom, amostra SG-01-AM-27).....  | 47 |
| Fig. IV. 2 - Aglomerado de cristais euédricos a subeuédricos de pirocloro (crosta marrom, amostra SG-01-AM-27). .....   | 47 |
| Fig. IV. 3 - Cristal xenomórfico de pirocloro com inclusões de cristais euédricos de rutilo (crosta marrom amostra SG-01-AM-34) .....   | 48 |
| Fig. IV. 4 - A e B: Cristais primários de pirocloro alterados para cristais menores de pirocloro, Nb-rutilo e goethita.....   | 50 |
| Fig. IV. 5 - Associação de Nb-rutilo (Rt) com zonação incipente, pirocloro secundário (Pcl) tendo seu núcleo constituído por goethita e de goethita (massa cinza no entorno dos cristais de pirocloro) formada a partir da alteração de pirocloro primário (crosta marrom). .....   | 51 |
| Fig. IV. 6 - Imagem ao MEV de Ce-pirocloro (a), com respectiva análise por EDS (b).....   | 52 |
| Fig. IV. 7 - Imagem ao MEV de Ce-pirocloro (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).....  | 53 |
| Fig. IV. 8 - Imagem ao MEV de mineral de TiO <sub>2</sub> incluído em Ce-pirocloro (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).....  | 54 |
| Fig. IV. 9 – Nb-rutilo (zona cinza de forma oval na parte central da foto) incluído em Ce-pirocloro (branco) e goethita (as demais partes cinza), com a identificação dos pontos onde foram realizadas as análises apresentadas na tabela IV.1. ....  | 55 |
| Fig. IV. 10 - Nb + Ti vs vacância. (1) Crosta Fragmentada; (2) crosta mosqueada; (3) crosta roxa superior; (4) goethita de veios ricos em Mn da crosta manganesífera.....   | 60 |
| Fig. V. 1 (a) e (b) - Cristais de Nb-rutilo zonados dispersos em matriz hematítica (LN).....  | 61 |
| Fig. V. 2 - (A) Oólito bem formado de Nb-brookita com zonação bem definida (crosta roxa). (B) Nb-brookita formada a partir de dois núcleos de crescimento e com estrutura fibrorradiada (crosta roxa).....  | 62 |
| Fig. V. 3 – (a) Cristal zonado de Nb-rutilo da crosta fragmentada. Em parte da sua borda ocorre uma perda aparente da estrutura interna, formando uma zona amorfa na qual pode ser observada a formação precoce de estruturas esferoidais (Min 1). (b) Cristal de Nb-rutilo da crosta mosqueada com oólitos inclusos (Min 2) em diferentes estágios de formação. .... | 63 |



|  |    |
|--|----|
| Fig. V. 4 - Oólitos de Nb-brookita quebrados e imersos em matriz ferruginosa (crosta roxa) (LN).....   | 64 |
| Fig. V. 5 - Difratograma de raios X da crosta roxa.....  | 65 |
| Fig. V.6. Fig. V. 6 - Imagem ao MEV de Nb-rutilo (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).....   | 67 |
| Fig. V. 7 - Imagem ao MEV de Nb-brookita incluída em grão de Nb-rutilo (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).....   | 68 |
| Fig. V. 8 - (a) Imagem de grãos de Nb-rutilo e Nb-brookita em matriz hematítica. (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe na linha da figura A e C. ....   | 70 |
| Fig. V. 9 – Grão de Nb-rutilo com oólitos de Nb-brookita inclusos, imerso em matriz laterítica. ....   | 71 |
| Fig. V. 10 – (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe das Nb-brookitas identificadas na Fig. V.9 e o Nb-rutilo ao qual estão inclusas. (a) e (c) Posição do perfil. ....   | 72 |
| Fig. V. 11 – (a) Imagem de dois grãos de Nb-brookita que cresceram simultaneamente em um grão de Nb-rutilo. Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe (5B) na linha da figura 5A e 5C. ....   | 73 |
| Fig. V. 12 – (a) Imagem de oólito de Nb-brookita que passou por mais de um estágio de crescimento, imerso em uma matriz laterítica. (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe na linha da figuras (a) e (c). ....   | 74 |
| Fig. V. 13 - Detalhe grão de oólito de Nb-brookita destacando a textura fibrorradiada. ....  | 75 |
| Fig. V. 14 - Oólito de Nb-brookita (parte inferior central) incluído em Nb-rutilo com zonação com padrão angular. ....   | 75 |
| Fig. V. 15 – (a) Padrão de EBSD de rutilo e (b) padrão de EBSD de brookita. ....   | 77 |
| Fig. V. 16 - Imagem de elétrons retroespalhados, onde constam os locais analisados por EBSD e ao lado a identificação das fases encontradas em cada ponto analisado. ....  | 78 |
| Fig. V. 17 – (A) Resultado da análise com rutilo identificado. (B) Resultado da análise com brookita identificada. ....  | 79 |
| Fig. V. 18 - Relação Ti x Fe+Nb de pontos analisados por microsonda eletrônica em cristais de Nb-rutilo de Seis Lagos.....   | 81 |
| Fig. V. 19 - Gráfico Ti x Fe+Nb de pontos analisados por microsonda eletrônica em cristais de Nb-brookita de Seis Lagos. ....  | 82 |
| Fig. VI. 1 - Diagrama ternário (Vacância sítio A – Cátions divalentes – Cátions trivalentes) comparando os pirocloros da crosta laterítica (este trabalho) com os pirocloros do carbonatito (análises de Bidone 2015) do Furo SG-02-AM (carbonatito menos alterado primário) e da brecha carbonática do furo SG-04-AM..... | 84 |

## Índice de Tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela IV. 1 - A análise por EDS ao MEV identificando as variações químicas existentes entre o pirocloro (espectros 4, 5 e 9), o Nb-rutilo (espectros 2 e 3) e a goethita (espectros 1, 6, 7 e 8). ..... | 55 |
| Tabela IV. 2 - Resultados das análises do pirocloro por microsonda eletrônica e cálculo de fórmula estrutural.....   | 58 |
| Tabela IV. 3 – Análises por microsonda eletrônica representativas da composição do Nb-rutilo da crosta marrom e respectivas fórmulas estruturais. ....   | 59 |
| Tabela IV. 4 - Resultados de análises de Goethita por microsonda. ....   | 60 |
| Tabela V. 1- Resultado das análises por EDS nos pontos identificados nas figuras V.6 e V.7. ....   | 69 |
| Tabela V. 2 - Análises por microsonda eletrônica representativas da composição do Nb-rutilo e respectivas fórmulas estruturais. ....   | 80 |
| Tabela V. 3 - Resultados das análises por microsonda da Nb-brookita e as fórmulas mineral respectivas. ....  | 82 |

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| I – Introdução .....   | 11 |
| I.1 – Localização e vias de acesso .....   | 12 |
| I.2 – Caracterização do problema e hipótese.....   | 13 |
| I.3 - Justificativas .....   | 15 |
| I.4 - Objetivos .....  | 16 |
| II - Estado da Arte .....  | 17 |
| II.1 – Geologia Regional.....  | 17 |
| II.2 - Complexo Carbonatítico Seis Lagos e Depósito do Morro dos Seis Lagos.....   | 20 |
| II.3 - Generalidades sobre Nb, Ti, rutilo e brookita .....   | 28 |
| II.4 - Aplicações e importância do Nb e Ti para o Brasil .....   | 29 |
| II.5 - Depósitos de Nb Associados a Carbonatitos e Características do Pirocloro.....   | 31 |
| III - Metodologia .....  | 33 |
| III.1 - Preparação de amostras .....   | 33 |
| III.2 - Análise petrográfica .....   | 34 |
| III.3 - Difractometria de Raios X .....  | 35 |
| III.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Field Emission Gun (FEG).....  | 37 |
| III.5 - Microsonda Eletrônica.....   | 40 |
| III.6 - Electron Backscattered Diffraction .....   | 41 |
| IV - Transformação do Ce-pirocloro em Nb-rutilo .....  | 46 |
| IV.1 - Distribuição e Petrografia .....  | 46 |
| IV.2 - Estudos ao MEV .....  | 48 |
| IV.3 - Análises por Microsonda Eletrônica.....   | 56 |
| V - A transformação do Nb-rutilo e Nb-brookita .....   | 61 |
| V.1 - Distribuição e Petrografia do Nb-rutilo e da Nb-brookita .....   | 61 |
| V.2 - <i>Electron Dispersion Spectroscopy</i> em Microscópio Eletrônico de Varredura e análises por <i>Field Emission Gun</i> (FEG) .....    | 66 |
| V.3 - Electron Backscattered Diffraction .....   | 76 |
| V.4 - Microsonda Eletrônica .....  | 80 |
| VI – Discussão.....  | 83 |
| VI.1 - A alteração do pirocloro primário: formação do Ce-pirocloro, do Nb-rutilo, de duas gerações de goethita niobífera e da cerianita..... | 83 |
| VI.2 - A Transformação Nb-rutilo em Nb-brookita.....   | 85 |
| VI.3 - O Depósito do Morro dos Seis Lagos .....  | 87 |
| VII - CONCLUSÕES .....   | 89 |
| Referências.....   | 91 |

## I – Introdução

O Complexo Carbonatítico Seis Lagos (CCSL) foi descoberto, através de imagens de Radar, durante o projeto RADAM-BRASIL, no final dos anos 60 (Pinheiro *et al.* 1976). Nessas imagens foram observadas três estruturas circulares. O corpo principal, o morro dos Seis Lagos, tem diâmetro de  $\approx 5$  km e altura aproximada de 300 m, destacando-se muito na região que é aplainada.

Pouco tempo após a descoberta do complexo, a CPRM realizou uma primeira campanha de prospecção na qual foram efetuados quatro furos de sondagem (Viégas Filho & Bonow, 1976) que revelaram tratar-se de um carbonatito coberto por uma crosta laterítica ferruginosa rica em Nb. Subsequentemente, foram realizados mais quatro furos que permitiram calcular as reservas relacionadas à crosta laterítica:  $2.898.10^6$  t, com teor médio de 2,81% de  $Nb_2O_5$  (Justo & Souza, 1984, 1986) que corresponde ao maior depósito de Nb até hoje encontrado, conhecido como Depósito do Morro dos Seis Lagos (DMSL). O depósito apresenta também concentrações anômalas de elementos terras raras (ETR) (Bonow & Issler, 1980; Issler, 1980a, 1980b), que, na época, não apresentavam o interesse tecnológico que possuem atualmente.

Como o Brasil dispõe de outros depósitos de Nb que abastecem 98% do mercado mundial deste metal e, além disso, o DMSL situa-se em área de proteção ambiental, suas reservas permanecem intocadas. Entretanto, mais recentemente, o aumento da demanda mundial por ETR renovou o interesse pelo DMSL e, em 2010, o grupo de pesquisa da UFRGS iniciou uma série de estudos sobre o depósito.

A presente monografia de conclusão de curso de graduação em geologia da UFRGS é um trabalho de mineralogia, centralizado nos minerais de nióbio e titânio presentes no DMSL e com ênfase nos processos de transformação do pirocloro em Nb-rutilo e do Nb-rutilo em Nb-brookita.

## I.1 – Localização e vias de acesso

O DMSL localiza-se no município de São Gabriel da Cachoeira, no noroeste do Estado do Amazonas, próximo às fronteiras com a Venezuela e Colômbia (Fig.I.1). A área está localizada na folha NA19-Z-D-V. Para acessar o DMSL é necessário percorrer 65 km pela BR-307, a partir de São Gabriel da Cachoeira em direção a Cucui. Ao chegar no igarapé la-Mirim segue-se 8 km, por via fluvial, até o sopé do morro dos Seis Lagos. O acesso à cidade de São Gabriel da Cachoeira pode ser realizado por via aérea ou fluvial.



Fig. I. 1 – Localização do Morro dos Seis lagos (AM).

## I.2 – Caracterização do problema e hipótese

O Nb e o Ti são metais fundamentais na produção de ligas metálicas, especialmente na produção de aços de alta resistência, tendo, por isso, grande interesse econômico. A produção mundial de Nb quadruplicou desde 2000 e a demanda segue em crescimento. Considerando que o Brasil é o maior produtor de Nb do planeta, o estudo dos minerais portadores deste elemento é estratégico para o desenvolvimento nacional. O Brasil importa Ti para a utilização em compostos químicos, basicamente pigmentos para fabricação de tintas, que representam mais de 85% do valor das importações brasileiras deste elemento, totalizando mais de U\$500 milhões por ano.

O nióbio é um metal de transição litófilo, sua abundância média na crosta é de 8 ppm (Rudnick e Gao, 2003). O Nb é concentrado em níveis potencialmente exploráveis em rochas ígneas carbonatíticas e alcalino-silicáticas e em seus produtos de intemperização. A maior parte da produção global de Nb provém da mineralização de pirocloro associado a carbonatitos ou de seus produtos de intemperismo. Consequentemente, a maioria dos projetos de exploração de Nb atualmente ativos em todo o mundo se concentra em carbonatitos frescos ou intemperizados como alvo primário (Chakhmouradian, 2006; Chakhmouradian *et al.*, 2015; Mariano e Mariano, 2012).

De acordo com a literatura, a maior parte da produção de Nb global ( $\approx 98\%$ ) advém do pirocloro. Segundo Chakhmouradian *et al.* (2015), entre os dezenove mais importantes exemplos de depósitos de Nb associados a carbonatitos, o DMSL Lagos aparece como o único caso em que o pirocloro não é o principal mineral de minério ou um dos principais minerais de minério. Em alguns destes depósitos, o pirocloro explotado é primário. Mas, na grande maioria deles, o pirocloro é secundário, originado, conjuntamente com outros minerais de Nb, pela alteração intempérica do pirocloro magmático. No DMSL, o pirocloro é muito raro; os minerais de minério são o Nb-rutilo e a Nb-brookita. O Nb-rutilo encontra-se entre os minerais de minério em apenas um caso mundial, o da jazida de Tomtor (Sibéria), onde ocorre de forma subordinada. Já a Nb-brookita não é mineral de minério (nem subordinado) em nenhum depósito, ocorrendo como um mineral importante em apenas um caso de

mineralização (não econômica), o Complexo Carbonatítico de Salpeterkop (África do Sul, Verwoerd *et al.* 1995).

O presente trabalho lida, portanto, com ocorrências minerais extremamente raras. Não se pode dizer que os minerais aqui enfocados sejam raros. Na verdade eles são até bastante comuns em outras rochas. Entretanto, nas circunstâncias em que eles ocorrem no DMSL, trata-se de caso único no mundo.

Antes do início deste projeto temático, o presente autor efetuou, como trabalho de iniciação científica, uma caracterização mineralógica preliminar da Nb-brookita. Ao longo do trabalho surgiram as primeiras evidências de que a Nb-brookita se formou a partir da alteração do Nb-rutilo. O presente trabalho completará esta caracterização e terá como um dos seus enfoques a alteração do Nb-rutilo em Nb-brookita. Por outro lado, buscando compreender as razões pela aparente inexistência de pirocloro nas crostas ferruginosas do DMSL, o grupo de pesquisa confeccionou numerosas lâminas petrográficas da crosta ferruginosa menos evoluída. Foram então observados os primeiros pirocloros descritos no DMSL e surgiram evidências de que o Nb-rutilo foi formado pela alteração de pirocloro secundário. Assim, por uma questão de afinidade na temática, a caracterização mineralógica do pirocloro e o estudo de sua alteração em Nb-rutilo foram incorporados ao presente trabalho.

O presente trabalho tem como hipótese a ser testada que, no que tange aos minerais de Nb do DMSL, a paragênese resulta da seguinte evolução: (1) Formação de pirocloro primário. (2) Alteração do pirocloro primário em pirocloro secundário, Nb-rutilo e minerais associados. (3) Alteração de Nb-rutilo em Nb-brookita.

### I.3 - Justificativas

Como destacado no item acima, o DMSL é muito original no que tange à sua paragénese. O estudo dos minerais de Nb tem, portanto, uma grande relevância científica em termos de mineralogia, especialmente por abordar transformações minerais muito pouco ou nada conhecidas.

Por outro lado, deste estudo mineralógico resultarão outras informações importantes sob outros aspectos ligados ao DMSL. Como veremos mais adiante (Estado da Arte), os processos geológicos de gênese do minério do DMSL são ainda pouco conhecidos. Os primeiros estudos do depósito efetuados pelo grupo da UFRGS (Giovannini, 2013 e Bidone, 2015) estão sendo presentemente aprofundados pelo grupo de pesquisa. Este estudo mineralógico (e geoquímico) utilizando diferentes técnicas analíticas fornecerá subsídios para o entendimento destes processos

Segundo Taylor (1964), a crosta continental possui, em média: Ti= 0,57% (5.700ppm) e Nb= 20ppm. Segundo Woolley e Kempe (1989), os ferrocronatitos possuem em média:  $TiO_2$ = 0,42wt% (2.517ppm) e Nb= 1292ppm. O siderita carbonatito do morro dos Seis Lagos (Giovannini, 2013) possui em média 1.415ppm de Ti e 1.322ppm de Nb e os teores destes elementos são extremamente enriquecidos na crosta laterítica (Ti entre 2.709ppm e 39.747ppm e valores de Nb entre 1.256ppm e 15.938ppm). Esta crosta, desenvolvida a partir da alteração deste carbonatito, é muito heterogênea e extremamente enriquecida nestes elementos. O fator de enriquecimento de Nb na laterita é de 10 vezes. É um valor muito alto que indica que o processo intempérico foi extremamente intenso e pode aí residir uma das causas das características mineralógicas tão particulares do DMSL. O presente estudo aportará novos dados para o entendimento destes processos.

Embora a lavra do DMSL seja muito pouco provável, especialmente pelas importantes implicações ambientais, não se pode desconsiderar que este depósito tem altíssimo valor estratégico. Neste sentido, a caracterização detalhada dos minerais de Nb efetuada por este estudo gerará dados importantes para o planejamento de seu beneficiamento. Há que se destacar que a exploração de Nb implicaria também na produção do titânio contido no Nb-rutilo. O Brasil importa



grande quantidade de  $\text{TiO}_2$ . A possibilidade de aumento na produção nacional deste óxido reduziria a dependência externa e traria benefícios à economia do país. O fato é que este estudo pode contribuir para a análise da viabilidade de produzir Nb e Ti.

#### **I.4 - Objetivos**

O objetivo geral deste estudo é caracterizar mineralogicamente e compreender a série de transformações minerais relacionadas ao intemperismo, desenvolvidas a partir do pirocloro magmático, que culminaram com a formação da Nb-brookita.

Os objetivos específicos são: (1) identificar e caracterizar o pirocloro primário (se possível); (2) caracterizar o(s) pirocloro(s) secundário(s) e identificar os demais minerais que ocorrem como produtos associados da alteração do pirocloro primário; (3) completar a caracterização do Nb-rutilo (iniciada por Giovannini 2013); (4) identificar os minerais secundários associados à formação do Nb-rutilo; (5) completar a caracterização da Nb-brookita (iniciada por Bastos 2014, 2015); (6) identificar minerais associados à formação deste mineral.

## II - Estado da Arte

### II.1 – Geologia Regional

O CCSL está localizado na parte SW do Escudo das Guianas (Fig. II.1), na Província Tapajós-Ventuari (1,98 – 1,81 Ga) conforme o modelo geotectônico de Tassinari e Macambira (2004) ou na Província Rio Negro (1,82 – 1,53 Ga) conforme o modelo de Santos *et al.* (2000). No modelo de Santos *et al.* (2006), o CCSL se situa aproximadamente no limite entre a Província Rio Negro e a Faixa K'Mudku (Fig. II.1). O CCSL está encaixado na litofácies Tarsira do Complexo Cauaburi (Fig. II.2), que representa o embasamento do Domínio Imeri da Província Rio Negro (CPRM, 2006). Conforme Almeida *et al.* (2013), o Domínio Imeri é caracterizado por estruturas regionais NE-SW relacionadas a zonas de cisalhamento dextrais, seu embasamento é constituído por ortognaisses e metagranitóides cálcio-alcálicos de composição variando de monzogranítica a granodiorítica, localmente tonalítica (fácies Santa Izabel), e por augen gnaisses monzograníticos (fácies Tarsira), apresentando intervalo de idades entre 1810 a 1790 Ma (idades dos protólitos ígneos).

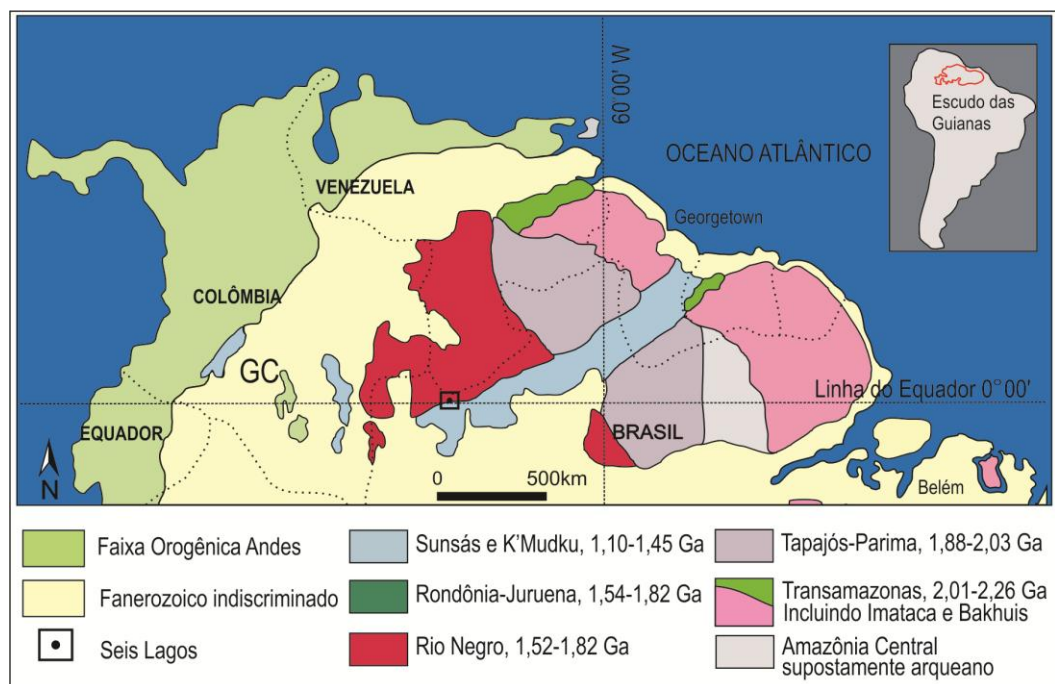


Fig. II. 1 - Províncias geocronológicas do Escudo das Guianas (modificado de Santos *et al.* 2006 por Rossoni *et al.* 2015) com a localização do Complexo Carbonatítico Seis Lagos.

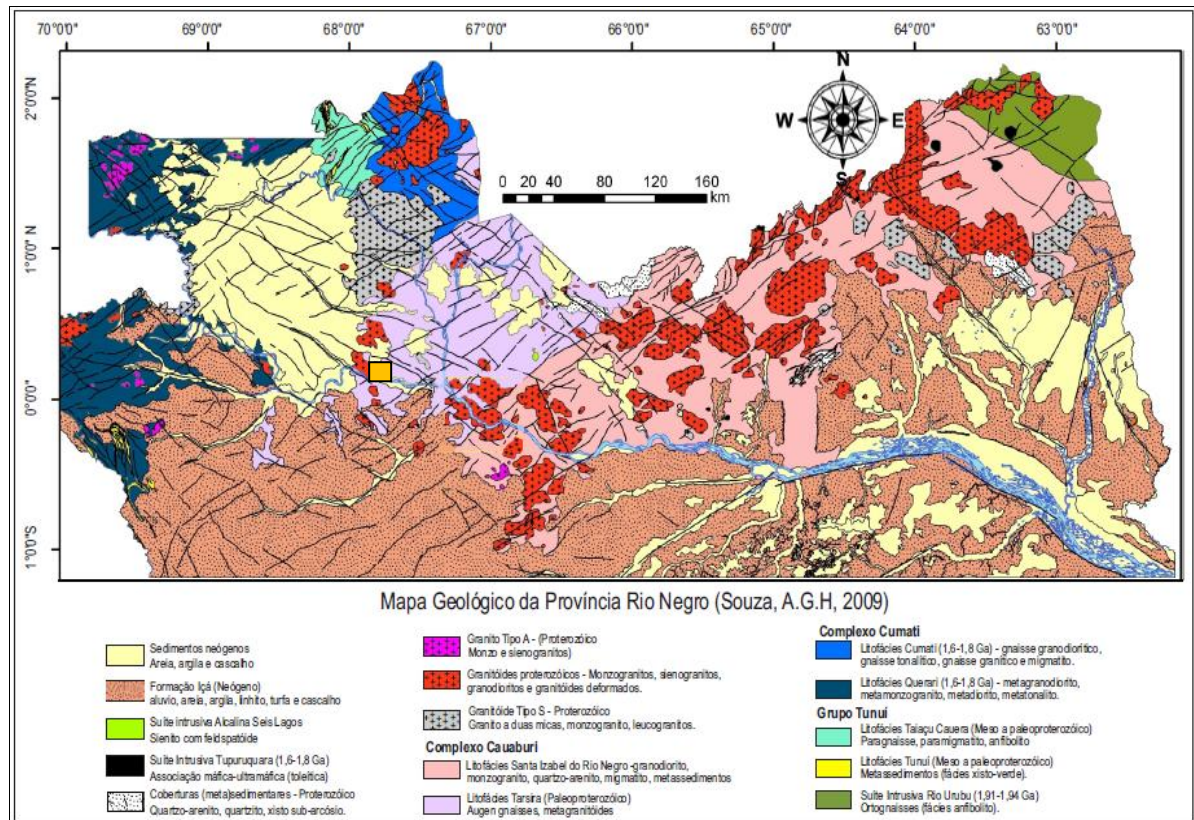


Fig. II. 2 - Mapa geológico da parte brasileira da Província Rio Negro (modificado de Souza 2009) com a localização do Complexo Carbonatítico Seis Lagos (extraído de Rossoni et al. 2015).

O desenvolvimento de estudos geocronológicos tem proporcionado um grande avanço no entendimento da evolução geológica da região. Almeida *et al.* (2013) interpretam o embasamento cálcico-alcalino do Domínio Imeri (idade de 1,81 Ga a 1,78 Ga) como um arco magmático continental, mergulhando sob a Província Tapajós-Parima, incluindo ainda granitos tipo A tardi- a pós-colisionais (1,75 Ga); o conjunto representa a Orogenia Cauaburi. Mais ao norte (Domínio Uaupés), o embasamento é mais jovem (1,74 Ga a 1,70 Ga) e interpretado como um arco magmático juvenil (arco de ilhas?) associado à sucessão metavulcanossedimentar Tunuí (Fig. II.2); o conjunto representa a Orogenia Querari. Granitos tipo S (e híbridos) da Suíte Içana e transicionais entre I e A (ambíguos) da Suíte Uaupés, provenientes de fontes predominantemente crustais e gerados no intervalo de 1,54 Ga e 1,48 Ga, representam um importante sistema colisional na área (Orogenia Içana). Em síntese, para Almeida *et al.* (2013), o noroeste do cráton composto por dois orógenos acrescionários estaterianos, Arco Cauaburi (1,81-1,78 Ga) e Arco Querari (1,74-1,70 Ga), amalgamados durante a instalação de um processo colisional de idade Calimínia, materializado por granitoides tipo S e A-I (1,54-1,48 Ga). Além disso, a região foi afetada por processos colisionais mais jovens, atribuídos ao

Evento K'Mudku (1,38-1,20 Ga), de natureza intracratônica, similar em idade ao Orógeno Sunsás.

Os granitos situados ao sul e a sudoeste do CCSL (Fig. II.2) pertencem à Suíte Intrusiva Rio Uaupés. O termo granito Rio Uaupés (Dall'Agnol & Macambira 1992) designa titanita-biotita monzogranitos (tipo predominante) com idade Rb-Sr de  $1459 \pm 32$  Ma e razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/\text{Sr}^{86}$  inicial de 0,070631, formados diretamente a partir de rochas crustais (ou derivado de fonte mantélica, mas fortemente afetado por contaminação crustal) durante evento colisional continental. Santos *et al.* (2000) destacam a dificuldade para distingui-los do embasamento, por serem sintectônicos, dobrados e cisalhados conjuntamente com a rocha encaixante e localmente deformados e cisalhados durante o evento K'Mudku (1,2 Ga). Um destes corpos, o granito São Gabriel da Cachoeira, foi gerado por fusão parcial de fonte transamazônica predominantemente crustal, em ambiente de colisão há 1,5 Ga e afetado por cisalhamentos transcorrentes de orientação NE-SW, com idade próxima à idade de cristalização do granito (Souza, 2009).

A Faixa K'Mudku (Fig. II.2) é caracterizada por expressivas zonas de milonitos formados na fácies anfíbolito superior a granulito (Santos *et al.* 2006) e sua origem é atribuída ao evento K'Mudku Mylonite Episode (Barron, 1966). Idades Ar-Ar (mica) e U-Pb (zircão, titanita e monazita) indicam que o metamorfismo na faixa ocorreu entre 1,15 e 1,47 Ga, sugerindo sua formação durante cerca de 300 Ma, por três ou quatro períodos colisionais que podem corresponder às orogêneses da Província Sunsás (Santos *et al.* 2006): orogênese Santa Helena (dominantemente juvenil, 1450-1320 Ma), orogênese Candeias (combinação de arco continental com orogênese colisional, 1320-1280 Ma), Orógeno San Javier (1280-1230 Ma) e orogênese Nova Brasilândia (colisional, 1230–1110 Ma).

Na região também ocorrem corpos graníticos de idade ~1.2 Ga, como sienito Pedra do Gavião, caracterizado (Souza *et al.*, 2015) como de assinatura geoquímica alcalina de alto  $\text{K}_2\text{O}$ , metaluminoso, tipo A reduzido e intraplaca a pós-colisional. A idade de cristalização U-Pb é de 1218 Ma, com herança entre 1820 e 1720 Ma que sugere fusão de rochas do Complexo Cauaburi. Assim, efeitos do magmatismo do tipo A na borda sudoeste do Cráton Amazonas, relacionados ao final da orogenia Grenvilliana-Sunsás, poderiam ser estendidos para a sua parte centro-norte. Entretanto, os referidos autores consideram que a relação espacial do evento K'Mudku com a geração de granitos do tipo A ainda não está esclarecida na região

e que, provavelmente, os mecanismos de geração ou posicionamento de magmas do tipo A ocorreram com algum grau de envolvimento nos estágios tardi a pós evento K´Mudku.

## **II.2 - Complexo Carbonatítico Seis Lagos e Depósito do Morro dos Seis Lagos**

O CCSL é composto por três estruturas aproximadamente circulares (Fig. II.3). Seu posicionamento teve como controle principal uma estrutura de direção geral E-W, identificada por geofísica (Fig. II.3A), com uma extensão de cerca de 400 km. Em superfície, esta estrutura se expressa na forma de falhas de direção E-W, com traços bem definidos, sobre os quais se localizam os dois maiores corpos do complexo (Fig. II.3B). Ao longo desta estrutura E-W, o posicionamento dos corpos ocorreu onde ela é intersectada por estruturas de direção NE-SW e NW-SE (Rossoni *et al.*, 2015).



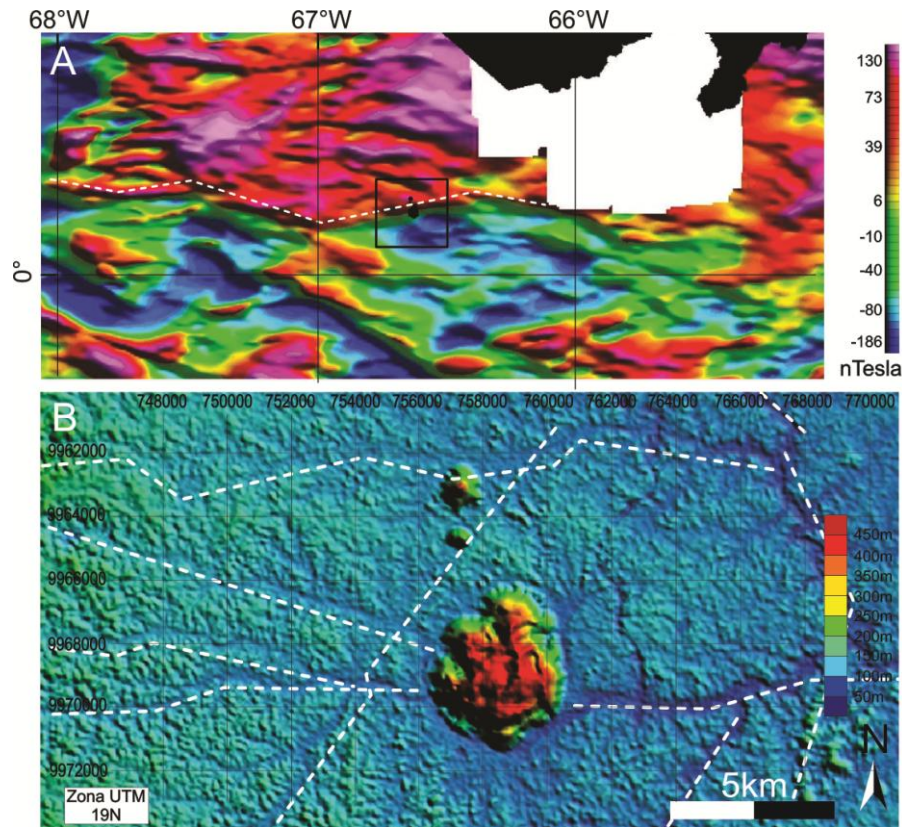


Fig. II. 3 - (A) Mapa aeromagnetométrico (relevo sombreado), extraído de CPRM (2006), observando-se a localização do CCSL (quadrado preto) no traço de uma interface magnética de direção geral E-W. (B) Principais morfoestruturas no entorno do Complexo Carbonatítico Seis Lagos (modificado de Rossoni *et al.* 2015).

O DMSL ocorre no corpo principal, o Morro dos Seis Lagos (Fig. II.4), no qual a CPRM realizou duas campanhas de sondagem relatadas, respectivamente, por Viegas e Bonow (1976) e Justo (1984). O grupo da UFRGS vem trabalhando com os furos da primeira campanha (localização na figura II.4).

O carbonatito ocorre no final no furo SG-02-AM (230 m de profundidade), podendo se tratar de um veio na encaixante ou da borda do corpo principal, e na seção inferior do furo SG-04-AM. Este último furo foi realizado numa bacia de origem cárstica, cortou sedimentos argilosos (0 a 166,55 m), brecha carbonática (166,55 m a 222,00 m) e carbonatito (225,00 m a 489,00 m). O carbonatito nos dois furos é um siderita carbonatito, essencialmente constituído por siderita e óxidos de Fe (secundários), com barita, gorceixita, monazita e pirocloro (Giovannini, 2013).

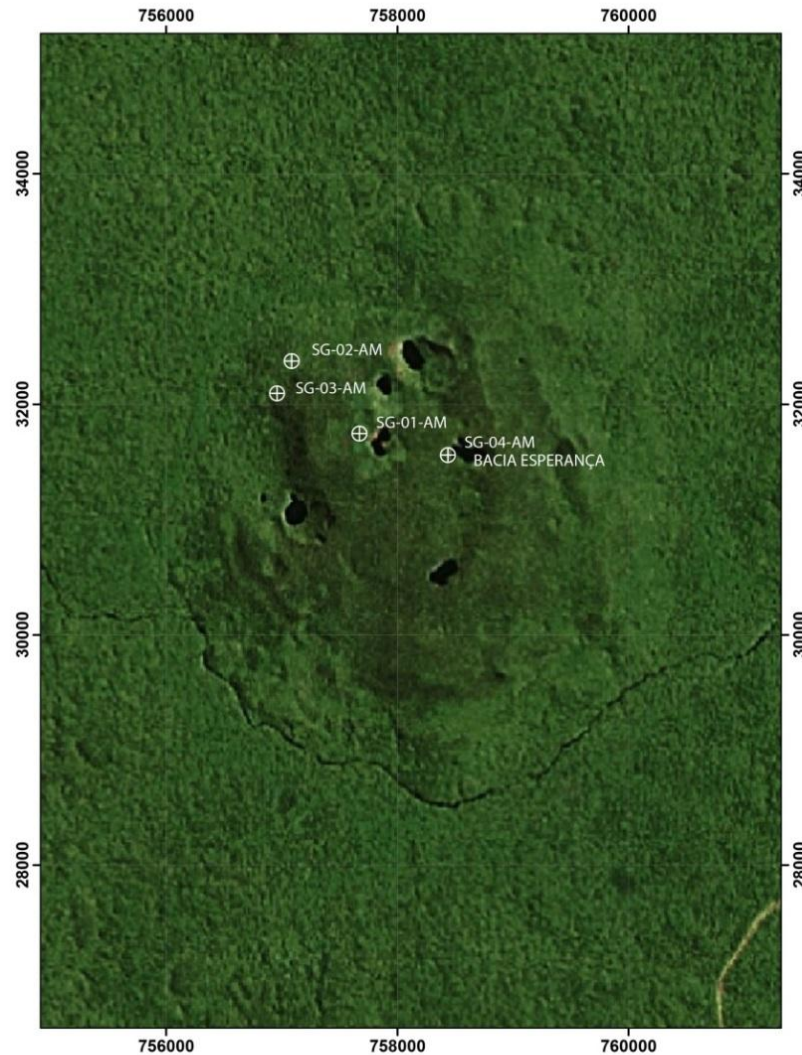


Fig. II. 4 – Imagem Google do Morro dos Seis Lagos com localização dos quatro primeiros furos de sondagem realizados pela CPRM (vide Viegas e Bonow 1976).

A alteração intempérica do carbonatito originou a crosta ferruginosa mineralizada em Nb (Nb-rutilo e Nb-brookita), cuja espessura total não é conhecida, pois o furo mais profundo na crosta, SG-01-AM, foi interrompido aos 225m, ainda dentro da mesma, porém obteve apenas 97 m de recuperação. Hematita e goethita são os minerais mais abundantes. Também ocorrem hollandita, romanechita, pirolusita, lithioforita, florencita, cerianita, gibbsita, ilmeno-rutilo, brookita niobífera e rutilo niobífero, monazita, zircão e quartzo (Corrêa 1996; Corrêa & Costa 1997; Giovannini, 2013). Este último autor subdividiu a crosta em 6 tipos texturais/composicionais, do topo para a base: crostas pisolítica, fragmentada,

mosqueada, roxa, manganesífera e marrom (a menos evoluída) (Fig. II.5). As características das diferentes crostas são sintetizadas a seguir:

A crosta pisolítica foi identificada até a profundidade de 2,2m, é constituída por bandas maciças de ferro, com cores que variam desde marrom escuro a vermelho claro e laranja, além de bandas de argila ocre. Os minerais predominantes são a goethita (~80% vol.) e hematita (~20% vol.). O Nb-rutilo ocorre como mineral acessório importante e a Nb-brookita ocorre em menor quantidade como esférulas. Os pisólitos têm tamanho médio de 500 $\mu$ m e são constituídos por fibras radiadas de goethita, que também ocorre recobrando cavidades tubulares. A hematita é geralmente vermelha escura e ocorre revestindo as paredes de cavidades, constituindo o substrato sobre o qual a goethita precipita.

A crosta fragmentada ocorre em 2 intervalos: 2,20m a 9,00m e 17,00 a 19,75m. Ela é composta por fragmentos ferruginosos arredondados ou subarredondados com diferentes orientações. Estes fragmentos são circundados por domínios mais porosos, onde os oxihidróxidos de ferro são precipitados em massas e bandas com diferentes composições. A goethita ocorre ao redor de nódulos e fragmentos, em padrão fibrorradiado ou preenchendo cavidades sobre bandas de hematita vermelha escura. Na crosta também estão presentes o Nb-rutilo, Nb-brookita e, como menor componente, a florencita-(Ce).

A crosta mosqueada ocorre entre 9,00 e 17,00m de profundidade. Esta crosta se caracteriza por possuir bandas que alternam camadas de hematita escura ferruginosa com camadas vermelhas com tons alaranjados com composição mais goethítica. A goethita ocorre como agregados botrioidais, algumas vezes formando o padrão fibrorradiado e também foi identificada florencita e significativa quantidade de Nb-rutilo e Nb-brookita.

A crosta roxa foi dividida nas porções superior e inferior, que são separadas pela crosta manganesífera. A porção superior, entre 19,75m e 31,00m, é mais porosa em decorrência da maior ou menor presença de hematita, embora em algumas porções possam ser um pouco maciças. A hematita ocorre como nódulos, com aproximadamente 2cm e está associada com agregados de goethita botrioidal. O Nb-rutilo é raro e alguns cristais são cortados por vênulas formadas exclusivamente por cerianita. Uma característica desta crosta é a abundante ocorrência de Nb-brookita.



A crosta manganésífera ocorre no intervalo entre 31,00m e 40,00m. Nesta crosta há a ocorrência de óxidos de manganês em grande quantidade, que estão associados a veios ou massas irregulares que cortam a crosta ferruginosa. Essas massas e vênulas são submilimétricas a centimétricas e podem formar bandas ou padrões brechados. Esta crosta é composta por hematita; goethita; ~12% de hollandita e cerianita. As vênulas, portadoras de Mn, são constituídas por hollandita, pirolusita, goethita e cerianita, que estão combinadas de diferentes maneiras e em diferentes proporções. Os grãos de Nb-rutilo da crosta manganésífera são mais escassos.

A crosta roxa inferior tem a espessura de 19m e a textura é similar à da crosta roxa superior, porém menos porosa. A goethita é, na maioria das vezes, fibrosa e, junto com a hematita, também é o principal componente desta crosta. O Nb-rutilo é frequentemente fraturado e a Nb-brookita ocorre como esferas e é comumente mal formada.

A crosta marrom tem textura mais homogênea e ocorre abaixo dos 58m. A exata espessura desta crosta não foi determinada devido à baixa recuperação durante a sondagem (ao redor de 15%), que foi interrompida aos 97 metros. A goethita é o mineral dominante e representa mais de 96% dos constituintes. Comparado com as outras crostas, a crosta marrom possui menor quantidade de cavidades tubulares preenchidas por precipitados ferruginosos e a goethita é uniformemente distribuída. O Nb-rutilo (fraturado) está comumente isolado, de forma similar ao verificado nas demais crostas.

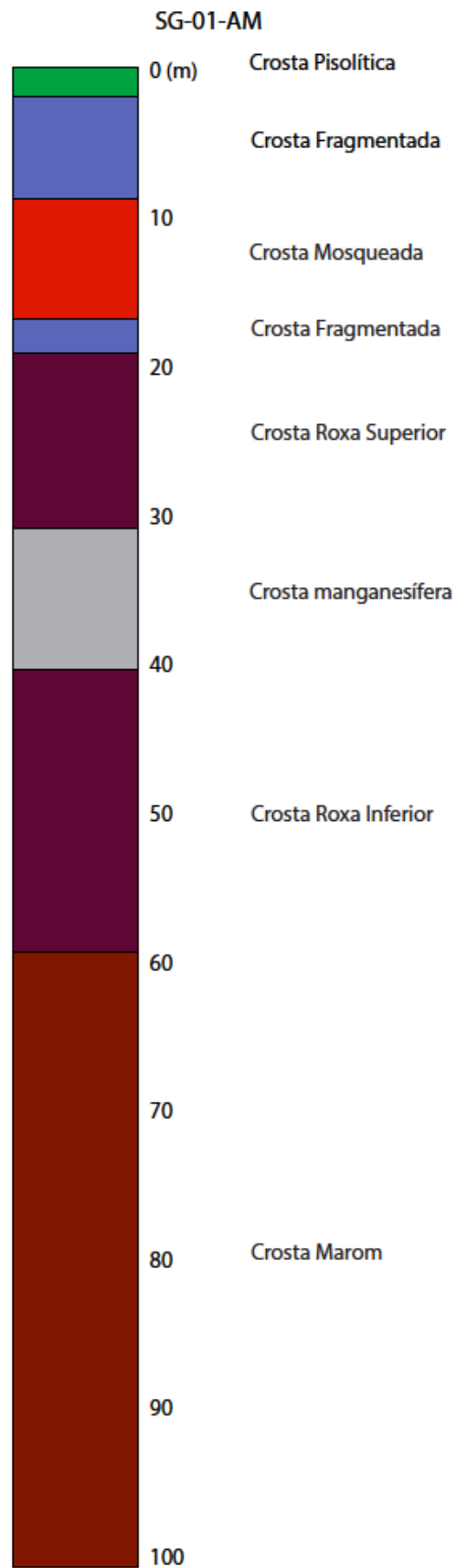


Fig. II. 5 - Distribuição dos tipos de crostas ao longo do furo de sondagem SG-01-AM (Giovannini 2013).

Segundo Giovannini (2013), as concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ao longo do furo (Fig. II.6) ocorrem de maneira muito regular, com predominância de valores próximos a 80%, exceto em uma amostra da crosta mosqueada e em todas as amostras da crosta manganesífera, as quais têm concentrações variando de 50,33% a 69,60%. Quando comparado aos teores de Fe no carbonatito, o perfil laterítico enriqueceu aproximadamente 1,5 vezes. As distribuições verticais das concentrações de Ti, Nb e W evidenciam um paralelismo nas variações das concentrações destes 3 elementos em todo o perfil laterítico. Assim como o ferro, o Ti, Nb e W possuem uma diminuição das concentrações na crosta manganesífera. Também se destaca o aumento das concentrações na mesma amostra da crosta mosqueada onde há uma diminuição nas concentrações de Fe. Comparativamente ao carbonatito, a parte do perfil acima da crosta manganesífera é caracterizada por enriquecimentos em Nb mais frequentemente da ordem de 10 a 15 vezes. Este enriquecimento é bem maior do que o do Fe, que é o elemento mais abundante na rocha original. A crosta manganesífera é a única crosta de todo o perfil que tem amostras com perda de Nb e Ti em relação ao carbonatito.

Bidone (2015) estudou o comportamento geoquímico dos ETR no depósito Morro dos Seis Lagos. Além disto, este autor caracterizou os minerais portadores destes elementos. Para isso, foram utilizadas amostras do siderita carbonatito do furo SG-02-AM, da brecha carbonática do furo SG-04-AM e de amostras das camadas de argila da Bacia Esperança. O autor verificou que o que era considerado como brecha carbonática se trata de uma alteração de rocha carbonatítica que possui a monazita como principal mineral de ETR do depósito. A Bacia Esperança possui reserva reavaliada de ETR em 24.540.762 t, tendo a florencita como mineral de minério, enquanto que na laterita a reserva é de 2800 t de minério (~1,75%) e está contido principalmente na cerianita neoformada.

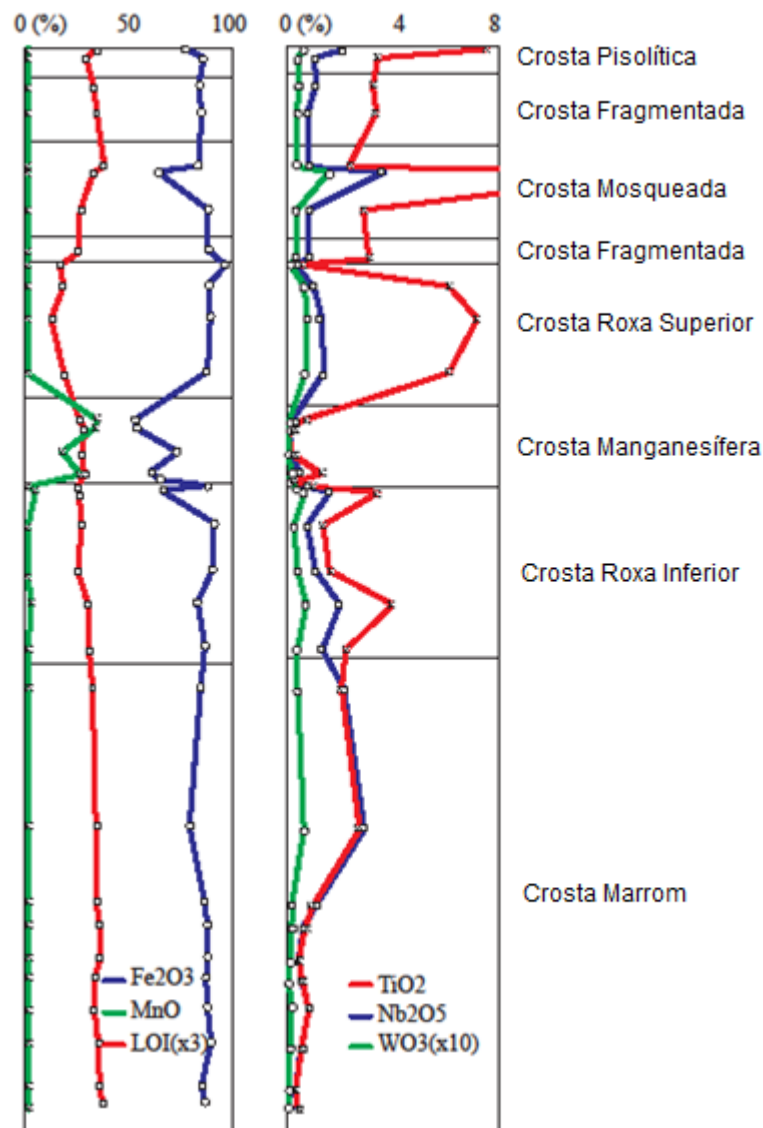


Fig. II. 6 - Distribuição vertical das concentrações de óxidos Fe, Mn, Ti, Nb e W ao longo do perfil laterítico.

A rocha encaixante ocorre nos furos SG-02-AM e SG-03-AM. É um biotita-hornblenda-gnaiss com bandas quartzo-feldspáticas intercaladas com bandas compostas por minerais máficos e afetado por intenso fraturamento preenchido por óxidos de ferro e argilo-minerais. O plagioclásio é o mineral mais abundante, subédrico a anédrico e sericitizado. O K-feldspato é anédrico, fraturado e com alteração argílica. O quartzo apresenta grande variação de granulometria e forma, e sempre tem extinção ondulante. A biotita e a hornblenda cloritizadas ocorrem associadas e com frequentes inclusões de apatita. Como acessórios ocorrem minerais opacos, leucoxênio e zircão (Giovannini 2013).

O único dado geocronológico do CCSL/DMSL é uma idade U-Pb de  $1.81 \pm 9$  Ga obtida por SHRIMP em zircão da crosta laterítica (Santos *et al.* 2000). Os autores

consideram tratar-se de zircões clásticos originados do Complexo Cauaburi. A idade do CCSL tem sido considerada mesozoica/jurássica, desde os trabalhos mais antigos (Pinheiro *et al.* 1976) até os tempos atuais (CPRM 2006), por correlação com rochas vulcânicas existentes em Roraima e ligação postulada com a abertura da Margem Atlântica Equatorial.

### II.3 - Generalidades sobre Nb, Ti, rutilo e brookita

O Nb pertence ao grupo 5 da tabela periódica, junto com o V e Ta e tem número de oxidação +5. Seu raio iônico varia de 0,48 em coordenação IV até 0,74 em coordenação VIII (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/>), por isso o potencial iônico varia entre 10,41 e 6,75.

O Ti pertence ao grupo 4 da tabela periódica, junto com o Zr e Hf e tem número de oxidação +4. Seu raio iônico varia de 0,42 em coordenação IV até 0,74 em coordenação VIII (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/>), por isso o potencial iônico varia entre 9,52 e 5,40.

O Nb e o Ti são classificados como HFSE (“High Field Strength Elements”), isto é, são elementos litófilos e imóveis nos processos geoquímicos, ou seja, muito resistentes ao metamorfismo e alteração hidrotermal.

O pirocloro é um mineral com composição complexa comum em carbonatitos. Segundo Chakoumakos (1984) e Lumpkin e Ewing (1988 e 1992), os minerais do grupo do pirocloro possuem uma estrutura cúbica com faces centradas (ou pseudocúbica de acordo com Hodgson e Le Bas, 1992) com parâmetro cristalográfico  $A = 10,4\text{\AA}$ . A fórmula geral é  $A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_1$ , onde o sítio A é composto principalmente por elementos alcalinos e alcalinos terrosos, o sítio B por Nb e Ti, X pelo O e Y pelo F ou OH. Muitos outros elementos entram nestes sítios.

O rutilo, o anatásio e a brookita são os principais polimorfos de  $TiO_2$ .

O rutilo é um mineral acessório, que ocorre em rochas ígneas cristalizadas em pressão e temperatura elevadas. Ele é constituído basicamente por dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), porém pode conter quantidades apreciáveis de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Nb e Ta. O

rutilo cristaliza no sistema tetragonal e tem como parâmetros de célula unitária  $a=4,594 \text{ \AA}$  e  $c=2,958 \text{ \AA}$  e pertence ao grupo espacial  $P 4/mnm$ .

A brookita é um mineral acessório, comumente possui origem secundária, formado pela alteração de minerais ricos em titânio, é encontrado em algumas rochas metamórficas de contato, em veios e filões hidrotermais. Assim como o rutilo, a brookita é formada basicamente por  $TiO_2$  e as substituições por  $Fe^{3+}$  e Nb são passíveis de ocorrer. A brookita cristaliza no sistema ortorrômbico, tem parâmetros de célula unitária de  $a=5,45 \text{ \AA}$ ,  $b=9,18 \text{ \AA}$ , e  $c=5,15 \text{ \AA}$  e pertence ao grupo espacial  $Pcab$ .

No rutilo e na brookita o Ti tem número de coordenação IV. Devido à semelhança de raio iônico o  $Ti^{4+}$  ( $0,605 \text{ \AA}$ ) é facilmente substituído por  $Nb^{5+}$  ( $0,64 \text{ \AA}$ ),  $W^{6+}$  ( $0,6 \text{ \AA}$ ),  $Fe^{3+}$  ( $0,645 \text{ \AA}$ ),  $Fe^{2+}$  ( $0,61 \text{ \AA}$ ) e  $Si^{4+}$  ( $0,4 \text{ \AA}$ ). Em função da facilidade de substituição diadócica do Ti formam-se as diferentes variedades de rutilo e brookita. Devido ao fato das soluções sólidas entre  $TiO_2$ , FeO,  $Fe_2O_3$  serem verificadas nos polimorfos de  $TiO_2$ , estas também são utilizadas para classificar estes minerais.

## II.4 - Aplicações e importância do Nb e Ti para o Brasil

O nióbio é majoritariamente utilizado na fabricação de ligas metálicas para melhorar as características do aço, especialmente nos aços de alta resistência usados nas estruturas de automóveis, nas tubulações submetidas a altas pressões e em maquinários que operam em altas temperaturas. Também é empregado como aditivo no aço inoxidável de sistemas de escapamentos automotivos. Além disso, encontra aplicação em cerâmicas eletrônicas, lentes para câmeras e na produção de ligas supercondutoras de nióbio-titânio usadas, por exemplo, na fabricação de ímãs para tomógrafos de ressonância magnética.

Segundo o Departamento Nacional de Mineração (DNPM, 2015), o Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, seguido por Canadá, Austrália e Egito. A produção brasileira de nióbio representa mais de 90% do total mundial. Em 2014 exportou aproximadamente 71.263 t de liga Fe-Nb, com 47.034 t de nióbio

contido, aproximadamente 90% de sua produção e 880 t de óxido de nióbio. A receita gerada pelas exportações da liga Fe-Nb foram de aproximadamente US\$ 1,7 bilhão.

As reservas lavráveis de nióbio do Brasil estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Amazonas, Goiás, Rondônia e Paraíba. A principal reserva está em Araxá (MG), onde existe 411,5 Mt de minério, que está contido no pirocloro  $[(\text{Na},\text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})]$ . Em Goiás, as principais reservas estão em Catalão, também contido no pirocloro, enquanto que no Amazonas a produção ocorre na mina de Pitinga, contido no pirocloro e na columbita decorrente da alteração deste. O estado de Rondônia possui reservas lavráveis calculadas em 42,1 Mt, que não estão sendo exploradas. Os teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contido variam em média de 0,23% a 2,30%.

O titânio, devido a sua leveza e capacidade de suportar altas temperaturas, é muito utilizado em ligas metálicas de aplicação aeronáutica e aeroespacial. A leveza também é um dos motivos para a sua aplicação em implantes dentários e próteses ósseas, pois essa característica garante maior conforto ao paciente. Porém, os compostos químicos, principalmente pigmentos para fabricação de tintas, representam mais de 85% do valor das importações brasileiras de titânio.

Segundo o DNPM, em 2014 a produção mundial de concentrado de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foi de 7,45 Mt. Cerca de 90% da produção mundial de titânio é obtida da ilmenita, mineral de maior ocorrência, o restante vem do rutilo, mineral com maior teor de Ti, porém menos abundante. Os principais produtores mundiais de titânio são: Austrália (18,3%), África do Sul (16,1%), China (12,5%) e Canadá (10,1%). O Brasil é o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial, apesar de suas reservas representarem menos 0,4% das reservas lavráveis mundiais.

Os principais municípios produtores no Brasil são: Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO). A produção brasileira de concentrado de titânio cresceu 3,5% entre 2013 e 2014, passando de 80,2 mil t para 83,1 mil t.

O valor das exportações em 2014 foi de US\$ 44,3 milhões. Enquanto isso, o valor total das importações em 2014 foi de US\$ 448 milhões.

## II.5 - Depósitos de Nb Associados a Carbonatitos e Características do Pirocloro

Roger Mitchell, uma das maiores autoridades mundiais em carbonatitos, publicou recentemente (Mitchel 2015) uma extensa revisão sobre depósitos de Nb associados a carbonatitos que contém importantes informações para este trabalho, especialmente por aquelas relacionadas ao pirocloro. Segue abaixo um sumário das principais conclusões do referido trabalho relativas a este mineral.

Os depósitos primários e econômicos de Nb ocorrem associados principalmente com carbonatitos, sendo encontrados em diversos tipos de complexos alcalinos plutônicos que representam câmaras de magma formadas nas raízes dos complexos. Com relação ao Nb, todos os carbonatitos potencialmente econômicos podem ser considerados como depósito com minério disseminado de baixo teor (tipicamente <1% em peso  $Nb_2O_5$ ). Os depósitos resultam da cristalização precoce de minerais nessas câmaras de magma seguido por fracionamento de cristais e redistribuição pelas correntes de densidade. Na-Ca-U-Ta-pirocloro, ferrocolumbita e fersmita são os principais minerais hospedeiros do Nb.

Cada depósito de Nb é único com respeito às variedades de pirocloro presentes; extensão das substituição por outros minerais e grau de alteração por fluidos deutéricos. Dentro de uma determinada ocorrência, cada unidade de carbonatito petrograficamente definido contém suítes distintas de pirocloro. Os pirocloros podem ser encontrados em quantidades significativas (50% vol.) em veios de fenitos associados (Sarfartôq, Groenlândia) ou em alguns silicocarbonatitos (Prairie Lake) (Mitchel 2015).

As assembleias de pirocloros dentro de uma dada unidade podem variar de Na-Ca-pirocloro simples aos pirocloros que contêm U-Ta-Th. Os estrôncio- e bário-pirocloro primários podem resultar de alteração de pirocloros formados anteriormente. Estes diversos pirocloros podem ser justapostos dentro de um carbonatito numa escala de centímetros.

Os pirocloros mais comuns são os tipos Na-Ca que podem evoluir para betafita, isto é, com enriquecimento de Ti e conteúdo de Ta baixo, e quase



constante, (tipicamente <5% em peso de  $Ta_2O_5$ ). Em algumas ocorrências esta tendência parece ser invertida.

Os pirocloros de formação precoce tendem a ser relativamente ricos em Ta, embora estes nunca alcancem a composição de microlita característica de pirocloros em rochas graníticas. Os pirocloros ricos em U podem ser variedades de formação precoce ou cristalizar subsequentemente ao Na-Ca-pirocloro. Por exemplo, em Sokli e Qaqarssuk, os pirocloros formados precocemente são ricos em U, enquanto que em St. Honoré o U-pirocloro forma uma coroa em torno de Na-Ca-pirocloro.

### III - Metodologia

Este trabalho utilizou o furo de sonda SG-01-AM (localização na figura II.4), cujos testemunhos encontram-se na UFRGS. Foram utilizadas 34 amostras distribuídas ao longo de todo o furo.

#### III.1 - Preparação de amostras

Uma fração das amostras foi cominuída em gral de porcelana e ágata para análises por difração de raios X. Outra parte das amostras foi fragmentada, com o auxílio de uma prensa hidráulica e teve suas frações minerais separadas por diiodometano ( $d=3,325$ ) e por Separador Isodinâmico Frantz (Fig. III.1), que separa a amostra em minerais com diferentes susceptibilidades magnéticas. Os concentrados minerais também foram analisados por difração de raios X. O grupo de pesquisa já dispunha de 30 lâminas, abrangendo todas as crostas. Mais 6 lâminas, quase todas da crosta marrom, foram preparadas para completar a coleção. Todas as lâminas tiveram os minerais de minério analisados.



Fig. III. 1 - Separador Isodinâmico Frantz. A amostra moída é colocada no cone e passa pelo eletroímã que separa frações com diferentes susceptibilidades magnéticas.

### III.2 - Análise petrográfica

Para análise petrográfica foi utilizado o microscópio petrográfico Leica DMLP (Fig. II.2) utilizando luz transmitida, que possibilita aumentos de até 500 vezes. Uma câmera fotográfica digital foi acoplada ao microscópio e possibilitou o registro de imagens dos minerais das diferentes paragêneses.



Fig. III. 2 - Microscópio Leica usado para as análises.

Nesta etapa também foram descritas as texturas formadas nas amostras analisadas. Os estudos ao microscópio óptico foram realizados em conjunto com as análises por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura.

### III.3 - Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X é utilizada para identificação mineral e caracterização microestrutural de materiais cristalinos. O princípio da difração de raios X pode ser sumarizado da seguinte maneira:

Um difratômetro produz raios X que são emitidos sobre a amostra a ser analisada (comumente pulverizada). Quando este feixe atinge átomos, os elétrons absorvem os raios X, vibram e emitem ondas com a mesma frequência em todas as direções. Estas ondas são registradas por um detector. Inicialmente a fonte e o detector são posicionados em ângulos baixos em relação à amostra ( $2\theta$ ) e, a medida que passa o tempo a fonte e o detector se movimentam sincronicamente.

A difração de raios X segue a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), onde são conhecidos:  $n$  (número de comprimentos de onda);  $\lambda$  (comprimento de onda da radiação emitida pela fonte) e o ângulo ( $2\theta$ ). Os valores de  $d$  (distância entre os planos de átomos do cristal) são as incógnitas da equação e são característicos dos minerais.

A figura III.3 ilustra a difração em dois planos de átomos de uma estrutura cristalina.

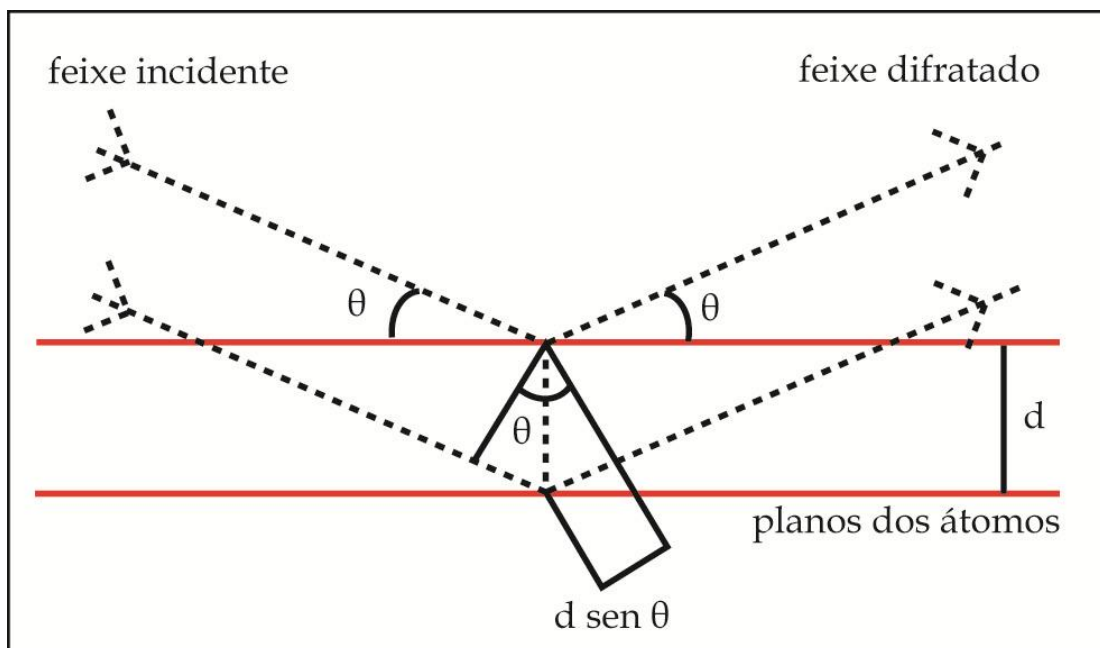


Fig. III. 3 - Representação esquemática da Lei de Bragg. O feixe incidente é emitido pela fonte e o feixe difratado é captado pelo detector.

Quando o feixe de raios X atinge os planos de átomos (hkl), existe interferência construtiva; quando o feixe atinge locais onde os átomos não estão em planos existe interferência destrutiva. O detector mede a intensidade do feixe difratado e, no caso de interferência construtiva, há formação de picos em um gráfico denominado difratograma. Quando ocorre interferência destrutiva há formação de ruído de fundo (Fig. II.4).

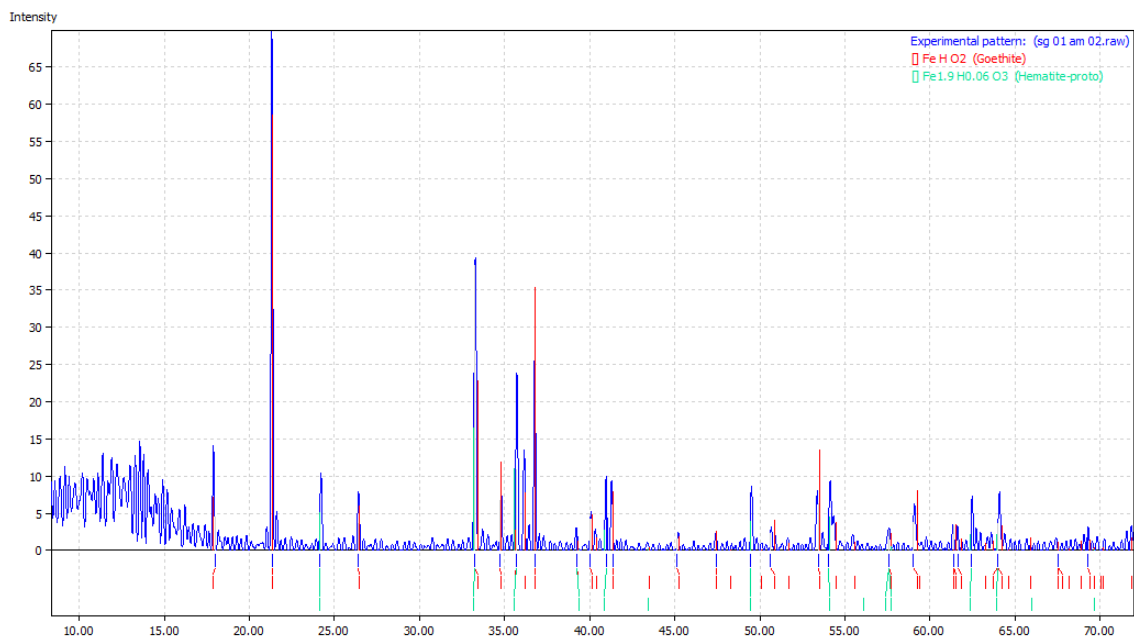


Fig. III. 4 – Difratograma de raios X de amostra da crosta pisolítica de Seis Lagos.

As posições dos picos são decorrentes das diferentes orientações dos planos de átomos (hkl), que são característicos das diferentes espécies minerais, ou seja, cada mineral tem um conjunto de índices de Miller característicos. A comparação dos resultados obtido com padrões registrados em fichas denominadas JCPDCard, possibilitam identificar os diferentes minerais existentes na amostra.

Nas análises das amostras de Seis Lagos foi utilizado um difratômetro da marca Siemens, modelo D-5000 (Fig. III.5 ), pertencente ao Laboratório de Difratometria de raios X do Instituto de Geociências – IGEO da UFRGS. Conforme mencionado anteriormente, neste difratômetro a amostra permanece estática enquanto a fonte e o detector têm movimento circular uniforme (ângulos  $2\theta$ ). As amostras foram analisadas pelo método do pó, para que todos planos de átomos (hkl) fossem determinados.



Fig. III. 5 - Difratorômetro Siemens, modelo D-5000, do Instituto de Geociências, UFRGS.

#### III.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura e Field Emission Gun (FEG)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que possibilita gerar imagens da superfície de uma amostra em alta resolução e com ampliações de até aproximadamente 300.000 vezes. É possível análise de amostras *in natura* ou mesmo de lâminas petrográficas. As imagens geradas são eletrônicas e, por isto, em tons de cinza. O equipamento utilizado possibilita gerar imagens de elétrons secundários e imagens de elétrons retroespalhados. No primeiro caso a imagem é formada pelos elétrons arrancados da amostra, e no segundo por elétrons que incidiram sobre a amostra e que foram retroespalhados. Nas imagens por elétrons secundários se observam as estruturas superficiais, enquanto que nas imagens por elétrons retroespalhados os tons de cinza são decorrentes do número atômico médio dos elementos químicos presentes no local analisado. Quando maior o número atômico médio do local analisado, mais brilhante (clara) será a amostra.

O sistema *energy dispersion spectroscopy* (EDS), quando acoplado ao MEV, possibilita que sejam feitas análises qualitativas e semiquantitativas da composição química dos locais analisados. Isto é possível porque são arrancados elétrons das amostras e, com isto ocorre a emissão de radiações características (fótons com energia e comprimento de onda característicos) dos diferentes elementos químicos. Esses fótons são detectados e contados. Além das análises químicas pontuais, o sistema possibilita a realização de perfis que registram as variações de composição química ao longo de uma linha. Além disso, é possível a realização de mapas químicos.

As análises obtidas por EDS ao MEV têm, como principal função, a identificação dos minerais e a seleção daqueles a serem analisados por microsonda eletrônica, que possibilita análises quantitativas (WDS).

Nas análises das amostras de Seis Lagos foram utilizados dois microscópios eletrônicos de varredura: JEOL JSM-6610LV, pertencente ao Laboratório de Geologia Isotópica do IGEO-UFRGS (Fig. III.6) e JEOL-JSM5800, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (Fig. III.7).

Para as análises ao MEV é necessário que as amostras sejam cobertas por um material condutor de elétrons e é possível determinar a largura do feixe a ser utilizado (1 a 5  $\mu\text{m}$ ). Nesta pesquisa as amostras foram metalizadas com carbono e foi utilizado um feixe de 1  $\mu\text{m}$ .



Fig. III. 6 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM-6610LV, do Instituto de Geociências, UFRGS.



Fig. III. 7 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-5800, do Centro de Microscopia e Microanálise, UFRGS

O FEG é um equipamento similar ao MEV, cuja principal diferença é a fonte de energia similar àquela existente nos microscópios eletrônicos de transmissão, onde existe um cristal de tetraborato de lantânio que possibilita gerar imagens com



maiores aumentos e melhor resolução. Teoricamente o FEG possibilita aumentos de até 700.000 vezes.

Para as análises realizadas foi utilizado um FEG da marca Zeiss Auriga, pertencente ao Centro de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### III.5 - Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica (ME) é um instrumento capaz de identificar e quantificar os elementos químicos em materiais. A técnica é baseada na produção, identificação e medição dos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e da intensidade da emissão característica dos raios X gerados pelos elementos da amostra quando bombardeada por um fino feixe de elétrons. O sistema de quantificação da microsonda se denomina *wavelength dispersion spectroscopy* (WDS). As análises por ME possibilitam analisar os elementos com números atômicos superiores a quatro (do B ao U).

Nas análises das amostras de Seis Lagos foi utilizada a microsonda eletrônica do laboratório do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Brasília (UnB). O equipamento utilizado é da marca Jeol, modelo JXA-8230 (Fig. III.8). Para a realização das análises foram usados programas específicos, que possibilitam quantificar os elementos químicos dos minerais de interesse. Na microsonda, ao contrário da DRX, a incógnita na Lei de Bragg é o  $\theta$ , pois para a leitura dos elementos químicos são utilizados cristais cujos valores das distâncias interplanares são conhecidos. Como cada elemento emite radiações com comprimentos de onda característicos, a leitura destes comprimentos de onda, quando comparados com padrões, permite a identificação e quantificação dos elementos analisados.



Fig. III. 8 - Microsonda eletrônica da marca Jeol, modelo JXA-8230, do Instituto de Geociências, UnB.

As energias usadas para as análises das amostras de Seis Lagos foram de 15kV para os elementos com números atômicos relativamente baixos, e que compõem a grande maioria dos elementos analisados, e 20kV para àqueles com números atômicos mais elevados (elementos pesados) como as terras raras, urânio, chumbo e tório. Isto é devido ao fato de ser necessária maior energia para arrancar elétrons dos subníveis K e L (que emitem radiações mais características) destes elementos que possuem uma eletrosfera com maior quantidade de níveis e subníveis.

### III.6 - Electron Backscattered Diffraction

Quando a corrente elétrica atinge um cristal, esta penetra na amostra alguns nanômetros (<20nm). Com isso, um grande número de planos (hkl) são detectados e, por isto, é possível produzir análises com alta resolução.

Quando os elétrons atingem um cristal, se propagam em todas as direções, porém aqueles que atingem um plano de átomos são “canalisados” ao longo dos planos (hkl). Este fenômeno segue a lei de Bragg, que foi estabelecida para a difração de raios X, onde  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Estes elétrons “canalisados” são projetados sobre uma tela que contém fósforo e produzem luz. Esta luz é detectada por uma câmera CCD e digitalizada. Cada plano de átomos forma uma banda, denominada “banda de Kikuchi”, conforme é ilustrado nas figuras III.9 e III.10 a seguir.

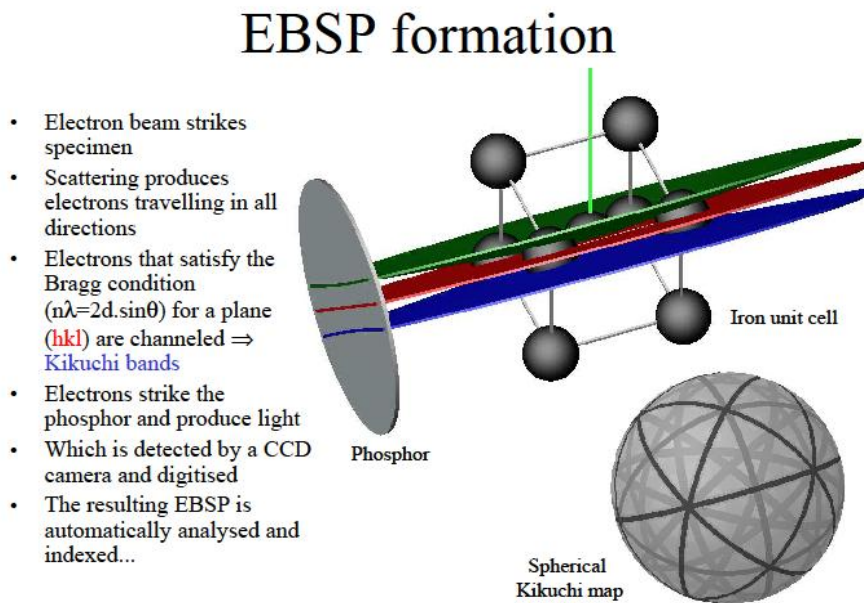


Fig. III. 9 - Desenho esquemático dos planos de átomos e bandas de Kikuchi.

### EBSD set up:

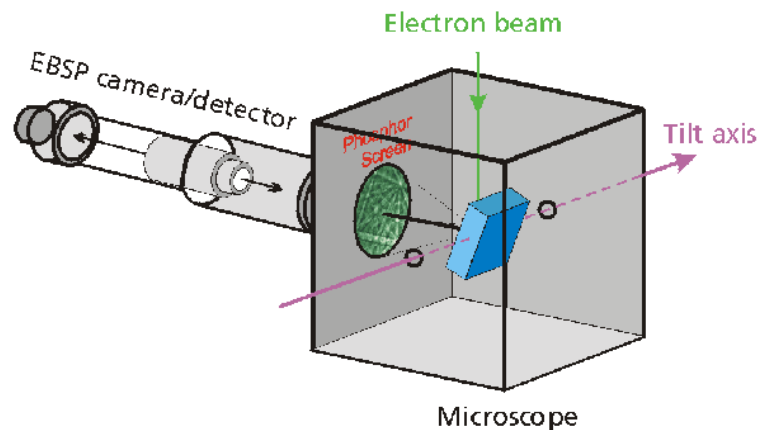


Fig. III. 10 - Desenho esquemático de um microscópio contendo a amostra e a formação de um padrão de linhas de Kikuchi (EBSP).

A interação de elétrons com diferentes faces de um cristal (diferentes hkl) produz bandas de Kikuchi com orientações diferentes. Como as distâncias dos planos de átomos são diferentes para cada substância, mesmo que as orientações sejam iguais, as distâncias entre as bandas serão diferentes. Por isso, os padrões formados (EBSPs) possibilitarão identificar esta substância, mesmo os polimorfos, pois têm estruturas diferentes. Por exemplo, um cristal de ferro de corpo centrado (bcc) terá um padrão (EBSP) característico, conforme é ilustrado a seguir (fig. III.11).

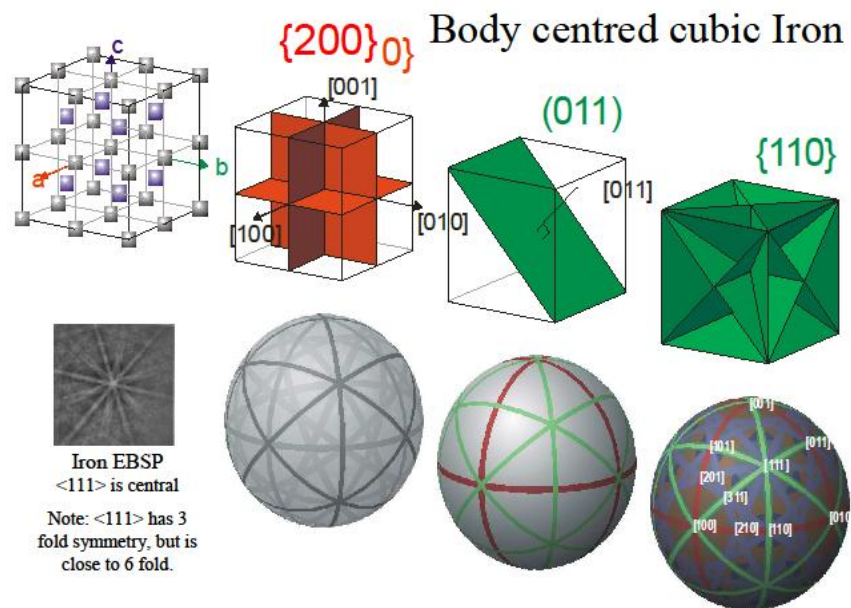


Fig. III. 11 - Desenho esquemático das linhas de Kikuchi geradas por diferentes planos de átomos (hkl) de um cristal de ferro de corpo centrado (bcc) e o padrão (EBSP) formado.

O EBSD é acoplado a um MEV-FEG (Microscópio Eletrônico de Varredura associado a um *Field Emission Gun*). O MEV-FEG possibilita realizar a análise química do mineral em estudo e magnificações de até 700.000 vezes. Com base nesta análise é possível buscar em um banco de dados os padrões de EBSD de todos os minerais que possuem a composição obtida nesta análise (todos os polimorfos). Após isto se compara estes padrões de EBSD com aquele obtido na amostra em estudo e se identifica a substância que está sendo analisada. Observa-se que a identificação das orientações das linhas de Kikuchi são realizadas automaticamente, assim como os índices de Miller das faces identificadas. Também se destaca que esta técnica é a única que identifica polimorfos *in situ*.

Para as análises por EBSD foi utilizado um MEV-FEG de marca FEI e modelo INSPECT F50 (Fig. III.12) pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).



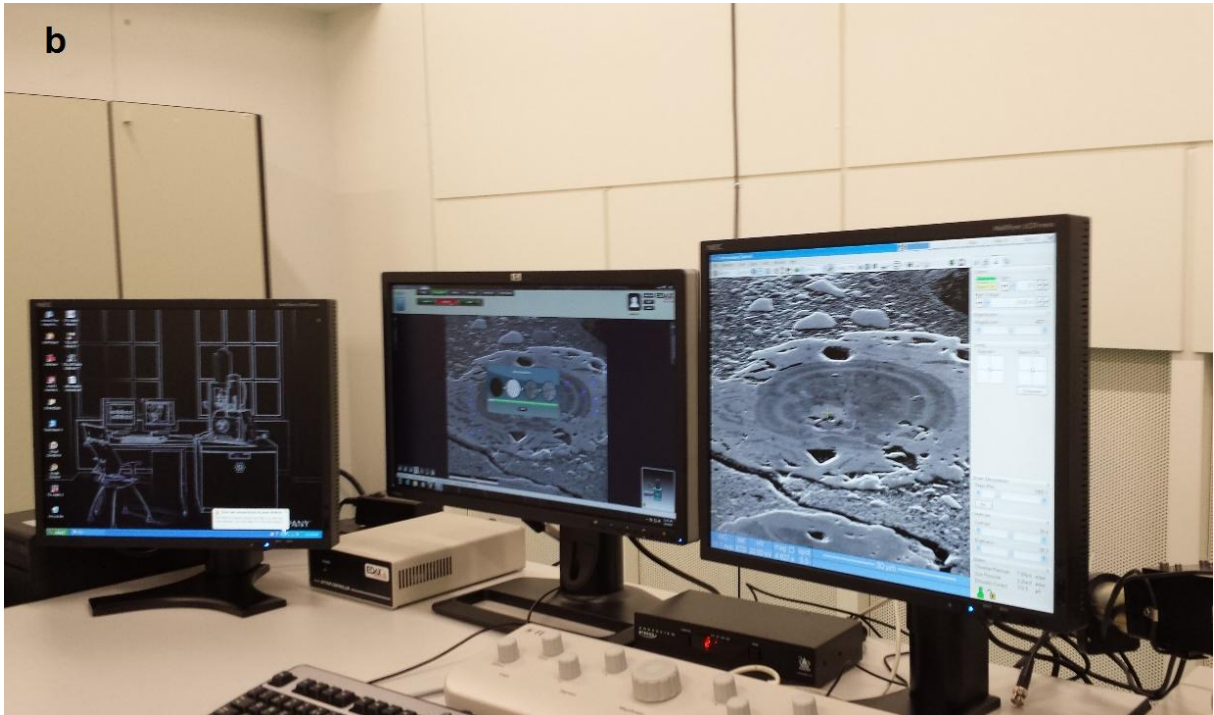


Fig. III. 12 - a) EBSD acoplado a microscópio eletrônico de varredura; b) Telas contendo imagens de Nb-rutilo e Nb-brookita.

Na figura III.13 é possível verificar uma lâmina petrográfica inclinada em 75 graus sobre o porta amostras, que é o ângulo necessário para a realização das leituras por EBSD.



Fig. III. 13 - Lâmina petrográfica orientada a 75 graus do feixe de raios X sobre porta-amostras do MEV/FEG do Centro de Microscopia e Microanálise da PUC/RS.



## IV - Transformação do Ce-pirocloro em Nb-rutilo

### IV.1 - Distribuição e Petrografia

O pirocloro identificado no CCSL é um Pb-pirocloro na brecha carbonática do furo SG-04-AM (Bidone 2015) e Ba-pirocloro no carbonatito do furo SG-02-AM (Giovanni com. oral). Nas crostas ferruginosas, o pirocloro foi identificado apenas na crosta marrom. Os primeiros cristais identificados são os apresentados na figura IV.1, onde ocorre uma acumulação de pequenos cristais euédricos (5- 10  $\mu\text{m}$ ) em uma matriz goethítica. Os cristais são transparentes à luz natural e, muitas vezes, apresentam o núcleo oxidado. A partir desta primeira identificação de pirocloro, foram preparadas muitas amostras adicionais da crosta marrom e desenvolvido o estudo que segue.

Petrograficamente, foram descritas ainda três tipos de ocorrência do pirocloro. (a) Cristais como os acima descritos, ocorrendo de forma isolada. (b) Agregados muito densos de centenas de pequenos cristais de dimensões semelhantes aos da figura IV.1, onde os grãos de pirocloro também têm as partes centrais oxidadas (Fig. IV.2). E, mais raramente, cristais xenomórficos (Fig. IV.3) com dimensões da ordem de 1,1 mm, superfície com aspecto turvo, bordas muito irregulares interdigitadas com a matriz goethítica no seu entorno. Estes cristais de pirocloro apresentam inclusões de Nb-rutilo euédricos a subeuédricos, com dimensões da ordem de 0,17 mm.

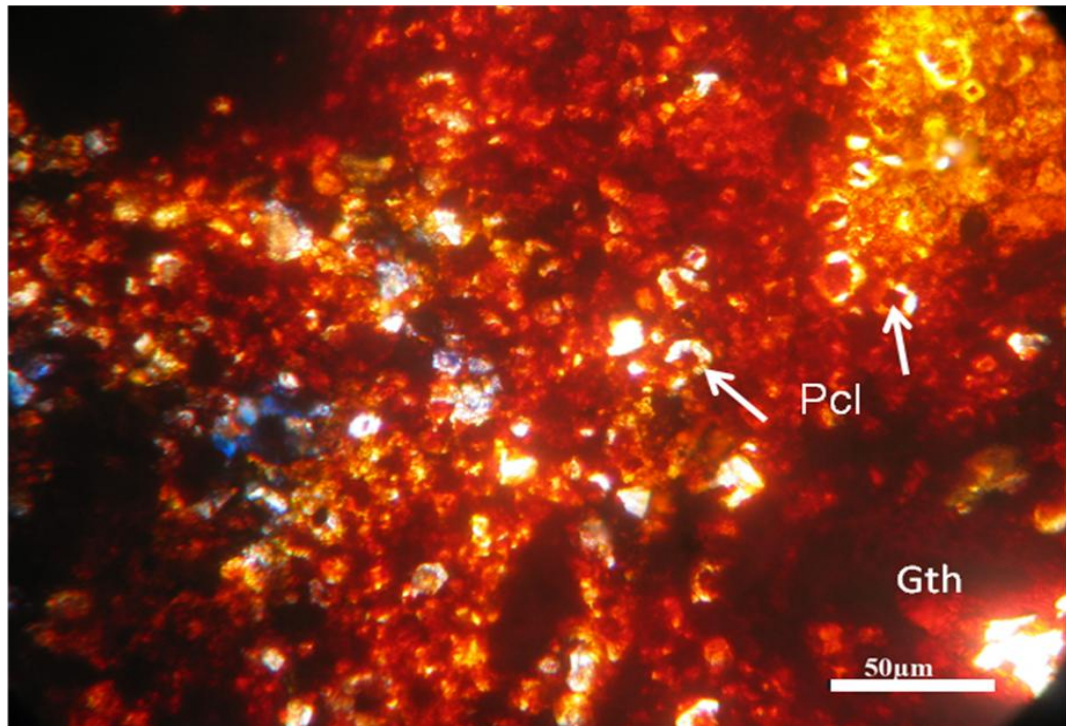


Fig. IV. 1 - Imagem por luz transmitida em microscópio óptico. Acumulações de cristais euédricos a subeuédricos de pirocloro em matriz goethítica, com os seus núcleos alterados para goethita (crosta marrom, amostra SG-01-AM-27).

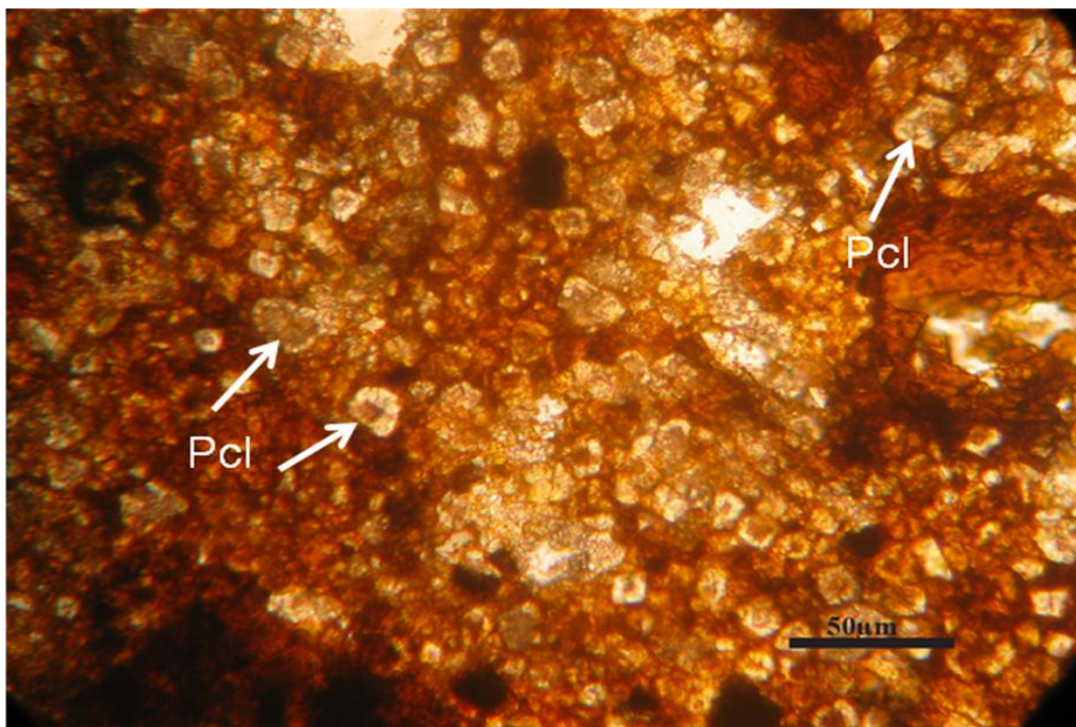


Fig. IV. 2 – Imagem por luz transmitida em microscópio óptico. Aglomerado de cristais euédricos a subeuédricos de pirocloro (crosta marrom, amostra SG-01-AM-27).



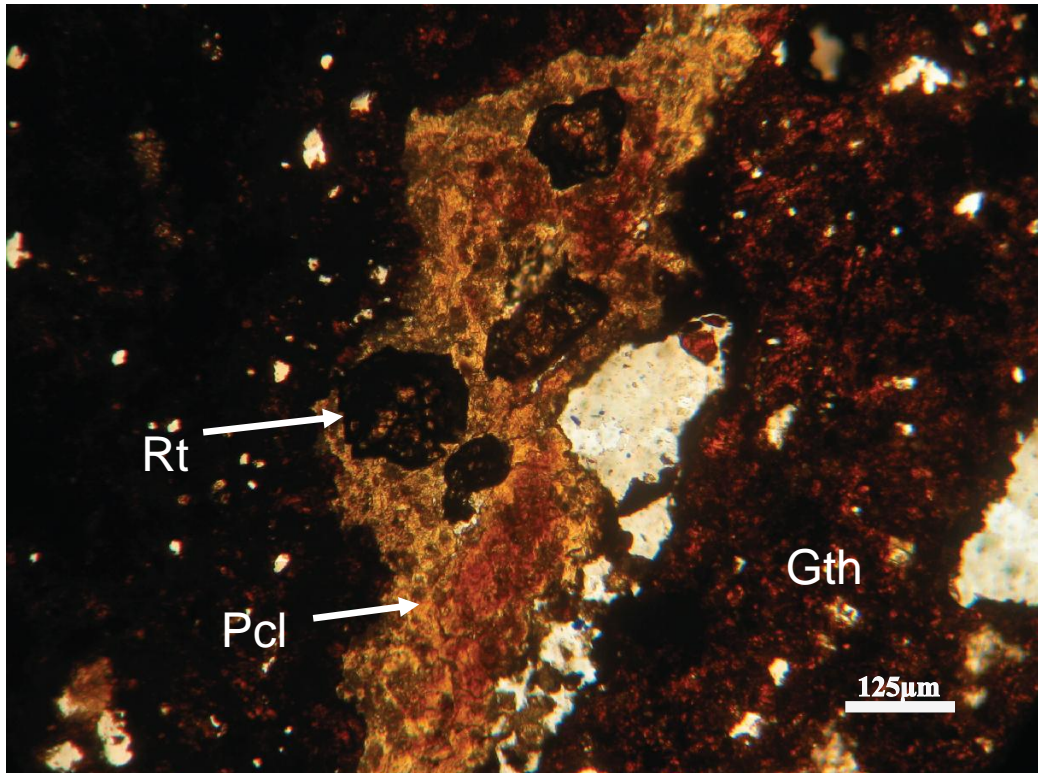


Fig. IV. 3 - Imagem por luz transmitida em microscópio óptico. Cristal xenomórfico de pirocloro com inclusões de cristais euédricos de rutilo (crosta marrom amostra SG-01-AM-34).

## IV.2 - Estudos ao MEV

Através do microscópio eletrônico observa-se que os aglomerados de pequenos cristais de pirocloro correspondem a um mineral pretérito, cuja alteração formou os pequenos cristais euédricos a subeuédricos de pirocloro secundário e minerais associados (Fig. IV.4 A e B). Os limites do mineral pretérito podem ser retilíneos e razoavelmente bem definidos, observando-se formas regulares compatíveis com cristais euédricos de pirocloro (Fig. IV.4A) ou mais irregulares, mas, mesmo assim sendo observáveis formas compatíveis com cristais de pirocloro (Fig. IV.4B).

Os outros minerais secundários associados aos pequenos cristais de pirocloro são Nb-rutilo e goethita. Com maior aumento (Fig. IV.5), observa-se que cristais de Nb-rutilo possuem zonação incipiente e que os núcleos dos cristais de pirocloro com aspecto oxidado na petrografia são constituídos por goethita.

As análises ao MEV permitiram verificar que todos os pequenos cristais de pirocloro anteriormente descritos, sejam das acumulações dispersas, cristais isolados (Fig. IV.6), ou agregados densos, são da variedade Ce-pirocloro.

Os estudos ao MEV possibilitaram identificar também um tipo de associação de pirocloro, goethita e Nb-rutilo texturalmente diferente das anteriormente apresentadas. Nesse tipo (Fig. IV.7A), o pirocloro não tem forma definida; a sua superfície tem aspecto mais homogêneo, sugerindo que a individualização de pequenos cristais é apenas incipiente. A análise semiquantitativa (Fig. IV.7B) mostra que também se trata de Ce-pirocloro. A figura IV.8 mostra o espectro de uma análise no Nb-rutilo desta associação. Uma ampliação deste Nb-rutilo é apresentada na figura IV.9 com a localização de 9 análises efetuadas no mineral, na goethita e no pirocloro no seu entorno. Os resultados das análises constam na tabela V.1. Destaca-se as concentrações de Nb na goethita, que indicam tratar-se de goethita formada a partir do pirocloro.

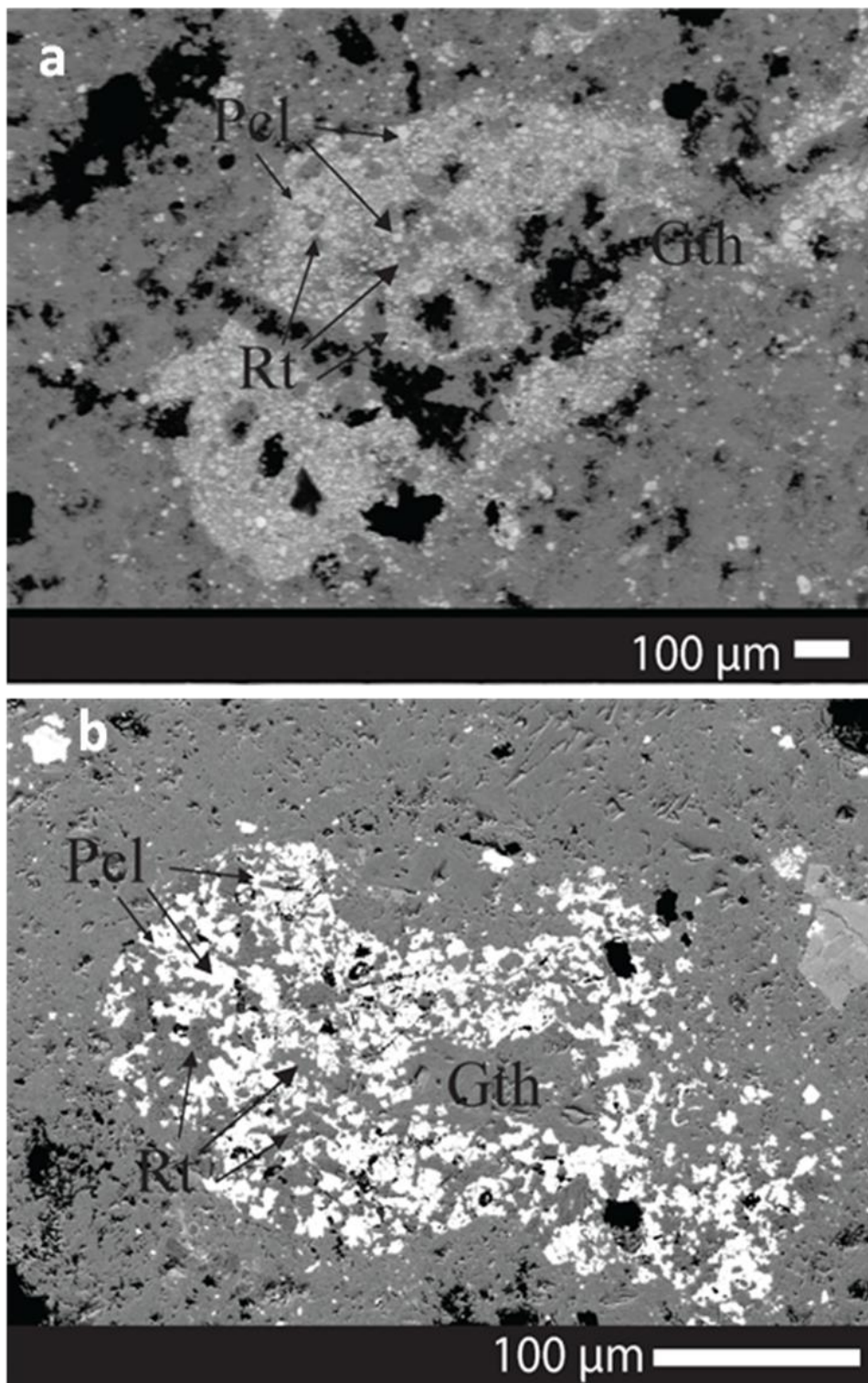


Fig. IV. 4 – Imagem de elétrons retroespalhados. A e B: Cristais primários de pirocloro alterados para cristais menores de pirocloro, Nb-rutilo e goethita.

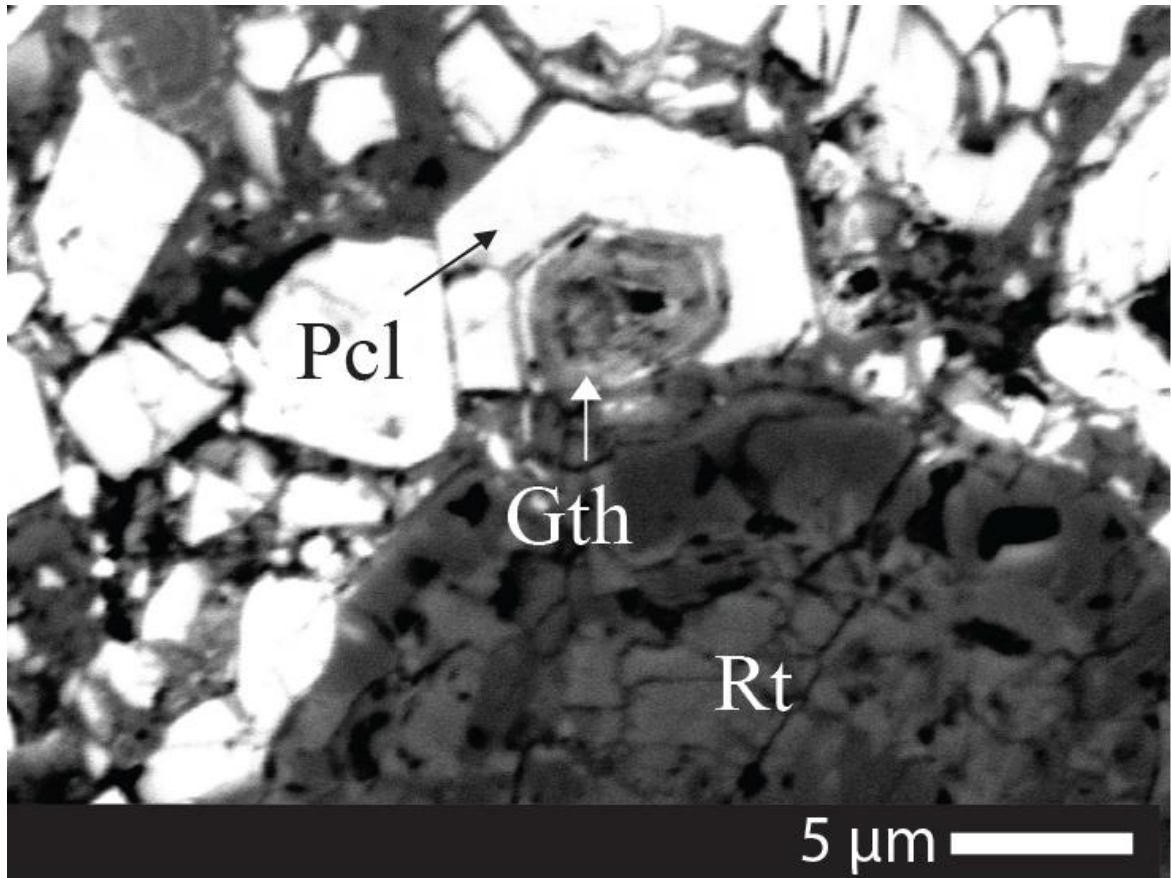


Fig. IV. 5 - Imagem de elétrons retroespalhados. Associação de Nb-rutilo (Rt) com zonação incipente, pirocloro secundário (Pcl) tendo seu núcleo constituído por goethita e de goethita (massa cinza no entorno dos cristais de pirocloro) formada a partir da alteração de pirocloro primário (crosta marrom).



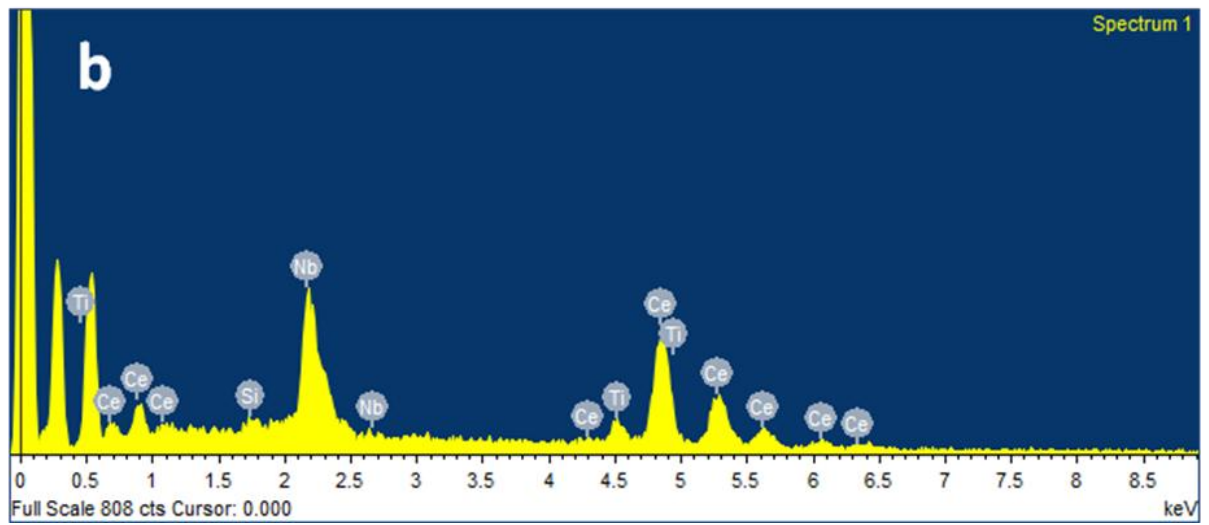
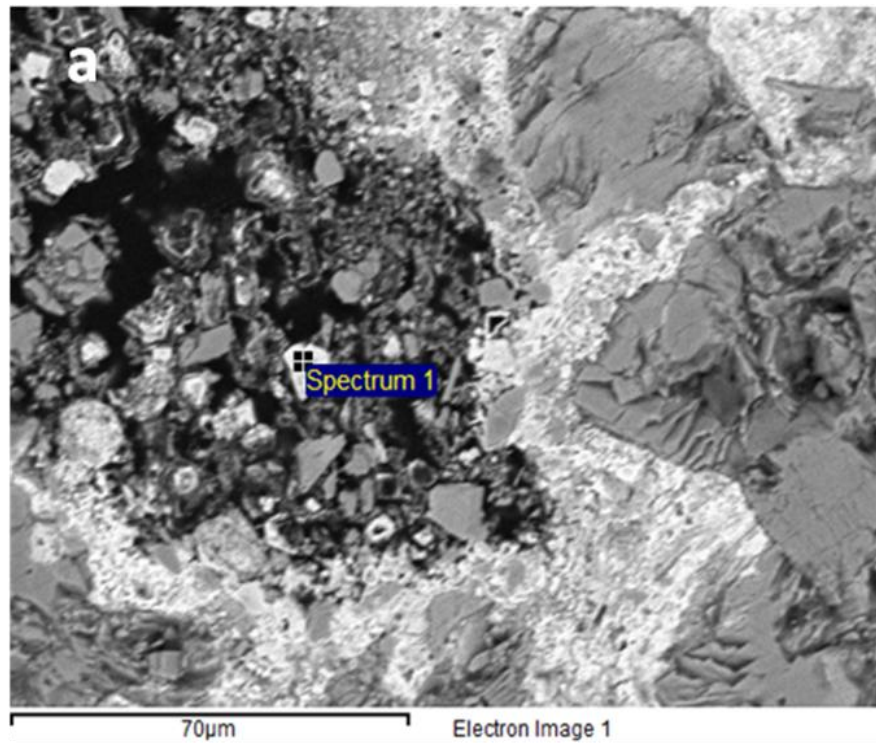


Fig. IV. 6 - Imagem de elétrons retroespalhados. Imagem ao MEV vários cristais de Ce-pirocloro em matriz goethítica (a), com respectiva análise por EDS (b).

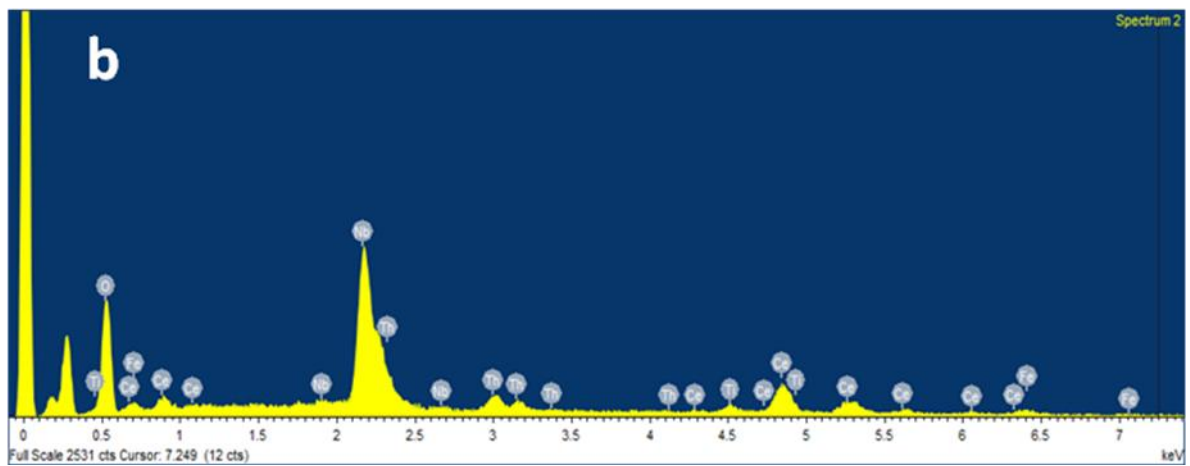
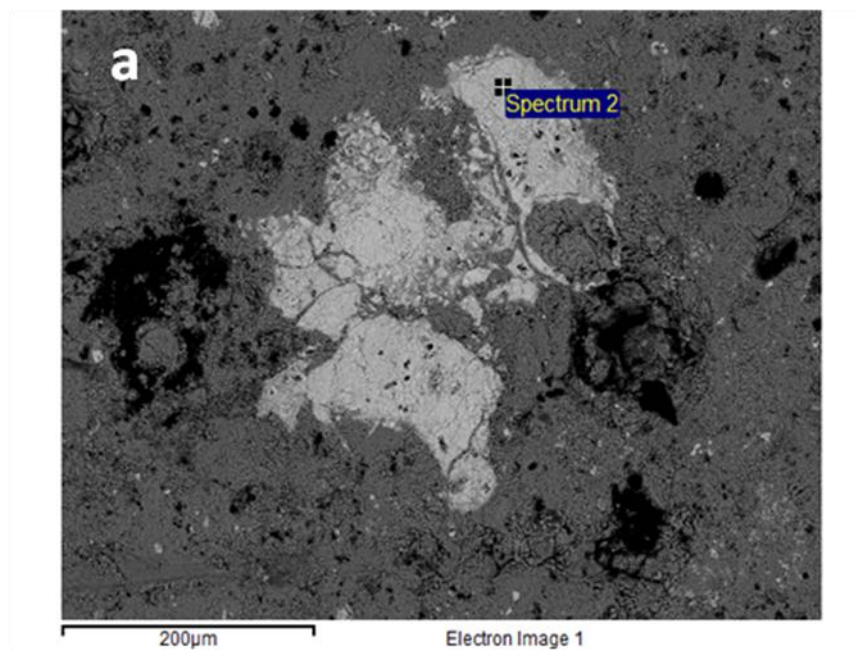


Fig. IV. 7 - Imagem de elétrons retroespalhados de Ce-pirocloro com textura homogênea, com rutilo englobado e envolto por matriz goethítica (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).

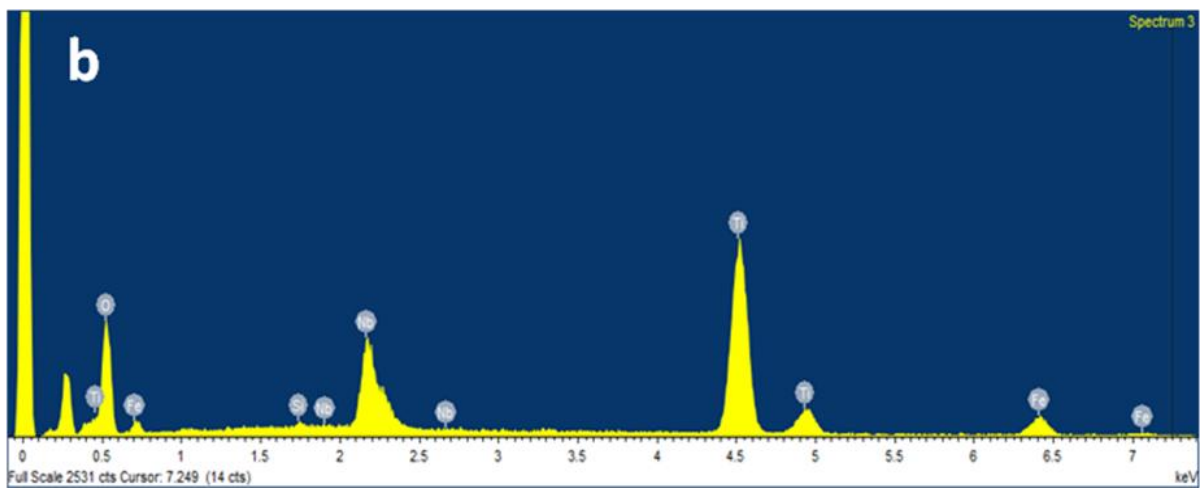
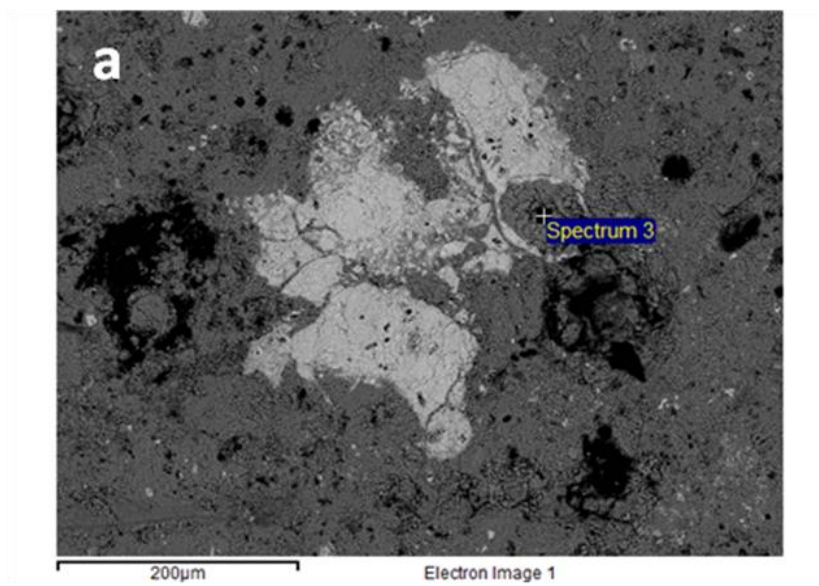


Fig. IV. 8 - Imagem de elétrons retroespalhados ao MEV de mineral de  $\text{TiO}_2$  incluído em Ce-pirocloro (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).

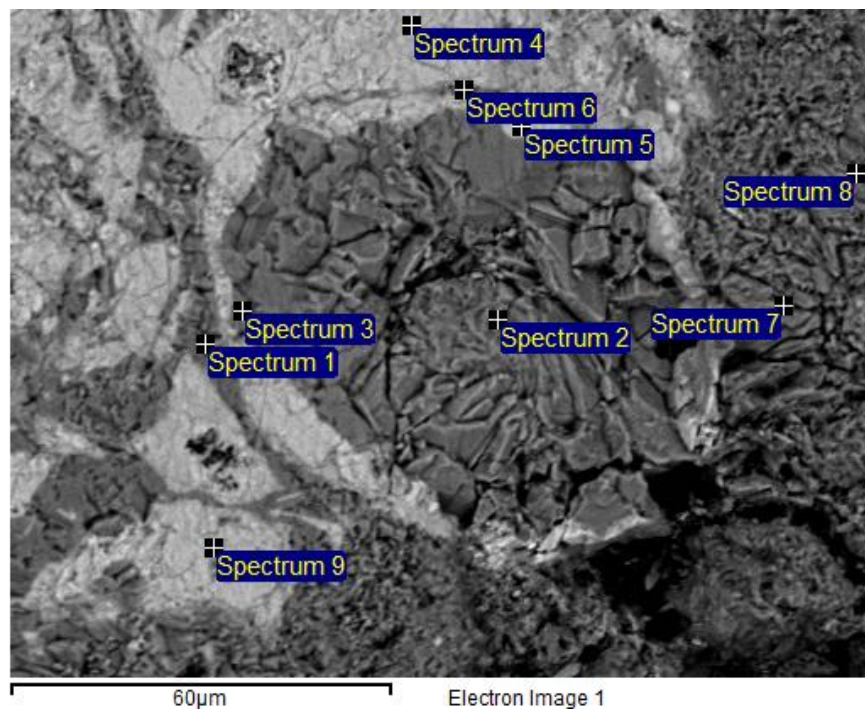


Fig. IV. 9 – Imagem de elétrons retroespalhados ao MEV. Detalhe do Nb-rutilo da foto anterior. Nb-rutilo (zona cinza de forma oval na parte central da foto) incluído em Ce-pirocloro (branco) e goethita (as demais partes cinza), com a identificação dos pontos onde foram realizadas as análises apresentadas na tabela IV.1.

Tabela IV. 1 - A análise por EDS ao MEV identificando as variações químicas existentes entre o pirocloro (espectros 4, 5 e 9), o Nb-rutilo (espectros 2 e 3) e a goethita (espectros 1, 6, 7 e 8).

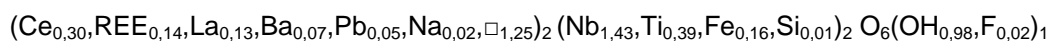
| Spectrum     | In stats. | Si | Ti    | Fe    | Nb     | Ag    | Ce    | Total |     |
|--------------|-----------|----|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|
| Spectrum 1   | Yes       |    | 1.20  | 0.35  | 96.70  | 0.41  | 0.58  | 0.77  | 100 |
| Spectrum 2   | Yes       |    | 0.74  | 65.99 | 10.40  | 21.91 | 0.66  | 0.30  | 100 |
| Spectrum 3   | Yes       |    | 0.02  | 62.42 | 8.16   | 28.78 | 0.55  | 0.07  | 100 |
| Spectrum 4   | Yes       |    | 1.25  | 2.98  | 0.13   | 61.96 | 4.04  | 29.64 | 100 |
| Spectrum 5   | Yes       |    | 0.28  | 2.67  | 3.30   | 59.59 | 4.02  | 30.15 | 100 |
| Spectrum 6   | Yes       |    | 1.01  | -0.16 | 92.46  | 2.63  | 0.35  | 3.71  | 100 |
| Spectrum 7   | Yes       |    | 1.28  | 1.55  | 99.02  | 1.47  | -1.03 | -2.28 | 100 |
| Spectrum 8   | Yes       |    | 1.56  | 0.65  | 102.14 | -2.82 | 1.94  | -3.47 | 100 |
| Spectrum 9   | Yes       |    | -0.61 | 3.79  | 2.98   | 54.11 | 5.29  | 34.44 | 100 |
| Sum Spectrum | Yes       |    | 0.37  | 26.61 | 30.49  | 30.45 | 1.56  | 10.52 | 100 |



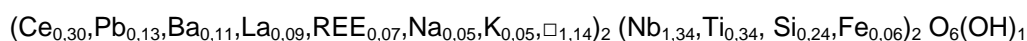
### IV.3 - Análises por Microsonda Eletrônica

Para análises da composição do pirocloro foram selecionadas as amostras da crosta marrom SG-01-AM-27 (79,00 m), SG-01-AM-31(88,60 m) e SG-01-AM-34 (96,00), que são aquelas onde o pirocloro é mais freqüente. Os resultados das análises e as respectivas fórmulas estruturais calculadas são apresentados na tabela IV.2. As fórmulas estruturais foram calculadas com base na fórmula geral  $A_2-m B_2 X_6-w Y_1-n$ . As fórmulas estruturais médias do pirocloro de cada uma das 3 amostras são apresentadas abaixo.

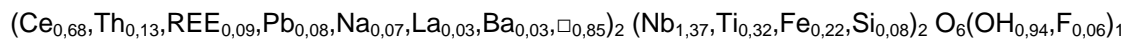
#### SG-01-AM-27



#### SG-01-AM-31



#### SG-01-AM-34



**Obs.:** Ce e La são os ETR mais abundantes e foram individualizados nas fórmulas estruturais. Como os demais ETR ocorrem em quantidades variáveis, mas com totais sempre consideráveis, para simplificar a fórmula, eles foram agrupados como REE.

O Nb é o principal elemento formador do pirocloro, os teores de  $Nb_2O_5$  variam entre 41% - 51% nas amostras SG-01-AM-27 e SG-01-AM-31. A amostra SG-01-AM-34 apresenta uma variação maior (29% - 43%). O Ti está sempre presente, com concentrações de  $TiO_2$  variando de 2,65% até 9,34 %. As concentrações de  $Fe_2O_3$  em geral situam-se no entorno de 2%, mas observa-se um cristal da amostra SG-01-AM-34 com 12,47% de  $Fe_2O_3$ . Este resultado não deve corresponder a erro analítico e sim à alteração do pirocloro, pois se trata do cristal com maior vacância (1,667). O Si está presente em todas as análises, com concentrações de  $SiO_2$  desde muito baixas, mas dentro do limite de detecção do equipamento, até 4,54 %. Ressalta-se o baixo teor de  $Ta_2O_5$ .

O Ce é o elemento principal no sítio A no pirocloro da crosta marrom de Seis Lagos, os teores de  $Ce_2O_3$  variam entre 10 e 29%. Além do Ce, ocorrem também

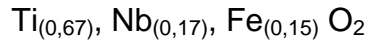
concentrações significativas de PbO (até 11,36 %), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (até 6,9 %), BaO (até 5,41 %), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (até 3,66 %) e Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (até 2,59 %).

Embora as variações composicionais do pirocloro nas três amostras sejam consideráveis, em todos os casos o cristal analisado enquadra-se como Ce-pirocloro.

Tabela IV. 2 - Resultados das análises do pirocloro por microsonda eletrônica e cálculo de fórmula estrutural.

|                    | SG-01-AM-27 |       |       |       | SG-01-AM-31 |       |       | SG-01-AM-34 |       |       |       |
|--------------------|-------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|
| Nb2O5              | 46,67       | 49,04 | 51,46 | 46,76 | 41,13       | 45,93 | 44,27 | 29,73       | 35,27 | 43,25 | 36,23 |
| TiO2               | 9,34        | 4,41  | 2,61  | 9,16  | 5,22        | 4,82  | 6,39  | 2,65        | 2,72  | 7,86  | 8,99  |
| Fe2O3              | 1,53        | 2,80  | 3,15  | 1,71  | 1,42        | 0,71  | 1,15  | 2,48        | 2,33  | 1,21  | 12,47 |
| Al2O3              | 0,03        | 0,13  | 0,05  | 0,17  | 0,09        | 0,10  | 0,06  | 0,09        | 0,06  | 0,01  | 0,13  |
| SiO2               | 0,05        | 0,18  | 0,10  | 0,11  | 2,84        | 2,85  | 4,54  | 0,24        | 0,31  | 1,62  | 0,33  |
| Ta2O5              | 0,00        | 0,00  | 0,01  | 0,00  | 0,08        | 0,00  | 0,16  | 0,00        | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Na2O               | 0,10        | 0,02  | 0,02  | 0,27  | 0,22        | 0,37  | 0,68  | 0,05        | 0,04  | 1,67  | 0,04  |
| K2O                | 0,04        | 0,02  | 0,00  | 0,04  | 0,05        | 0,03  | 0,12  | 0,01        | 0,02  | 0,08  | 0,01  |
| PbO                | 1,43        | 8,33  | 11,36 | 1,50  | 9,30        | 8,13  | 8,09  | 1,35        | 1,40  | 6,13  | 0,00  |
| SrO                | 0,03        | 0,03  | 0,00  | 0,11  | 0,00        | 0,17  | 0,04  | 0,00        | 0,01  | 0,03  | 0,00  |
| BaO                | 3,49        | 2,05  | 0,57  | 3,60  | 5,41        | 4,61  | 4,47  | 0,16        | 0,18  | 3,10  | 0,18  |
| MnO                | 0,14        | 0,11  | 0,03  | 0,07  | 0,09        | 0,14  | 0,22  | 0,04        | 0,00  | 0,04  | 0,09  |
| CaO                | 0,49        | 0,35  | 0,00  | 0,65  | 0,43        | 0,62  | 0,14  | 0,28        | 0,22  | 0,00  | 0,62  |
| La2O3              | 6,90        | 6,13  | 1,79  | 6,41  | 4,43        | 4,41  | 3,81  | 0,42        | 0,41  | 2,66  | 0,00  |
| Ce2O3              | 13,14       | 18,92 | 24,13 | 12,16 | 13,36       | 15,63 | 15,66 | 29,13       | 28,25 | 21,48 | 10,13 |
| Pr2O3              | 2,13        | 2,59  | 0,33  | 1,97  | 1,17        | 1,10  | 1,13  | 0,18        | 0,08  | 0,55  | 0,00  |
| Nd2O3              | 3,35        | 3,66  | 0,34  | 3,25  | 1,61        | 1,74  | 1,40  | 0,29        | 0,31  | 1,37  | 0,08  |
| Sm2O3              | 0,33        | 0,05  | 0,00  | 0,21  | 0,15        | 0,17  | 0,13  | 0,13        | 0,03  | 0,07  | 0,01  |
| Eu2O3              | 0,29        | 0,04  | 0,06  | 0,35  | 0,15        | 0,17  | 0,16  | 0,00        | 0,04  | 0,06  | 0,00  |
| Gd2O3              | 0,07        | 0,25  | 0,35  | 0,08  | 0,16        | 0,32  | 0,32  | 0,53        | 0,57  | 0,27  | 0,10  |
| Dy2O3              | 0,00        | 0,02  | 0,00  | 0,00  | 0,00        | 0,00  | 0,02  | 0,00        | 0,00  | 0,00  | 0,00  |
| Ho2O3              | 0,17        | 0,12  | 0,00  | 0,14  | 0,10        | 0,00  | 0,14  | 0,00        | 0,00  | 0,06  | 0,00  |
| Er2O3              | 0,00        | 0,03  | 0,09  | 0,01  | 0,03        | 0,01  | 0,04  | 0,00        | 0,05  | 0,00  | 0,12  |
| Y2O3               | 0,47        | 0,12  | 0,02  | 0,46  | 0,43        | 0,14  | 0,32  | 0,03        | 0,03  | 1,56  | 0,00  |
| ThO2               | 0,28        | 0,38  | 0,40  | 0,15  | 0,40        | 1,16  | 1,05  | 13,55       | 13,76 | 0,90  | 4,24  |
| F                  | 0,00        | 0,15  | 0,35  | 0,00  | 0,06        | 0,00  | 0,00  | 0,29        | 0,29  | 0,00  | 0,08  |
| Soma               | 90,46       | 99,73 | 96,85 | 89,33 | 88,26       | 93,29 | 94,49 | 81,32       | 86,08 | 93,97 | 73,75 |
| Fórmula Estrutural |             |       |       |       |             |       |       |             |       |       |       |
| Nb                 | 1,432       | 1,576 | 1,661 | 1,421 | 1,394       | 1,487 | 1,315 | 1,507       | 1,570 | 1,391 | 0,962 |
| Ti                 | 0,476       | 0,235 | 0,140 | 0,463 | 0,294       | 0,259 | 0,315 | 0,223       | 0,201 | 0,421 | 0,397 |
| Fe                 | 0,087       | 0,166 | 0,188 | 0,096 | 0,089       | 0,042 | 0,063 | 0,232       | 0,192 | 0,072 | 0,612 |
| Al                 | 0,002       | 0,010 | 0,004 | 0,013 | 0,008       | 0,008 | 0,005 | 0,011       | 0,006 | 0,001 | 0,009 |
| Si                 | 0,003       | 0,013 | 0,007 | 0,008 | 0,213       | 0,204 | 0,299 | 0,027       | 0,030 | 0,115 | 0,019 |
| Ta                 | 0,000       | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,002       | 0,000 | 0,003 | 0,000       | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Soma B             | 2,000       | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000       | 2,000 | 2,000 | 2,000       | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| Na                 | 0,014       | 0,002 | 0,002 | 0,035 | 0,032       | 0,051 | 0,086 | 0,011       | 0,007 | 0,231 | 0,004 |
| K                  | 0,003       | 0,002 | 0,000 | 0,003 | 0,004       | 0,002 | 0,010 | 0,002       | 0,002 | 0,007 | 0,001 |
| Pb                 | 0,026       | 0,160 | 0,219 | 0,027 | 0,188       | 0,157 | 0,143 | 0,041       | 0,037 | 0,118 | 0,000 |
| Sr                 | 0,001       | 0,001 | 0,000 | 0,004 | 0,000       | 0,007 | 0,002 | 0,000       | 0,000 | 0,001 | 0,000 |
| Ba                 | 0,093       | 0,057 | 0,016 | 0,095 | 0,160       | 0,130 | 0,115 | 0,007       | 0,007 | 0,087 | 0,004 |
| Mn                 | 0,008       | 0,006 | 0,002 | 0,004 | 0,006       | 0,008 | 0,012 | 0,004       | 0,000 | 0,002 | 0,004 |
| Ca                 | 0,036       | 0,027 | 0,000 | 0,047 | 0,034       | 0,048 | 0,010 | 0,034       | 0,024 | 0,000 | 0,039 |
| La                 | 0,173       | 0,161 | 0,047 | 0,159 | 0,122       | 0,116 | 0,092 | 0,017       | 0,015 | 0,070 | 0,000 |
| Ce                 | 0,327       | 0,493 | 0,632 | 0,300 | 0,367       | 0,410 | 0,377 | 1,197       | 1,020 | 0,560 | 0,218 |
| Pr                 | 0,053       | 0,067 | 0,009 | 0,048 | 0,032       | 0,029 | 0,027 | 0,007       | 0,003 | 0,014 | 0,000 |
| Nd                 | 0,081       | 0,093 | 0,009 | 0,078 | 0,043       | 0,045 | 0,033 | 0,012       | 0,011 | 0,035 | 0,002 |
| Sm                 | 0,008       | 0,001 | 0,000 | 0,005 | 0,004       | 0,004 | 0,003 | 0,005       | 0,001 | 0,002 | 0,000 |
| Eu                 | 0,007       | 0,001 | 0,001 | 0,008 | 0,004       | 0,004 | 0,004 | 0,000       | 0,001 | 0,002 | 0,000 |
| Gd                 | 0,002       | 0,006 | 0,008 | 0,002 | 0,004       | 0,008 | 0,007 | 0,020       | 0,019 | 0,006 | 0,002 |
| Dy                 | 0,000       | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000       | 0,000 | 0,001 | 0,000       | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Ho                 | 0,004       | 0,003 | 0,000 | 0,003 | 0,002       | 0,000 | 0,003 | 0,000       | 0,000 | 0,001 | 0,000 |
| Er                 | 0,000       | 0,001 | 0,002 | 0,000 | 0,001       | 0,000 | 0,001 | 0,000       | 0,002 | 0,000 | 0,002 |
| Y                  | 0,017       | 0,004 | 0,001 | 0,016 | 0,017       | 0,005 | 0,011 | 0,002       | 0,001 | 0,059 | 0,000 |
| Th                 | 0,004       | 0,006 | 0,007 | 0,002 | 0,007       | 0,019 | 0,016 | 0,346       | 0,309 | 0,015 | 0,057 |
| Soma A             | 0,856       | 1,090 | 0,954 | 0,837 | 1,027       | 1,043 | 0,953 | 1,704       | 1,459 | 1,209 | 0,333 |
| REE+Y              | 0,670       | 0,830 | 0,709 | 0,619 | 0,597       | 0,621 | 0,559 | 1,260       | 1,073 | 0,749 | 0,224 |
| Vacancia           | 1,144       | 0,910 | 1,046 | 1,163 | 0,973       | 0,957 | 1,047 | 0,296       | 0,541 | 0,791 | 1,667 |
| F                  | 0,000       | 0,033 | 0,080 | 0,000 | 0,014       | 0,000 | 0,000 | 0,101       | 0,091 | 0,000 | 0,015 |

Com a alteração do pirocloro é formado o Nb-rutilo. Resultados de análises por microsonda eletrônica dos cristais da figura IV.3 são apresentadas na tabela IV.3 com as respectivas fórmulas estruturais. A fórmula estrutural da análise com melhor fechamento é:



Na fórmula acima, chama a atenção a riqueza em Nb (0,17 apfu). Este valor corresponde a uma concentração de 26% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no mineral (análise 1 na tabela IV.3).

Tabela IV. 3 – Análises por microsonda eletrônica representativas da composição do Nb-rutilo da crosta marrom e respectivas fórmulas estruturais.

|   | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                              | 0,243  | 0,329  | 0,271  | 0,564  | 0,34   | 0,295  | 0,284  | 0,883  | 0,849  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                | 26,038 | 25,461 | 19,164 | 19,486 | 17,466 | 20,281 | 27,614 | 21,744 | 21,85  |
| TiO <sub>2</sub>                              | 60,724 | 58,26  | 67,342 | 65,96  | 68,663 | 66,917 | 57,855 | 58,481 | 59,575 |
| FeO   | 12,182 | 13,428 | 10,48  | 9,469  | 10,503 | 10,065 | 11,189 | 11,49  | 12,743 |
| Total   | 99,187 | 97,478 | 97,257 | 95,479 | 96,972 | 97,558 | 96,942 | 92,598 | 95,017 |
| Fórmula estrutural com base em dois oxigênios |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| Si  | 0,004  | 0,005  | 0,004  | 0,008  | 0,005  | 0,004  | 0,004  | 0,014  | 0,013  |
| Nb  | 0,174  | 0,172  | 0,127  | 0,132  | 0,115  | 0,135  | 0,19   | 0,153  | 0,149  |
| Ti  | 0,673  | 0,655  | 0,741  | 0,742  | 0,752  | 0,738  | 0,663  | 0,684  | 0,677  |
| Fe  | 0,15   | 0,168  | 0,128  | 0,118  | 0,128  | 0,123  | 0,142  | 0,149  | 0,161  |

O terceiro produto da alteração do pirocloro primário identificado neste trabalho é a goethita. As análises por MEV (Tab. IV.1) da goethita formada pela alteração do pirocloro mostraram que esta goethita é niobífera e titanífera. Análises por microsonda de goethitas de tipos diferentes de crostas já haviam sido efetuadas pelo grupo de pesquisas, encontrando-se goethitas niobíferas e titaníferas, assim como outras goethitas com pouquíssimo ou nenhum Ti e Nb. Sabe-se agora que as primeiras são formadas a partir do pirocloro, enquanto que as sem Nb e Ti provém provavelmente da alteração da siderita. Análises representativas por microsonda são apresentadas na tabela IV.4 com as respectivas fórmulas estruturais que foram calculadas considerando a fórmula ideal Fe<sup>3+</sup>O(OH). As concentrações de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentam para o topo do perfil laterítico até

um valor de 6%. O Si ocorre em todos os cristais analisados, com concentração de até 0.9% de SiO<sub>2</sub>, a qual diminui em direção às crostas superiores. Nb e Ti podem ocorrer com concentrações de até 1.4% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 2.7% de TiO<sub>2</sub>. Como era de se esperar, a substituição do Fe<sup>3+</sup> por Nb<sup>5+</sup> and Ti<sup>4+</sup> gera vacâncias na estrutura da goethita como bem indica a figura IV.10.

Tabela IV. 4 - Resultados de análises de Goethita por microsonda.

| Crosta                         | 04.1        | 04.2  | 06.1      | 06.2  | 12.1          | 12.2  | 15.1          | 15.2  |
|--------------------------------|-------------|-------|-----------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
|                                | Fragmentada |       | Mosqueada |       | Roxa Superior |       | Manganesífera |       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 68,83       | 66,60 | 69,90     | 73,73 | 74,85         | 79,94 | 70,07         | 69,56 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,90        | 3,41  | 2,47      | 0,03  | 0,07          | 0,05  | 0,14          | 0,18  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,04        | 0,07  | 0,02      | 0,12  | 0,33          | 0,08  | 0,43          | 0,43  |
| MnO                            | n.d.        | n.d.  | n.d.      | 0,12  | 0,03          | 0,10  | 1,90          | 2,27  |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,34        | 0,22  | 0,27      | n.d.  | 0,58          | n.d.  | n.d.          | n.d.  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 1,41        | 0,35  | 0,29      | n.d.  | 0,03          | n.d.  | n.d.          | n.d.  |
| Total                          | 81,69       | 78,51 | 81,03     | 82,57 | 84,65         | 89,55 | 80,86         | 80,67 |
| Fórmula Estrutural             |             |       |           |       |               |       |               |       |
| Fe <sup>+3</sup>               | 1,849       | 1,848 | 1,889     | 1,992 | 1,964         | 1,993 | 1,940         | 1,932 |
| Al                             | 0,072       | 0,133 | 0,094     | 0,001 | 0,003         | 0,002 | 0,006         | 0,007 |
| Si                             | 0,001       | 0,002 | 0,001     | 0,004 | 0,010         | 0,002 | 0,014         | 0,014 |
| Mn                             | n.d.        | n.d.  | n.d.      | 0,003 | n.d.          | 0,003 | 0,053         | 0,064 |
| Ti                             | 0,032       | 0,006 | 0,006     | n.d.  | 0,014         | n.d.  | n.d.          | n.d.  |
| Nb                             | 0,020       | 0,005 | 0,004     | n.d.  | 0,000         | n.d.  | n.d.          | n.d.  |
| Total                          | 1,975       | 1,994 | 1,995     | 2,000 | 1,991         | 2,000 | 2,013         | 2,017 |

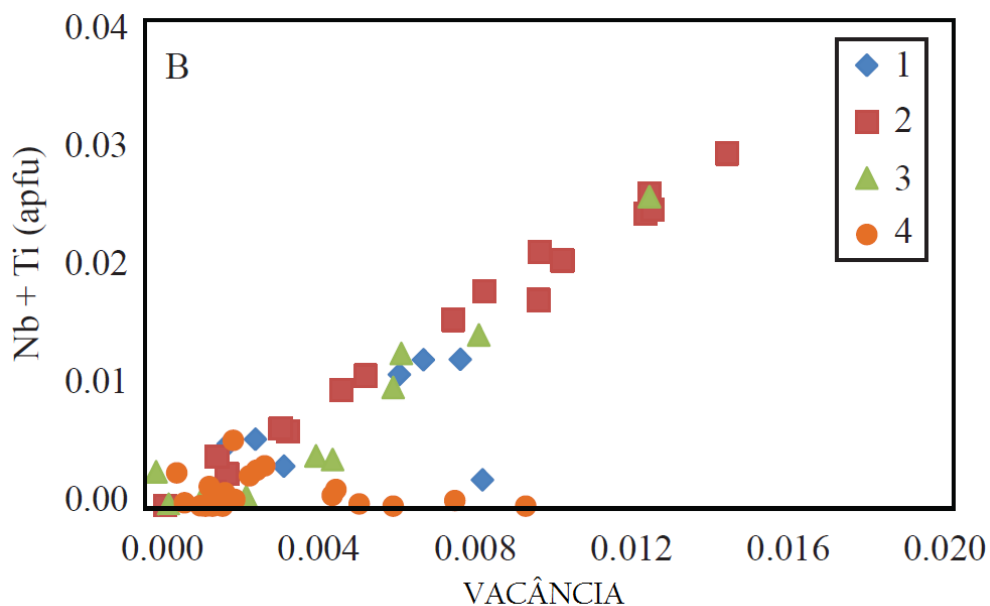


Fig. IV. 10 - Nb + Ti vs vacância. A substituição de Fe por Nb+Ti gera vacância. (1) Crosta Fragmentada; (2) crosta mosqueada; (3) crosta roxa superior; (4) goethita de veios ricos em Mn da crosta manganesífera.

## V - A transformação do Nb-rutilo e Nb-brookita

### V.1 - Distribuição e Petrografia do Nb-rutilo e da Nb-brookita

O Nb-rutilo ocorre como cristais esverdeados, zonados, com tamanho de grãos entre 0,10 e 0,35 mm (Fig. V.1a e b). Na grande maioria dos casos, o que se observa são fragmentos de cristais que por vezes eram muito bem formados, como indicado pela zonação bem definida, que foram quebrados durante os episódios de abatimento das crostas.

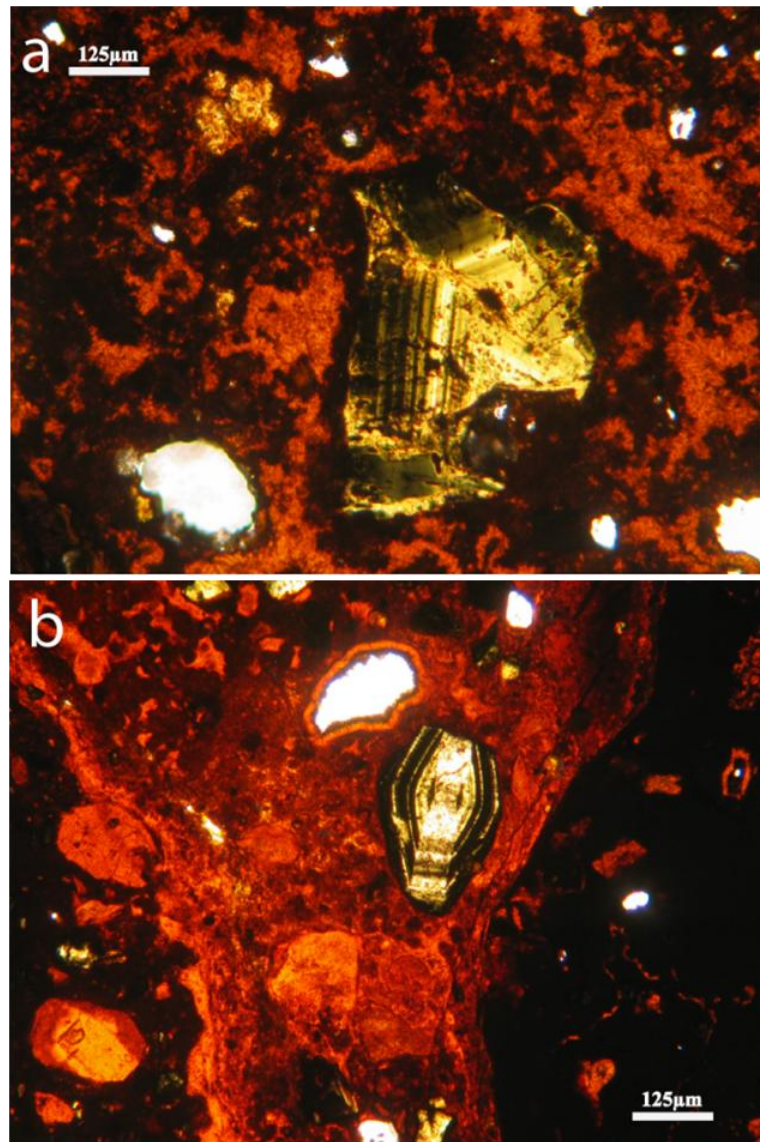


Fig. V.1 - Cristais de Nb-rutilo zonados dispersos em matriz hematítica (LN).

A Nb-brookita ocorre como oólitos alaranjados, com zonação concêntrica, estrutura fibrorradiada e é formada a partir de um ou mais núcleos, com tamanhos entre 0,10 e 0,60 mm, como pode ser visto na figura V.2 a e b.

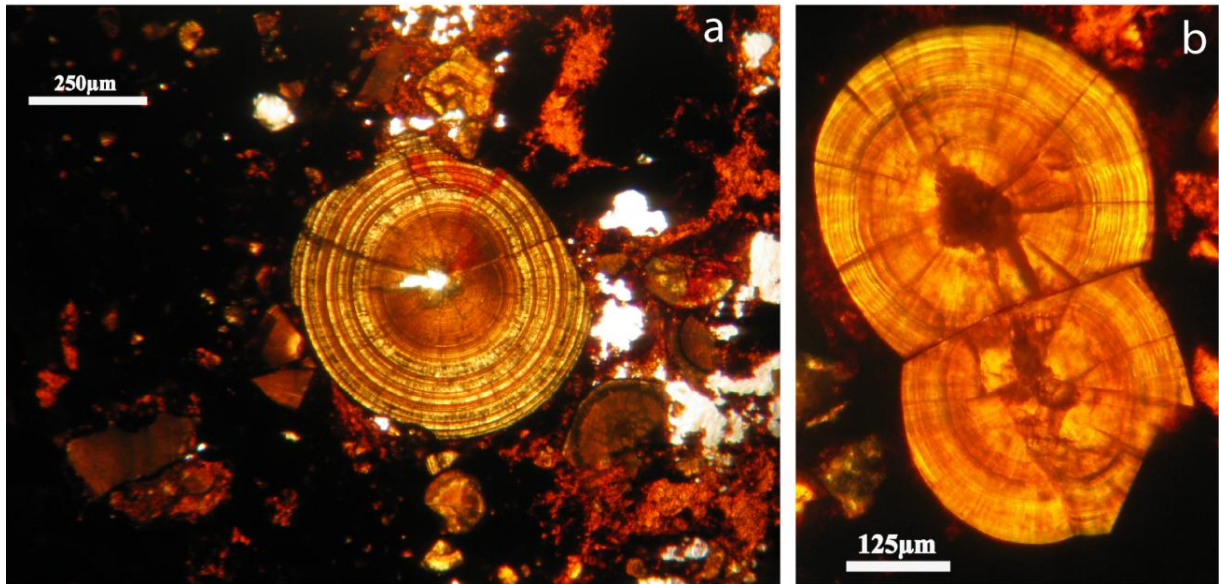


Fig. V. 1 - (A) Oólito bem formado de Nb-brookita com zonação bem definida (crosta roxa). (B) Nb-brookita formada a partir de dois núcleos de crescimento e com estrutura fibrorradiada (crosta roxa superior).

O Nb-rutilo e a Nb-brookita ocorrem em todas as crostas, mas, conforme os casos, suas proporções são muito variadas e eles apresentam algumas características texturais particulares, tanto do próprio mineral, como de suas relações com os óxidos de Fe. Na crosta pisolítica, o Nb-rutilo é um importante mineral acessório, enquanto que a Nb-brookita ocorre de forma muito subordinada.

Na crosta fragmentada, o Nb-rutilo ocorre caracteristicamente muito fragmentado em grãos de até 125  $\mu\text{m}$  imersos em fragmentos ferruginosos bandados que representam cavidades tubulares retrabalhadas nas quais os grãos de Nb-rutilo foram concentrados. Nesta crosta, a Nb-brookita é subordinada e ocorre muito fragmentada. Em alguns cristais de Nb-rutilo, parte do cristal aparenta perder a sua estrutura interna, com a formação de uma “zona amorfa” (Min 1 na Fig. V.3a) na qual pode ser observada a formação precoce de estruturas esferoidais.



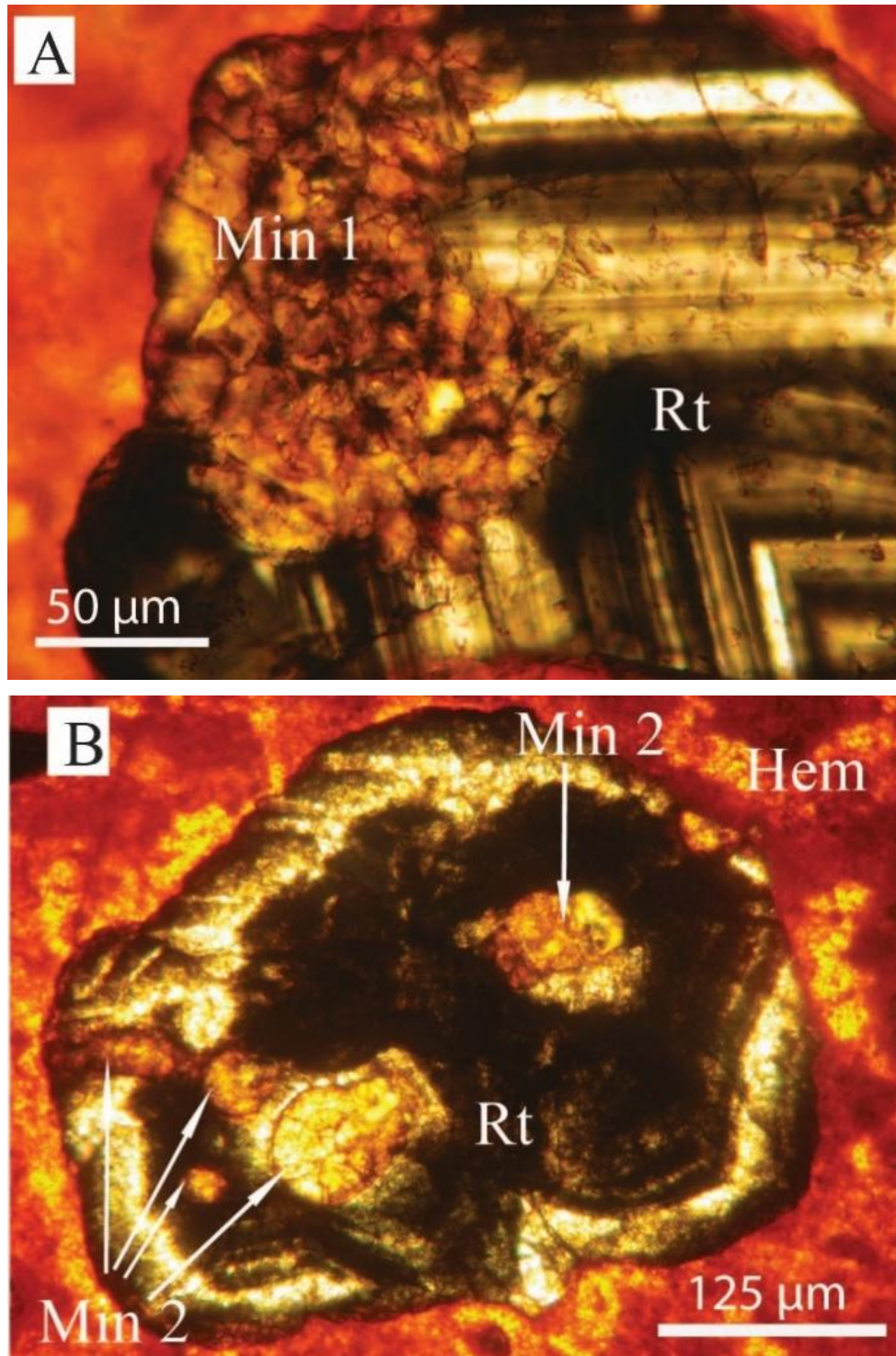


Fig. V. 2 – Imagem ao microscópio óptico por luz transmitida (LN). (a) Cristal zonado de Nb-rutilo da crosta fragmentada. Em parte da sua borda ocorre uma perda aparente da estrutura interna, formando uma zona mal formada na qual pode ser observada a formação precoce de estruturas esféricas (Min 1). (b) Cristal de Nb-rutilo da crosta mosqueada com oólitos inclusos (Min 2) em diferentes estágios de formação.

Na crosta mosqueada, o Nb-rutilo ocorre principalmente como grãos finamente zonados, frequentemente fragmentados em tamanhos da ordem de 75  $\mu\text{m}$ , preferencialmente dispostos em cavidades tubulares preenchidas por óxidos de



Fe. Em alguns cristais ocorrem oólitos em diferentes estágios de formação (Min 2 na Fig. V.3b).

Na crosta roxa, o Nb-rutilo é raro e alguns cristais são cortados por veios com cerianita. Uma característica marcante é a abundância de oólitos de Nb-brookita perfeitamente esféricos (Fig. V.2) imersos na matriz ferruginosa ou como oólitos fraturados (Fig. V.4) denotando terem sido afetados por esforços após sua formação. Na crosta roxa inferior os grãos de Nb-rutilo são mais fragmentados e os oólitos de Nb-brookita mais comumente mal formados em grãos da ordem de 100  $\mu\text{m}$ .

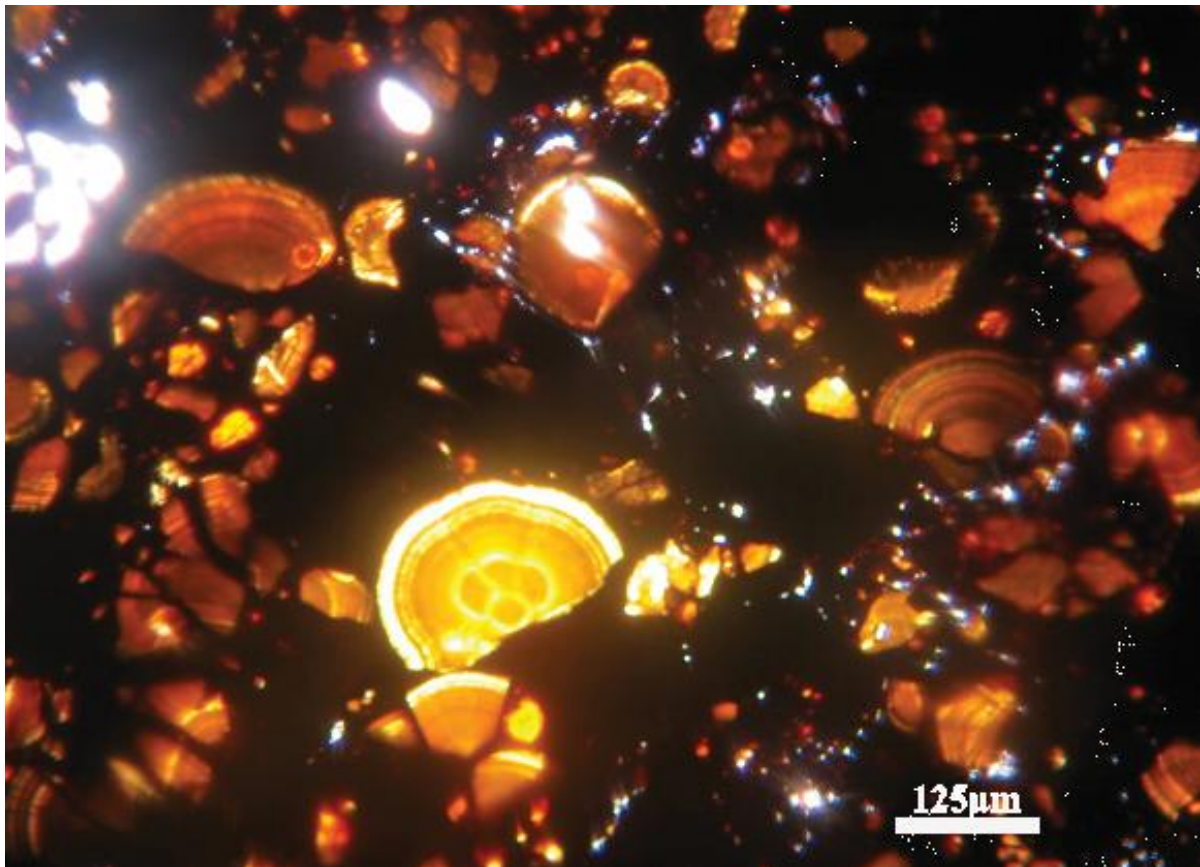


Fig. V. 3 - Oólitos de Nb-brookita quebrados e imersos em matriz ferruginosa (crosta roxa superior) (LN).

Na crosta manganesífera, Nb rutilo e Nb-bookita são muito raros. Na crosta marrom, o Nb-rutilo (fragmentado) e a Nb-bookita (oólitos mal formados) são comumente encontrados como cristais isolados. Adicionalmente, o Nb-rutilo foi observado associado a pirocloro, columbita e goethita como descrito no capítulo anterior.

A distribuição do Nb-rutilo e da Nb-brookita nas diferentes crostas também foi investigada por análises por DRX utilizando o programa Match que possibilita a quantificação das fases minerais nas análises. Com base nestas análises, foi possível verificar que até aproximadamente 50m existe quantidade significativa de Nb-rutilo e de Nb-brookita, cujos valores maiores são verificados na crosta mosqueada e na crosta roxa superior. Desta profundidade até o final do furo de sondagem as concentrações destes minerais são muito baixas, não sendo detectados por esta técnica. A técnica permitiu também confirmar a presença de outros minerais identificados opticamente, como a hematita, goethita (Fig. V.5), florencita e óxidos de manganês, com os quais o Nb-rutilo e a Nb-brookita ocorrem associados.

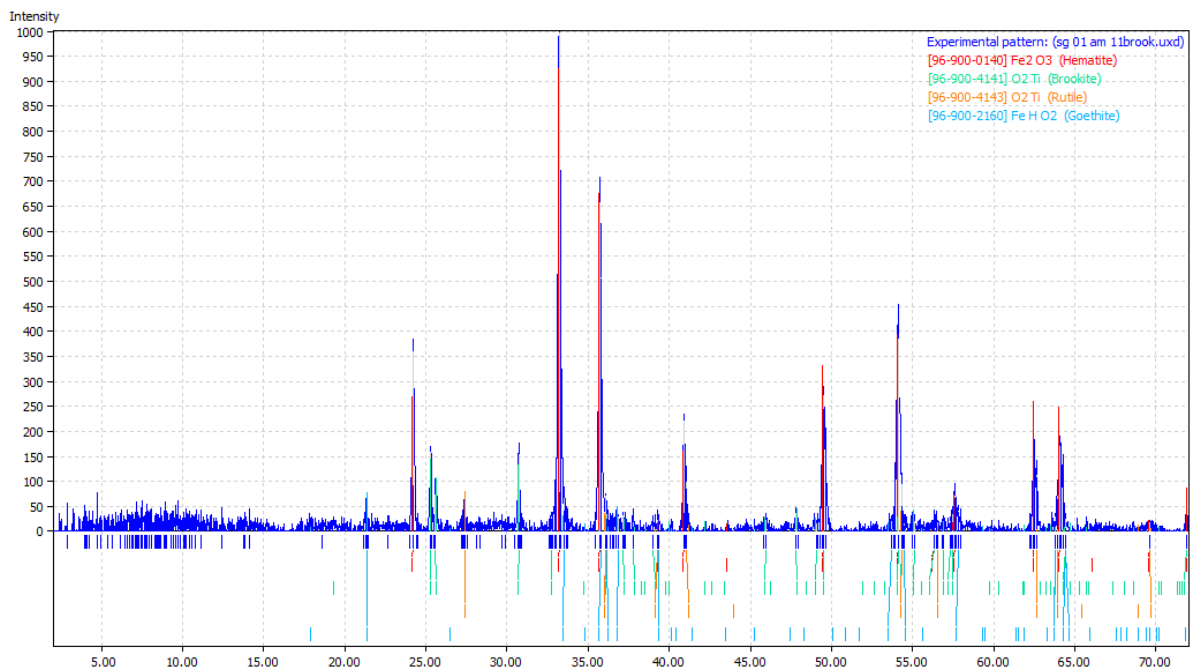


Fig. V. 4 – Exemplo de Difratoograma de raios X da crosta roxa.

## **V.2 - *Electron Dispersion Spectroscopy* em Microscópio Eletrônico de Varredura e análises por *Field Emission Gun* (FEG)**

Nas análises ao MEV (EDS) do rutilo e da brookita foi constatado estes minerais contêm quantidades significativas de Nb, o que possibilita classificá-los como Nb-rutilo e Nb-brookita.

Além das análises químicas pontuais, foram geradas imagens por elétrons retroespalhados destes minerais. Nas figuras V.6 e V.7 é possível observar grãos de Nb-rutilo com Nb-brookita (crosta mosqueada) inclusa e as análises pontuais por EDS.

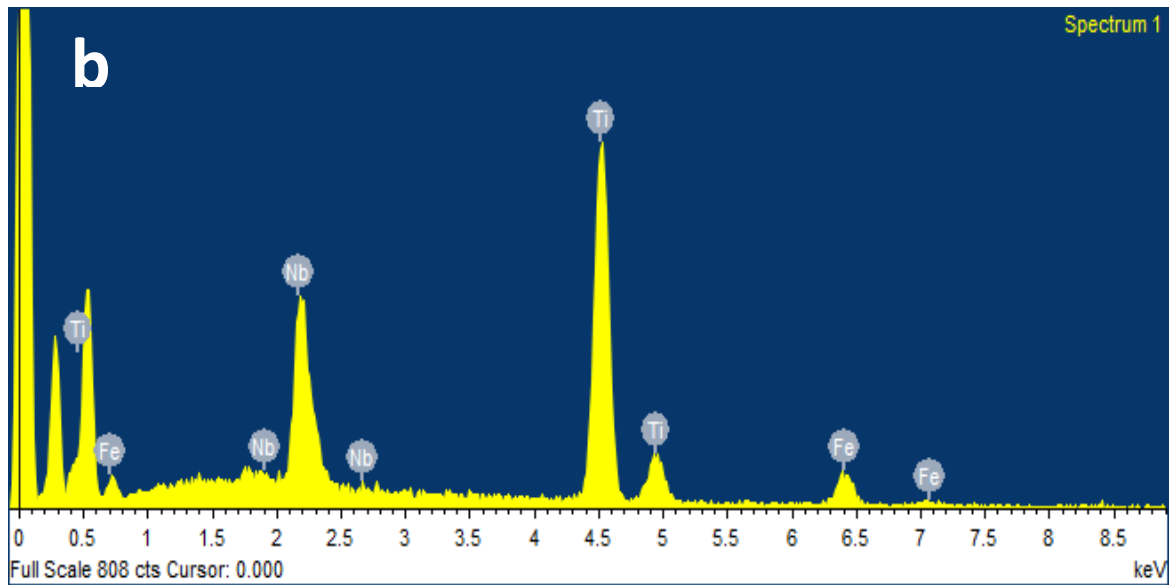
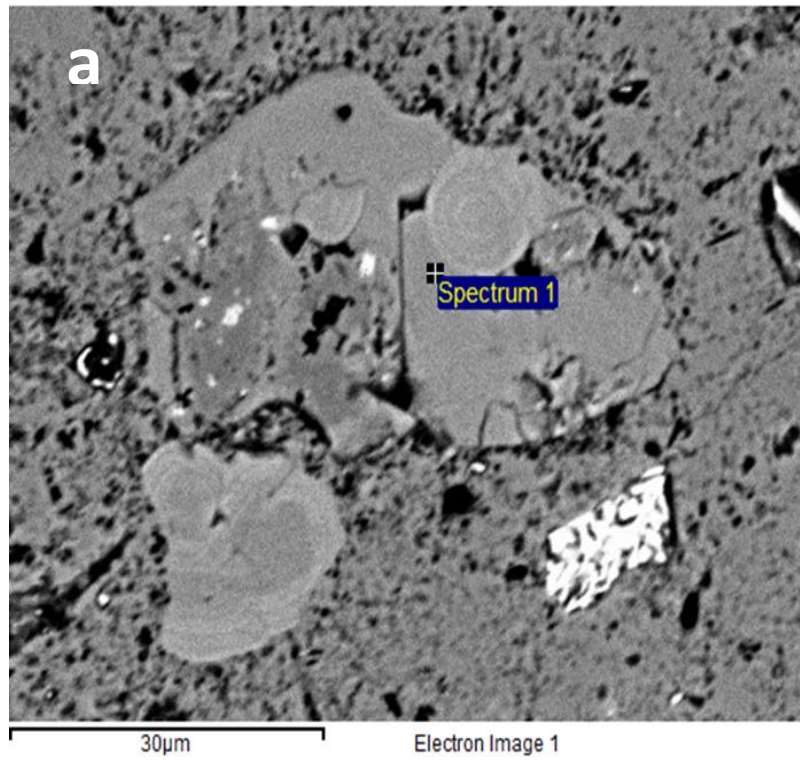


Fig. V. 5 - Imagem de elétrons retroespalhados ao MEV de Nb-rutilo (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).

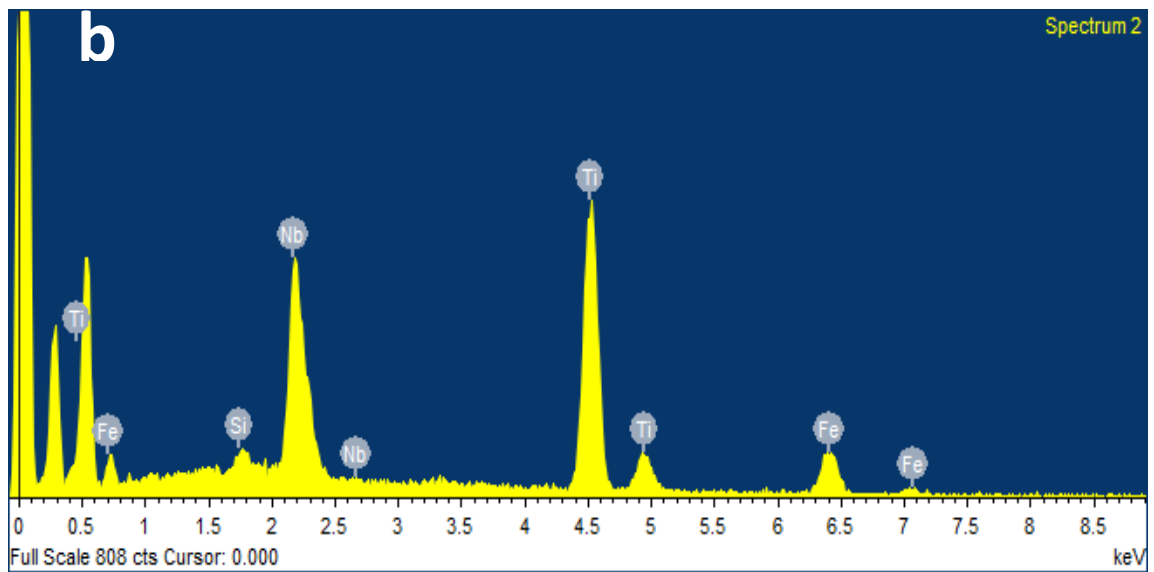
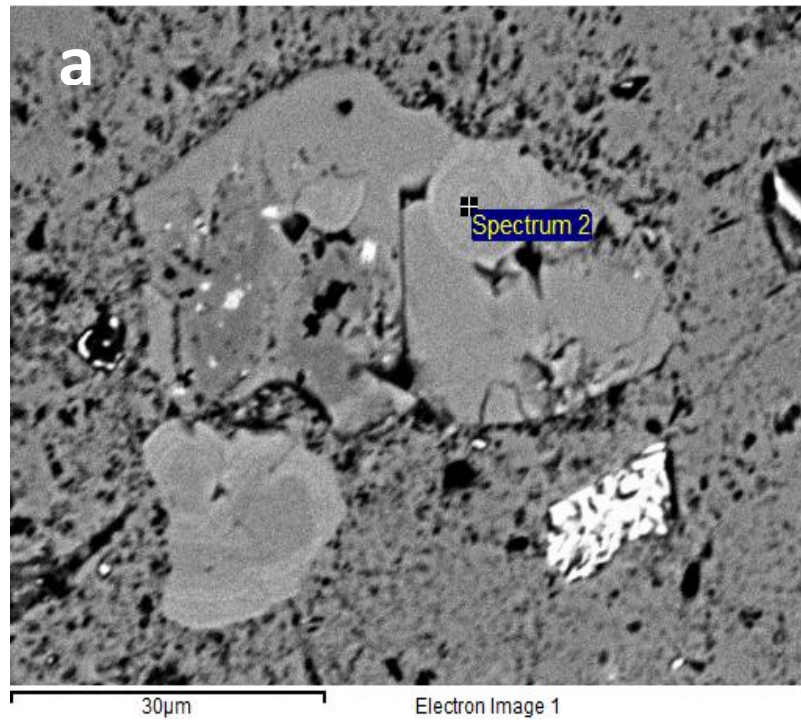


Fig. V. 6 - Imagem de elétrons retroespalhados ao MEV de Nb-brookita incluída em grão de Nb-rutilo (a), com respectiva análise por EDS ao MEV (b).

Na tabela V.1 são registradas as diferenças composicionais existentes entre o Nb-rutilo (espectro 1) e a Nb-brookita (espectro 2), sendo esta relativamente mais rica em Nb e mais pobre em Ti. Verifica-se também que a Nb-brookita é mais rica em Fe e que pode conter pequenos teores de Si.

A figura V.8 ilustra um perfil composicional de Nb, Fe e Ti, que passa por um cristal de rutilo, pela matriz hematítica e por um oólito de Nb-brookita.

Tabela V. 1- Resultado das análises por EDS nos pontos identificados nas figuras V.6 e V.7.

| Spectrum   | In stats. | Si   | Ti    | Fe    | Nb    | Total  |
|------------|-----------|------|-------|-------|-------|--------|
| Spectrum 1 | Yes       |      | 59.19 | 12.07 | 28.74 | 100.00 |
| Spectrum 2 | Yes       | 1.19 | 48.63 | 16.60 | 33.59 | 100.00 |
| Max.       |           | 1.19 | 59.19 | 16.60 | 33.59 |        |
| Min.       |           | 1.19 | 48.63 | 12.07 | 28.74 |        |

All results in weight%



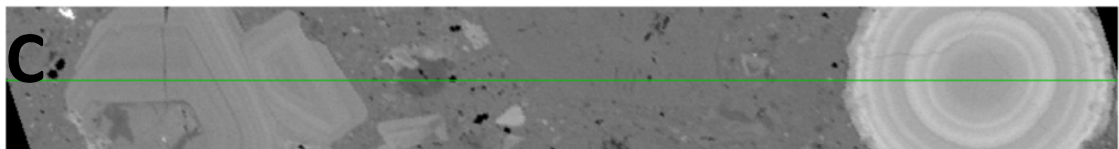
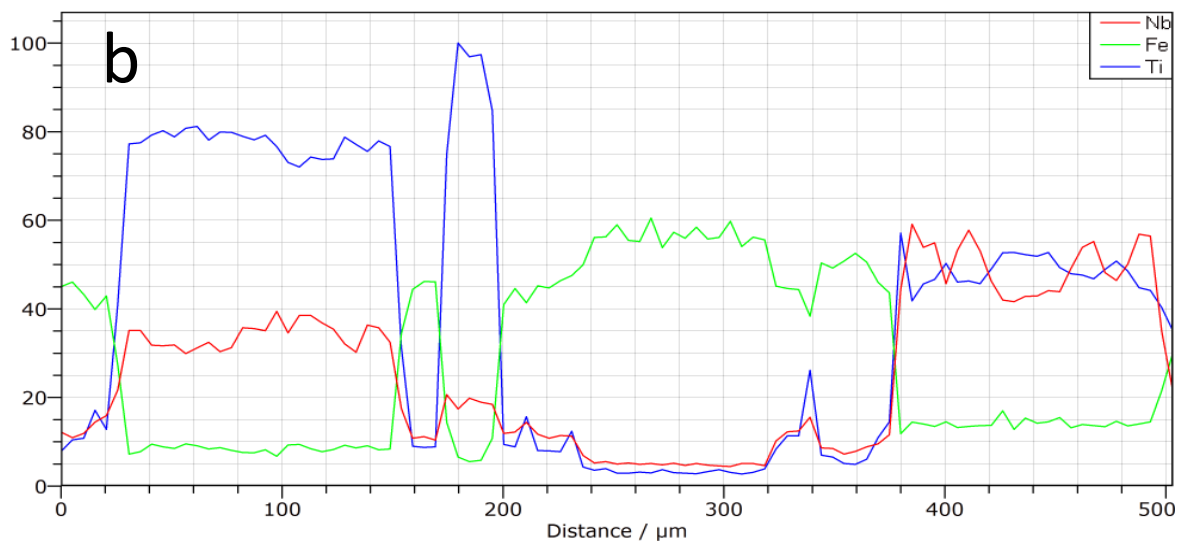
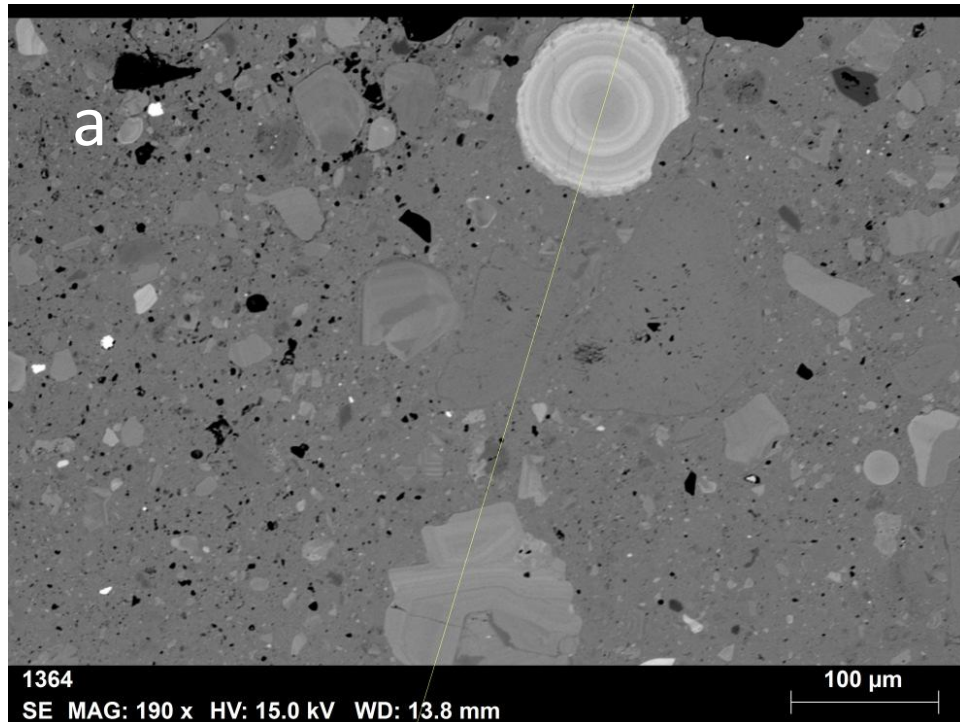


Fig. V. 7 - (a) Imagem de elétrons retroespalhados de grãos de Nb-rutilo e Nb-brookita em matriz hematítica. (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe na linha da figura A e C.

No rutilo (esquerda da figura V.8c) e no oólito (direita da mesma), verifica-se que sempre que ocorre aumento de Ti há redução de Nb, enquanto que os teores de Fe são praticamente constantes. No rutilo as concentrações de Ti são maiores do que as de Nb, enquanto que no oólito as concentrações são similares e variam ao longo da zonação. Os teores de Ti do rutilo são maiores do que os do oólito,

ocorrendo o contrário com o Nb. Verifica-se que os teores de Ti e de Nb da matriz, diferentemente dos casos anteriores, tem correlação positiva.

Na figura V.9 é possível verificar oólitos de Nb-brookita inclusos em um grão de Nb-rutilo. Apesar de ocorrer a tendência de formar estruturas circulares concêntricas, neste caso os oólitos possuem formas variadas, indicando que a evolução da alteração ocorre de diferentes maneiras mesmo dentro de um grão de Nb-rutilo. Verifica-se que um dos oólitos, situado na borda do grão de Nb-rutilo, está parcialmente corroído, indicando que a ação de processos posteriores à formação dos polimorfos.

O detalhe e o perfil composicional entre dois oólitos, indicados pelas setas na figura V.9, são apresentados nas figuras V.10 a, b e c. Verifica-se que o Nb, Ti e Fe têm comportamento similar ao descrito anteriormente.

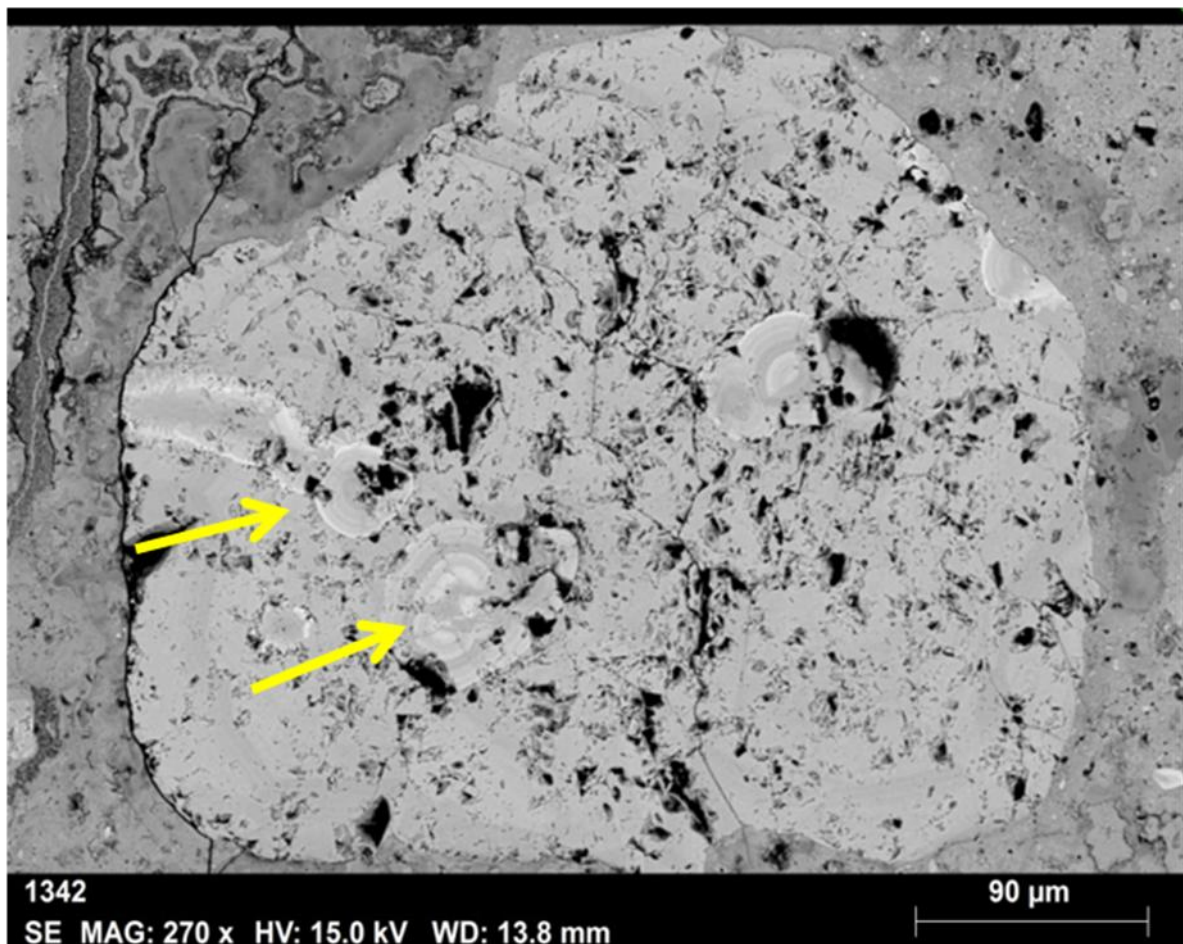


Fig. V. 8 – Imagem de elétrons retro espalhados de grão de Nb-rutilo com oólitos de Nb-brookita inclusos, imerso em matriz laterítica.



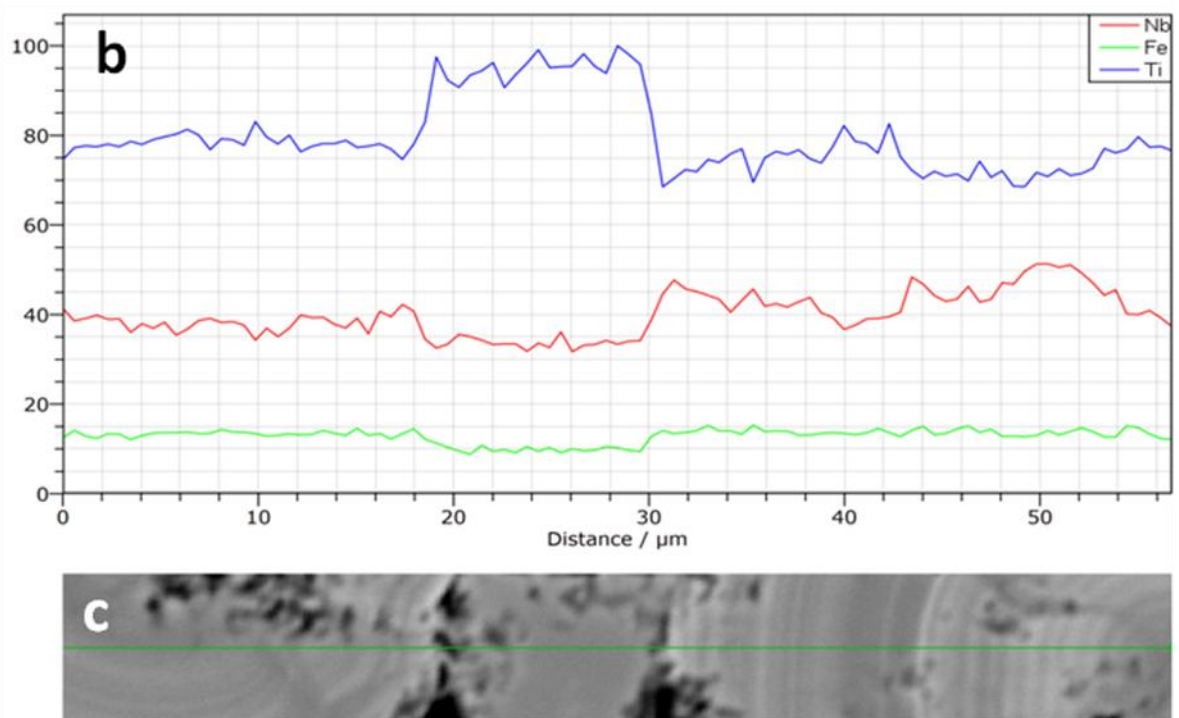
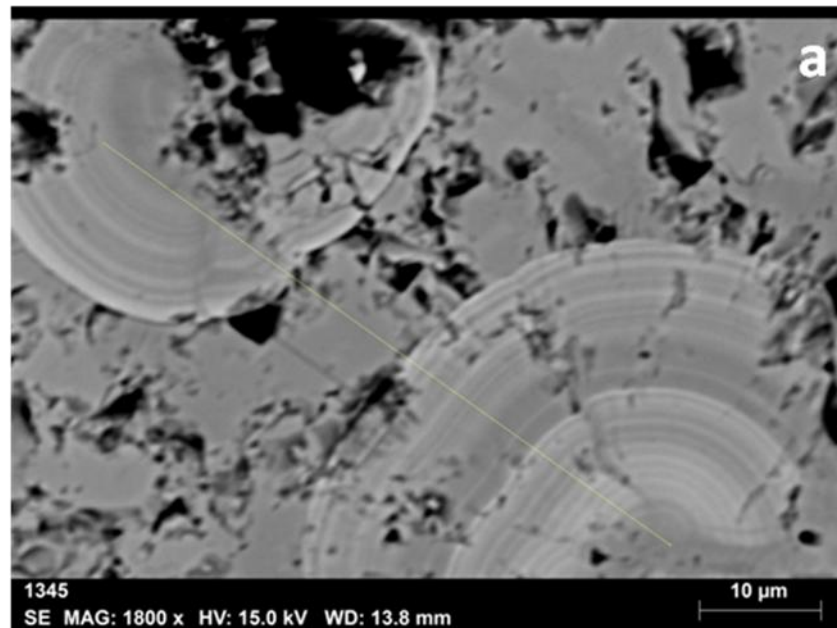


Fig. V. 9 – Imagem de elétrons retroespalhados (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe das Nb-brookitas identificadas na Fig. V.9 e o Nb-rutilo ao qual estão inclusas. (a) e (c) Posição do perfil.

Na figura V.11 se observa o desenvolvimento de dois oólitos que cresceram simultaneamente no interior de um grão de Nb-rutilo. A passagem deste para Nb-brookita é complexa, o que é evidenciado pela existência de bordas descontínuas de Nb-brookita intercalada com Nb-rutilo. Além disto, na porção central do oólito ainda existe Nb-rutilo. Provavelmente isto é decorrente de variações no comportamento do

fluido que promoveu a alteração e dos processos associados. Destaca-se a existência de fraturas que cortam somente o Nb-rutilo.

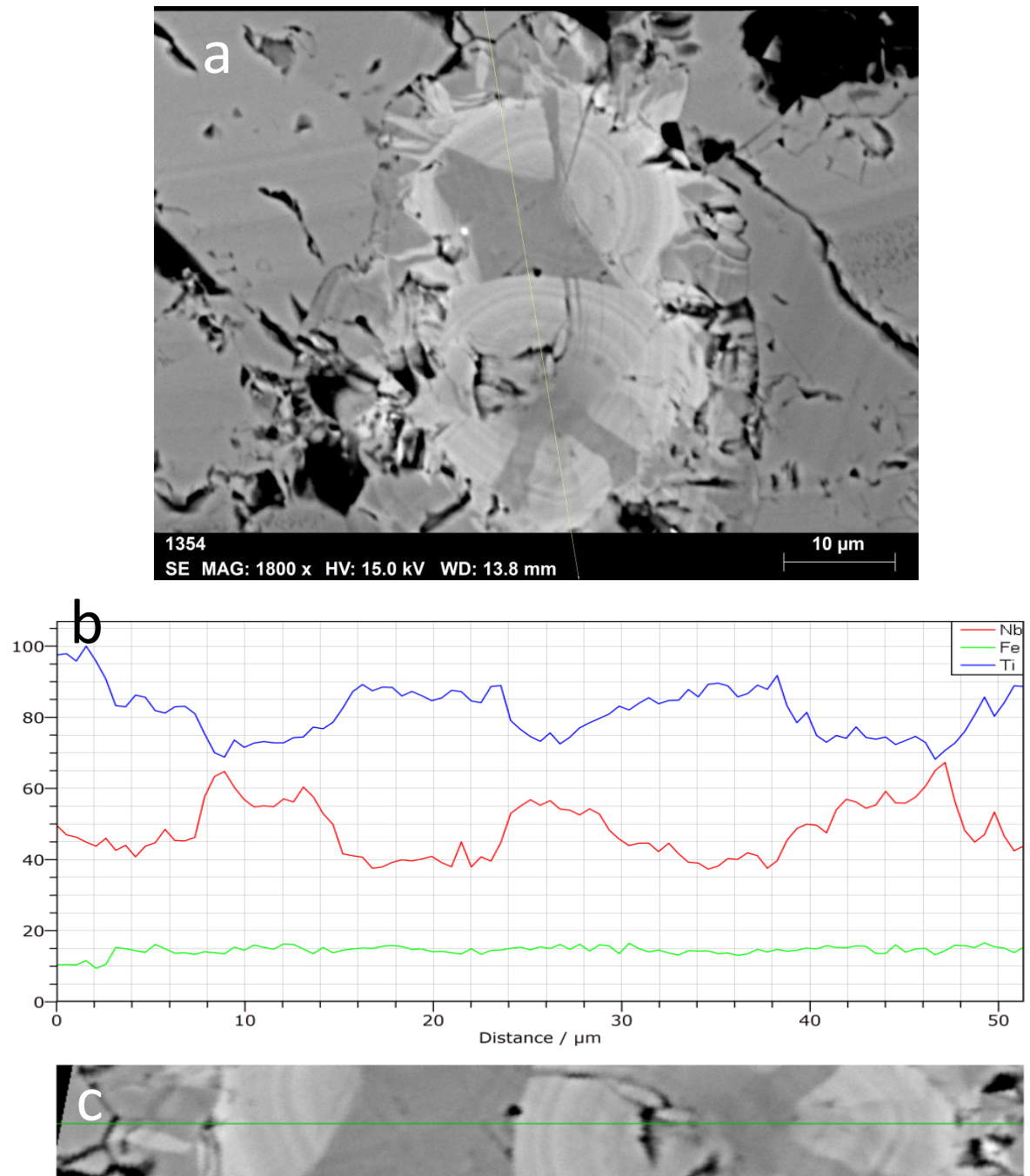


Fig. V. 10 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados de dois grãos de Nb-brookita que cresceram simultaneamente em um grão de Nb-rutilo. Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe (5B) na linha da figura 5A e 5C.

Na figura V. 12, o oólito está contido em uma matriz hematítica. Se observa que também ocorreram variações no processo de nucleação do oólito de Nb-

brookita, o que é evidenciado pela descontinuidade das linhas concêntricas internas, com posterior recristalização, indicando mais de um estágio de cristalização.

Verifica-se que na parte central o grão é fraturado e que existe a uma porção relativamente mais rica em Nb e pobre em Ti.

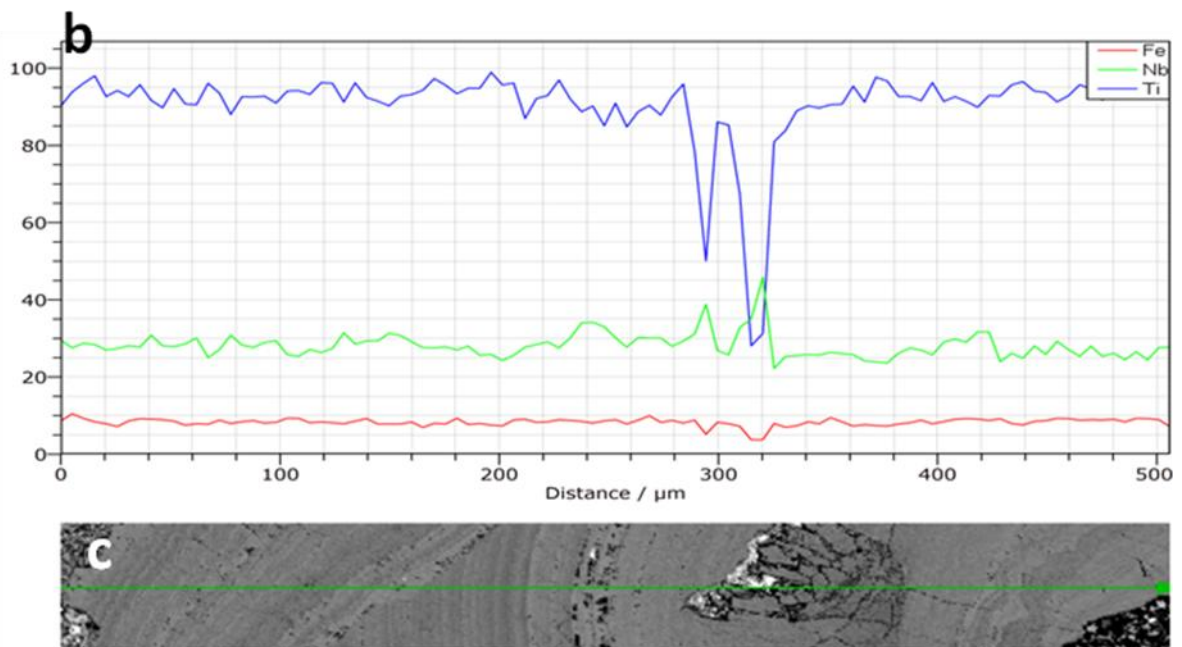
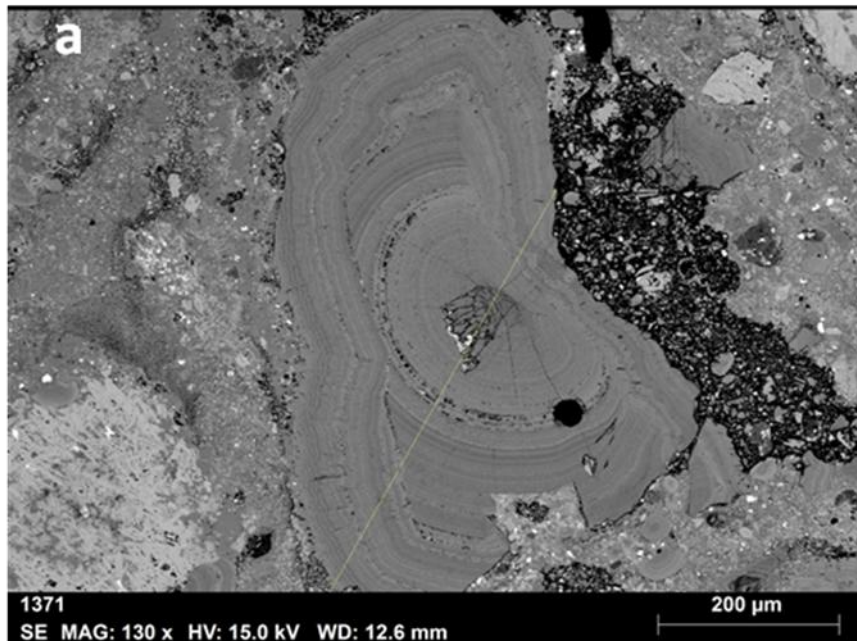


Fig. V. 11 – Imagem de elétrons retro espalhados. (a) Imagem de oólito de Nb-brookita que passou por mais de um estágio de crescimento, imerso em uma matriz laterítica. (b) Perfil composicional com as variações de Nb, Ti e Fe na linha da figuras (a) e (c).

Visando aprofundar o estudo das relações entre o Nb-rutilo e a Nb-brookita, também foram realizadas análises por FEG, cujas imagens são apresentadas nas

figuras V.13 e V.14. No FEG, foram realizadas medidas das espessuras das fibras e foi constatado que estas variavam ao longo de uma fibra ou mesmo de uma fibra para outra. As medidas obtidas tiveram valores entre 123 e 198 nanômetros.



Fig. V. 12 - Detalhe grão de oólito de Nb-brookita destacando a textura fibrorradiada.

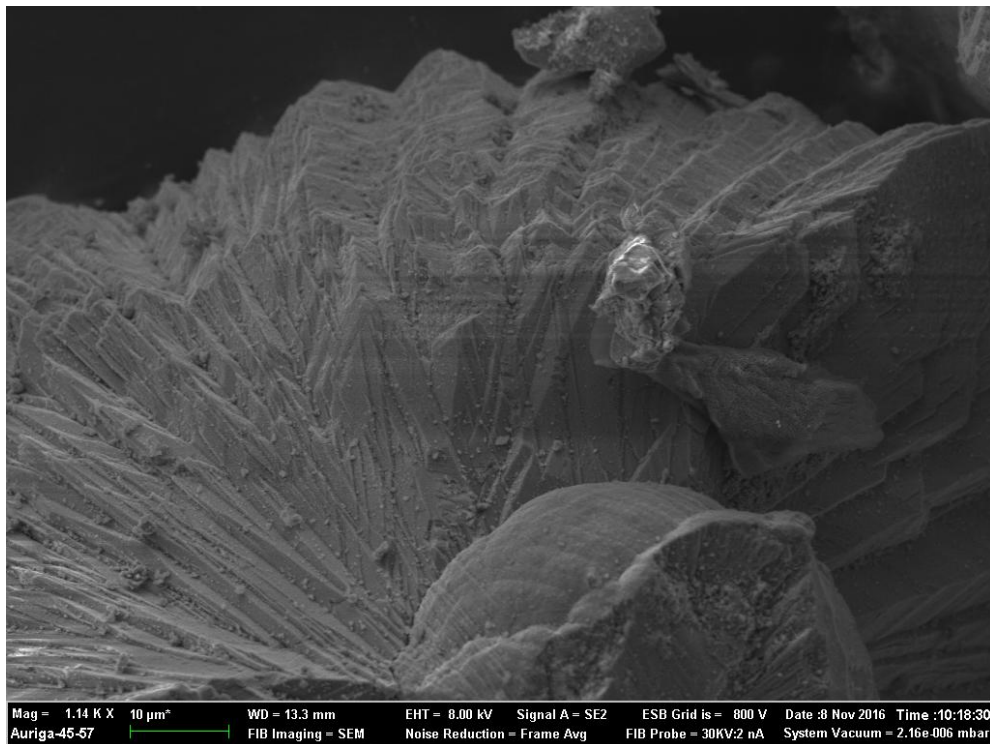


Fig. V. 13 - Oólito de Nb-brookita (parte inferior central) incluído em Nb-rutilo com zonação com padrão angular.



### V.3 - Electron Backscattered Diffraction (EBSD)

Para o estudo da alteração do Nb-rutilo para Nb-brookita foram realizadas análises por EBSD. Para a identificação destes polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , foram comparados os padrões de EBSD obtidos nas análises destes minerais com os existentes no banco de dados do aparelho. A importância da utilização desta técnica relaciona-se a ela poder efetuar diferentes análises cristalográficas num dado grão.

Alguns dos dados cristalográficos do rutilo e da brookita são sumarizados a seguir.

#### Rutilo: $\text{TiO}_2$

Sistema Cristalino: Tetragonal

Grupo Espacial: P 4/mnm

Ficha JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”)

| Planos com difração mais intensa |    |    |       |
|----------------------------------|----|----|-------|
| h                                | k  | l  | d (Å) |
| 1                                | 0  | 0  | 3,246 |
| 0                                | 0  | 1  | 2,488 |
| 2                                | 0  | 0  | 2,295 |
| 1                                | 1  | 1  | 2,187 |
| 2                                | -1 | 1  | 1,687 |
| 0                                | 0  | 2  | 1,480 |
| 3                                | 0  | -1 | 1,359 |
| -15                              | 2  | 10 | 0,212 |

| Parâmetros Cristalográficos |      |          |            |
|-----------------------------|------|----------|------------|
| a (Å)                       | 4,59 | $\alpha$ | $90^\circ$ |
| b (Å)                       | 4,59 | $\beta$  | $90^\circ$ |
| c (Å)                       | 2,96 | $\gamma$ | $90^\circ$ |
|                             |      |          |            |

**Brookita: TiO<sub>2</sub>**

Sistema Cristalino: Ortorrômbico

Grupo Espacial: Pcab

Ficha JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”)

| Planos com difração mais intensa |    |    |       |
|----------------------------------|----|----|-------|
| h                                | k  | l  | d (Å) |
| 2                                | -1 | 0  | 3,509 |
| 0                                | -4 | 0  | 1,362 |
| 2                                | -3 | 0  | 1,689 |
| 2                                | -1 | -1 | 2,898 |
| 8                                | 0  | 0  | 1,147 |
| 4                                | -2 | -1 | 1,660 |
| 3                                | -2 | -1 | 1,891 |
| 5                                | 0  | -2 | 1,493 |

| Parâmetros Cristalográficos |       |          |                 |
|-----------------------------|-------|----------|-----------------|
| a (Å)                       | 9,174 | $\alpha$ | 90 <sup>0</sup> |
| b (Å)                       | 5,449 | $\beta$  | 90 <sup>0</sup> |
| c (Å)                       | 5,138 | $\gamma$ | 90 <sup>0</sup> |

Conforme visto na descrição da técnica analítica, cada face cristalina gera um conjunto de linhas de Kikuchi, que depende da orientação do cristal. A figura V.15a ilustra um dos padrões de EBSD do rutilo e a figura V.15b um dos padrões da brookita.

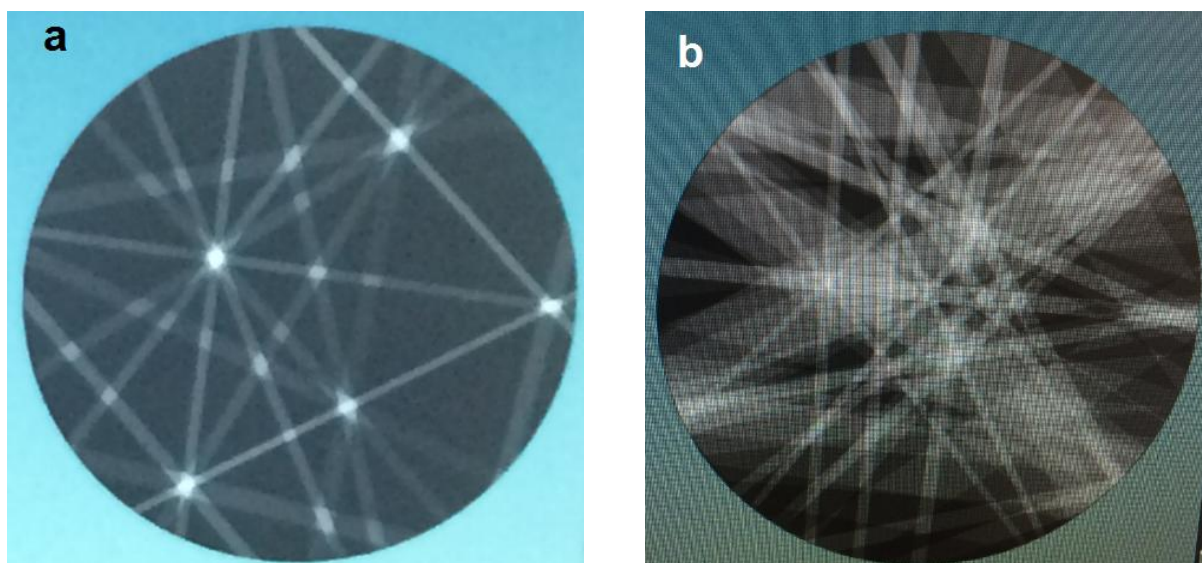


Fig. V. 14 – (a) Padrão de EBSD de rutilo e (b) padrão de EBSD de brookita.

Na figura V.16 é possível observar um grão no qual foram realizadas diversas análises pontuais dentro de um oólito para verificar se sua estrutura é unicamente de brookita ou se existem outras fases.

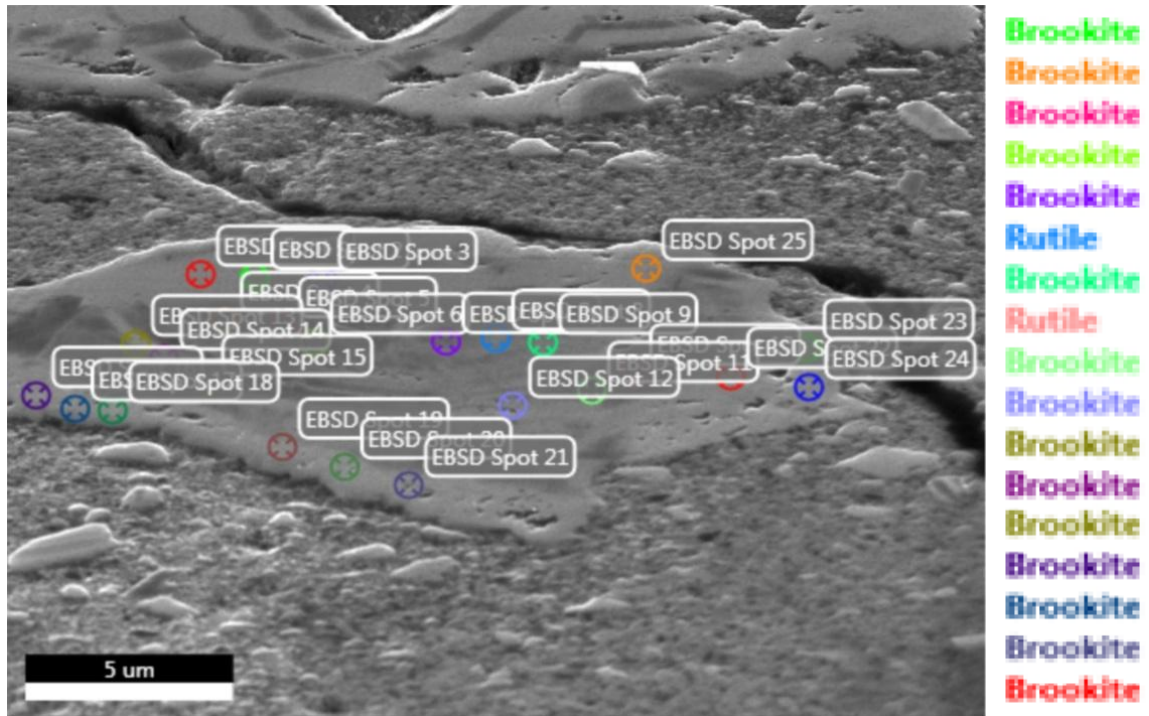


Fig. V. 15 - Imagem de elétrons retroespalhados, onde constam os locais analisados por EBSD e ao lado a identificação das fases encontradas em cada ponto analisado.

Para cada um dos pontos analisados foi gerado um mapa de linhas de Kikuchi, que foi devidamente indexado e que possibilitou identificar o ponto analisado, conforme consta na figura anterior. Para ilustrar o resultado da análise de um ponto com rutilo e outro com brookita é apresentada a figura V.17a e b.





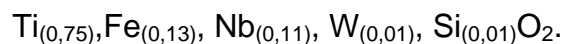
## V.4 - Microsonda Eletrônica

Para a determinação quantitativa da composição do Nb-rutilo das crostas superiores e da Nb-brookita foram realizadas análises por microsonda eletrônica, que possibilitaram calcular a fórmula estrutural destes minerais. Alguns resultados representativos das análises de Nb-rutilo são apresentados na tabela V.2. As fórmulas estruturais foram calculadas com base em 2 oxigênios.

Tabela V. 2 - Análises por microsonda eletrônica representativas da composição do Nb-rutilo e respectivas fórmulas estruturais.

| Rutilo                         | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| TiO <sub>2</sub>               | 70,73  | 68,92  | 72,45  | 66,26  | 74,08  | 72,45  | 80,92  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,18  | 13,94  | 11,12  | 14,95  | 10,52  | 11,14  | 8,96   |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 16,59  | 19,08  | 16,71  | 18,89  | 14,89  | 18,72  | 11,26  |
| WO <sub>3</sub>                | 0,35   | 0,31   | 0,70   | 0,33   | 0,64   | 0,70   | 0,16   |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,09   | 0,45   | 0,63   | 0,62   | 0,52   | 0,54   | 0,00   |
| Soma                           | 100,95 | 102,70 | 101,62 | 101,06 | 100,66 | 103,54 | 101,29 |
| Fórmula Estrutural             |        |        |        |        |        |        |        |
| Ti                             | 0,753  | 0,729  | 0,766  | 0,715  | 0,786  | 0,755  | 0,841  |
| Fe                             | 0,130  | 0,148  | 0,118  | 0,161  | 0,112  | 0,116  | 0,093  |
| Nb                             | 0,106  | 0,121  | 0,106  | 0,123  | 0,095  | 0,117  | 0,070  |
| W                              | 0,001  | 0,001  | 0,003  | 0,001  | 0,002  | 0,003  | 0,001  |
| Si                             | 0,015  | 0,006  | 0,009  | 0,009  | 0,007  | 0,007  | 0,000  |

Conforme pode ser visto na tabela anterior, o Nb-rutilo é formado por Ti, Nb, Fe<sup>3+</sup>, W e Si. A fórmula estrutural média é:



Utilizando os resultados das fórmulas, foi possível concluir que o melhor balanço de cargas com Fe no estado trivalente e a principal substituição que ocorre no rutilo é  $2\text{Ti}^{+4} = \text{Fe}^{+3} + \text{Nb}^{+5}$ , como pode ser visto na figura V.18. Verifica-se nesta figura que há correlação linear entre o Ti e o Fe+Nb, indicando a substituição entre estes componentes. Esta relação do Fe com o Nb só é possível ser identificada com as análises quantitativas, já que as análises por EDS ao MEV não têm a mesma precisão.

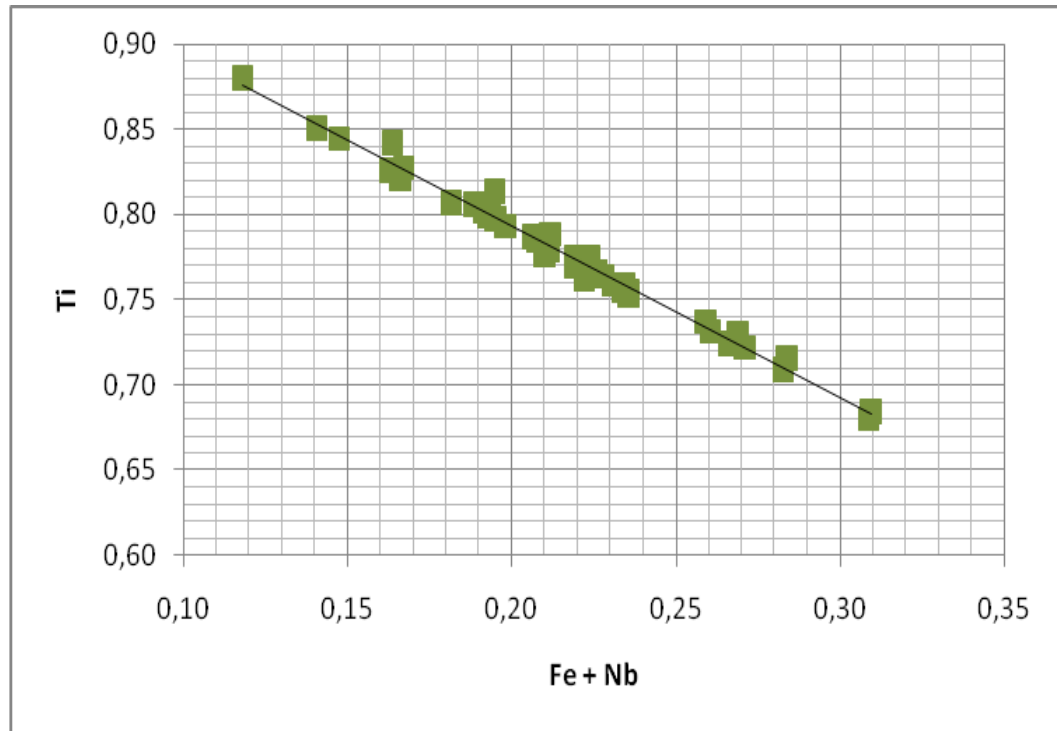
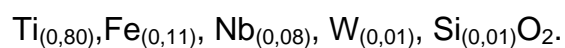


Fig. V. 17 - Relação Ti x Fe+Nb de pontos analisados por microsonda eletrônica em cristais de Nb-rutilo de Seis Lagos.

Os resultados das análises da Nb-brookita são sumarizados na tabela V.3. Com base nestas análises foi possível verificar que a Nb-brookita é formada por Ti, Nb, Fe<sup>3+</sup>, W e Si e calcular a fórmula estrutural com base em 2 oxigênios. A fórmula estrutural média é



Com estes resultados foi possível concluir que a principal substituição é  $2\text{Ti}^{+4} = \text{Fe}^{+3} + \text{Nb}^{+5}$ , como pode ser visto na figura V.19. Constata-se a correlação linear entre o Ti e o Fe+Nb, similarmente ao verificado para o Nb-rutilo.

Tabela V. 3 - Resultados das análises por microsonda da Nb-brookita e as fórmulas mineral respectivas.

| Brookita                       | 1     | 2     | 3     | 4      | 5      | 6      | 7      |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| TiO <sub>2</sub>               | 69,60 | 73,45 | 76,68 | 76,93  | 78,02  | 76,61  | 74,49  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,08 | 12,53 | 9,86  | 10,89  | 10,69  | 9,94   | 10,84  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 16,03 | 12,09 | 11,77 | 10,75  | 10,43  | 11,94  | 13,65  |
| WO <sub>3</sub>                | 0,69  | 0,32  | 0,74  | 1,10   | 0,80   | 0,66   | 0,63   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,97  | 1,24  | 0,64  | 0,72   | 0,78   | 0,93   | 0,99   |
| Soma                           | 99,36 | 99,62 | 99,67 | 100,39 | 100,71 | 100,08 | 100,59 |
| Fórmula Estrutural             |       |       |       |        |        |        |        |
| Ti                             | 0,754 | 0,783 | 0,814 | 0,812  | 0,818  | 0,810  | 0,788  |
| Fe                             | 0,131 | 0,134 | 0,105 | 0,115  | 0,112  | 0,105  | 0,115  |
| Nb                             | 0,104 | 0,078 | 0,075 | 0,068  | 0,066  | 0,076  | 0,087  |
| W                              | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,004  | 0,003  | 0,002  | 0,002  |
| Si                             | 0,014 | 0,018 | 0,009 | 0,010  | 0,011  | 0,013  | 0,014  |

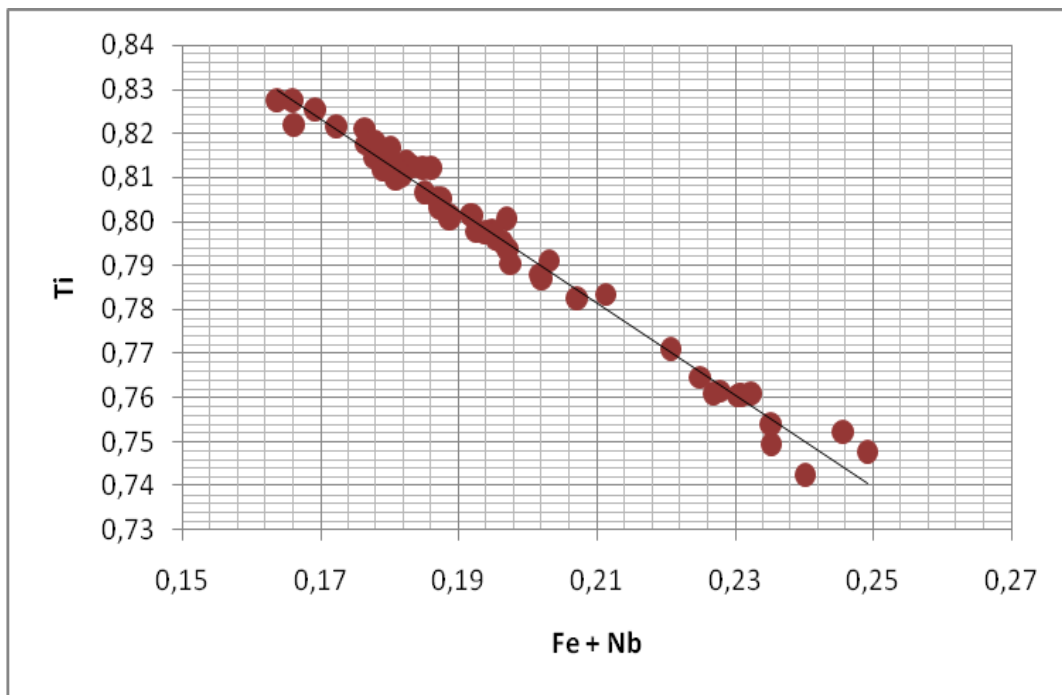


Fig. V. 18 - Gráfico Ti x Fe+Nb de pontos analisados por microsonda eletrônica em cristais de Nb-brookita de Seis Lagos.

## VI – Discussão

### VI.1 - A alteração do pirocloro primário: formação do Ce-pirocloro, do Nb-rutilo, de duas gerações de goethita niobífera e da cerianita.

A sequência de transformação do pirocloro ao longo do intemperismo progressivo tem sido estudada em vários locais. A composição original do pirocloro desempenha um papel importante na determinação da variedade de pirocloro que se forma pela alteração, mas, mesmo assim, os pirocloros secundários formados pelo processo de intemperismo seguem sequências mais ou menos bem definidas em cada um dos locais. Em Tomtor (jazida de ETR associada a carbonatito na Rússia), Entin *et al.* (1991) (em Wall *et al.*, 1996) descreve a alteração de pirocloro predominantemente sódico e cálcico, formando sucessivamente Sr-pirocloro, Ba-pirocloro e Pb-pirocloro. Em Mount Weld (jazida de ETR associada a carbonatito na Austrália), Lottermoser e England (1988) descrevem uma lixiviação progressiva de Ca e Na e a substituição parcial destes elementos por proporções variáveis de Sr e Ce (e subordinadamente por K, Ba e Sr. Em Lueshe (carbonatito no Zaire), Wall *et al.* (1996) descrevem que o pirocloro mais rico em K e Nb ocorre principalmente em níveis intermediários na zona central do corpo; o pirocloro mais rico em Ba ocorre em minérios ricos em quartzo e argila, perto da superfície.

Modificações composicionais do pirocloro, como as acima descritas, ocorrem essencialmente pela perda de cátions do sítio A. Evolução semelhante também ocorre quando a alteração é causada por hidrotermalismo, como descrito em Pitinga (Bastos Neto *et al.* 2009). Nesta jazida, o U-Pb-pirocloro perde chumbo e outros elementos, aumentando a vacância no sítio A até ocorrer a desestabilização da estrutura do pirocloro, com formação de columbita.

No caso de Seis Lagos, interpreta-se que o Pb-pirocloro do carbonatito do furo SG-02-AM, em função de ter a menor vacância, seria o menos alterado, seguido

pelo Ba-pirocloro da brecha carbonática do furo SG-04-AM e o Ce-pirocloro da crosta marrom (Fig. IV.2). O Ce, por ser trivalente é o último cátion a ser lixiviado do sítio A do pirocloro. Não se trata de uma evolução numa dada amostra, pois se trata de amostras de diferentes locais e os pirocloros primários de diferentes partes podem ter sido um pouco diferentes entre si. Mesmo assim, há que se destacar a coerência entre o observado no Complexo Carbonatítico de Seis Lagos e Depósito do Morro dos Seis Lagos e a literatura sobre a alteração progressiva dos pirocloros.

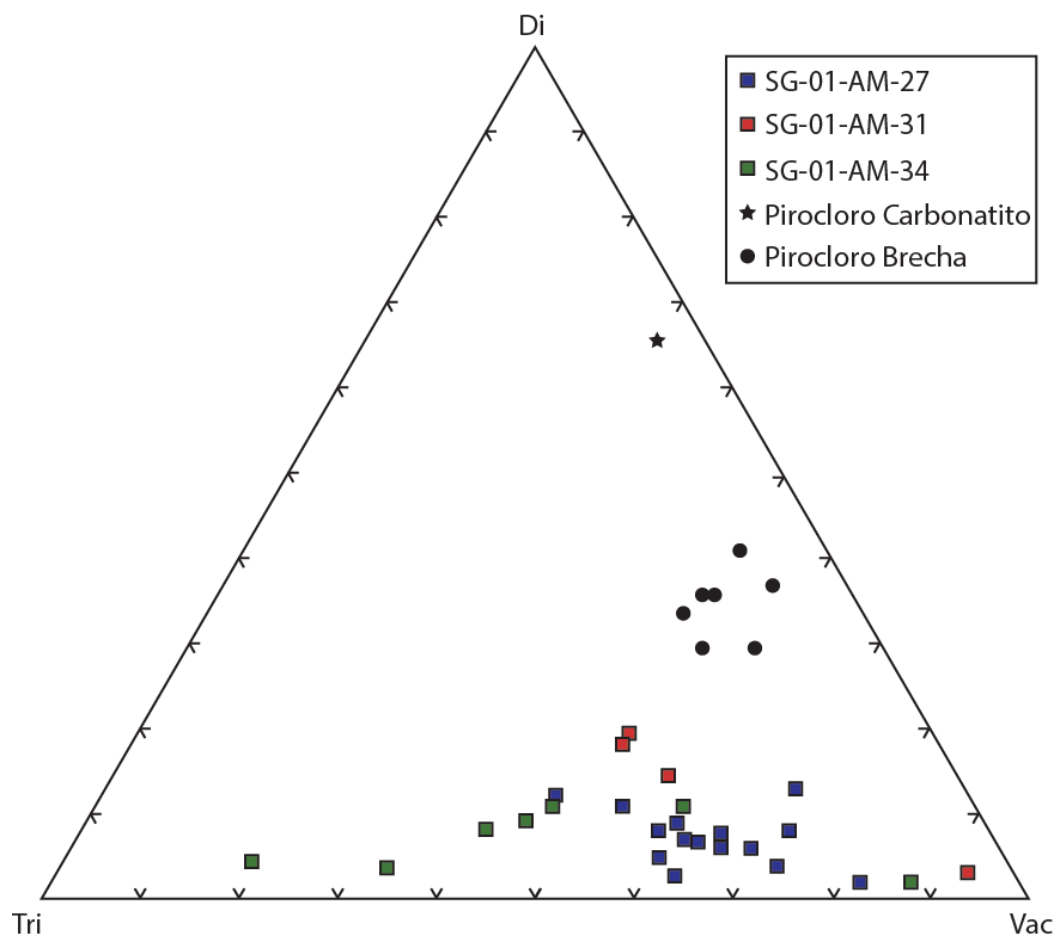


Fig. VI. 1 - Diagrama ternário (Vacância sítio A – Cátions divalentes – Cátions trivalentes) comparando os pirocloros da crosta laterítica (este trabalho) com os pirocloros do carbonatito (análises de Bidone 2015) do Furo SG-02-AM (carbonatito menos alterado primário) e da brecha carbonática do furo SG-04-AM.

Os dados mostram que o pirocloro primário, cuja composição ainda não é perfeitamente conhecida (a do Pb-pirocloro seria a mais próxima), sofre alterações progressivas, se transformando em 3 produtos: Ce-pirocloro, Nb-rutilo e goethita. Na

fase seguinte, ocorre o desaparecimento completo do Ce-pirocloro nas crostas acima da crosta marrom. Este desaparecimento é esperado, pois a composição Ce-pirocloro encontrada na crosta marrom representa o último estágio antes da quebra da estrutura deste mineral. Neste estágio, o Ce-pirocloro se transforma em goethita niobífera e titanífera. É provável que a cerianita existente nas crostas ferruginosas (Bidone 2015) tenha sido em grande parte formada pelo Ce liberado pela desestabilização final da estrutura do pirocloro.

Goethita niobífera formada pelo intemperismo de carbonatitos foi descrita em Lueshe (Zaire) por Wall *et al.* (1996), que mencionam a dificuldade em discriminar entre Nb incorporado na estrutura da goethita e inclusões de pirocloro ou mineral secundário derivado dele. Os autores descrevem goethita com concentrações de  $Nb_2O_5$  entre 1,4 e 3,0 %, sem nenhuma evidência de inclusões. Em Seis Lagos, não foi analisado um número grande de goethitas do depósito, porém aquelas analisadas foram cuidadosamente examinadas para evitar análises em pontos perto de inclusões minerais. Acredita-se, portanto, que a goethita niobífera seja produto da alteração do pirocloro.

A goethita niobífera deste depósito pertence a duas “gerações”. A primeira é aquela formada durante a transformação do pirocloro primário em sucessivos pirocloros secundários. Esta goethita niobífera foi formada concomitantemente com o Nb-rutilo. A segunda é a formada pela desestabilização final da estrutura do Ce-pirocloro. Ela representa o principal produto final da quebra da estrutura do pirocloro. O outro produto final seria a cerianita que ocorre nas crostas ferruginosas e pode ter sido formada pelo Ce liberado neste estágio. Devido à carga do Nb ser maior do que a do Fe, a quantidade de Nb incorporado pela goethita está diretamente associada com as vacâncias neste mineral (Fig. IV.10).

## **VI.2 - A Transformação Nb-rutilo em Nb-brookita**

Na pesquisa bibliográfica sobre a alteração de Nb-rutilo só encontramos casos de transformação do rutilo por exsolução. Trata-se de exsoluções extremamente complexas, onde os produtos exsolvidos são controlados pelo



balanço de (Nb, Ta, W) vs (Fe, Mn) e pela razão  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  na fase primária. As exsoluções podem ser multiestágios e os produtos podem ser ferrocolumbita, ferrocolumbita titanífera, manganocolumbita, ixiolita e uma fase de  $(F^{3+}, Sc)NbO_4$  titanífera. Revisões e sínteses sobre estes processos constam em Černý *et al.* (1999) e Hirtopanu *et al.* (2015). Não desenvolveremos mais este tópico, pois tais transformações em nada se assemelham à transformação do Nb-rutilo em Nb-brookita encontrada em Seis Lagos.

Oólitos de Nb-brookita ocorrem na mineralização de metais raros do complexo carbonatítico de Salpeterkop, na África do Sul, onde o modo de ocorrência foi considerado compatível com metassomatismo relacionado a soluções hidrotermais (Verwoerd *et al.*, 1995). Os autores não descrevem se algum mineral específico foi afetado por metassomatismo sendo transformado em Nb-brookita. No caso de Seis Lagos, a Nb-brookita se formou a partir do Nb-rutilo e é difícil associar sua formação a metassomatismo – processo que implica modificação de composição – pois o Nb-rutilo (com ou sem oólitos de Nb-brookita) e a Nb-brookita (oólitos isolados ou dentro de Nb-rutilo) têm composições muito próximas. Os elementos presentes nestes minerais são exatamente os mesmos.

Segundo Daschille *et al.* (1968), a brookita pode cristalizar em um grande intervalo de temperatura (0 a 500<sup>0</sup>C), podendo ser hidrotermal ou intempérica. Como o Nb-rutilo do Depósito do Morro dos Seis Lagos é intempérico, a Nb-brookita formada pela alteração daquele mineral só pode ser intempérica e dos estágios mais tardios do processo de intemperização que afetou o carbonatito. Esta interpretação é corroborada por diversos aspectos da Nb-brookita abaixo comentados.

A Nb-brookita formada no interior Nb-rutilo está sempre associada a fraturas que cortam o Nb-rutilo. As fraturas são interrompidas no contato com os oólitos de Nb-brookita. As fraturas no Nb-rutilo são atribuíveis aos eventos de abatimento que ocorrem durante o processo de formação das crostas ferruginosas pela lateritização do carbonatito.

A alteração do Nb-rutilo para Nb-brookita é reconstrutiva, ou seja, a estrutura do Nb-rutilo é destruída e ocorre a cristalização da Nb-brookita, sem a formação de uma estrutura intermediária. Isto é confirmado nas análises por EBSD efetuadas em Nb-brookita dentro de cristais de Nb-rutilo.

A Nb-brookita tem, ao mesmo tempo, textura do tipo fibrorradial e zonação circular na forma de anéis concêntricos. A textura fibrorradial pode ocorrer em diversos ambientes, mas é notadamente mais freqüente em ambientes de baixa temperatura, como o intempérico. A goethita é um exemplo de mineral intempérico com estrutura fibrorradial. A razão pela qual são formadas estruturas circulares também não é conhecida e necessita estudos mais específicos utilizando microscopia eletrônica de transmissão e outras técnicas que possibilitem análises químicas nesta escala. Outro fato que deve ser mais bem estudado é a existência de oólitos inclusos em outro oólito. Estas estruturas são similares àquelas denominadas anéis de Liesegang (Liesegang, 1896; Smith, 1984).

Os anéis de Liesegang são bandas formadas quando a difusão conduz à supersaturação e à nucleação. A precipitação em finas bandas ocorre quando dois componentes se separam por segregação química durante o intemperismo, formando assim um padrão periódico organizado. Neste caso, teria ocorrido a redistribuição dos átomos de Ti, Nb, Fe, W e Si do Nb-rutilo, formando a Nb-brookita. Observa-se que com a formação dos oólitos não há contribuição de outros elementos, ou seja, a Nb-brookita possui os mesmos elementos existentes no Nb-rutilo. Porém, os oólitos possuem pequenas variações nas concentrações destes elementos em relação àquela do Nb-rutilo que os contêm, indicando variações na ação do fluido e/ou herdando as heterogeneidades existentes na composição do rutilo. Alguns oólitos bem formados apresentam maior conteúdo de Fe e teores médios de Nb e Ti similares, porém, quando não possuem zonação concêntrica bem definida, os teores de Ti são maiores do que os de Nb. Entretanto, o número de oólitos analisados não é expressivo para afirmar se isto ocorre sempre, sendo necessárias análises adicionais.

### **VI.3 - O Depósito do Morro dos Seis Lagos**

Uma questão importante refere-se à originalidade do Depósito do Morro dos Seis Lagos, no que tange aos seus minerais de minério de Nb, é o fato de ser o único caso mundial de Nb-rutilo e Nb-brookita. A natureza do carbonatito, um siderita

carbonatito (variedade muito rara e muito pouco estudada no mundo), deve ter exercido alguma influência, mas esta investigação não fez parte do presente trabalho.

Provavelmente, o principal diferencial para a formação destes minerais foi a intensidade da lateritização, que deve ter sido extremamente intensa, como indicado por quatro características do depósito.

(1) A cobertura laterítica (com pelo menos 200m de espessura) está entre as mais espessas do mundo, sendo uma das mais complexas texturalmente.

(2) O fator de enriquecimento médio em Nb do carbonatito para o depósito laterítico é de 10 vezes. Localizadamente é da ordem de 100 vezes (Giovannini 2013).

(3) Em todos os depósitos de Nb associados a carbonatito do mundo, o pirocloro é o principal mineral de minério ou, pelo menos, é um dos minerais de minério. No Depósito do Morro dos Seis Lagos, o pirocloro ocorre apenas na crosta menos evoluída, em quantidade muito pequena e representado por uma variedade secundária, Ce-pirocloro, que, no nosso entender, é a última variedade antes da desestabilização final da estrutura deste mineral.

(3) Giovannini (2013) descreve uma inversão na abundância relativa de hematita e goethita ao longo do perfil laterítico deste depósito, que seria uma evidência de que parte do perfil laterítico foi retrabalhado. Suspeita-se aqui que a alteração do Nb-rutilo em Nb-brookita esteja ligada a este retrabalhamento, cujos abatimentos podem ter gerado as fraturas observadas no Nb-rutilo.

## VII - CONCLUSÕES

A crosta laterítica do Depósito do Morro dos Seis Lagos foi desenvolvida a partir de um siderita carbonatito, que possui concentrações anômalas de Nb e ETRL (especialmente Ce) (Giovannini, 2013) e onde o mineral primário concentrador de Nb é o pirocloro (Bidone, 2015). Os minerais de minério de Nb nas crostas lateríticas são Nb-rutilo e Nb-brookita, sendo este o único caso mundial de depósito com estes minerais de minério. Este estudo investigou as características e a origem desta paragênese, chegando às seguintes conclusões:

- A alteração intempérica do pirocloro primário seguiu o modelo descrito na literatura, ocorrendo a perda gradual de elementos no sítio A. No Depósito do Morro dos Seis Lagos, o pirocloro final é representado pelo Ce-pirocloro;
- O Ce-pirocloro ocorre unicamente na crosta marrom, a menos evoluída, na forma de pequenos cristais isolados (5-10  $\mu\text{m}$ ), acumulações de cristais de pequenos cristais numa matriz goethítica, agregados de cristais ou cristais individuais xenomórficos (1,1 mm);
- A alteração do pirocloro primário gerou, além do Ce-pirocloro, a formação de Nb-rutilo e de goethita niobífera;
- O Nb-rutilo apresenta zonação oscilatória, devido a flutuações na atividade dos componentes principais (Ti, Nb, e Fe), observáveis por microscopia óptica e em imagens por elétrons retroespalhados ao MEV. Este mineral apresenta as seguintes variações químicas:  $\text{TiO}_2$  (65,62% - 88,04%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (10,52% - 26,86%), e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,46% - 14,95%). W (até 2,10%  $\text{WO}_3$ ) e Si (até 1,00%  $\text{SiO}_2$ ). A fórmula estrutural média é  $\text{Si}_{0.01}, \text{W}_{0.01}, \text{Fe}_{0.13}, \text{Nb}_{0.11}, \text{Ti}_{0.75} \text{O}_2$ . Uma característica química distintiva é a ausência de Ta. A existência de minerais de Ta no carbonatito e nas crostas é muito improvável;
- A desestabilização final da estrutura do Ce-pirocloro gerou mais uma geração de goethita niobífera (e titanífera) e liberou o Ce. Propõe-se aqui que a cerianita, ou pelo menos grande parte da cerianita, presente nas crostas ferruginosas do depósito tenha sido formada com o Ce assim liberado;
- Com a continuação do processo de intemperismo, alguns cristais de Nb-rutilo foram total ou parcialmente alterados para Nb-brookita. Este mineral ocorre em todas as crostas, mas é particularmente abundante na crosta roxa. As análises por EBSD

mostram que não há fases intermediárias, nem mesmo nos oólitos de Nb-brookita formados dentro dos cristais de Nb-rutilo. Sua composição tem as seguintes variações químicas:  $\text{TiO}_2$  (68,23% - 82,99%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (10,43% - 16,446%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,65% - 13,87%), W (até 1,2%  $\text{WO}_3$ ) e Si (até 0,97%  $\text{SiO}_2$ ). A fórmula estrutural média é  $\text{Si}_{0.01}, \text{W}_{0.01}, \text{Fe}_{0.11}, \text{Nb}_{0.08}, \text{Ti}_{0.79} \text{O}_2$ .

- A Nb-brookita formada no interior Nb-rutilo está sempre associada a fraturas que cortam o Nb-rutilo. As fraturas são interrompidas no contato com os oólitos de Nb-brookita.

Alguns dos resultados/conclusões acima apresentados - como a composição e a distribuição do pirocloro e a formação da Nb-brookita por alteração do Nb-rutilo, quando somados a outras evidências, como a grande espessura da cobertura laterítica, o alto fator de enriquecimento do Nb (10 vezes, cf. Giovannini, 2013) e a inversão na distribuição relativa de goethita e hematita (Giovannini 2013), indicam que a lateritização do Complexo Carbonatítico dos Seis Lagos foi extremamente intensa e que esta pode ser a explicação principal para a originalidade da paragênese do Depósito do Morro dos Seis Lagos.

## Referências

- Almeida, M.E., Pinheiro S.S. & Luzardo R. (2002). Reconhecimento geológico ao longo dos rios Negro, Xié e Içana (Missão Tunuí), Noroeste do Estado do Amazonas. Manaus, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, p. 16.
- Barron C.N. (1966). Notes on the stratigraphy of Guyana. *In: 7nd GUYANA GEOLOGICAL CONFERENCE*, 7, 1966, Paramaribo. Proceedings... Paramaribo, v.6, pp. 1-28.
- Bastos Neto, A.C., Pereira, V., Ronchi, L.H., Lima, E.F. & Frantz, J.C. (2009). The Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) world class deposit and the massive cryolite deposit associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga, Amazonas State, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 47: 1328-1358.
- Bastos, P.H.S (2014) – “Caracterização do Nb-rutilo e Nb-brookita do furo de sondagem SG-01-AM do Morro dos Seis Lagos (AM)”.
- Bastos, P.H.S (2015) – “ Variações químicas e concentrações minerais nas crostas lateríticas do perfil de sondagem SG-01-AM de Seis Lagos (AM)”.
- Bidone, M.H. (2015) Geoquímica e mineralogia dos elementos terras raras no depósito de nióbio de seis lagos (Amazonas): avaliação preliminar do potencial para exploração como subprodutos. Porto Alegre, 91f. Monografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Bonow, C. & Issler, R. (1980). Reavaliação e aspectos econômicos do jazimento de terras raras e ferro-ligas do lago Esperança, complexo carbonatítico dos Seis Lagos- Amazonas-Brasil. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 31., 1980, Balneário Camboriú. *Anais...Balneário Camboriú, SBG*, v.3, PP. 1431.
- Černý, P., Chapman, R., Simmons, W.B., Chackowsky, L.E., (1999). Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *American Mineralogist*, 84: 754–763.
- Chakhmouradian, A.R. (2006). High-field-strength elements in carbonatitic rocks: Geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology*, 235: 138–160.
- Chakhmouradian, A.R., Reguir, E.P., Kressall, R.D., Crozier, J., Pisiak, L.K., Sidhu, R. & Yang, P. (2015). Carbonatite-hosted niobium deposit at Aley, northern British Columbia (Canada): Mineralogy, geochemistry and petrogenesis. *Ore Geology Reviews*, 64: 642–666.

- Chakoumakos, B.C. (1984). Systematics of the pyrochlore structure type, Ideal  $A_2B_2X_6Y$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 53: 120-129.
- Corrêa, A.S. & Costa M.L. (1997). Mineralogia das crostas laterítica ferruginosas de Seis Lagos (Amazonas). *Revista Brasileira de Geociências*, 16: 141-156.
- Entin, A.R., Eremenko, G.K. & Tyan, O.A. (1991). Multistage transformations of primary pyrochlore. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 319 (5): 1218–1221.
- Wall, F., Williams, C.T., Woolley, A.R. & Nasraoui, M. (1996). Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire. *Mineralogical Magazine*, 60: 731-750.
- Giovannini, A.L. (2013). *Contribuição à geologia e geoquímica do carbonatito e da jazida (Nb, ETR) de Seis Lagos (Amazonas)*. Porto Alegre, 128f. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Hirtopanu, P., Fairhurst, R.J., & Jakab, G. (2015). Niobian rutile and its associations at Jolotca, Ditrau alkaline intrusive massif, East Carpathians. *Geonomy*, 17(1): 39-55.
- Hodgson, N.A. & Le Bas, M.J. (1992). The Geochemistry and cryptic zonation of pyrochlore from San Vicente, Cape Verde Islands. *Mineralogical Magazine*, v. 56: 201-214.
- Justo, L.J.C.L. & Souza, M.M. (1984). Jazida de Nióbio do Morro dos Seis Lagos. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA, 2, 1984. Manaus. *Anais...* Manaus, SBG, v.2, pp. 467-672.
- Justo, L.J.E.C. & Souza, M.M. (1986). Jazida de Nióbio do Morro dos Seis Lagos, Amazonas. In: Schobbenhaus, C. & Coelho, C.E. (Eds). *Principais Depósitos Minerais do Brasil*, II. Brasília, DNPM.
- Lottermoser, B.G. & England, B.M. (1988). Compositional variation in pyrochlores from the Mount Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, 38: 37–51.
- Lumpkin, G.R. & Ewing, C.R. 1988. Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Phys. Chem. Minerals*, 16: 2-20.
- Lumpkin, G.R. & Ewing, C.R. (1992). Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Microlite subgroup. *American Mineralogist*, 77: 179 -188.
- Mariano A.N., Mariano, A.Jr. (2012). Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, 8: 369-375.
- Mitchell, R.H. (2015). Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. *Ore Geology Reviews*, 64: 626–641.



Pinheiro, S.S., Fernandes, P.E.C.A., Pereira, E.R., Vasconcelos, E.E., Pinto, A.C., Montalvão, R.M.G., Issler, R.S., Dall'Agnol, R., Teixeira, W. & Fernandes, C.A.C. 1976. Geologia. *In: RADAM BRASIL – LEVANTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS*, v.11. Folha NA-19. Pico da Neblina.

Rossoni, M.B., Bastos Neto, A.C., Saldanha, D.L., Souza, V.S., Porto, C.G. & Giovannini, A.L. (2015). Aplicação de técnicas de sensoriamento remoto na investigação do controle do posicionamento do Complexo Carbonatítico Seis Lagos e no estudo do depósito (Nb) laterítico associado (Amazonas, Brasil). *Pesquisas em Geociências*, 43(2):111-125.

Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003). The composition of the continental crust. *In: Treatise on Geochemistry - The Crust*. Rudnick, R.L., Holland, H.D. & Turekian, K.K. (Eds.), Oxford, Elsevier.

Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Faria, M.S., Riker, S.R., Souza, M.M., Almeida, M.E. & Mcnaughton, N.J. (2006). A Compartimentação do Cráton Amazonas em províncias: avanços ocorridos no período 2000-2006. *In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA*, 9, 2006, Manaus. *Anais...* Manaus, SBG, CD-ROOM.

Souza V.S., Souza A.G.H., Dantas E.L. & Valério C.S. (2015). K´Mudku A-type magmatism in the southernmost Guyana Shield, central-north Amazon Craton (Brazil): The case of Pedra do Gavião syenogranite. *Brazilian Journal of Geology*, 45(2): 293-306.

Tassinari, C.C.G. & Macambira, M.J.B. (1999). Geochronological Provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, 22(3): 174-182.

Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.

Verwoerd, W.J., Viljoen, E.A. & Chevallier, L. (1995). Rare metal mineralization at the Salpeterkop carbonatite complex, Western Cape Province, South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 21: 171–186.

Viegas, J.R. & Bonow, C.W. (1976). Projeto Seis Lagos. Manaus, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, pp. 177.

Woolley, A.R. & Kempe, D.R.C. (1989). Carbonatites: Nomenclature, average chemical composition, and element distribution. *In: Carbonatites: Genesis and Evolution*. Bell, K. (Ed.), Unwin Hyman Ltd., London.