

# **Caracterização tecnológica dos minerais pesados do Granitoide Ritápolis, com ênfase nos carreadores de elementos terras raras**

## **Technological characterization of heavy minerals from Ritápolis Granitoid, with emphasis in the rare earth elements bearing.**

**Antônio Carlos Thurler Ramos Espinosa**  
Bolsista Capacitação Institucional, Geologia, UFRRJ

**Reiner Neumann**  
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

Este é um trabalho precursor na quantificação de minerais contendo elementos terras raras em sua estrutura no Granitoide Ritápolis. Treze amostras de saprólitos foram coletadas e concentradas por meio de bateia. A monazita, zircão e xenotímio são os principais minerais carreadores de elementos terras raras. A fácies grossa do granitoide se destacou por conter as principais concentrações desses minerais. Foi identificado um alto grau de intercrescimento de zircão com xenotímio. O zircão mostrou valores de HfO<sub>2</sub> atingindo 3,47% e zonas de substituição são comuns principalmente naqueles inclusos em xenotímio. O xenotímio tem o Y como elemento principal e predomínio de terras raras pesadas frente aos intermediários. Dy, Gd, Er e Yb são os ETRs de maior expressão atingindo 8,07%, 3,72%, 3,67%, 3,95%, respectivamente.

Palavras chave: Elementos terras raras, Cinturão Mineiro, xenotímio, MEV-EDS.

### **Abstract**

This is a pioneer work in the quantification of minerals containing rare earth elements in their structure in the Ritápolis Granitoid. Thirteen samples of saprolites were collected and concentrated by bateia. The monazite, zircon and xenotime are main rare earth elements bearing minerals. The coarse facie of granitoid had featured because contains the main concentrations of these minerals. A high degree of intergrowth between zircon and xenotime was identified. Zircon shows HfO<sub>2</sub> values reached 3.47% and substitution zones are common especially those included in xenotime. The xenotime has Y as main element and predominance of heavy rare earths front intermediaries. Dy, Gd, Er e Yb are the most expressive REE reaching 8.07%, 3.72%, 3.67%, 3.95% respectively.

Key words: Rare earth elements, Mineiro Belt, xenotime, SEM-EDS.

### **1. Introdução**

O Granitoide Ritápolis é descrito por Ávila (2000) como o gerador da Província Pegmatítica de São João Del Rei. A mineralogia dos minerais pesados dos corpos pegmatitos foi descrita inicialmente por Francesconi (1972) identificando a presença de minerais carreadores de elementos terras raras. Atualmente no CETEM são

desenvolvidos projetos destinados ao estudo de ETR's contidos nos pegmaitos, porém não há um estudo aprofundado sobre ETR's destinado ao granitoide.

## **2. Objetivos**

Caracterização mineralógica de detalhe e quantificação de concentrados de minerais pesados do granitoide Ritápolis, com enfoque para os minerais de terras raras ou contendo os ETR em sua estrutura.

## **3. Justificativa**

Este trabalho vem a ser o pioneiro na quantificação da mineralogia do granitoide Ritápolis, visto que só há análises qualitativas. O trabalho proposto reduz o risco exploratório para potenciais interessados em pesquisar o Granitoide Ritápolis como fonte de minerais de ETR.

## **4. Materiais e métodos**

Foram coletados em treze pontos diferentes, aproximadamente 20 kg de amostra de material saprolítico em cortes de estrada do Granitoide Ritápolis. Foi realizada a pesagem do total amostrado, seguido de uma deslamagem em drenagens ativas na área. Nessas drenagens foi realizado o uso de bateia para concentração dos minerais pesados. Os concentrados foram deixados em solução de ácido acético com 0,5% de diluição em ultrassom. Foi feita a separação em meio denso com iodeto de metileno ( $d=3,33 \text{ g/cm}^3$ ). Os concentrados passaram por separação magnética através ima de mão, seguido do uso do separador magnético Frantz. Cada fração obtida através do separador Frantz foi pesada com a utilização uma balança analítica de precisão digital da marca Mettler Toledo, com resolução de 0,1 mg. Na amostra SA 17 foi encontrada a presença de granada que apresenta granulometria maior que 1mm, esse mineral foi retirado e pesado diretamente, pois sua granulometria não permitia o uso do Frantz. Nas frações retiradas por ima de mão da fácies grossa não foram possíveis a obtenção de sua massa, pois as mesmas sofreram danos durante o processo. O estereomicroscópio foi usado para identificação, estimativa, descrição e registro por imagem dos minerais do concentrado. A identificação foi complementada por espectroscopia Raman com uso de luz vermelha (632 nm) e pelo uso de mineralight. Grãos de minerais carreadores de elementos terras raras e elementos raros de valor estratégico foram embutidas em resina para análises ao microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 e detector Bruker XFlash 5010 (resolução espectral de 129 eV para Mn K $\alpha$ ), com calibração espectral prévia. O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV e spot size 5, e as análises com padrões internos foram deconvoluídas usando parâmetros fundamentais e rotina de correção de ZAF por  $\Phi(\rho z)$ . Não foi possível análises de grão de monazita, bom como de zircão pertencente a fácies média/fina do granitoide.

Foram coletados aproximadamente 276 kg de amostra de são ou pouco alterada do granitoide da fácies grossa para melhores estudos e análises do comportamento desses minerais carreadores de elementos terras raras. O material foi britado e classificado em peneira de 2 mm e separado em 5 alíquotas de 5 kg por quarteramento em

pilha alongada de seção triangular. Essas alíquotas foram passadas em mesa concentradora e o pré-concentrado gerado foi levado ao quarteador rotativo resultando em 8 alíquotas de aproximadamente 170 g. Atualmente este processo encontra-se na fase de separação por meio denso.

## 5. Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as amostras estudadas, assim como sua coordenada, e fácies do granitoide correspondente, massa inicial e massa do concentrado.

Tabela 1. Informações preliminares sobre as amostras estudadas.

Amostra	Coordenada		Massa inicial (Kg)	Massa do concentrado (g)	Fácies do Granitoide
	X	Y			
SA 01 A	567217	7679923	22	0,0697	grossa
SA 01 B	567210	7679929	22	0,2364	grossa
SA 02	567649	7679539	20	0,8266	grossa
SA 03	568204	7678673	20	0,197	grossa
SA 04	567795	7677249	20	0,3045	grossa
SA 05	568403	7675964	20	4,5317	média
SA 06	568147	7676524	21	0,1658	grossa
SA 14	571904	7670791	22	0,3623	média
SA 15	568199	7674153	19	0,8942	média
SA 17	566819	7674313	20	1,1833	grossa
SA 19	563638	7673478	20	0,0672	média
SA 20	564847	7672732	20	0,1825	média
SA 22	556758	7668673	20	1,4454	média/fina

Em ambas as fácies do granitoide foram identificados como minerais principais monazita, zircão, magnetita e biotita. O xenotímio está principalmente associado à fácies grossa, enquanto na fácies média/fina encontra-se em quantidades relevantes apenas na amostra SA 05. Na ilmenita é comum a presença de material secundário de anatásio formando uma pequena capa de alteração, este mineral está associado às amostras da fácies média/fina, sendo encontrada ou não em pequenas quantidades na fácies grossa. Limonita, óxidos de Mn e piritita limonitizada são vistos como produtos secundários, sendo o primeiro o mais predominante. Como minerais acessórios em ambas as fácies foram identificados epidoto, turmalina., actinolita, columbita-tantalita (Nb>Ta), estauroлита. Diopsideo e scheelita são minerais acessórios restringidos a fácies grossa, enquanto granda, titanita, rutilo e martita a fácies média/fina. A amostra SA 17 mostra características distintas de todas as amostras tendo enriquecimento de granada (contendo grãos maiores que 1 mm) e em menor quantidade rutilo, minerais que são vistos apenas como traço nas outras amostras.

A tabela 2 mostra a composição mineralógica dos concentrados. As maiores concentrações de xenotímio e monazita estão na fácies grossa, o primeiro atinge 26,95% na amostra SA 04 e o segundo 52,00% na amostra SA 03. Os concentrados da fácies fina/media no geral são compostos principalmente de óxidos e hidróxidos de ferro. A amostra SA 17 apresenta comportamento anômalo onde a granada é o principal mineral pesado, compreendendo 92,47% do concentrado.

Tabela 2. Composição mineralógica dos concentrados por estimativa visual (% massa)

Mineral	Composição mineralógica do concentrado (% massa)												
	Amostra do granitoide fácies grossa							Amostra do granitoide fácies média e/ou fina					
	SA 1A	SA 1B	SA 02	SA 03	SA 04	SA 06	SA 17	SA 05	SA 14	SA 15	SA 19	SA 20	SA 22
Limonita	26,87	69,08	0,78	0,78	2,72	2,66	1,50	0,32	0,87	9,22	8,66	3,05	0,62
Ilmenita	0,32	< 0,01	< 0,01		0,05	0,25	0,34	0,25	0,38	86,23	39,76	90,39	6,32
<b>Xenotímio</b>	<b>6,68</b>	<b>9,06</b>	<b>0,30</b>	<b>9,06</b>	<b>26,95</b>	<b>8,20</b>	<b>0,55</b>	<b>0,18</b>	<b>&lt; 0,01</b>	<b>&lt; 0,01</b>	<b>0,25</b>	<b>&lt; 0,01</b>	<b>&lt; 0,01</b>
Oxido de Mn	6,82	0,61	< 0,01	< 0,01	0,44	0,20	0,53	0,01	0,08	0,08	< 0,01	0,33	0,05
<b>Zircão</b>	<b>54,10</b>	<b>16,08</b>	<b>66,58</b>	<b>31,47</b>	<b>48,07</b>	<b>66,16</b>	<b>1,70</b>	<b>1,11</b>	<b>1,15</b>	<b>0,65</b>	<b>33,63</b>	<b>4,41</b>	<b>91,89</b>
Epidoto	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01		< 0,01	< 0,01	< 0,01			< 0,01		< 0,01
Rutilo	< 0,01						0,06	< 0,01		< 0,01		0,04	< 0,01
Quartzo	1,51	0,02	< 0,01	1,72	< 0,01	15,24	0,01	< 0,01	< 0,01	0,36	< 0,01	0,01	0,01
<b>Monazita</b>	<b>3,66</b>	<b>4,01</b>	<b>30,55</b>	<b>52,00</b>	<b>16,65</b>	<b>6,47</b>	<b>1,42</b>	<b>0,34</b>	<b>&lt; 0,01</b>	<b>1,71</b>	<b>8,97</b>	<b>0,02</b>	<b>0,23</b>
Biotita	< 0,01	0,01	1,41	2,92	4,40	< 0,01	0,46	0,01	< 0,01	< 0,01	1,29	0,18	0,03
Turmalina	< 0,01	0,03					< 0,01	< 0,01		< 0,01	< 0,01		< 0,01
Diopsídeo	< 0,01											< 0,01	
Muscovita	0,04	1,10	0,37	2,05	0,73	0,82	0,98	0,07		< 0,01	0,19		< 0,01
Actinolita	< 0,01	< 0,01		< 0,01		< 0,01	< 0,01		< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Magnetita*								97,67	97,52	1,71	7,14	1,59	0,84
Granada		< 0,01	< 0,01		< 0,01		92,47		< 0,01	< 0,01	< 0,01		< 0,01
Pirita Limonitizada		< 0,01	< 0,01			< 0,01		0,03		< 0,01	0,10		< 0,01
Sheelita			< 0,01			< 0,01							
Columbita-Tantalita					< 0,01	< 0,01				0,04			
Martita								< 0,01					
Estaurolita							< 0,01	< 0,01					
Titanita													< 0,01
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

\* Valor não obtido para fácies grossa do granitoide

O intercrescimento entre a solução sólida de zircão e xenotímio é bem notável nos grãos analisados, como pode ser visto na Figura 1. Na Tabela 3 é apresentada a média composicional das análises de EDS para esses dois minerais. Na figura 1 é possível ver auréolas em tons de cinza escuro a ocorrência de substituições de P e Al por Si no primeiro sítio e de Y, ETRs, Ca, Sc, Fe, Th, U por Zr e Hf no segundo sítio. O máximo de Hf encontrado em bordas de zircão foi de 2,94%. O xenotímio apresenta alta porosidade, o que pode ser o indicador do baixo total analítico obtido (Föster, 2006). Os principais elementos terras raras contidos no xenotímio, excetuando-se o Y, são Dy, Gd, Er e Yb atingindo 8,07%, 3,72%, 3,67%, 3,95%, respectivamente. Em ambos os minerais foram identificadas inclusões de monazita, uraninita, coffinita, torianita, torita, muscovita, biotita, quartzo, hidróxidos de ferro e apatita, sendo essas inclusões mais abundantes no xenotímio. Galena foi identificada inclusa apenas no zircão, enquanto que cerianita e plagioclásio no xenotímio.

Tabela 3. Média composicional de grãos de zircão e xenotímio da fácies grossa do Granitoide Ritapolis (% massa)  
(G – número de grãos analisados; N – número de pontos analisados).

Óxido	Zircão						Xenotímio					
	SA 1B	SA 02	SA 03	SA 04	SA 06	SA 17	SA 1B	SA 02	SA 03	SA 04	SA 06	SA 17
	G/N						G/N					
	9/16	10/15	8/14	6/7	4/7	11/24	13/51	20/45	14/15	16/18	11/29	18/43
Média												
SiO <sub>2</sub>	30,08	31,02	30,64	31,30	30,80	31,37	0,24	0,26	0,17	0,22	0,32	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,72	1,41	1,52	1,02	0,32	0,30	37,42	37,04	37,85	36,50	37,32	36,97
ZrO <sub>2</sub>	61,65	61,89	61,07	63,71	63,75	63,16	3,53	4,56	4,20	4,36	3,63	3,89
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94	1,47	1,95	1,26	1,28	1,17	46,03	45,02	46,17	44,28	45,93	45,50
HfO <sub>2</sub>	1,93	1,10	1,61	1,58	2,08	1,88	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
PbO	0,10	0,19	0,15	0,09	0,00	0,08	0,45	0,28	0,31	0,41	0,21	0,42
ThO <sub>2</sub>	1,16	0,50	0,88	0,05	0,14	0,50	0,57	0,40	0,37	0,61	0,34	0,42
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,67	0,26	0,33	0,15	0,24	0,13	0,77	0,56	0,52	0,95	0,77	0,51
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,16	0,01	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,01	0,03	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,12	0,09	0,09	0,06	0,08	0,10
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,08	0,04	0,06	0,05	0,09	0,06
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,01	1,93	1,80	1,81	1,93	2,00	1,97
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,01	0,04	0,03	0,05	0,01	0,02	0,26	0,27	0,26	0,36	0,36	0,32
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,09	0,17	0,08	0,04	0,07	4,81	4,90	4,71	5,17	5,11	4,91
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,06	0,05	0,04	0,01	0,02	0,11	0,16	0,10	0,17	0,11	0,18
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,06	0,03	0,02	0,03	0,01	1,98	2,32	1,91	2,23	1,79	2,16
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,02	0,01	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,09	0,03	0,05	0,04	0,03	1,45	2,05	1,16	2,48	1,58	2,17
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,09	0,06	0,06	0,01	0,05	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,05	0,11	0,03	0,02	0,08	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70	0,35	0,52	0,07	0,21	0,25						
CaO	0,17	0,78	0,29	0,11	0,66	0,29	0,03	0,04	0,04	0,04	0,12	0,05
FeO	0,24	0,13	0,29	0,10	0,08	0,38						
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
MnO	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00						
F	0,10	0,04	0,07	0,12	0,12	0,09	0,10	0,11	0,15	0,11	0,11	0,11
Total	99,98	100,00	99,99	99,99	99,97	99,98	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,05

## 6. Conclusão

Os principais minerais carreadores de elementos terras raras encontrados no concentrado do granitoide Ritapolis são monazita, xenotímio e zircão. Além destes minerais citados a mineralogia principal do concentrado é composta por óxidos de ferro, biotita e produtos secundários de ferro e manganês. A fácies grossa do granitoide tem um predomínio desses minerais de interesse econômico perante as fácies média/fina, excetuando-se as

amostras SA 19 e SA 22. A partir da média composicional das análises por MEV-EDS, o maior teor de  $\text{HfO}_2$  nos grãos de zircão foi na amostra SA 06 (2,08%). O zircão é comumente visto intercrescido com xenotímio de alta porosidade. O xenotímio tem o Y como elemento principal e predomínio terras raras pesadas como Dy, Er e Yb. O único elemento terra rara intermediário de destaque é o gadolínio. Um estudo e análises do concentrado da rocha são da fácies grossa determinarão com mais precisão a quantificação dos minerais carreadores de terras raras, com destaque para a monazita e o xenotímio.

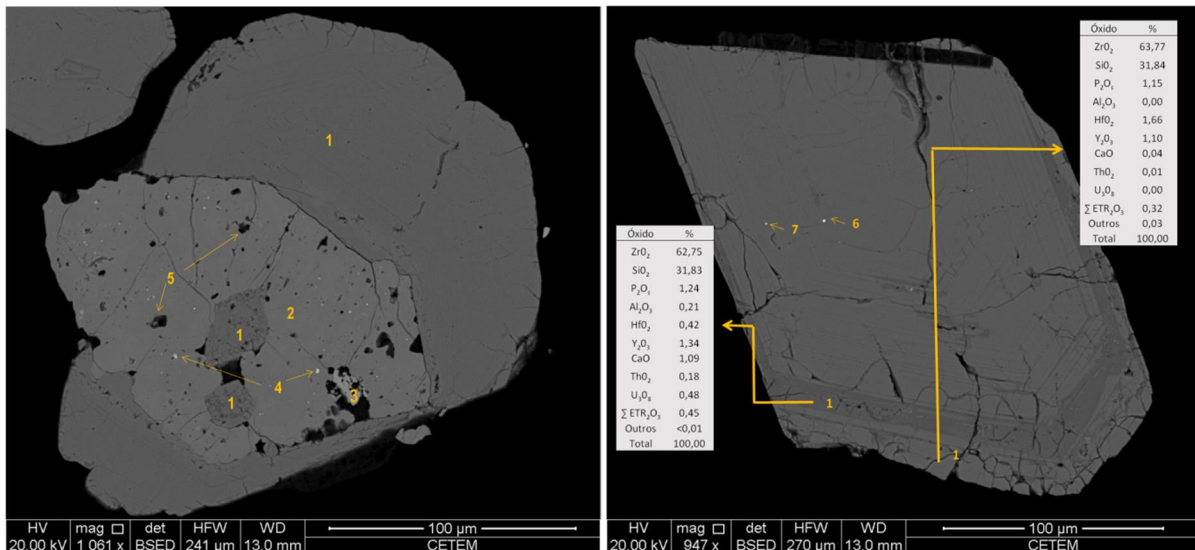


Figura 1. Intercrescimento entre zircão e xenotímio (esquerda) e auréolas de substituição no zircão (direita); 1 – zircão, 2 – xenotímio, 3 – monazita, 4 – uraninita, 5 – poros, 6 – torita, 7 – galena. Imagem de elétrons retroespalhados.

## 7. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela oportunidade dada e a todos do CETEM, em especial a todos os funcionários da COAM.

## 8. Referências Bibliográficas

ÁVILA C.A. **Geologia, petrografia e geocronologia de corpos plutônicos Paleoproterozóicos da borda meridional do cráton São Francisco, região de São João Del Rei, Minas Gerais**. 2000. 401p. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

FÖSTER, H.J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos*, v. 88, p.35-55, 2006.

FRANCESCONI R. **Pegmatitos da região de São João del Rey, MG**. 1972. 170p. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo (Brasil).