

# **CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS CARREADORES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PRESENTES NOS PEGMATITOS DA MINA DA VOLTA GRANDE**

## **CHARACTERIZATION OF THE RARE EARTH ELEMENT MINERALS IN THE PEGMATITES FROM THE VOLTA GRANDE MINE**

**Felipe Emerson André Alves**

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Geólogo, M. Sc.

**Reiner Neumann**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A mineralogia de metais estratégicos (Li, Sn, Nb, Ta e ETR) presentes em amostras dos fluxos de processamento do minério da mina da Volta Grande foi caracterizada por microsonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser. Resultados indicam que espodumênio e mica são os principais carreadores de Li e cassiterita é o principal carreador de Sn. Minerais do subgrupo da columbita e fluorcalciomicrolita são os principais carreadores de Nb e Ta, enquanto fluorapatita hospeda elevadas concentrações de ETR. A presença de fluorapatita (6,8%), espodumênio (33,8%), mica (5,5%), cassiterita (1,3%), minerais do subgrupo da columbita (1,6%) e fluorcalciomicrolita (3,1%) no rejeito proveniente do processo de beneficiamento do minério pode viabilizar o reprocessamento desse fluxo para a produção de um concentrado com alto teor de ETR e P, além da recuperação de Sn, Nb, Ta e Li.

**Palavras chave:** mina da Volta Grande; metais estratégicos; elementos terras raras; fluorapatita; pegmatito.

### **Abstract**

The mineralogy of strategic metals (Li, Sn, Nb, Ta and REE) of the flows of the processing plant from the Volta Grande mine was characterized by electron probe microanalysis, scanning electron microscopy coupled to energy-dispersive X-ray microanalysis and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Results indicate that spodumene and mica are the main carriers of Li and cassiterite is the main carrier of Sn. Columbite subgroup minerals and fluorcalciomicrolite are the main carriers of Nb and Ta, while fluorapatite hosts considerable and variable amounts of REE. The presence of fluorapatite (6.8 wt.%), spodumene (33.8 wt.%), mica (5.5 wt.%), cassiterite (1.3 wt.%), columbite subgroup minerals (1.6 wt.%) and fluorcalciomicrolite (3.1 wt.%) in the tailings of the concentration process opens the possibility of its reprocessing for the production of a concentrate with high REE and P grades, besides additional secondary Sn, Nb, Ta and Li recovery.

**Key words:** Volta Grande mine; strategic metals; rare earth elements; fluorapatite; pegmatite.

## 1. Introdução

A demanda por metais críticos como Li, Co, Ni, Ga, Ge, Nb, In, Sb, Ta, Re, Pt, Pd, e ETR, aumentou exponencialmente nos anos recentes devido à produção de produtos de alta tecnologia, cada vez mais comum na indústria de energia renovável. Esses metais críticos podem ser classificados em pelo menos três grupos com base na rocha fonte e depósitos: 1) metais associados a rochas máficas e ultramáficas (Pt, Pd, Cr, V, Ni); 2) metais associados com rochas alcalinas (W, Mo, Ge, Nb, Ta, In, Sb, ETR, Bi, Te, U); e 3) metais de outras rochas fontes ou múltiplas fontes (Li, Co, Ga) (WATANABE e HITZMAN, 2010).

Além dessas fontes já conhecidas para metais estratégicos, pegmatitos graníticos da classe elementos raros são conhecidos pela diversidade e concentrações de metais de interesse econômico e estratégico. Na porção sul do estado de Minas Gerais ocorre um enxame de pegmatitos mineralizados em Sn (cassiterita), Nb-Ta (minerais do subgrupo da columbita e supergrupo do pirocloro) e Li (somente nos pegmatitos da mina da Volta Grande, que apresentam grandes concentrações de espodumênio). Esses pegmatitos estão reunidos na Província Pegmatítica de São João del Rei, que ocupa uma área de aproximadamente 2500 km<sup>2</sup> e abrange as cidades de Nazareno, São Tiago, Cassiterita, São João del Rei, Ritópolis e Coronel Xavier Chaves. Entre os pegmatitos da Província, destacam-se, devido a suas grandes dimensões, os pegmatitos da mina da Volta Grande, que são atualmente lavrados para produção de Sn e Nb-Ta.

Alguns dos metais críticos anteriormente mencionados ocorrem, não só como elementos maiores, mas também como elementos traço em minerais presentes em pegmatitos. Os elementos V, Cr, Co, Ni, Ge, Sb, U e os ETR podem ser incorporados pela estrutura da apatita (HUGHES e RAKOVAN 2015), enquanto cassiterita pode acomodar Ga, Ge, Nb, In, Sb, Ta, W e ETR em variáveis proporções (GÄBLER *et al.*, 2013). Os metais Nb e Ta estão presentes como elementos majoritários, enquanto os ETR podem ocorrer como menores e traço em minerais do subgrupo da columbita (GRAUPNER *et al.*, 2010) ou minerais do supergrupo do pirocloro (ATENCIO *et al.*, 2010). As concentrações anômalas desses metais em pegmatitos ocorrem predominantemente por processos magmáticos (LINNEN; LICHTERVELD e ČERNÝ, 2012). Dessa forma, conhecer o comportamento desses elementos nos minerais anteriormente descritos pode ajudar a entender os mecanismos pelos quais eles se concentram em sistemas ígneos ou hidrotermais e, conseqüentemente, contribuir para sua prospecção, exploração e produção mineral.

## 2. Objetivos

O objetivo principal do trabalho é determinar a composição química de elementos maiores e traço da apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita presentes nos pegmatitos da mina da Volta Grande. Espera-se que esse projeto também contribua para: 1) a avaliação da distribuição de metais raros nos pegmatitos da mina da Volta Grande; 2) a avaliação da possibilidade de recuperação de ETR como subproduto da exploração do minério de Volta Grande; e 3) o desenvolvimento de métodos bem estabelecidos de análise de química mineral por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (LA-ICPMS) para minerais que não são frequentemente analisados por esse método.

### 3. Material e Métodos

O material utilizado no presente trabalho corresponde a amostras de concentrados pesados e rejeito, que foram coletadas nos fluxos de processamento do minério da mina da Volta Grande. As amostras foram separadas em iodeto de metileno ( $D=3,32 \text{ kg/L}$ ) e as frações de maior densidade foram concentradas utilizando-se ímã de ferrite (ALNICO V, Sepor Automagnet) e separador isodinâmico Frantz. Os diversos produtos foram analisados em estereomicroscópio binocular. Grãos de apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita foram selecionados e embutidos em resina epóxi para confecção de seções polidas que foram estudadas por microsonda eletrônica (EPMA), microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado após amostragem por ablação a laser (LA-ICPMS).

Análises químicas quantitativas de apatita foram realizadas no CRTi (Goiânia, GO) utilizando-se uma microsonda eletrônica JEOL JXA 8230 e empregando o procedimento de correção ZAF. As condições de análise envolveram 15 kV de aceleração potencial, 20 nA de corrente e 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro de feixe. Os tempos de contagem no pico foram 10 s para F, Al, Mg, Na, P, Ca, S e Cl; 20 s para Sr, Si, Nd, Ba, La, Ce, Mn, Fe e Y; e 30 s para Pr, Sm e Th. Foram utilizadas as linhas de raios-X  $K\alpha$  para F, Al, Mg, Na, P, Si, Ca, S, Mn e Cl;  $L\alpha$  para Sr, Ba, Ce, La e Y;  $L\beta$  para Nd, Pr and Sm; e  $M\alpha$  para Th. A intensidade de P  $K\alpha$  foi corrigida para interferência de Y  $L\beta_1$ .

Análises químicas semiquantitativas de cassiterita e minerais do subgrupo da columbita foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia Bruker Quantax 800 com detectores de energia dispersiva Bruker Xflash 4030 ou 5010 e tecnologia SDD (*silicon drift detector*). As condições envolveram 20 kV de aceleração potencial e spot-size com tamanho 5. As análises foram realizadas com a utilização de padrões de calibração.

Análise de elementos traços em apatita por LA-ICPMS foram realizadas utilizando um laser New Wave Research 213 nm acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies 7700x. Para manter o sinal constante em altos níveis de intensidade, o laser foi ajustado para amostrar uma linha na superfície do grão mineral, com uma frequência de 10 Hz e densidade de energia de  $3 \text{ J cm}^{-2}$ . A linha ( $25 \mu\text{m} \times 2350 \mu\text{m}$ ) foi amostrada movendo um ponto com tamanho de  $25 \mu\text{m}$  com uma velocidade de  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ . A potência de plasma foi configurada para 1550 W. Argônio foi utilizado como gás carreador ( $900 \text{ ml min}^{-1}$ ) e gás de make-up ( $600 \text{ ml min}^{-1}$ ). Os isótopos medidos foram  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and  $^{238}\text{U}$ . A concentração média de Ca medida por EPMA na apatita foi utilizada como padrão interno de composição e o vidro NIST SRM 612 foi utilizado como padrão externo de calibração. Após a análise das amostras, o vidro NIST SRM 612 foi analisado três vezes e as concentrações medidas foram semelhantes aos valores publicados (PEARSON *et al.*, 1997). Cassiterita e minerais do subgrupo da columbita também foram analisados por LA-ICPMS, porém os resultados ainda estão em processamento.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Composição química e mineralógica das amostras provenientes da mina da Volta Grande

A tabela 1 apresenta a composição química de elementos traço do pegmatito A da mina da Volta Grande, enquanto a tabela 2 apresenta a composição mineralógica das amostras do pegmatito A, seus concentrados pesados e rejeito. O pegmatito é enriquecido em Li, P, Nb, Sn e Ta. O teor total de ETR é baixo (74,6 ppm), sendo Sc o ETR mais abundante (27,6 ppm). O conteúdo de ETR leves ( $La \leftrightarrow Eu$ ) (33,0 ppm) é menor do que o de ETR pesados ( $Gd \leftrightarrow Lu + Y + Sc$ ) (41,7 ppm).

Como reflexo do alto conteúdo de Li e P, o pegmatito da mina da Volta Grande é enriquecido em espodumênio (4,9%) e apatita (0,5%), sendo que Li também pode ocorrer na mica presente nesse pegmatito (CARDOSO e NEUMANN, 2016). A composição dos concentrados pesados revelaram que cassiterita (2,2 – 16,7%) é o principal carreador de Sn, enquanto minerais do subgrupo da columbita (3,3 – 6,8%) e grupo da microlita (1,8 – 2,5%) são os principais carreadores de Nb e Ta.

O rejeito final do processo de beneficiamento realizado na mina da Volta Grande, que corresponde ao material não-magnético e de menor densidade relativa, é composto majoritariamente por ganga. Essa amostra, no entanto, apresenta ainda elevadas concentrações de espodumênio (33,8%), apatita (6,8%), mica (5,5%), minerais do grupo da microlita (3,1%), subgrupo da columbita (1,6%) e cassiterita (1,3%).

**Tabela 1.** Composição química de elementos traço do pegmatito A da mina da Volta Grande (ALVES, 2017).

| Pegmatito A da mina da Volta Grande (AECA) |       |       |       |              |      |        |      |
|--|-------|-------|-------|--------------|------|--------|------|
| Resultados expressos em ppm                |       |       |       |              |      |        |      |
| Li   | Be    | B     | P     | Sc           | Zn   | Rb     | Sr   |
| 1731.8                                     | 149.0 | 13.5  | 450.0 | 27.6         | 70.2 | 3284.3 | 31.9 |
| Nb   | Sn    | Cs    | Ba    | Ta           | La   | Ce     | Pr   |
| 43.6                                       | 234.2 | 177.0 | 90.0  | 233.2        | 6.6  | 14.6   | 2.0  |
| Nd   | Sm    | Eu    | Gd    | Tb           | Dy   | Y      | Ho   |
| 7.3  | 2.2   | 0.3   | 2.4   | 0.3          | 1.3  | 7.9    | 0.2  |
| Er   | Tm    | Yb    | Lu    | $\Sigma$ ETR | Pb   | Th     | U    |
| 0.5  | 0.1   | 1.2   | 0.1   | 74.6         | 11.2 | 6.2    | 5.7  |

### 4.2. Composição química de apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita

#### Apatita

Foram realizadas 43 análises pontuais por EPMA em grãos de apatita. As composições químicas obtidas revelaram que a apatita da mina da Volta Grande é uma fluorapatita com fórmula química média  $(Ca_{4,747}Mn_{0,112}Na_{0,014}ETR_{0,015})\Sigma_{4,888}P_{2,871}O_{12}(F_{0,745}OH_{0,255})$ , onde OH foi calculado para  $(F + Cl + OH) = 1$ . As análises por LA-ICPMS indicaram que o conteúdo de ETR é alto e varia entre 3500 e 5800 ppm, enquanto os teores de Pb, Th e U são baixos. Apatita apresenta um enriquecimento nos ETR médios Sm (324 – 807 ppm) e Gd (419 – 919 ppm), enquanto Y (1375 – 2254 ppm) é o ETR mais abundante.

O conteúdo de Na (400 – 1100 ppm) é alto e apresenta correlação positiva com o somatório de ETR (Figura 1a), indicando que a incorporação de ETR ocorre a partir do mecanismo  $\text{Na}^+ + \text{ETR}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Ca}^{2+}$ . Os ETR na fluorapatita da mina da Volta Grande também podem ocorrer na forma de microinclusões de monazita-(Ce) e xenotímio-(Y), que apresentam elevadas concentrações desses elementos (Figura 1b).

**Tabela 2.** Composição mineralógica das amostras determinadas por difração de raios X e quantificadas pelo método de Rietveld (ALVES, 2017). Legenda: n.d. – não detectado ou abaixo do limite de detecção.

|                         | Pegmatito | Concentrados pesados        |      | Rejeito |
|-------------------------|-----------|-----------------------------|------|---------|
|                         |           | Resultados expressos em ppm |      |         |
| Albita                  | 44,5      | 7,7                         | 10,2 | 5,5     |
| Cassiterita             | n.d.      | 2,2                         | 16,7 | 1,3     |
| Espodumênio             | 4,9       | 8,4                         | 26,1 | 33,8    |
| Goethita                | n.d.      | 2,1                         | 2,2  | 3,0     |
| Grupo da Apatita        | 0,5       | 4,7                         | 2,9  | 6,8     |
| Grupo da Clorita        | n.d.      | n.d.                        | n.d. | 0,2     |
| Grupo da Granada        | 0,5       | 24,4                        | 2,8  | 16,6    |
| Grupo da Mica           | 5,2       | 2,1                         | 0,9  | 5,5     |
| Grupo da Microlita      | n.d.      | 2,5                         | 1,8  | 3,1     |
| Grupo do Epidoto        | 2,7       | 2,2                         | 10,7 | 8,4     |
| Ilmenita                | n.d.      | 2,4                         | 1,7  | 1,7     |
| Magnetita               | 0,2       | n.d.                        | 0,2  | n.d.    |
| Microclínio             | 8,6       | 3,5                         | n.d. | 0,8     |
| Pirita                  | n.d.      | 2,2                         | 0,8  | 1,2     |
| Piroxênio-(Ca-Fe-Mg)    | 1,1       | 4,4                         | 1,8  | 0,3     |
| Pirrotita               | n.d.      | 3,5                         | 0,8  | n.d.    |
| Quartzo                 | 29,3      | 9,4                         | 7,0  | 5,8     |
| Subgrupo da Columbita   | n.d.      | 3,3                         | 6,8  | 1,6     |
| Supergrupo do Anfibólio | 2,5       | 15,1                        | 6,7  | 4,5     |
| Total                   | 100       | 100                         | 100  | 100     |

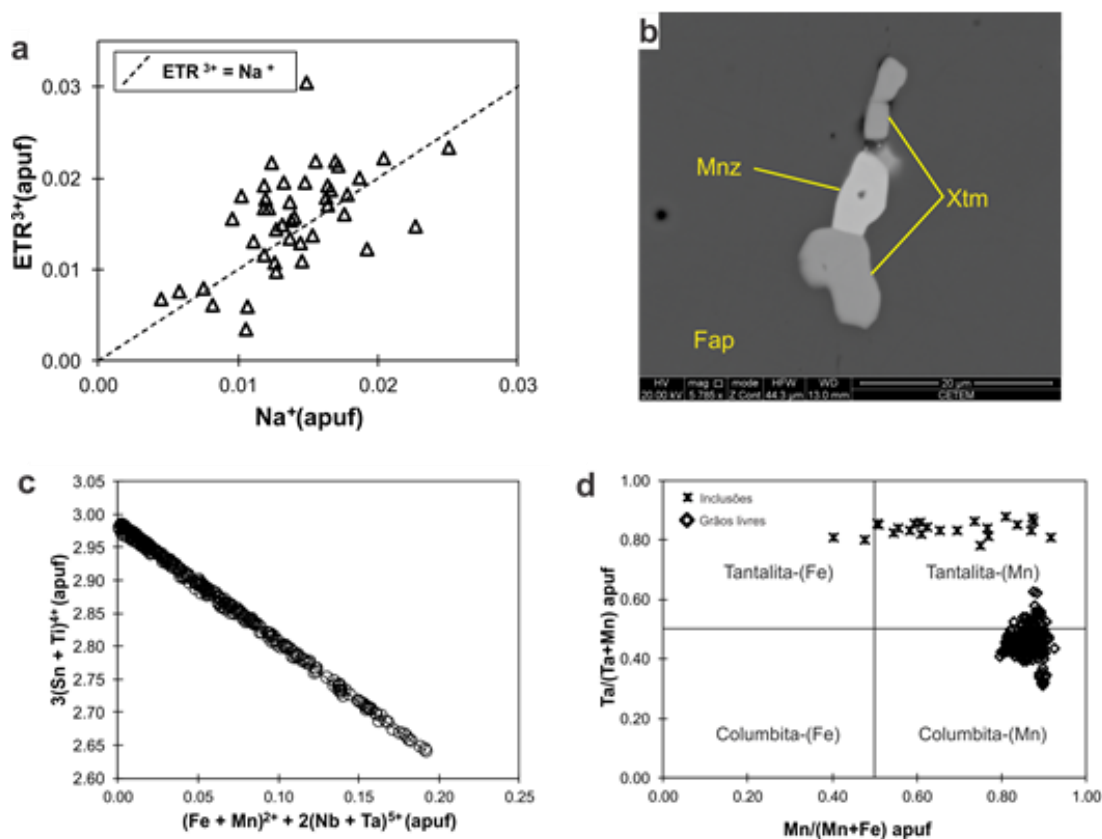
### *Cassiterita*

Foram realizadas 314 análises pontuais por MEV-EDS em grãos de cassiterita. A cassiterita da mina da Volta Grande possui a seguinte fórmula química média  $(\text{Sn}_{0,958}\text{Ta}_{0,021}\text{Fe}_{0,011}\text{U}_{0,006}\text{Nb}_{0,003}\text{Mn}_{0,002}\text{Sc}_{0,001})_{1,002}\text{O}_{2,000}$  e sua composição é consistente com o mecanismo de substituição  $3(\text{Sn} + \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Fe} + \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb} + \text{Ta})^{5+}$  (Figura 1c). O conteúdo de Ta, Fe, Nb, U e Mn é alto e amplamente variável.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  varia entre 0 e 9,6%,  $\text{FeO}_t$  varia entre 0 e 1,7%,  $\text{UO}_2$  varia entre 0,7 e 1,4%, enquanto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{MnO}$  variam entre 0 e 1,2% e 0 e 0,8%, respectivamente. W, Sc e Ti ocorrem como elementos traço [ $\text{WO}_3$  (0 - 0,4%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (0 - 0,2%), e  $\text{TiO}_2$  (0 - 0,2%)], enquanto  $\text{ThO}_2$  não foi detectado. Minerais do subgrupo da columbita e do grupo da microlita foram observados como inclusões nas amostras de

cassiterita. As inclusões de minerais do subgrupo da columbita plotam predominantemente no campo da tantalita-(Mn) e em menores proporções no campo da tantalita-(Fe) (Figura 1d), enquanto que as composições obtidas para as inclusões de minerais do grupo da microlita classificam essas como fluorcalciomicrolita.

#### Minerais do subgrupo da columbita

Foram realizadas 278 análises pontuais por MEV-EDS em grãos de minerais do subgrupo da columbita. De forma diferente das inclusões de minerais do subgrupo da columbita presentes nas amostras de cassiterita, as composições químicas obtidas para os grãos livres de minerais do subgrupo da columbita plotaram predominantemente no campo da columbita-(Mn) e, em menor proporção, no da tantalita-(Mn) (Figura 1d). O conteúdo de  $Ta_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  é alto e varia de 37,1 a 60,1 e 21,7 a 49,6%, respectivamente.  $MnO$  varia entre 13,7 e 16,9%, enquanto  $FeO$  entre 1,4 e 3,7%.  $TiO_2$  e  $SnO$  ocorrem em menores proporções e podem chegar a até 1,0 e 1,4%, respectivamente.



**Figura 1.** (a) Correlação positiva entre Na e ETR em apatita, sugerindo a substituição  $Na^+ + ETR^{3+} \leftrightarrow 2 Ca^{2+}$ ; (b) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando a presença de microinclusões de monazita (Mnz) e xenotímio (Xtm) em fluorapatita (Fap); (c) Correlação negativa sugerindo a substituição de  $3(Sn + Ti)^{4+}$  por  $(Fe + Mn)^{2+} + 2(Nb + Ta)^{5+}$  em cassiterita; (d) Diagrama de classificação de minerais do subgrupo da columbita.

Análises de elementos traço por LA-ICPMS foram realizadas para determinar as concentrações de Ga, Ge, In, Sb, ETR, W, Pb, Bi, Th e U em cassiterita, e ETR, W, Pb, Th e U em minerais do subgrupo da columbita. Resultados ainda estão sendo processados.

## 5. Conclusões

O corpo pegmatítico A da mina da Volta Grande é empobrecido em fases minerais essencialmente compostas por ETR. No entanto, ficou caracterizado que a fluorapatita pode acomodar variáveis proporções desses elementos em sua estrutura ou na forma de inclusões de monazita e xenotímio. A presença de fluorapatita, espodumênio e mica no rejeito proveniente da exploração do minério da mina da Volta Grande pode viabilizar o seu reprocessamento para a produção de concentrados de ETR, P e Li, respectivamente. O reprocessamento desse fluxo envolveria também a recuperação adicional de cassiterita, minerais do subgrupo da columbita e fluorcalciomicrolita.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte e bolsa. Agradecemos a Ivan Araújo e José Affonso Brod pelas análises por microsonda eletrônica no Centro para Desenvolvimento, Tecnologia e Inovação (CRTI) e a Manuel Castro Carneiro, Ana Luiza Pessanha Blanco e Lílian Silva pelas análises por LA-ICPMS no Centro de Tecnologia Mineral.

## 7. Referências Bibliográficas

- ALVES, F. E. A. **Caracterização Mineralógica do Minério de Sn-Nb-Ta-Li da Mina da Volta Grande, Com Enfoque nos Minerais Carreadores de Elementos Terras Raras**. 2017. 154f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ATENCIO, D., ANDRADE, M.B., CHRISTY A.G., GIÉRE', R., KARTASHOV, P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **The Canadian Mineralogist**, v.48, p.673-698, 2010.
- CARDOSO, C. D., NEUMANN, R. 2016. Caracterização mineralógica do minério de Li da mina da Volta Grande, Nazareno, MG. In: XXIV Jornada de Iniciação Científica do Centro de Tecnologia Mineral, 2016, Rio de Janeiro. **Série Jornada de Iniciação Científica – JIC**, 2016, p. 26-30.
- GÄBLER, H. E., REHDER, S.; BAHR, A., MELCHER, F., GOLDMANN, S. Cassiterite fingerprinting by LA-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.28, p.1247-1255, 2013.
- GRAUPNER, T., MELCHER, F., GÄBLER, H. E., SITNIKOVA, M., BRÄTZ, H., BAHR, A. Rare earth element geochemistry of columbite-group minerals: LA-ICP-MS data. **Mineralogical Magazine**, v.74, p.691-713, 2010.
- HUGHES, J.M., RAKOVAN, J.F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals. **Elements**, v.11, p.165–170, 2015.
- LINNEN, R. L., LICHTERVELD, M. V., Černý, P. Granitic Pegmatites as Sources of Strategic Metals. **Elements**, v.8, p. 275-280, 2012.
- PEARCE, N. J. G., PERKINS, W. T., WESTGATE, J. A., GORTON, M. P., JACKSON, S. E., NEAL, C. R., CHENERY, S. P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. **Geostandards Newsletter**, v.21, p.115-144, 1997.
- WATANABE, Y., HITZMAN, M. W. Critical metals for the new energy future. In: 2010 GSA Denver Annual Meeting, 2010, Colorado. **Geological society of America abstracts with programs**, 2010, v. 42, n. 5, p. 334.