UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

MINERALOGIA DOS PRINCIPAIS FOSFATOS DO MACIÇO ALCALINO-
CARBONATÍTICO DE CATALÃO I (GO) E SUA EVOLUÇÃO NO PERFIL
LATERÍTICO

Maria Cristina Motta de Toledo

Tese apresentada para o Concurso de
Livre Docência junto ao Departamento de
Geologia Sedimentar e Ambiental do
Instituto de Geociências da
Universidade de São Paulo.

DEDALUS - Acervo - IGC

30900006688

São Paulo
1999

*"As coisas têm peso, massa, volume,
tamanho, tempo, forma, cor, posição,
textura, duração, densidade, cheiro,
valor, consistência, profundidade,
contorno, temperatura, função,
aparência, preço, destino, idade,
sentido. As coisas não têm paz."*

Arnaldo Antunes

AGRADECIMENTOS

Mesmo correndo o risco de, involuntariamente, omitir alguns nomes, gostaria de registrar aqui pessoas e instituições às quais sou grata por terem contribuído de várias formas para a realização deste trabalho.

Sônia M. Barros de Oliveira atraiu minha atenção para a geoquímica e encaminhou-me para a Pós-Graduação; depois disso, tem sido uma fonte constante de estímulo e um exemplo com sua atuação na Universidade. Mais que isso, uma amiga que mostrou muitos caminhos e atenuou momentos difíceis.

Adolpho J. Melfi, meu orientador de Mestrado e Doutorado, personalidade de criatividade e capacidade de trabalho exemplares, iniciou o projeto sobre os fosfatos associados aos maciços carbonatíticos, em Juquiá, convidando-me a participar e criando condições para grande parte dos trabalhos de campo e de laboratório nos últimos anos, envolvendo vários maciços. Como coordenador do projeto CAPES-COFECUB 169/95, possibilitou meu contato com a equipe de Mineralogia da Universidade Paul Sabatier (Toulouse), contato este que tem se desdobrado em novas colaborações e oportunidades científicas.

Milton L. L. Formoso sempre estimulou meus trabalhos e há anos me fez prometer que daria este passo.

Colegas do Instituto de Geociências, em particular do antigo DGG, de quem sempre pude ouvir palavras de estímulo e oferecimento de ajuda para o desenvolvimento e a finalização deste trabalho.

Funcionários do antigo DGG como a incansável Verônica, no laboratório, em várias etapas dos trabalhos de preparação e em todas as outras de que pudesse participar, e Nícia e Soninha, na secretaria, foram indispensáveis ao desenvolvimento das atividades. Cleide, Sueli, Samuel e Mário também participaram, nos seus respectivos laboratórios, com toda a boa vontade e de forma eficiente e rápida sempre que foi preciso. Vários funcionários dos outros departamentos e da administração também tiveram sua participação em vários momentos.

Hélder (IAG e NUPEGEL) tornou as sessões de MEV muito mais produtivas, atuando de forma eficiente com sua criatividade e capacidade para resolver todos os problemas operacionais, desde a preparação de amostras difíceis, às manobras de regulação do equipamento. Jaime (IG) completou o trabalho, fazendo todos os esforços para tornar melhores as imagens fotográficas do MEV.

Flávio (IG), também incansável, participou com paciência e competência admiráveis em todos os problemas que envolviam a DRX. Rita e Márcia (IG) resolveram sempre com presteza os problemas com os microcomputadores.

Viviane e Cláudia, da Pós Graduação, compreendendo minhas limitações com relação à informática, me ajudaram muitíssimo, a primeira, com dicas fantásticas sobre gráficos, cálculos, configurações e similares, e a segunda, preparando a maior parte dos gráficos deste trabalho e ajudando na organização do volume final. Ainda Cláudia e também a Liz, da Graduação, ajudaram com a DRX, na interpretação de difratogramas e uso do programa LCLSQ8.

Na Poli, Henrique Kahn deu muitas sugestões e informações sobre a caracterização tecnológica dos fosfatos; Sara Lenharo e o Prof. Helmut Born forneceram amostras de concentrados de apatitas de Catalão I e deram sugestões muito importantes.

Cordeiro (geólogo da Ultrafértil, em Catalão I) auxiliou de maneira fundamental nas etapas de campo, sempre pronto a fornecer informações e materiais imprescindíveis para o desenvolvimento do trabalho.

Lapido-Loureiro, em várias oportunidades, transmitiu-me seu entusiasmo pelo estudo dos carbonatitos, e muito me ensinou a seu respeito. Vitor (UFRGS), Rosely, M. Luiza (ex-pós-graduandas do IG), Arnaldo e Rainer (ex-pós-graduandos do IG e atualmente no CETEM) contribuíram muito com sugestões, com seu conhecimento sobre Catalão I, amostras e sua bibliografia sempre atualizada.

Marcondes (UFPA) possibilitou que eu conhecesse um pouco dos carbonatitos da Amazônia e sua alteração, convidando-me para participar de bancas examinadoras sobre este tema.

Jivaldo (IQ) providenciou rapidamente algumas análises químicas e por IV de monazitas.

Jean-Marie Wackermann, Armand Chauvel e Jean Delvigne, da ORSTOM, introduziram-me no mundo da microescala. François Soubiès, também da ORSTOM, forneceu-me as primeiras referências bibliográficas sobre os fosfatos.

A equipe de Mineralogia do Laboratório de Mineralogia e Cristalografia da Universidade Paul Sabatier, França, em especial Jean Pol Fortuné e François Fontan, que, além de abrirem todas as portas possíveis à realização da parte analítica deste trabalho na Universidade Paul Sabatier (Toulouse), propiciando também contatos com outros pesquisadores franceses e espanhóis, ainda tornaram, junto com os demais colegas de lá, meu estágio de pós-doutoramento na "*ville rose*" também um período precioso em minha vida. Não posso deixar de mencionar Philippe de Parseval que está para a Microsonda de lá assim como o nosso Flávio está para a DRX daqui.

Todos eles são amigos queridos e sempre lembrados.

Henrique, iniciando sua vida universitária, assumiu a organização e apresentação das fotos e de um dos mapas. Felipe, já trabalhando, atravessou o campus muitas noites, vindo me buscar quando as horas avançavam mais rápido que o trabalho. Mais que amigos queridos e sempre lembrados, estes são meus filhos a quem dedico minha carreira, desde o Mestrado, embora talvez fossem outras coisas que eles quisessem de mim...

Meus pais fizeram de tudo para que eu pudesse cumprir meus compromissos universitários e não deixasse de aproveitar as oportunidades que surgiam, principalmente aquelas que me levavam longe de São Paulo.

Nilton me ensinou mais sobre não remar contra a maré e me deu mais alegria, sem o que tudo teria sido muito mais difícil, digo, menos fácil.

A FAPESP apoiou todos os meus pedidos de auxílio para estudar a alteração dos maciços carbonatíticos e seus fosfatos, inclusive em Catalão I, além de financiar o estágio de Pós-Doutoramento em Toulouse, quando foi realizada parte importante desta tese.

O CNPq tem apoiado minha atividade concedendo-me bolsa de produtividade em pesquisa desde que me doutorei.

A CAPES, através do acordo CAPES-COFECUB, possibilitou o início de minha colaboração com a Universidade Paul Sabatier.

A todos, inclusive os não citados, muito obrigada.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	ii
ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS	iv
RESUMO	vi
RESUMÉ	viii
PARTE A - INTRODUÇÃO	
I – Apresentação, objetivos da pesquisa e sua importância	1
II – Método de estudo	4
II.1. Introdução	4
II.2. Evolução do método de estudo dos materiais intemperizados	4
II.3. Procedimentos adotados e laboratórios e equipamentos utilizados	7
III – Área de estudo e materiais	9
III.1. Localização e aspectos fisiográficos	9
III.2. O Maciço de Catalão I - Aspectos geológicos	9
PARTE B - OS PRINCIPAIS FOSFATOS DE CATALÃO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E RESULTADOS OBTIDOS	
IV – Apatita	16
IV.1. Revisão bibliográfica	16
IV.2. A apatita de Catalão I	45
V – Monazita	80
V.1. Revisão bibliográfica	80
V.2. A monazita de Catalão I	95
VI – Crandallita (série)	133
VI.1. Revisão Bibliográfica	133
VI.2. A série da crandallita em Catalão I	146
PARTE C - CONSIDERAÇÕES FINAIS	
VII – Considerações Finais	165
A variabilidade de composição dos fosfatos	165
Os efeitos da alteração laterítica sobre o minério fosfático (apatítico)	168
O comportamento geoquímico dos elementos envolvidos na alteração	170
Prosseguimento	171
Referências Bibliográficas	173
Anexo 1	194

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização do maciço carbonatítico de Catalão I (GO).	10
Figura 2 - Mapa geológico do Maciço de Catalão I na área da Ultrafértil (Ribeiro, 1998). (F56/07 e F58/03: furos de sondagem amostrados).	11
Figura 3 - Representação tridimensional da cava de mineração da Ultrafértil e perfil geológico (Ribeiro, 1998).	13
Figura 4 - Mapa das formações superficiais do maciço de Catalão I (Carvalho, 1974 e Baecker, 1983).	14
Figura 5 - Estrutura cristalina da apatita segundo Blount (1974) e Sery et al. (1996).	19
Figura 6 - Gráfico da variação dos teores em F (átomos pfu) e da relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ para os diversos tipos/gerações de apatita de Catalão I.	67
Figura 7 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes das apatitas estudadas, em número de átomos pfu (fórmula estrutural calculada na base 10 cátions).	68
Figura 8 - Arranjo atômico da monazita projetado segundo os planos (001) (acima) e (100) (abaixo), conforme Ni <i>et al.</i> , 1995.	82
Figura 9 - Gráficos de variação de P, Si, ETR e alcalino-terrosos, com valores em átomos pfu (tabela 10), para as diversas monazitas analisadas em Catalão I:	107
Figura 10 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes das monazitas estudadas, em número de átomos pfu (tabela 10), evidenciando as diferenças entre as monazitas de diversas associações.	108
Figura 11 - Gráficos de variação de P, Si, ETR e alcalino-terrosos para os diversos tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos em Catalão I, em número de átomos pfu (dados da tabela 13).	120
Figura 12 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes dos diversos tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos em Catalão I, em número de átomos pfu (dados da tabela 13), evidenciando as suas diferenças de composição.	121
Figura 13 - Estrutura cristaloquímica da crandallita, mostrando o plano perpendicular ao eixo c, constituído por folhas de octaedros de Al, com os tetraedros de PO_4 apontando para cima (linhas contínuas) ou para baixo (linhas pontilhadas), de acordo com Schwab <i>et al.</i> , 1990a.	134
Figura 14 - Gráficos da variação dos teores em ETR e alcalino-terrosos e das ocupações dos sítios A, B e X, em número de átomos pfu (dados da tabela 17) mostrando as variações de composição dos minerais crandallíticos estudados, e evidenciando os problemas de vacâncias e excessos nas ocupações dos sítios cristalóquímicos dos minerais da série da crandallita de Catalão I.	152
Figura 15 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes dos minerais da série da crandallita estudados, em número de átomos pfu (dados da tabela 17), evidenciando algumas diferenças de composição entre os tipos 1, 2 e 3.	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de cela unitária determinados por vários autores para apatitas de diversos maciços carbonatíticos.	39
Tabela 2 - Parâmetros de cela unitária das apatitas primárias de Catalão I, calculados pelo método dos mínimos quadrados.	49
Tabela 3 - Composição química das sete gerações de apatita estudadas em Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. <i>Apatita magmática primária</i> : (1). <i>Apatitas de alteração pré-meteórica</i> : (2) bordas de maior birrefringência, (3) em faixas internas ("liseré"), (4) bordas com hábito lamelar e (5) em cristais prismáticos-tabulares. <i>Apatitas supérgenas</i> : (6) fibrosa em agregados fibro-radiados e (7) globular. Alteração de grão: (8).	51
Tabela 4 - Composição química das sete gerações de apatita estudadas em Catalão I expressa em número de átomos por fórmula unitária, calculada na base 10 cátions, a partir dos dados da tabela 2. <i>Apatita magmática primária</i> : (1). <i>Apatitas de alteração pré-meteórica</i> : (2) bordas de maior birrefringência, (3) em faixas internas ("liseré"), (4) bordas com hábito lamelar e (5) em cristais prismáticos-tabulares. <i>Apatitas supérgenas</i> : (6) fibrosa em agregados fibro-radiados e (7) globular. Alteração de grão: (8). OHa, OHb e OHc: diferentes cálculos da quantidade de OH (vide texto).	60
Tabela 5 - Fórmulas estruturais típicas para cada uma das sete gerações de apatita de Catalão I, com os valores de % em peso em CO ₂ calculada por diferença na fórmula base 10 cátions, e calculada a partir dos espectros Raman, além da % em peso de OH também calculada por diferença na fórmula estrutural, e a relação CaO/P ₂ O ₅ , índice de alteração.	63
Tabela 6 - Parâmetros de cela unitária (a, b, c e ângulo β) e volumes correspondentes apresentados na bibliografia para diversas monazitas naturais e compostos similares sintéticos.	83
Tabela 7 - Ocorrências de monazitas ricas em Eu citadas por vários autores.	86
Tabela 8 - Composição química de monazitas associadas a carbonatitos de várias partes do mundo, em porcentagem em peso dos óxidos.	93
Tabela 9 - Composição química das monazitas estudadas em Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. Monazitas associadas ao sílexito: (1) - verde amarelada (sil1), (2) - cinza azulada (sil2), (3) - amostragem de Pereira (1995) (silVi). Monazitas associadas ao carbonatito: (4) - furo de sondagem F56/07. Monazita associada ao perfil laterítico: (5) - perfil da Ultrafértil.	100
Tabela 10 - Composição química das monazitas em Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 1 cátion, para os diversos tipos de monazita estudados, calculada a partir dos dados da tabela 9. Monazitas associadas ao sílexito: (1) - verde amarelada (sil1), (2) - cinza azulada (sil2), (3) - amostragem de Pereira (1995) (silVi). Monazitas associadas ao carbonatito: (4) - furo de sondagem F56/07. Monazita associada ao perfil laterítico: (5) - perfil da Ultrafértil.	103
Tabela 11 - Parâmetros de cela unitária das monazitas de Catalão I. (m1 – monazita verde amarelada, associada ao sílexito; m2 – monazita cinza azulada, associada ao sílexito; m4 – monazita verde amarelada associada ao carbonatito).	111

Tabela 12 - Composição química dos diferentes tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos de Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. 1a - monazita de melhor cristalização; 1a/1b - monazita intermediária entre 1a e 1b; 1b - monazita em manchas verdes turvas; 2a - monazita em glóbulos e 2b - monazita fibrosa incolor.	116
Tabela 13 - Composição química dos diferentes tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos de Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 1 cátion, calculados a partir dos dados da tabela 12. 1a - monazita de melhor cristalização; 1a/1b - monazita intermediária entre 1a e 1b; 1b - monazita em manchas verdes turvas; 2a - monazita em glóbulos e 2b - monazita fibrosa incolor.	118
Tabela 14 - Parâmetros de cela unitária de minerais da série da crandallita e de compostos similares de origem sintética, apresentados por vários autores.	138
Tabela 15 - Características térmicas de minerais da série da crandallita e compostos sintéticos similares conforme vários autores.	145
Tabela 16 - Composição química dos minerais da série da crandallita associados aos perfis de alteração em Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. 1 - gorceixita de alteração de flogopita; 2 - gorceixita de alteração de monazita (1 e 2: perfil da Ultrafértil); 3 - gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.	147
Tabela 17 - Composição química dos minerais da série da crandallita dos perfis de alteração em Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10,5 oxigênios, correspondente à crandallita anidra, calculada a partir dos dados da tabela 16. 1 - gorceixita de alteração de flogopita; 2 - gorceixita de alteração de monazita (1 e 2: perfil da Ultrafértil); 3 - gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.	149
Tabela 18 - Raios iônicos dos elementos envolvidos na ocupação do sítio A dos minerais da série da crandallita (segundo Shannon, 1976).	155
Tabela 19 - Parâmetros de cela unitária da gorceixita associada à alteração de flogopita de Catalão I, calculados pelo método dos mínimos quadrados, considerando diferentes sistemas cristalinos e grupos espaciais, conforme a bibliografia consultada.	157
Tabela 20 - Comportamento térmico das gorceixitas analisadas, de Catalão I.	159

ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS

Foto 1 - Apatitas primárias em mosaico, praticamente sem sinais de alteração (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	75
Foto 2 - Apatitas atingidas por fraturamento e alguma modificação química, em material alterado (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	75
Foto 3 - Apatitas fraturadas e com poros de dissolução parcial (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, MEV, SEI).	75
Foto 4 - Apatita primária com bordas (descontinuidades intercristalinas) de maior birrefringência e apatita fibrosa supérgena (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	77
Foto 5 - Apatitas primárias com faixas intracristalinas de maior birrefringência, com estrutura interna nitidamente paralela à direção das descontinuidades (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	77
Foto 6 - Apatitas primárias com bordas de hábito lamelar e maior birrefringência (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Mineração Catalão, MO, LP).	77
Foto 7 - Apatitas em cristais prismático-tabulares (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	79
Foto 8 - Apatita supérgena em agregados fibro-radiados (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	79
Foto 9 - Apatita supérgena em glóbulos ou quase glóbulos, sem caráter fibroso evidente e com extinção ondulante (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, MO, LP).	79
Foto 10 - Carbonatito do furo F56/07 com impregnação de monazita, de cor castanha e aspecto turvo (MO, LN).	128
Foto 11 - Carbonatito do furo F56/07 com substituição parcial dos carbonatos por monazita relativamente bem cristalizada (MO, LP).	128
Foto 12 - Monazita com aspecto lamelar, incolor e monazita com aspecto turvo e cor castanha amarelada (MO, LN).	128
Foto 13 - Monazita de aspecto turvo, impregnando carbonatito, e monazita globular (MO, LN).	128
Foto 14 - Monazita globular, com estrutura interna concêntrica, em carbonatito dolomítico (fragmento natural, F58/03, 222m) (MEV, BEI).	128
Foto 15 - Monazita globular, com estrutura interna concêntrica, em carbonatito dolomítico (lâmina delgada, F56/07, 239m) (MEV, BEI).	128
Foto 16 - Detalhe de conjunto globular concêntrico de monazita, em anatásio (F58/03, 1m) (MEV, BEI).	128
Foto 17 - Monazita fibrosa, transparente, incolor (tipo 2b), em meio a monazita de aspecto turvo (tipo 1b) (F56/07, 72m) (MO, LP).	128

Foto 18 - Monazita fibrosa, transparente, incolor (tipo 2b), em meio a plasma ferruginoso (F56/07, 72m) (MO, LP).	130
Foto 19 - Monazita em volumes com forma externa parcialmente romboédrica e aspecto interno poroso, provavelmente sublinhando descontinuidades internas de antigos cristais de apatita. (F56/07, 228m) (MEV, BEI).	130
Foto 20 - Volume arredondado de monazita mais clara (1 - mais maciça) e mais escura (2 - mais porosa), ambas com Nd > La, e gorceixita (3). (F58/03, 222m) (MEV, BEI).	130
Foto 21 - Monazita de aspecto turvo (tipo 1b), cor castanha esverdeada, com plasma ferruginoso e apatita supérgena (F58/03, 147m) (MO, LP).	130
Foto 22 - Restos de monazita de aspecto turvo, em ambiente poroso, com produtos ferruginosos e apatita supérgena (F58/03, 1m) (MO, LP).	130
Foto 23 - Monazita globular, porosa, ou mais maciça (ambas brancas) e anatásio (F58/03, 1m) (MEV, BEI).	130
Foto 24 - Carbonatito dolomítico em dissolução, com preservação das zonas impregnadas com monazita, de aspecto turvo acinzentado (F56/07.137) (MO, LN).	130
Foto 25 - Monazita verde amarelada, de aspecto turvo, em plasma ferruginoso (F56/07, 24m) (MO, LN).	130
Foto 26 - Monazita verde posterior ao quartzo ferruginizado (sil 1) (MO, LN).	132
Foto 27 - Monazita verde em silixito, com quartzo posterior à monazita e produtos ferruginosos (sil 1) (MO, LN).	132
Foto 28 - Monazita substituindo cristal de quartzo, cujos restos apresentam extinção simultânea (F58/03, 1m) (MO, LP).	132
Foto 29 - Monazita verde em boxwork preenchido por quartzo (AMB1B) (MO, LN).	132
Foto 30 - Monazita formando boxwork substituindo apatita, cujos restos são vistos em fragmentos cinzas (sil1) (MEV, BEI).	132
Foto 31 - Monazita de aspecto turvo, cinza esverdeada, no perfil da mina da Ultrafértil, em meio a plasma ferruginoso e apatita supérgena (CAF 44) (MO, LP).	132
Foto 32 - Monazita de aspecto turvo mas mostrando um pouco sua birrefringência, apatita primária e apatita supérgena globular (CAF 42) (MO, LP).	132
Foto 33 - Pequeno volume de monazita dentro de grão de apatita, no contato com córtex de gorceixita (CAF 42) (MEV, BEI).	132
Foto 34 - Fosfato de ETR (monazita ou rabdofânio), em cristais prismáticos muito finos, praticamente aciculares, em cavidades de quartzo (CAF 5a) (MEV, SEI).	162
Foto 35 - Pseudomorfose de flogopita em goethita, com linhas que sublinham os antigos espaços interlamelares, e gorceixita, formando glóbulos entre as linhas ferruginizadas (perfil da Ultrafértil) (MO, LP).	162
Foto 36 - Mesma amostra, mostrando o hábito dos cristais de gorceixita (MEV, SEI).	162
Foto 37 - Gorceixita também em pseudomorfose de flogopita, em amostra do furo de sondagem F56/07, a 81m de profundidade (MEV, BEI).	162
Foto 38 - Gorceixita (3) em córtex de alteração sobre grão de apatita (1), com material de composição intermediária (2) entre estes dois minerais, conforme mostram os espectros EDS 1, 2 e 3 associados (MEV, BEI) (foto de Alcover Neto & Neuman, 1999, em concentrado fosfático área da Ultrafértil).	164

(MO: Microscopia Óptica, LN: luz natural, LP: nícois cruzados)

(MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, SEI: imagem de elétrons secundários,

BEI: imagem de elétrons primários, retroespalhados)

RESUMO

O maciço ultramáfico-alcálico-carbonatítico de Catalão I (GO) possui cinco riquezas minerais: apatita, pirocloro, monazita, vermiculita e anatásio; apenas as duas primeiras estão em processo de lavra. Foi estudado anteriormente, sob diversos aspectos, por Valarelli (1971), Carvalho (1974a e b), Gierth *et al.* (1985), Danni *et al.* (1991), Araújo & Gaspar (1992), Imbernon (1993), Lapido-Loureiro (1995), Pereira (1995), Sant'Agostinho (1996), Tassinari *et al.* (1998) e Neuman (1999), entre outros.

Os principais fosfatos de Catalão I (apatita, monazita e série da crandallita) ocorrem tanto nas rochas sãs como nas rochas laterizadas, formando materiais de interesse econômico, imediato ou não, ambiental e científico. O minério apatítico encontra-se em processo de lavra; para a concentração monazítica está em andamento a pesquisa para desenvolvimento de processo industrial que viabilize seu aproveitamento; finalmente, para os minerais da série da crandallita, não há ainda nenhuma aplicação no Brasil, e sua presença é considerada deletéria para os minérios apatíticos.

O objetivo deste trabalho foi evidenciar a variabilidade de composição das formas de ocorrência ou gerações dos fosfatos de interesse econômico existentes no maciço de Catalão I, variabilidade esta importante do ponto de vista mineralógico e tecnológico e em parte devida aos processos lateríticos.

Foram identificados três grandes tipos de **apatita** (magmática, pré-meteorica e supérgena) com diferenças significativas entre os diversos tipos; foram também verificadas modificações texturais e químicas das apatitas primárias em vias de alteração em relação à apatita sã.

A apatita primária é normalmente uma fluorapatita com estrôncio e com substituição do PO_4^{3-} por CO_3^{2-} ausente ou muito discreta. A presença de OH^- foi qualitativamente demonstrada anteriormente por Lenharo (1994). As apatitas pré-meteoricas são carbonatoapatitas com diferentes teores em ETR e Sr; são mais alteráveis que as apatitas primárias, estando praticamente ausentes do perfil de alteração. A alteração meteorica promove a dissolução incongruente da apatita primária, com modificações internas que antecipam as tendências geoquímicas das apatitas supérgenas: perda dos cátions de substituição do cálcio (total para os ETR e parcial para Sr), perda de PO_4^{3-} substituído por CO_3^{2-} e aumento do F^- . Ocorrem dois tipos de apatitas supérgenas no perfil; a mais comum (fibrosa) possui, em relação aos tipos precedentes, um sítio catiônico mais puro, sendo mais carbonatada e mais rica em flúor, que acompanha a carbonatação, como mecanismo de compensação de cargas. A apatita supérgena globular, menos comum, apresenta Mg e Ba em sua estrutura. A associação dos diferentes tipos morfológico/genéticos de apatita pode ocorrer numa mesma amostra, em escala micrométrica.

A **monazita** de Catalão I ocorre associada aos carbonatitos e aos silexitos, nas rochas sãs ou como fase residual no perfil de alteração, constituindo predominantemente material criptocristalino com alta porosidade. Praticamente não há Th e U nestas monazitas, que contêm Sr e Ba em teores significativos.

A abundância relativa entre os ETR é variável: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$ ou $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$; a segunda sequência ocorre em parte das monazitas de carbonatito. Os cálculos de fórmula estrutural das monazitas permitiram verificar a existência de problemas na sua estequiometria, geralmente com vacâncias no sítio aniônico.

Os fosfatos aluminosos secundários da **série da crandallita**, predominantemente de composição gorceixítica mas também goiazítica, estão associados aos volumes ricos em pseudomorfoses de flogopita e também aos plasmas de alteração relacionados a material original heterogêneo litologicamente, ou seja, misturas entre as rochas carbonatíticas, pobres em alumínio, e rochas silicáticas alcalinas com alumínio.

Ba predomina no sítio cristaloquímico catiônico, seguido pelo Sr. ETR e Ca, embora abundantes nos perfis, participam muito pouco destas estruturas; apenas os fosfatos aluminosos associados à alteração da monazita apresentaram teores um pouco mais expressivos em ETR. A preferência por Ba parece ser devida ao seu raio iônico grande, que se adapta bem melhor que os outros íons disponíveis nas cavidades do sítio catiônico (Schwab *et al.* 1990a e b). A presença de teores significativos em Fe^{3+} nestas estruturas, substituindo o Al^{3+} , é uma característica incomum na série crandallita, ao contrário de outros minerais de mesma estrutura, da família alunita-jarosita.

Os fosfatos supérgenos distribuem-se no perfil em função da presença do Al: onde este elemento é ausente, o fosfato supérgeno formado é apatítico e, neste caso, há uma fixação (transitória) do Ca; onde há Al, o fosfato supérgeno formado é aluminoso, da série da crandallita, mas sem Ca, neste caso lixiviado, sendo fixados principalmente Ba, e secundariamente Sr. Já os outros substituintes do Ca, como Na, Mg e ETR, são lixiviados quando da formação da apatita supérgena mais comum, a fibrosa. A presença do Al, portanto, tem influência na mobilidade dos elementos presentes no perfil, notadamente os alcalino-terrosos.

A influência da laterização sobre os minérios fosfáticos, a partir dos fenômenos observados em Catalão I, em acordo com outras ocorrências já estudadas, pode ser assim sintetizada: se, por um lado, enriquece o material residualmente através alteração dos outros minerais da rocha, por outro lado, causa modificações químicas e texturais nos grãos apatíticos e promove a formação de fosfatos secundários que podem não ser apatíticos, o que tem conseqüências indesejáveis nos processos industriais envolvidos no beneficiamento da apatita.

RESUMÉ

Le massif ultramafique alcalin carbonatitique de Catalão I (GO) possède cinq richesses minérales: apatite, pirochlore, monazite, vermiculite et anatase, dont les deux premières sont exploitées. Ce massif a été étudié principalement par Valarelli (1971), Carvalho (1974a e b), Gierth *et al.* (1985), Danni *et al.* (1991), Araújo & Gaspar (1992), Imbernon (1993), Lapido-Loureiro (1995), Pereira (1995), Sant'Agostinho (1996), Tassinari *et al.* (1998) et Neuman (1999).

Les principaux phosphates de Catalão I (apatite, monazite et série de la crandallite) sont présents dans les roches saines et dans les roches lateritisées, formant des matériaux intéressants du point de vue économique, immédiat ou pas, pour l'environnement et scientifique. Le minerai apatitique se trouve en exploitation; pour la concentration de monazite, il y a des recherches actuellement sur la possibilité d'exploitation; enfin, pour les minéraux de la série de la crandallite, il n'y a pas encore d'application au Brésil, et sa présence est indésirable dans le minerai apatitique.

Le but de ce travail a été de mettre en évidence la variabilité de composition des différentes formes d'occurrence ou générations des phosphates économiquement intéressants à Catalão I; cette variabilité est importante du point de vue minéralogique et technologique, et est en partie due aux processus latéritiques.

Trois grands types d'apatites ont été identifiés (magmatique, pré-météorique et supergène) avec des différences importantes entre les divers types et des modifications texturales et chimiques des apatites primaires en voie d'altération par rapport aux apatites saines.

L'apatite primaire est normalement une fluorapatite avec du strontium et remplacement du PO_4^{3-} par du CO_3^{2-} absent ou très discret. La présence du OH^- a été qualitativement démontré par Lenharo (1994). Les apatites pré-météoriques sont des carbonatapatites avec différents teneurs en ETR et Sr; elles sont plus altérables que les apatites primaires, étant pratiquement absentes du profil lateritisé. L'altération supergène engendre une dissolution non stœchiométrique de l'apatite primaire, avec des modifications internes qui antecipent les tendances géochimiques des apatites supergènes: perte des cations de remplacement du calcium (total pour les ETR et partiel pour le Sr), perte de PO_4^{3-} , remplacé par du CO_3^{2-} et augmentation du F. Il y a deux types d'apatites supergènes dans le profil; celle plus courante, fibreuse, possède, par rapport aux types précédents, un site cationique plus pur, un degré plus fort de carbonatation et est plus riche en fluor, qui accompagne la carbonatation, comme mécanisme de compensation de charges. L'apatite supergène globulaire, moins courante, présente du Mg et du Ba. L'association des différents types morphologiques/génétiques d'apatite peut apparaître dans l'échelle micrométrique.

La monazite de Catalão I, cryptocristalline et fortement poreuse, est associée aux carbonatites et aux silicites, dans les roches saines ou comme phase résiduelle dans le profil d'altération. Th et U sont pratiquement absents dans ces monazites, qui contiennent des teneurs importants en Sr et Ba. L'abondance relative parmi les ETR est variée: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$ ou $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$; la deuxième séquence apparaît dans des monazites de carbonatites. Les calculs de formules structurales indiquent l'existence des vacances dans le site anionique.

Les phosphates alumineux de la série de la crandallite, principalement de la gorceixite mais aussi de la goyazite, sont associés aux volumes riches en pseudomorphoses de phlogopites et aussi aux plasmas d'altération provenant des mélanges de roches silicatées (source d'Al) et carbonatitiques (source de P).

Ba prédomine dans le site cationique, suivi par le Sr. ETR et Ca, malgré leur abondance dans les profils, participent très peu de ces structures; seulement les phosphates alumineux associés à l'altération de la monazite présentent des teneurs un peu plus élevées en ETR. Le Ba paraît être préféré dans ces phosphates alumineux à cause de son rayon ionique élevé, bien adapté aux cavités du site cationique (Schwab *et al.* 1990a e b). La présence des teneurs significatives en Fe^{3+} remplaçant l' Al^{3+} n'est pas une caractéristique courante dans la série crandallite, au contraire d'autres minéraux de même structure, dans la famille alunite-jarosite.

Les phosphates supergènes sont répartis dans les profils en fonction de la présence de l'aluminium; où il est absent, le phosphate supergène précipité est l'apatite et, dans ce cas, il y a une fixation transitoire du calcium; où l'aluminium est présent, le phosphate supergène formé appartient à la série de la crandallite, mais cette fois sans le calcium, et le cation fixé est surtout le barium, et secondairement le strontium. Les autres substituants du calcium dans l'apatite primaire, comme Na, Mg et aussi ETR, sont normalement éliminés du profil. La présence de l'aluminium a, donc, une importante influence sur la mobilité des éléments présents dans le profil, surtout les alcalins terreux.

L'influence de la latéritization sur les minerais phosphatiques, à partir des phénomènes observés à Catalão I, en accord avec d'autres sites déjà connus, peut être ainsi résumé: d'une part, enrichie le minerai en P_2O_5 , par accumulation relative de l'apatite; d'autre part, engendre des modifications chimiques et texturales dans les grains apatitiques, finissant par altérer l'apatite primaire et provoquer la formation de phosphates supergènes pas toujours apatitiques, avec des conséquences indésirables pour les procédés industriels de traitement du minerai d'apatite.

PARTE A - INTRODUÇÃO

"Nas menores porções se pode perceber a natureza de cada coisa."

Aristóteles

I - APRESENTAÇÃO - OBJETIVOS DA PESQUISA E SUA IMPORTÂNCIA

A maior parte do território brasileiro é coberta por formações superficiais lateríticas desenvolvidas sobre diferentes tipos de rochas. Também a maior parte das reservas e da produção mineral brasileira é constituída por materiais formados ou modificados em superfície, através de processos relacionados à laterização. Considerando que as atividades mineiras provocam ainda degradação relativamente importante do meio físico, é necessário otimizar o aproveitamento dos minérios; uma das maneiras para atingir este fim é extrair a maior quantidade possível do(s) bem(ns) mineral(is) a partir do mesmo volume de minério lavrado, buscando abaixar o teor de corte e aproveitar sub-produtos, produzindo, assim, menor quantidade de rejeitos. O aperfeiçoamento dos processos de lavra e beneficiamento mineral que pode resultar num menor custo ambiental da mineração depende, entre outros fatores, da aquisição de maior conhecimento sobre as características dos materiais envolvidos (minerais de minério e de ganga).

Dentre os recursos minerais brasileiros de origem superficial ou modificados pelos fenômenos supérgenos, particularmente lateríticos, destacam-se os fosfatos. A apatita é fonte de P, elemento fundamental na agricultura e na indústria química e alimentar. A monazita, além de ser fonte de elementos Terras Raras, também constitui estrutura de interesse na área de produção de materiais imobilizadores de rejeitos radiativos. Já os fosfatos aluminosos, da série da crandallita, minerais abundantes na zona lateritizada de qualquer material com disponibilidade em P e em Al, ainda são quase nada aproveitados economicamente, por sua baixa solubilidade, encarecendo a lavra de recursos associados.

Estes três grupos de minerais (apatita, monazita e série da crandallita) constituem os principais fosfatos que ocorrem em Catalão I, também estão presentes na maior parte dos outros complexos similares, não apenas brasileiros. Representam, neste local, materiais naturais em diferentes situações do ponto de vista dos recursos minerais: o minério apatítico encontra-se em processo de lavra, enquanto que, para a concentração monazítica, está em andamento a pesquisa para desenvolvimento de processo industrial que viabilize seu aproveitamento; finalmente, para o terceiro grupo, os minerais da série da crandallita, não são ainda aproveitados, e sua presença é considerada deletéria para o minério apatítico.

No Brasil, pelo menos 90% do minério fosfático provém de concentrações apatíticas associadas a complexos ígneos carbonatíticos, sendo que apenas uma mina em operação aproveita a rocha sã (Jacupiranga); nos demais casos, incluindo Catalão I, o minério é residual, enriquecido pela alteração laterítica; esta alteração também promoveu modificações texturais e químicas em várias escalas. A concentração do minério apatítico na usina de beneficiamento sofre freqüentes perturbações devido às heterogeneidades do material, diretamente ligadas às feições desenvolvidas pela alteração laterítica sobre a concentração apatítica original, com perdas por vezes importantes de minério. Estas feições (recobrimento dos grãos e fragmentos de grãos por produtos de alteração, modificação da composição com conseqüente mudança de densidade, abertura de poros de dissolução, entre outras, mudando o comportamento de superfície dos grãos – Born & Kahn, 1990) e sua distribuição no corpo do minério não são normalmente estudadas na mina. Um dos objetivos deste trabalho é fornecer

dados sobre elas, que possam ser levados em conta nos trabalhos industriais. Além disso, determinados tipos de apatita presentes na jazida contêm teores eventualmente interessantes em ETR, que podem, no futuro, ser recuperados como sub-produto do minério apatítico, já havendo estudos experimentais neste sentido.

A monazita de Catalão I, cuja possibilidade de aproveitamento econômico encontra-se também em estudo, não ocorre como na maior parte dos minérios deste bem, em grãos individualizados, concentrados pelo ciclo sedimentar. Ao contrário, ocorre em cristalizações muito finas, extremamente porosas e intimamente associadas a pelo menos três tipos distintos de materiais (rocha silexítica, rocha carbonatítica e material lateritizado), além de possuir composição química não usual. Também constitui objetivo deste trabalho a obtenção de dados sobre este mineral, que contribua ao desenvolvimento das pesquisas sobre seu aproveitamento, que encontram-se em desenvolvimento (Neuman *et al.*, 1994, Alcover Neto & Neuman, 1997, Tassinari *et al.*, 1998, Neuman, 1999).

Os minerais da série da crandallita têm sido bastante estudados por terem sido reconhecidos como localização importante do P nos solos em geral (Norrish, 1968) e, mais recentemente, em sedimentos marinhos (Rasmussen, 1996). Sua importância está não somente no fato de que são reflexo do comportamento dinâmico dos elementos envolvidos em meio laterítico e do papel do P na fixação dos vários elementos nas estruturas crandallíticas neoformadas, mas também por representarem estruturas abertas, passíveis de muitas substituições geoquímicas, com interesse, portanto, mineralógico e ambiental. São importantes ainda por constituírem possível matéria prima para fertilizantes; da composição do mineral da série dependem sua temperatura de desidratação e a temperatura ótima de calcinação para obtenção de resíduo amorfo desidratado para esta utilização (Hill *et al.*, 1950, Doak *et al.*, 1965, Gilkes & Palmer, 1979, Hoare, 1980, *apud* Gilkes & Palmer, 1983). Além disso, enquanto não for possível sua utilização, o melhor conhecimento de suas características poderá contribuir para o aperfeiçoamento dos processos de concentração dos minérios fosfáticos apatíticos. Encontra-se aqui a complementação dos objetivos deste trabalho, ou seja, contribuir para o conhecimento dos fosfatos crandallíticos, abundantes no perfil de alteração de Catalão I, em associação tanto ao minério apatítico como à concentração monazítica.

Convém ainda lembrar que a definição dos processos de tratamento de minérios é feita, em muitos casos, de forma bastante empírica, com pouca relação entre os comportamentos observados nos materiais e as suas feições características. A impossibilidade de empreender-se estudos mineralógicos, morfológicos e cristalográficos no âmbito das companhias de mineração, principalmente por serem estudos de longa duração e carecerem de vários equipamentos sofisticados, parece ser uma das razões. Isto justifica as iniciativas cada vez mais numerosas de colaboração entre a Universidade e Centros de Pesquisa e as empresas de mineração e beneficiamento. Por outro lado, a heterogeneidade de certos níveis dos perfis lateritizados ainda não pôde ser totalmente assimilada por uma cultura geológica ainda muito baseada em materiais e processos característicos de outros climas, embora muito já tenha sido criado no Brasil em termos de processos adaptados aos nossos materiais, no âmbito da mineração, como a flotação para as apatitas de carbonatitos

(desenvolvida pelo Prof. P. Abib Andery na década de 60, segundo Barros, 1997) e também no âmbito de outros setores, como a agricultura e a engenharia civil. Também neste aspecto o presente trabalho pretende contribuir, evidenciando e divulgando algumas relações entre Intemperismo e Recursos Minerais.

Finalizando, é importante ressaltar que este trabalho foi estruturado após alguns anos de estudos sobre os mantos lateríticos ricos em fosfatos desenvolvidos sobre alguns complexos carbonatíticos relacionados às bordas da Bacia do Paraná, estudos estes em que a importância do P e de seus minerais na constituição dos diversos tipos de materiais e na determinação do comportamento geoquímico dos elementos presentes ficou sempre evidente. O contato com as empresas de mineração, cujos técnicos demonstravam geralmente a necessidade de um conhecimento mais detalhado dos materiais para a compreensão das razões de seus comportamentos por vezes inesperados nos processos industriais, bem como o contato com pesquisadores trabalhando em centros de pesquisa dedicados à caracterização tecnológica de minérios deram impulso à concretização da pesquisa.

O trabalho aqui apresentado em forma de tese representa o estágio atual de desenvolvimento de uma pesquisa ainda não finalizada. Aponta, sobretudo, um método de trabalho que valoriza a pequena escala de observação e a preservação das texturas e estruturas naturais dos materiais de estudo. Não resolve totalmente os problemas mineralógicos, geoquímicos e cristalóquímicos mas coloca-os em evidência. Tampouco pretendeu-se aqui resolver os problemas mencionados quanto à concentração da apatita, quanto ao desenvolvimento de um processo de beneficiamento para a monazita ou quanto à utilização dos fosfatos da série da crandallita. Pretendeu-se sobretudo fornecer informações do ponto de vista mineralógico, micromorfológico, geoquímico e cristalóquímico sobre aqueles três minerais fosfáticos, que devem ser levadas em consideração pelos estudos de aperfeiçoamento dos processos de concentração ou de desenvolvimento de novos processos. No capítulo final, são indicados os procedimentos julgados adequados para prosseguir e alcançar mais plenamente uma contribuição ao tema.

II - MÉTODO DE ESTUDO

II.1. Introdução

Este trabalho traz em sua concepção a preocupação de contribuir para aspectos aplicados da mineralogia e geoquímica dos materiais fosfáticos associados a carbonatitos intemperizados sob clima tropical. A evolução do método de estudo dos mantos de alteração intempérica, privilegiando cada vez mais, desde a década de 70, os aspectos microlocalizados dos fenômenos de alteração, transformação e neoformação de minerais, soms-se à necessidade enfrentada pelo setor de caracterização e tratamento de minérios lateríticos ou lateritizados de conhecer melhor os materiais processados para otimizar seu aproveitamento, diminuindo perdas, eventualmente obtendo sub-produtos e baixando o custo econômico e ambiental da mineração.

Os processos de lavra e beneficiamento são dependentes do comportamento mecânico, físico-químico e químico dos materiais envolvidos: minerais de minério e de ganga. Suas características globais, obtidas a partir de ensaios de amostras grandes, compostas, nem sempre bastaram para o conhecimento e previsão do comportamento do material, daí a ocorrência de freqüentes problemas nas usinas, quando os materiais apresentam heterogeneidades ou desvios daqueles comportamentos reconhecidos nas análises globais.

Da mesma forma como os estudos acadêmicos da alteração intempérica evoluíram para a valorização das análises microlocalizadas sobre amostras indeformadas, os estudos de caracterização de minério também evoluíram, sendo cada vez maior a utilização de técnicas de microescala nos laboratórios de Caracterização Tecnológica, em complementação às análises globais, mas ainda não se utiliza de forma sistemática as amostras indeformadas. No método de estudo aqui aplicado, acredita-se que, sobre materiais que não permitem um aproveitamento simples, o estudo microlocalizadas diversas fases minerais em amostras indeformadas permite a determinação de feições que poderão auxiliar a esclarecer a razão de certos problemas enfrentados nos processos industriais e fornecer subsídios para o desenvolvimento de processos mais adaptados ao seu aproveitamento.

As fotografias que ilustram este trabalho mostram associações minerais envolvendo os fosfatos de Catalão I que muitas vezes foram somente detectadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e imagem de elétrons retroespalhados e não distinguíveis ao Microscópio Óptico, ilustrando a importância dos estudos microlocalizados e das amostras com estrutura preservada. Outras técnicas microlocalizadas, como Microsonda Eletrônica e Microespectrometria Raman confirmam esta observação, além de outras não incluídas neste trabalho, como a Catodo-Luminescência.

II.2. Evolução do método de estudo dos materiais intemperizados

Até a década de 1960, os estudos sobre o intemperismo baseavam-se na fase residual (estudo indireto), comparando a rocha mãe com a rocha alterada, utilizando amostras misturadas e moídas (perturbadas), aplicando-se análises granulométricas, mineralógicas e químicas, sem observar as relações espaciais entre os diferentes constituintes. A partir destes estudos indiretos e globais eram feitos

ensaios de reconstituição mineralógica e química, tanto qualitativa como quantitativamente, com balanços isovolumétricos, isominerais e isoelementos. Alguns problemas se apresentavam comprometendo a validade e a precisão das interpretações sobre os mecanismos de alteração, tais como a íntima mistura entre fases primárias e secundárias, entre as fases secundárias de neoformação e de transformação e a impossibilidade de diferenciar a influência da alteração hipógena.

Estes estudos indiretos também consideravam as filiações através da comparação de um mineral parental e de seu produto de alteração, com cálculos baseados em análises globais, após triagem das amostras. Entretanto, não havia, nestes estudos, certeza das filiações e das transferências, pois não existia um controle das relações espaciais e genéticas entre as fases consideradas.

Após 1967, sob impulso da geoquímica e da termodinâmica (Garrels & Christ, 1965, Helgeson, 1968, Pedro, 1964, Tardy, 1969), foram feitos estudos conjuntos das fases residuais e migratórias, procurando-se modelos coerentes para estudar os equilíbrios entre minerais e soluções. O estudo das águas percolantes, no entanto, só informa sobre os equilíbrios nos ambientes intercristalinos e não nos intracristalinos ou mais confinados.

Atualmente, a evolução deste ramo da ciência permitiu a compreensão de que o meio de alteração é constituído por um conjunto de microssistemas justapostos, isolados momentaneamente, e diferentes entre si por suas características mineralógicas, químicas, físico-químicas e texturais. A partir da compreensão deste fato, houve uma modificação dos métodos utilizados neste tipo de estudo. Passou a ser considerada não somente a natureza global dos processos, mas a sua localização e os seus mecanismos; não somente as reações que ocorrem em soluções diluídas, mas também aquelas que se produzem nas interfaces dos minerais e nos meios mais concentrados; não somente as evoluções provenientes do movimento de percolação das soluções, como também os fenômenos onde os movimentos dos íons resultam da existência de gradientes (químicos e térmicos).

Foi evidenciado que os minerais secundários resultantes da alteração nem sempre são minerais de neoformação, a partir da cristalização de íons em solução, mas muitas vezes provêm de uma cristalização progressiva por reajustamento das redes cristalinas, como os minerais de transformação, o que evidencia a existência de sistemas fora do equilíbrio ou constituindo equilíbrios metaestáveis nos níveis de alteração superficial. Foi também demonstrada a dissolução incongruente de silicatos (Delmas, 1979).

Após uma série de trabalhos, tornou-se claro, segundo Bocquier (1979), que, se o sistema geral de evolução durante a alteração intempérica permanece, em seu conjunto, aberto e diluído, a alteração se produz, na realidade, em microssistemas, mais ou menos independentes, caracterizados por uma concentração inicial relativamente elevada em elementos dissolvidos, e submetida a flutuações. Assim, as reações desenvolvidas em tais meios dificilmente atingem o equilíbrio e, desta forma, a termodinâmica convencional das reações em equilíbrio não se aplica ao que ocorre realmente. Os minerais primários iniciam o processo de alteração a partir das descontinuidades dos cristais e dos contatos entre eles. No início, as soluções agentes da alteração percolam lentamente, em espaços de dimensões reduzidas, sendo

portanto extremamente concentradas, típicas de um ambiente confinante. Estes espaços, ainda pouco abertos, constituem os **microssistemas de contato** (Proust, 1976, Meunier, 1977). Nestes locais, são frequentemente descritas na literatura neoformações do tipo mica, como as "micas reacionais" (Ildefonse *et al.*, 1979), mesmo em meios que, quando considerados globalmente, em termos de clima e relevo, sugerem neoformações do tipo alíticas ou monossilíticas, mas nunca bissilíticas.

Com o correr da alteração, estes espaços tornam-se mais abertos, possibilitando uma percolação mais rápida das soluções, que se tornam diluídas. Nesta fase, o microssistema de contato evolui para **microssistema fissural**. O terceiro microssistema, conforme Proust (1976) e Meunier (1977) é o **microssistema plásmico**, característico do material já alterado, e constituído pelo plasma primário, quando guarda ainda a estrutura do material original, ou plasma secundário, se já houve remobilizações. Os microssistemas de alteração evoluem entre si, e sua importância quantitativa varia em cada fácies de alteração. A caracterização precisa da mineralogia e da composição química de seus produtos é fundamental na compreensão dos mecanismos de alteração e é claro que as técnicas de análise microlocalizada são as mais adequadas a esta caracterização.

Além disto, os minerais secundários produtos da alteração apresentam-se frequentemente em cristais muito pequenos e com composições químicas tão variáveis que somente análises químicas efetuadas em volumes localizados e muito reduzidos podem permitir a sua caracterização precisa, ainda mais considerando-se a proximidade de características ópticas entre certos minerais argilosos. Nestes casos, análises globais levariam a erros de identificação, desprezando misturas de minerais, por exemplo.

Paralelamente, houve uma evolução da tecnologia analítica, que passou a fornecer meios para reduzir cada vez mais a escala de observação dos materiais e a precisão das análises, fornecendo dados compatíveis com a evolução da compreensão dos fenômenos de alteração.

Já em 1952, Castaing iniciou o uso de sondas eletrônicas para análise química e cristalográfica de minerais observados microscopicamente e conduziu ao desenvolvimento das sofisticadas microssondas eletrônicas atuais.

A microscopia eletrônica de varredura, a transmissão e de alta resolução, permitindo a observação e eventual análise química simultânea, com aumentos enormes, têm possibilitado a visualizações de modificações em escalas cada vez mais reduzidas nos cristais, chegando mesmo a permitir a observação da rede cristalina e de seus eventuais defeitos. Outros equipamentos têm surgido, como sonda iônica, sonda a ablação a laser, e outros, chegando mesmo a permitir análises isotópicas microlocalizadas (Kelley, 1996 e Wright, 1996), além dos estudos espectroscópicos também microlocalizados (Raman e Infravermelho, principalmente).

Concluindo, a evolução do método utilizado no estudo da alteração das rochas reflete a busca cada vez maior de detalhes e de precisão na explicação dos fenômenos naturais ou experimentais observados. Esta busca é consequência da compreensão de que a alteração se dá através de um mosaico de microssistemas

diferentes, submetidos a condições diferentes, eventualmente opostas, e que devem ser bem caracterizadas para que se tenha idéia dos reais mecanismos de alteração que, em última análise, ocorrem na escala de moléculas e íons.

Modernamente, os estudos da alteração adotam os procedimentos indicados pela evolução dos conhecimentos em geoquímica superficial acima mencionados. Procuram, desta forma, no campo, reconhecer, observar, descrever e amostrar as diferentes fácies de alteração existentes, incluindo as transições entre elas, num contexto espacial igualmente reconhecido e descrito. Isto se aplica às várias escalas e etapas do trabalho e significa basicamente considerar a localização espacial dos materiais amostrados e utilizar técnicas analíticas não destrutivas como forma de conservar as relações espaciais entre os componentes de cada amostra, para compreensão das relações cronológicas e genéticas entre as fases. Obviamente, algumas técnicas analíticas são obrigatoriamente destrutivas, mas são utilizadas com o controle fornecido pelas técnicas não destrutivas.

II.3. Procedimentos adotados, laboratórios e equipamentos utilizados

Neste contexto e na medida das disponibilidades, os procedimentos adotados neste trabalho podem ser sintetizados como segue.

Campo

- reconhecimento dos materiais
- escolha e descrição detalhada dos perfis (desenhos/fotos)
- definição dos locais a serem amostrados
- coleta de amostras indeformadas e orientadas

Laboratório

a) fase de preparação

- nova descrição das amostras e reconhecimento de fases separáveis manualmente ou com broca (preenchimento de fissuras, nódulos etc.)

- separação de alíquotas da amostra total e/ou das fases separadas para análises ou outras separações (deferriificação, fracionamento granulométrico, magnético, densimétrico) e para estudos micromorfológicos e químicos ao MEV/EDS

- moagem das amostras totais e frações para análises que utilizam o pó (DRX, an. quím., IV etc.)

- impregnação de fragmentos indeformados e orientados para confecção de lâminas delgadas e lâminas delgadas e polidas para estudos micromorfológicos e químicos microlocalizados

b) fase de análise

- sobre amostras com estrutura destruída:

-- DRX, ATD-TG, IVTF, Mössbauer

- sobre amostras indeformadas

-- morfologia à lupa binocular

-- microscopia eletrônica de varredura com EDS (micromorfologia e análises químicas pontuais qualitativas e semiquantitativas)

- sobre amostras indeformadas, endurecidas e laminadas

-- microscopia óptica (micromorfologia/petrografia)

-- microscopia eletrônica de varredura (EDS - análises químicas pontuais quali e semiquantitativas)

-- microsonda eletrônica (WDS - análises químicas pontuais quantitativas)

--microespectrometria Raman.

Este conjunto de procedimentos permitiu o desenvolvimento do trabalho, em direção aos objetivos propostos. No item "Prosseguimento" são citados ainda outros procedimentos que poderão dar um avanço maior na caracterização e compreensão dos materiais aqui estudados.

Na parte analítica, foram utilizados, no decorrer desta pesquisa, equipamentos de laboratórios de diferentes instituições:

Instituto de Geociências - USP

Laboratórios de Preparação de Amostras e de Impregnação e Seção de Laminação: preparação, moagem, separações, endurecimento, confecção de lâminas delgadas e polidas

Laboratório de Análises Mineralógicas: microscopia óptica, fotomicrografias, análise térmica diferencial e gravimétrica (TA Instruments)

Laboratório de Difração de Raios-X: análises difratométricas (Philips e Siemens), identificação mineralógica e cálculos de parâmetros de cela unitária

NUPEGEL - USP

Laboratório de Difração de Raios-X: análises difratométricas (Philips PW1877)

Laboratório de Microscopia Eletrônica: estudos micromorfológicos e análises químicas microlocalizadas (Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL T 330A e EDS Tracor)

Instituto de Química - USP

Análise elementar para C, O e H

CETEM - CNPq (Rio de Janeiro)

Laboratório de Microscopia Eletrônica: estudos micromorfológicos e análises químicas microlocalizadas (MEV Leica Stereoscan 440 / ISIS S.A. L300)

Universidade Paul Sabatier (Toulouse, França)

Laboratório de Mineralogia e Cristalografia

Microsonda Eletrônica (Cameca SX-50)

Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica

Microscopia Óptica

Espectroscopia de Absorção no InfraVermelho com Transformada de Fourier

Espectroscopia Mössbauer

Laboratório de Física dos Sólidos

Microespectrometria Raman (Dylor XY)

INSERM - Instituto Louis Pasteur (Lille, França)

Microespectrometria Raman (Dylor Ramis)

III – ÁREA DE ESTUDO E MATERIAIS

III.1. Localização e aspectos fisiográficos

O maciço ultramáfico-alcálico-carbonatítico de CATALÃO I está localizado no sudeste do Estado de Goiás (15km a nordeste da cidade de Catalão, 280km ao sul de Brasília e 720km de São Paulo). Suas coordenadas geográficas são 18°08' de latitude Sul e 47°48' de longitude oeste (figura 1).

O maciço forma um platô subcircular cujos eixos NS e EW medem cerca de 6 e 5,5km, respectivamente, sustentado pelas rochas quartzíticas encaixantes fenitizadas quando da intrusão do maciço. Eleva-se 100m acima dos terrenos circundantes, apresentando altitude média de cerca de 900m. A parte interna da elevação apresenta relevo suave e condições geomorfológicas favoráveis ao aprofundamento dos perfis de alteração, que chegam a atingir mais de 200m (Carvalho, 1974). Ocorrem algumas feições cársticas típicas de maciços carbonatíticos. A drenagem interna ao maciço apresenta-se controlada por falhamentos e a externa é radial centrífuga e anelar. Atualmente, os trabalhos de mineração de fosfato levados a cabo no maciço, incluindo não só a lavra, mas também as instalações industriais e a deposição dos rejeitos, expuseram dezenas de metros dos perfis e modificaram intensamente os padrões de relevo e drenagem originais.

O clima atual é tropical úmido; segundo dados do IBGE (1988), a média de temperatura é de 22°C e a média de precipitação anual é de 1750mm, com pluviosidade mais elevada de setembro ou outubro até março ou abril. A vegetação predominante nas áreas preservadas é o chamado cerrado, variedade de cerrado.

III.2. O Maciço de Catalão I (GO) – Aspectos geológicos

O maciço de Catalão I tem idade cretácica superior ($85,0 \pm 0,9$ Ma, dados de Amaral *et al.*, 1967, em sienito, recalculados por Sonoki & Garda, 1988, e $91,8 \pm 3,3$ Ma, Imbernon, 1993, em flogopitas), e é constituído por rochas ultramáficas carbonatíticas, pertencendo à província alcálico-carbonatítica do Alto Paranaíba, juntamente com Catalão II, Serra Negra, Salitre I e II, Araxá e Tapira. Estes corpos estão colocados ao longo de falhas profundas, com direção NW, relacionadas ao arco cratônico do Alto Paranaíba, entre a Bacia do Paraná e o craton do São Francisco.

★ Sua intrusão deformou quartzitos e micaxistos do Grupo Araxá (Proterozóico Médio), formando uma superfície elevada, circundada por um anel quartzítico. Dunitos, piroxenitos, foscóritos, glimmeritos e carbonatitos são as principais litologias observadas. A figura 2 mostra um mapa geológico confeccionado por Ribeiro (1998) para a área da Ultrafértil, feito a partir da observação de furos de sondagem e frentes de lavra do minério fosfático. Este autor vem aperfeiçoando a compreensão da geologia do maciço, a partir da evolução dos trabalhos de lavra do fosfato e também dos materiais revelados por furos de sondagem recentes na área de enriquecimento em ETR; ele menciona a alternância de carbonatitos e flogopititos, predominando ora um, ora outro, zonas de ocorrência de carbonatito especialmente rico em nióbio e barita ou em magnésio e ETR, além de zonas de sedimentos vulcanoclásticos argilosos e outras rochas vulcanoclásticas afetadas por hidrotermalismo e mineralizadas a monazita. A figura 3 mostra, inseridos na representação de uma das

Figura 1 - Mapa de localização do maciço carbonatítico de Catalão I (GO).

Figura 2 - Mapa geológico do Maciço de Catalão I na área da Ultrafértil (Ribeiro, 1998).

cavas desta mineração, perfis geológicos feitos a partir das informações dadas pelas sondagens (Ribeiro, 1998).

Segundo a classificação dos complexos alcalinos brasileiros formulada por Ulbrich & Gomes (1981), Catalão I pertence ao tipo III, caracterizado pela predominância de glimmeritos e carbonatitos. Araújo & Gaspar (1992) citaram a presença de anfibólio-glimmeritos e bebedourito. Estes mesmos autores consideram os carbonatitos de Catalão I como resultado de intenso autometassomatismo potássico a que foram submetidas as rochas ultramáficas primárias. Lapido-Loureiro (1995) considera os glimmeritos presentes resultado da transformação, por intenso autometassomatismo potássico, das rochas ultramáficas primárias (dunitos e piroxenitos), formando flogopita, carbonato, opacos (magnetita, ilmenita e pirita), apatita, serpentina, clinohumita e titanita.

Quatro processos de transformação das rochas deste maciço foram identificados e caracterizados por Carvalho (1974) e confirmados por Lapido-Loureiro (1995): flogopitização, carbonatização, serpentização e silicificação.

Araújo & Gaspar (1992), em estudo de química mineral, concluíram que os minerais de Catalão I têm composição semelhante aos outros complexos similares do mundo, apresentando, contudo, a peculiaridade de possuir priderita, um óxido de K, Ba, Ti e Fe nos glimmeritos, mineral este que tem sido descrito apenas em kimberlitos e lamproítos.

Pereira (1995) detalhou a seqüência de eventos em Catalão I da seguinte forma: eventos magmáticos (formação de foscritos e piroxenitos); eventos hidrotermais (formação de magnetitito com pirocloro, de carbonatito sovítico - onde aponta dúvida entre hidrotermalismo ou magmatismo - , de apatitito, de "silicito" em veios, de veios de barita, de carbonatito beforsítico - com a mesma dúvida citada - , novamente de "silicito" e finalmente os processos supergênicos. Este autor reconhece a presença de apatita nos materiais formados pelos seis primeiros eventos, sendo o quarto deles o responsável pela mineralização em teores economicamente interessantes.

O intemperismo desenvolveu aí um espesso manto que pode chegar a ultrapassar 100m, onde houve a concentração de fosfato, nióbio, elementos terras raras, titânio e vermiculita. A apatita residual acaba alterando-se também, resultando na formação de apatitas secundárias e fosfatos aluminosos da série da crandallita, podendo estar enriquecidos em ETR. O mapa da figura 4 mostra a distribuição das formações superficiais ali desenvolvidas.

Além do manto de alteração laterítica, há outros registros de processos supérgenos; lá ocorrem pelo menos dois corpos sedimentares argilosos (paleolagos preenchidos), associados a fosfato de Fe (vivianita), um deles no local denominado Lagoa Seca (figura 3).

Das cinco riquezas minerais principais no maciço, apatita, pirocloro, monazita, anatásio e vermiculita, apenas as duas primeiras estão em processo de lavra; fosfato é minerado pela Ultrafértil e pela COPEBRÁS, enquanto que o nióbio é explotado pela Mineração Catalão. Lapido-Loureiro (1995) classificou o depósito de

SECAO SOBRE O PIT DO DEPOSITO DE FOSFATO DA FRENTE 01

PIT DA FRENTE 01

Figura 3 - Representação tridimensional da cava de mineração da Ultrafertil e perfil geológico (Ribeiro, 1998).
(altura das bancadas $\cong$ 10m)

Figura 4 - Mapa das formações superficiais do maciço de Catalão I (Carvalho, 1974 e Baecker, 1983).

fosfato de Catalão I como Intramagmático carbonatítico e supergênico eluvial; o de nióbio como Intramagmático carbonatítico da fase intermediária e supergênico eluvial; os de vermiculita e anatásio como supergênicos eluviais; ainda segundo ele, há dois tipos de depósitos de ETR, um de origem hidrotermal, associado ao silexito na área do Córrego do garimpo, e um residual, associado aos minérios de apatita, anatásio e pirocloro. As complexas concentrações de ETR na forma de monazita no maciço, bem como as demais mineralizações, estão sendo estudadas, no contexto de um programa de doutoramento na UnB, por Ribeiro (em preparação).

III.3. Materiais estudados

Foram estudados materiais diversos, são e alterados, provenientes das frentes de lavra e de testemunhos de sondagem. As amostras foram coletadas visando à obtenção de materiais representativos dos fosfatos inalterados e de seus diversos estágios e produtos de alteração.

Considerando-se, em escala macroscópica, principalmente o estado de desagregação da rocha e a abundância relativa entre materiais são e alterados, além da presença de minerais micáceos e argilosos, foi esquematizado, pelo Setor de Geologia da Mina de Catalão I, um perfil esquemático da alterita com a seguinte seqüência de materiais (Ribeiro, 1998): **rocha sã** (carbonatitos e flogopititos, em proporções relativas variáveis; foscoritos subordinados); **minério sílico-carbonatado**, espessura de 10 a 20m: blocos são imersos em material desagregado, representando a base do perfil de alteração; cor cinza predominante; **minério micáceo**, espessura total variando entre 30 a 40m: parte basal, de cor amarela alaranjada, com espessura centimétrica a dezenas de metros, com grande quantidade de flogopita; parte intermediária, de cor amarela ocre, com muita flogopita ainda preservada; parte superior, com alternância de materiais já aloteríticos, textura argilosa, de cor ocre, e materiais ainda com vermiculita visível e características entre isalterita e aloterita, de cor ocre amarelada; **minério oxidado**, com espessura aproximada de 20m: cor ocre escuro, eventualmente com a presença de antigos veios carbonatíticos substituídos por sílica, que podem significar um caráter parcialmente isalterítico; **estéril**, espessura de 10 a 40m: cor amarela ocre e caráter predominantemente aloterítico; **solo vermelho**, de zero a cerca de 10m de espessura.

Nos perfis expostos na mina e em outras áreas trabalhadas do maciço, a amostragem foi feita em boa parte nos níveis indicados como mais ricos em apatitas alteradas e em fosfatos aluminosos, correspondendo predominantemente aos níveis denominados de minério oxidado, micáceo (parte superior) e estéril.

Os testemunhos de sondagem estudados, localizados na figura 2, foram os referentes aos furos **F56/07** (de 1 a 253m de profundidade, atravessando somente carbonatito) e **F58/03** (de 1 a 327m, atravessando rochas silicáticas ultramáficas, carbonatitos e rochas silicificadas). Neles, a amostragem foi feita de modo a coletar principalmente materiais ricos em fosfatos, tanto monazita como apatita, além dos materiais de ocorrência geral, ou seja, as rochas carbonatíticas e silicificadas não necessariamente mineralizadas.

**PARTE B - OS PRINCIPAIS FOSFATOS DE CATALÃO I -
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E RESULTADOS OBTIDOS**

IV - APATITA

IV - APATITA

IV.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

INTRODUÇÃO

A apatita, um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, é o mineral de minério dos depósitos fosfáticos explotados no mundo para a indústria alimentar e para a agricultura; estas concentrações minerais podem ser de origem magmática (complexos alcalinos-carbonatíticos; exemplos: Kola, Uganda, Brasil e África do Sul), sedimentar (fosforitos marinhos; exemplos: norte da África e EUA) ou de acumulação orgânica (guano; exemplos: norte e nordeste do Brasil). Estes materiais, sofrendo intemperismo, podem enriquecer-se significativamente, formando depósitos de acumulação laterítica, com exemplos principalmente no Brasil, África e Austrália.

Os dois primeiros tipos, ígneo e sedimentar, são os mais abundantes, em termos globais. A maior parte do fosfato lavrado no mundo vem de fosforitos marinhos; no Brasil, os complexos carbonatíticos são responsáveis pelos maiores depósitos, enquanto que os fosfatos sedimentares formam reservas pequenas e de difícil exploração. Assim, quase a totalidade do concentrado fosfático para a indústria vem dos materiais de origem primária ígnea, ou seja, dos complexos alcalino-carbonatíticos, lateritizados ou não.

Os minerais fosfáticos destes complexos constituem normalmente estruturas apatíticas, geralmente consideradas fluorapatitas. Contudo, existem ainda outros fosfatos de ocorrência menos comum, como a monazita, e em menor escala, rabdofânio, autunita e torbenita, entre outros.

A apatita pode ocupar grandes volumes nas rochas destes maciços, e ainda mais nos perfis de alteração intempérica, onde ocorre *acumulação relativa*, formando minérios residuais; *acumulação absoluta* também pode ocorrer, onde existirem condições para a precipitação de apatita supérgena a partir das soluções de percolação. Um exemplo extremo deste enriquecimento no perfil de alteração é dado pelo maciço de Juquiá (SP) onde há extensos volumes de rocha carbonatítica lateritizada, cujos teores podem ultrapassar 30% em peso de P_2O_5 , partindo de uma rocha sã com teores médios de 16% (Born, 1971, Alcover Neto & Toledo, 1993).

As características morfológicas, químicas e físicas das apatitas determinam seu comportamento durante a concentração e o beneficiamento dos minérios apatíticos. A concentração de apatita nas usinas de beneficiamento é usualmente efetuada por flotação aniônica, com uma associação de substâncias com propriedades coletoras e depressoras, e selecionadas e balanceadas conforme os minerais a serem separados (minerais de ganga e apatitas). Assim, quanto mais homogêneo um minério, mais eficientes poderão ser estes processos. No entanto, na maioria dos maciços, a apatita apresenta-se sob várias formas associadas, originadas em diferentes etapas do desenvolvimento dos maciços, incluindo-se aí os ambientes magmáticos, pós-magmáticos/hidrotermais e supérgenos. Alguns maciços chegam a apresentar sete gerações distintas de apatitas, com associações de até três tipos diferentes num mesmo volume micrométrico (Toledo *et al.*, 1998), resultando numa heterogeneidade de difícil controle no momento do beneficiamento.

Além da ocorrência de diferentes gerações de apatita, a modificação de tipos já formados pela superposição de novos ambientes pode incrementar a heterogeneidade, como o caso de alteração por dissolução incongruente, troca de íons ou por dissolução parcial durante o intemperismo de apatitas não supérgenas (Toledo *et al.*, 1998). Estes mecanismos modificam a densidade e o comportamento mecânico dos grãos apatíticos durante os processos industriais.

A demonstração da variabilidade de composição das apatitas encontradas nos maciços carbonatíticos aponta para a necessidade de um controle tipológico rigoroso, como esquematizado por Born & Kahn (1990), nas minas de fosfato em que esta heterogeneidade já foi detectada, como é o caso da maioria dos depósitos brasileiros desta origem, por exemplo, Catalão I, Tapira, Juquiá, Jacupiranga e Araxá, estudados por Walter, 1991, Alcover Neto & Toledo, 1993, Lenharo, 1994, Torres, 1996, Barros, 1997, Toledo *et al.* 1997, Toledo *et al.*, 1998, Santos, 1998, Ferrari, 1999).

Outra possível consequência desta demonstração indica a necessidade de diferenciar a procedência da apatita utilizada para a indústria, já que diferenças geoquímicas e cristal químicas iniciais podem resultar em matéria-prima e produtos com características distintas de solubilidade.

Além destas questões, deve-se ainda considerar que a possível liberação, nas águas de superfície, de um excesso de P dos fertilizantes, não utilizado pelas plantas, e de elementos traço potencialmente tóxicos presentes nas apatitas dos mesmos fertilizantes (caso do Cd em apatitas sedimentares), pode acarretar fenômenos de eutrofização e poluição nos ambientes do entorno das áreas fertilizadas. Com o avanço no conhecimento das características das apatitas utilizadas, estes problemas poderão ser melhor compreendidos, o que poderá contribuir para sua minimização.

Considerando a importância do conhecimento da variabilidade de composição das apatitas na compreensão das suas propriedades, foi feita esta revisão bibliográfica, com o objetivo de apresentar de forma sistematizada a literatura sobre as apatitas de distintas ocorrências geológicas, com ênfase naquelas associadas aos complexos alcalino-carbonatíticos.

ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO DAS APATITAS

O mineral apatítico geralmente citado como o mais freqüentemente associado aos carbonatitos, e como acessório nas rochas ígneas em geral, é a fluorapatita, de fórmula simplificada $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Entretanto, muitos substituintes têm sido encontrados, em todos os sítios cristal químicos, não somente em apatitas de carbonatitos, mas em todos os ambientes geológicos e mesmo dos materiais apatíticos orgânicos, como atesta a grande quantidade de artigos publicados no domínio da tecnologia médica, interessando-se aos materiais apatíticos ósseos e dentários recentes e fósseis e aos materiais análogos sintéticos.

Os estudos em escalas de observação e análise cada vez mais reduzidas têm feito avançar o conhecimento sobre a composição e as características cristal químicas deste mineral, com implicações em várias áreas do conhecimento e da atividade humana. Gulbrandsen *et al.* (1966), reanalizando a apatita de Faraday,

associada a carbonatitos e durante muito tempo utilizada como exemplo de fluorapatita, encontrou substituições catiônicas (Mn, Sr, Na e ETR) e aniônicas (CO_3^{2-}), além de F em excesso em relação à estequiometria normal. Outros dois exemplos da bibliografia mostram exceções à antiga idéia geral de que apatitas de carbonatitos são simplesmente fluorapatitas: Sommerauer & Katz-Lehnert (1985) caracterizaram as apatitas do carbonatito de Kaiserstuhl como hidroxiapatita, enquanto Lenharo (1994) caracterizou como carbonatofluorapatita a apatita ígnea do carbonatito de Barra do Itapirapuã.

A estrutura das fluorapatitas foi detalhada há muito tempo, por Mehmel (1930) e por Naray-Szabo (1930) (ambos *apud* Montel, 1968). A fluorapatita cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/m$ (Bragg *et al.*, 1965). De acordo com Slansky (1980), apresenta dois planos de simetria paralelos ao plano (001) e tetraedros PO_4 associados a colunas Ca-O, formando uma estrutura em colméia. Perpendicularmente ao plano (001), há dois tipos de canais; o primeiro, com diâmetro de cerca de 2Å, corresponde aos eixos ternários da estrutura e são bordejados por íons Ca^{2+} em posição Ca1, coordenados a 9 átomos de oxigênio. O outro tipo, com diâmetro um pouco maior (3 a 3,5 Å), é formado pelos eixos *c* helicoidais, bordejados pelos íons Ca^{2+} na posição Ca2, coordenados a 7 átomos de oxigênio. Resulta uma malha elementar correspondente a um prisma reto de base losangular, com quatro íons Ca1, seis íons Ca2, seis íons P, dois íons F e 24 átomos de O. Segundo Montel (1968), as apatitas apresentam-se como sólidos lacunares atravessados por canais cujo diâmetro varia em função das substituições nos seus sítios iônicos; estes canais ou túneis favorecem a difusão iônica, podendo mesmo ser observada difusão no estado sólido (Wallaey, 1954, *apud* Montel, 1968). A figura 5 mostra algumas representações desta estrutura, segundo os esquemas de Blount (1974) e Sery *et al.* (1996).

As substituições aniônicas podem modificar muito a estrutura das apatitas: segundo McConnell (1973), numerosas carbonatoapatitas seriam monoclinicas ou mesmo triclinicas, como resultado de deformações provocadas pelas substituições. Hidroxiapatita também tem estrutura modificada em relação à fluorapatita. Na cloroapatita, a simetria degenera para monoclinica (pseudo-hexagonal), grupo espacial $P2_1/a$ (Young, 1966, Prener, 1967 e Hounslow & Chao, 1970, *apud* Hoggarth, 1989).

As substituições possíveis são muito variadas, e têm sido estudadas tanto sobre os materiais naturais de diversas procedências, inclusive biológicos, como sobre produtos sintéticos. São possíveis, além das substituições nos sítios do cátion Ca^{2+} , do ânion PO_4^{3-} e do ânion monovalente dos canais, outras localizações menos importantes, em vazios devidos à má cristalização do mineral (Hendricks & Hill, 1950 *apud* Vieillard, 1978); também é possível a entrada de íons nos canais, mesmo sem perda do ânion monovalente (Young & Elliot, 1966).

A composição das apatitas depende do meio de formação, mas é também influenciada pela necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições entre íons de carga diferente em relação à apatita ideal. A variabilidade de composição resulta em diferenças de densidade, índice de refração, birrefringência, susceptibilidade magnética, solubilidade e etc.. O conteúdo aniônico pode incluir, no sítio XO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , SO_4^{2-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} e ainda outros; o sítio do ânion

- calcium
- oxygene
- phosphore

Blount (1974)

○	O	○	Ca1
●	F	●	Ca2
⊙	P		

Sery et al. (1996)

a: estrutura ao longo do eixo c

b: ambiente estrutural do Ca1

c: ambiente estrutural do Ca2

Figura 5 - Estrutura cristalina da apatita segundo Blount (1974) e Sery et al. (1996).

monovalente F^- pode também ser ocupado por OH^- , Cl^- ou CO_3^{2-} , principalmente. O conteúdo catiônico pode incluir, substituindo o Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , U^{4+} , U^{6+} , K^+ , Cd^{2+} , ETR^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , e Be^{2+} e ainda outros. Al^{3+} poderia substituir tanto Ca^{2+} como P^{5+} , segundo Fischer & McConnell (1969).

A maioria dos trabalhos que tratam da composição química de apatitas não se preocupa com a possível heterogeneidade dos grãos, apresentando análises globais e médias que, se em muitos casos podem realmente ser representativas, em outros podem representar na verdade misturas de diferentes tipos coexistentes; estas misturas somente são detectadas com controle micromorfológico do material analisado, ao Microscópio Óptico e ao Microscópio Eletrônico de Varredura. Naturalmente, se um tipo de apatita é predominante numa amostra, a análise global será próxima deste tipo predominante, mas os tipos subordinados eventualmente presentes não serão detectados.

O CONTEÚDO ANIÔNICO DAS APATITAS

O conteúdo aniônico do sítio monovalente (canais), ocupado por F^- , OH^- ou Cl^- , define três tipos básicos de apatitas, que geralmente não ocorrem naturalmente na forma pura. O sítio do ânion fosfato (tetraédrico) também pode ser substituído por outros ânions. Os principais materiais apatíticos de ocorrência natural, com fórmulas simplificadas, são:

- fluorapatita $Ca_{10}(PO_4)_6 F_2$
- hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6 (OH)_2$
- cloroapatita $Ca_{10}(PO_4)_6 Cl_2$
- fluorcarbonatoapatita (francolita) $(Ca,Na,Mg)_{10} (PO_4,CO_3)_6 (F,OH)_2$
- hidroxiapatita carbonatada (dahlita) $Ca_{10}(PO_4,CO_3)_6 (OH)_2$,

além de combinações destes tipos, em proporções muito variadas.

Normalmente, nenhuma destas composições simplificadas é atingida pelas apatitas naturais, devido às inúmeras substituições. Segundo McClellan (1980), a fluorapatita pura tem relações $F/P_2O_5 = 0,089$ e $CaO/P_2O_5 = 1,318$, considerados os valores em porcentagem em peso. O conteúdo aniônico das apatitas determina diferenças no seu comportamento químico (notadamente solubilidade) e físico (densidade), com conseqüências em todos os ramos de utilização destes minerais ou de seus equivalentes orgânicos ou sintéticos.

Geralmente, as apatitas sedimentares são carbonato fluorapatitas e têm teores em F^- e CO_3^{2-} maiores que 1% em peso, sendo denominadas francolitas. A dahlita (carbonato hidroxiapatita) é a matéria mineral de ossos fósseis, enquanto que a hidroxiapatita forma-se na alteração de materiais fosfatados sob influência de guano. As duas últimas formas constituem também a matéria mineral de ossos e dentes. As apatitas ígneas são principalmente, mas não só, fluorapatitas, podendo ter substituições importantes do F^- por OH^- , e com teores variados em CO_3^{2-} (em substituição ao PO_4^{3-} e não ao F^-), mais baixos que em apatitas sedimentares.

Apatitas naturais, tanto sedimentares como ígneas e também de tecidos orgânicos, além de apatitas sintéticas, têm sido utilizadas na literatura para a

exploração não só dos problemas de caracterização deste mineral em diferentes ambientes, mas também para a compreensão dos efeitos das variações composicionais em seu comportamento. Como resultado, chegamos a um grau cada vez maior de detalhamento da composição, da estrutura e dos efeitos da composição química na estrutura do mineral, com as modificações correspondentes nos parâmetros de cela unitária. Pouca coisa tem sido apresentada sobre apatitas de origem meteórica

As substituições aniônicas nas apatitas – o sítio do PO_4^{3-}

Carbonatação

Brögger & Backström (1888, *apud* Binder & Troll, 1989) descreveram pela primeira vez uma apatita com alto conteúdo em CO_3^{2-} , a qual foi denominada de dahlita. Mehmel (1931) e Hendricks *et al.* (1932) (ambos *apud* Binder & Troll, 1989) além de Gruner & McConnell (1937 *apud* McConnell, 1974) já haviam assumido que este ânion estava integrado na estrutura da apatita, mas a discussão na literatura perdurou ainda muito tempo. A hipótese foi questionada por vários autores, segundo Binder & Troll (1989), considerando a possibilidade de localização do CO_3^{2-} fora da estrutura, por adsorção superficial (Neuman & Neuman, 1953) ou pela presença de impurezas de carbonatos (Machatschki, 1939 e Thewlis *et al.*, 1939 e Cruft *et al.*, 1965) ou ainda de inclusões fluidas (Roeder, 1972) (estes autores *apud* Binder & Troll, 1989).

Todas estas possibilidades existem, mas o fato de que muitas apatitas possuem distintas propriedades físicas e químicas, como dimensões de cela unitária, densidade, índice de refração, birrefringência e solubilidade, quando comparadas às propriedades dos termos apatíticos puros (F, OH ou Cl-apatitas), mostra que realmente existem diferenças estruturais entre elas. Sabe-se hoje que este ânion pode ocupar tanto a posição do PO_4^{3-} como a posição dos ânions F^- ou OH^- nos canais, havendo, portanto, dois tipos distintos de apatitas carbonatadas:

- tipo A: o íon carbonato substitui os ânions dos canais (Wallayes, 1954, *apud* Montel, 1968, Trombe *et al.*, 1968, Massuyes *et al.*, 1969)

- tipo B: o íon carbonato substitui o ânion PO_4^{3-} (LeGeros *et al.*, 1968, Labarthe *et al.*, 1973, Vignoles & Bonel, 1978 e Vignoles *et al.* 1980).

Os estudos espectroscópicos por Infravermelho e também pelo efeito Raman permitem distinguir a localização dos ânions CO_3^{2-} nos canais ou no sítio do PO_4^{3-} (Montel, 1968, Nelson & Williamson, 1982, Mul *et al.*, 1988, Leroy, 1997). A carbonatação do tipo A foi encontrada apenas em hidroxiapatitas preparadas a altas temperaturas e em algumas apatitas de origem biológica; em todas as outras apatitas, há acordo entre a maioria dos pesquisadores em que o CO_3^{2-} está substituindo o PO_4^{3-} , usando argumentos como a correlação negativa entre os teores em P e a soma (Si+S+C).

Segundo Hoggarth (1989), provavelmente todas as apatitas de carbonatitos contêm quantidades apreciáveis de C em sua estrutura, por terem sido precipitadas a partir de um fluido carbonático, sendo as gerações mais tardias as mais ricas neste elemento. As apatitas sedimentares podem ter teores ainda mais importantes em C, constituindo geralmente o tipo francolita (fluorcarbonatoapatita).

O reconhecimento da localização do ânion CO_3^{2-} dentro da estrutura da apatita leva à necessidade de buscar explicações para o mecanismo de substituição, notadamente no que diz respeito à compensação de cargas e aos problemas geométricos gerados pela substituição de um ânion tetraédrico por um ânion planar.

Gulbrandsen (1966) reconheceu que a substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} pode levar à incorporação de F^- ou OH^- ou a uma deficiência em Ca^{2+} como mecanismo de compensação de cargas. Lehr *et al.* (1967) verificaram uma modificação no teor molar de Na^+ e de Mg^{2+} em função desta substituição do íon fosfato por carbonato.

Em 1967, durante o Colóquio Internacional sobre os Fosfatos Minerais Sólidos (em Toulouse, França), foram apresentadas várias contribuições para o avanço na compreensão desta questão. Montel (1968), Trombe *et al.* (1968) e LeGeros *et al.* (1968), entre outros, discutiram o problema da dupla localização do ânion carbonato na estrutura das apatitas, tanto nos canais, na posição normal do F^- e OH^- , como no sítio XO_4^{3-} , substituindo o P (respectivamente formando apatitas do tipo A e do tipo B, não tendo sido mencionada a possibilidade das duas substituições ocorrerem simultaneamente) e seus efeitos na estrutura, refletidos na modificação dos parâmetros de cela unitária.

A compensação de cargas necessária para balancear a estrutura apatítica com esta substituição tem sido também objeto de grande polêmica. Embora a questão não esteja totalmente resolvida, parece não haver mais dúvida de que íons F^- podem acompanhar os CO_3^{2-} , mantendo a eletroneutralidade. Hoggarth (1989), em sua síntese sobre as apatitas de complexos carbonatíticos, admitiu a possibilidade de substituição de PO_4^{3-} por $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^-$. Este flúor não estaria na sua posição normal, representando uma quantidade de F (o chamado excesso em flúor) além daquela relativa à ocupação dos canais. Esta substituição, aceita por vários autores como Gulbrandsen *et al.* (1966), parece ter sido proposta inicialmente por Borneman-Starynkevich (1938) e Belov (1939) (ambos *apud* MaArthur, 1990). Estes últimos encontraram excesso de F^- em proporções molares equivalentes às de CO_3^{2-} em substituição ao PO_4^{3-} nas apatitas de Faraday. Borneman-Starynkevich & Belov (1940 e 1953 *apud* Nathan, 1984) mencionaram também a hipótese de que um íon OH^- ou F^- poderia acompanhar o ânion CO_3^{2-} , formando um tetraedro distorcido.

McConnell (1973) registrou excesso de elementos voláteis em apatitas, sempre que a quantidade de CO_2 na estrutura era maior que o limite de detecção, mas questionou a idéia de substituição do PO_4^{3-} por $\text{CO}_3(\text{F},\text{OH})^{3-}$ pois não encontrou correlação positiva entre o conteúdo em carbono e o excesso de ânions monovalentes.

Altschuler (1973) já considerou resolvida esta questão, apontando, para apatitas, fórmula geral onde a cada ânion CO_3^{2-} da apatita carbonatada corresponde um F^- no mesmo sítio, além do F^- dos canais. McConnell (1974) apontou uma tolerância muito grande para a hidratação de carbonatoapatitas, admitindo que, além de água, a francolita conteria mais do que os dois átomos de F contidos pela fluorapatita. Ballo *et al.* (1977, *apud* Binder & Troll, 1989) também indicaram que OH^- acompanha o ânion CO_3^{2-} em sua substituição ao PO_4^{3-} .

Campbell & Henderson (1977) estudando apatitas do depósito de Bayan Obo, na China, apresentaram valores para as médias representativas dos

quatro tipos de apatitas mostrando teores sempre elevados em F e totais próximos de 100%, indicando que estas apatitas não contêm nem OH^- nem CO_3^{2-} . Os valores de F (3,26 a 4,27) são próximos ou maiores que o valor de 3,76%, valor correspondente à saturação completa dos canais por F. Conhecem-se valores maiores que 3,76 para carbonatoapatitas onde existe F superestequiométrico (excesso) (Reigner *et al.*, 1994), mas não para fluorapatitas puras, como parece ser aqui o caso.

Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), estudando os vários tipos de apatita do complexo carbonatítico de Kaiserstuhl, encontraram apenas baixos a moderados teores em F^- e concluíram que a substituição do ânion fosfato por carbonato é compensada em termos de cargas pela entrada de SiO_4^{4-} também no sítio do fosfato (dois PO_4^{3-} substituídos por um CO_3^{2-} e um SiO_4^{4-}), por OH^- acoplados aos ânions carbonato ($\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$) e pela entrada de ETR^{3+} na posição do Ca^{2+} . Estas conclusões foram tiradas pela relação molar de 1:1 entre SiO_4^{4-} e CO_3^{2-} e pela correlação negativa entre Si e P.

Binder & Troll (1989), estudando várias apatitas de diferentes origens, encontraram uma significativa correlação negativa entre CO_3^{2-} e PO_4^{3-} e positiva entre o conteúdo em CO_3^{2-} e o excesso molar da soma dos ânions monovalentes ($\text{F}+\text{OH}+\text{Cl}$). Consideraram que a substituição parcial do P^{5+} (raio iônico 0,35Å) por C^{4+} (raio iônico 0,16Å) resulta em variações no parâmetro *a* que correspondem bem ao modelo geométrico: a distância lateral entre as colunas prismáticas trigonais de C-O seria reduzida encurtando este parâmetro, sendo que o parâmetro *c* não seria praticamente afetado. Concluíram ainda que a entrada do ânion carbonato nas apatitas estudadas é acompanhada por flúor denominado não estequiométrico (fora dos canais).

A entrada de SiO_4^{4-} no mesmo sítio cristaloquímico também pode servir como mecanismo para compensação de cargas, e a correlação negativa entre átomos de P e a soma de C+Si+S tem sido usada como argumento a favor da substituição de P por C (Liu & Comodi, 1993).

Segundo Regnier *et al.* (1994), a associação entre íons CO_3^{2-} e apatitas tem sido investigada por muitos métodos, mas geralmente estes estudos tinham propósitos médicos utilizando hidroxiapatitas sintéticas ou tecidos ósseos ou dentais, ou seja, formadas em ambientes mais pobres em fluor. A substituição de PO_4^{3-} por CO_3F^{3-} (onde o F ocuparia o lugar do quarto O), foi considerada anteriormente por vários autores para apatitas sedimentares, citados por Regnier *et al.* (1994); este íon preservaria a neutralidade e completaria a coordenação dos cátions na estrutura. Ainda conforme este autor, este mecanismo e a existência do ânion CO_3F^{3-} foram sustentados por Bacquet *et al.* (1980), por experimentos com EPR. Contudo, parece não Ter havido suficiente registro de evidência espectroscópica da existência deste íon hipotético e, em adição, Okazaki (1983) e Jahnke (1984), em estudos específicos, não encontraram clara relação positiva entre teor em F^- e quantidade de CO_3^{2-} incorporada durante a precipitação de apatita. Apesar de não terem encontrado evidência conclusiva a respeito desta substituição, Regnier *et al.* (1994) indicaram que o excesso em F^- incorporado na precipitação de carbonato-fluorapatitas deve estar em posição intersticial na estrutura (provocando distorções), e não ocupando o sítio vago (do O) deixado pela substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} .

A inviabilidade deste íon (CO_3F^{3-}) já havia sido discutida em estudos mais antigos, considerando a repulsão entre F^- e CO_3^{2-} (Carlstrom & Glass 1963), e diferentes relações entre CO_2 e $\text{F}^- + \text{OH}^-$ em francolitas naturais (McConnell, 1970).

Como consequência desta discussão, foram feitos mais experimentos de síntese e novas propostas para a fórmula estrutural de apatitas ricas em carbonato e em fluor. Vignoles & Bonel (1978), partindo das experiências de síntese de hidroxiapatitas carbonatadas de Labarthe *et al.* (1973), com fórmula

sintetizaram fluorapatitas carbonatadas, em presença de excesso de F^- . Estes autores, calculando Ca^+ , CO_3^{2-} e F^- , chegaram à conclusão que há mais de 2 íons F^- por cela unitária, representando, portanto, flúor fora dos canais, que suportam apenas dois átomos por cela, de acordo com estes autores. Observaram que o excesso em flúor aumenta com o teor em CO_3^{2-} , o que resultaria em apatitas de fórmula do tipo:

No entanto, perceberam que a substituição poderia ser acompanhada por lacunas no sítio do cálcio e nos túneis, o que ocorreria dentro do mecanismo de compensação de cargas necessário à estabilização da estrutura substituída, e o número de CO_3^{2-} na cela unitária poderia ser calculado a partir do *deficit* em cálcio, através da fórmula abaixo:

McClellan (1980) sugeriu que apenas 40% molar de CO_2 estrutural poderia ser acompanhado por flúor adicional, chegando à seguinte fórmula para a francolita:

Independentemente da polêmica a respeito da existência do íon CO_3F^{3-} e da possível posição do excesso estequiométrico em fluor, já constatada inúmeras vezes, parece claro que este íon desempenha um papel fundamental no balanço de cargas quando da carbonatação de apatitas. Como já foi citado, e ao contrário de Okazaki (1983) e Jahnke (1984), outras investigações como as apresentadas por Lehr *et al.* (1968, *apud* Nathan 1984), Mathews & Nathan (1977), McLellan & Lehr (1969), McLellan (1980), Nathan (1984), Binder & Troll (1989) e McArthur (1990), entre outros, inclusive sobre materiais brasileiros como Toledo *et al.* (1998) e Ferrari (1999) indicaram clara relação entre flúor nas apatitas e seu conteúdo em CO_3^{2-} .

Nathan (1984), em função das diversas substituições observadas em francolitas, sugeriu a seguinte fórmula estrutural para este mineral:

McArthur (1990), constatando evidências de uma associação numérica molar de 1:1 de CO_3^{2-} para o excesso de F^- , reescreveu a fórmula de McClellan (1980), considerando também que OH^- pode substituir F^- nos canais, o que explicaria a deficiência em flúor de muitas apatitas ígneas:

Binder & Troll (1989) já haviam proposto fórmula estrutural muito parecida para as apatitas carbonatadas, no tocante à relação molar de 1:1 entre CO_3^{2-} e excesso de F^- :

Sommerauer & Katz-Lehnert (1985) propuseram outra fórmula para as apatitas, considerando, portanto, que não há excesso em F no caso estudado e que a compensação de cargas é feita pela entrada de sílica:

É importante considerar que nem todos os ânions são diretamente analisados nas pesquisas e, freqüentemente, o OH^- é obtido por diferença, o que pode levar a erros na definição das fórmulas pois trata-se justamente de um mineral que pode apresentar problemas na definição do conteúdo estequiométrico, em função da possibilidade de ocorrência de excessos nos teores em F^- e mesmo em OH^- , que acompanhariam as substituições carentes de mecanismos de compensação de cargas.

A determinação do teor em CO_3^{2-} em apatitas tem sido feita por diversas técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. A análise termo-gravimétrica foi utilizada por Holager (1972, *apud* Santos & Clayton, 1995) e a análise térmica diferencial por Silverman *et al.* (1952). Groves (1951, *apud* Santos & Clayton, 1995) mediu o CO_3^{2-} liberado em reações químicas da apatita com H_3PO_4 . Nelson & Featherstone (1982) utilizaram cromatografia sólido-gás.

Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), estudando apatitas de carbonatitos, utilizaram a estequiometria ($\text{P} + \text{C} + \text{Si} + \text{S} = 6$) para estimar a quantidade de CO_2 presente. OH^- foi calculado por diferença, assumindo que $\text{F} + \text{Cl} + \text{OH} = 2$ (não havia, nestas apatitas, F^- em excesso).

A espectroscopia no Infravermelho também tem sido muito usada para esta determinação (Arens & Davidson, 1975, Featherstone *et al.*, 1984, Binder & Troll, 1989, Lenharo, 1994 e Santos & Clayton, 1995 entre outros). Mais recentemente, a espectrometria Raman também começou a ser aplicada, tanto sobre amostras em pó (Nelson & Williamson, 1982, Beny *et al.*, 1996), como de forma microlocalizada, diretamente sobre cristais em lâminas delgadas (Boulingui, 1997, Toledo *et al.*, 1998) ou sobre material de origem biológica finamente cristalizado (Leroy, 1997, Penel *et al.*, 1997 e 1998). A microsonda eletrônica tem sido pouco utilizada para análise de C, e as experiências feitas ainda não têm tido bons resultados, até o momento. É importante ressaltar aqui que, sempre que os grãos apatíticos não são homogêneos, somente as técnicas microlocalizadas podem apresentar resultados significativos, sendo as análises sobre pó, nestes casos, apenas representativas de médias entre fases diferentes.

Substituição do ânion PO_4^{3-} por outros ânions

A substituição dos ânions PO_4^{3-} por outros ânions além do CO_3^{2-} tem sido estudada em apatitas naturais e sintéticas. Algumas destas substituições são consideradas como acopladas a outras, em mecanismos de compensação de cargas. Si, S, V, As, Cr, Ge, Se, Al, Nb e Zr, além de C, têm sido citados como elementos

possíveis de ocuparem a posição do P (Nathan, 1984, Hoggarth, 1989, McConnell, 1974); as substituições mais importantes dentre estas são por Si e S.

Vários autores encontraram correlação direta entre aumento no conteúdo em Si e em ETR, interpretando esta feição como indicadora da substituição do P pelo Si, sobretudo para compensar as substituições catiônicas, com cátions trivalentes ETR entrando no lugar do Ca^{2+} . Watson & Green (1981), Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), Roeder *et al.* (1987) e Hughes *et al.* (1991b), entre outros, notaram esta concomitância de substituições, indicando-a como mecanismo de preservação do equilíbrio de cargas, o que também pode (segundo Roeder *et al.*, 1987 e Ronsbo, 1989) ser acompanhado por entrada de Na^+ (a soma $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ teria correlação positiva com ETR^{3+} ou $\text{ETR}^{3+} + \text{Y}^{3+}$).

Segundo Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), para as apatitas do carbonatito de Kaiserstuhl, Si pode estar presente em teores moderados a altos (0,4 a 5,4% em peso de SiO_2), enquanto que S é normalmente bem mais baixo (0,2 a 0,8% em peso de SO_3), tendo sido encontradas evidências de que SiO_4^{4-} e $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ substituem PO_4^{3-} , em função da intensidade da substituição do Ca^{2+} por ETR^{3+} , de modo a serem compensadas as cargas. Hoggarth (1989), sintetizando os dados de apatitas em carbonatitos, menciona que os teores em SiO_2 nestas apatitas são variáveis, podendo chegar a valores importantes (0,X a X% em peso de SiO_2).

Ronsbo (1989), estudando as relações entre as substituições por ETR em apatitas de Ilimaussaq, encontrou teores de até 8% em peso de SiO_2 , nas amostras mais enriquecidas em ETR. Baumer *et al.* (1990) caracterizaram a presença de SO_4^{2-} e de SiO_4^{4-} em apatitas a partir de análises por espectroscopia de absorção no Infravermelho, relacionando estes íons a substituições dos ânions PO_4^{3-} .

Liu & Comodi (1993), estudando apatitas de carbonatitos e de rochas alcalinas, concluíram também que os teores em SiO_2 podem variar muito, mesmo numa mesma amostra, tendo chegado a valores de 0,16 a 4,88% em peso de SiO_2 . Estes autores conseguiram relacionar a presença de SiO_4^{4-} nas apatitas com a presença de determinadas bandas de absorção no InfraVermelho. A partir de seu estudo, estes autores afirmam que altas relações Si/S, C/S, Sr/Mn e baixa razão F/OH, juntamente com conteúdos consideráveis em ETR, Si e CO_3^{2-} foram considerados característicos de apatitas provenientes de estágios carbonatíticos precoces, sendo feições distintivas das apatitas de rochas alcalinas relacionadas.

O ânion sulfato tem dimensão similar ao ânion fosfato e apresenta uma configuração também tetraédrica, não causando, portanto, problemas estruturais como a substituição por CO_3^{2-} , embora apresente o problema da diferença de carga, necessitando, portanto, de compensações com outras substituições acopladas. O teor em enxofre é normalmente baixo nas apatitas de carbonatitos, variando, segundo Hoggarth (1989), de 0,0X a 0,X% SO_3 . Petrov & Zhuravel (1971, *apud* Hoggarth, 1989) encontraram valores incomumente elevados de SO_3 (até 2,98% em peso).

Nas apatitas de origem sedimentar, a presença do ânion sulfato foi observada em teores de até 5% em peso (Vasileva *et al.*, 1958, Whippo & Murowchick, 1967, ambos *apud* Trombe & Montel, 1980, e Lehr, 1967). McArthur (1978) encontrou teores médios de 2,9% SO_4^{3-} para francolitas de fosforitos de várias partes do mundo.

Nos estudos de síntese, a diferença de carga entre os íons fosfato e sulfato foi geralmente compensada pela substituição parcial dos cátions bivalentes por monovalentes como o Na (Trombe & Montel, 1980). Estes autores, também em trabalhos experimentais, sintetizaram, a 700°C, uma apatita com sulfato localizado nos canais, denominada por eles de sulfatoapatita do tipo A, em analogia à carbonatoapatita tipo A.

Dentre outros elementos formando ânions passíveis de ocuparem a posição do PO_4^{3-} , Zr foi mencionado por Prins (1973), que encontrou teores entre 480 a 1580ppm deste elemento em apatitas de carbonatitos africanos, sugerindo sua localização no sítio do P.

As substituições aniônicas nas apatitas - o sítio monovalente

O flúor é o ânion mais comum nesta posição em estruturas apatíticas de origem mineral. Pode, conforme já foi mencionado, ser encontrado em excesso estequiométrico, o que está provavelmente ligado à compensação de cargas necessária pela substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e, neste caso, não estaria nos canais. Pode ainda ser encontrado em quantidades baixas, tanto em carbonatitos como em foscoritos (Sommerauer & Katz-Lehnert, 1985 e ainda Rinskaya-Korsakova, 1979 e Borodin *et al.*, 1973 *apud* Hoggarth, 1989). Latil & Maury (1977), em estudo experimental de síntese de apatitas hidrotermais, concluíram que a fluorapatita é a forma estável para a qual tendem as apatitas deste ambiente.

Segundo Hoggarth (1989), em síntese sobre apatitas de carbonatitos, e Dawson *et al.* (1996), em estudo sobre apatitas de sete carbonatitos africanos, os teores em F nas apatitas destes complexos variam em torno de 2% em peso (entre 0,9 a 3,8 em Hoggarth, 1989, considerando vários estudos anteriores, e entre 1,7 a 2,9% em Dawson *et al.*, 1996). O valor de saturação em F^- no sítio aniônico monovalente corresponde a 3,67% em peso, conforme citado anteriormente.

Le Bas & Handley (1979), estudando apatitas associadas a cinco tipos de rochas máficas, alcalinas e carbonatíticas, encontraram, para as apatitas de carbonatitos, teores de 3,06 a 3,42%. Drinkwater *et al.* (1990) encontraram, nas apatitas da intrusão de Dufrek (Antártida), teores em F de 2,6 a 3,5% em peso. Walter (1991) encontraram valores de 0,9 a 2,6% em peso em F em apatitas de diferentes gerações na carbonatito de Juquiá (Brasil). Liu & Comodi (1993) apresentaram análises consideradas representativas de apatitas de oito carbonatitos em várias partes do mundo, onde os teores variam de 0,8 a 2,1% em peso. Pereira (1995) encontrou teores de 0,6 a 4,7% em F nas apatitas de Catalão I (GO), em análises à ME. Torres (1996), analisando à ME várias apatitas de Araxá (MG), encontrou teores de 1,8 a 3,5% em apatitas de carbonatito, de 1,4 a 3,7% em apatitas de magnetitito, 0,9 a 3,3% em apatitas de apatitito, 2,2 a 4,3% em apatitas supérgenas. Lenharo (1994) encontrou os seguintes teores em porcentagem em peso de F para apatitas de vários maciços carbonatíticos brasileiros, em análises de concentrados fosfáticos, por FRX: Itapirapuã: 3,3 a 3,4%; Jacupiranga: 1,5 a 2,0%; Juquiá: 1,9 a 3,4%; Tapira: 1,2 a 1,7%; Araxá: 1,9 a 3,1%; Catalão I: 1,8 a 2,9% e Ipanema: 1,6 a 2,0%.

Podem ocupar este sítio, além do flúor, os ânions OH^- e Cl^- , formando membros de uma solução sólida. Wallaeys (1951, *apud* Montel, 1968) observou a

substituição de OH^- por CO_3^{2-} e por F^- e Young & Elliot (1966) mostraram a substituição de Cl^- por OH^- .

Para as rochas ígneas, a composição da apatita neste sítio (F-Cl-OH) pode ser vista como um indicador da evolução da fugacidade dos voláteis nos processos magmáticos (Stormer & Carmichael, 1971, Brown & Peckett 1977 e Treloar & Colley, 1996, entre outros). Também CO_3^{2-} , formando as apatitas com carbonatação do tipo A discutidas anteriormente, além de Br^- , I^- e O^{2-} , podem ocupar os canais, como citado por vários autores, especialmente por McConnell (1974). Em estudos de síntese, tem sido possível a obtenção de vários membros de todo o espectro de substituições neste sítio (Börgstrom, 1932, *apud* Eliot & Young, 1968, Klement, 1938, *apud* Montel, 1968, Carobbi, 1950, *apud* Larsen *et al.*, 1952, Wallaeys & Chaudron, 1950, *apud* Trombe *et al.*, 1968 e Latil & Maury, 1977, entre outros).

Segundo Nathan (1984), Elliot *et al.* (1985) e Vignoles *et al.* (1980), entre outros, a carbonatação do tipo A nas apatitas parece ser possível apenas em materiais sintéticos preparados a altas temperaturas e materiais biológicos, embora Brassens (1975, *apud* Nathan 1984) tenha defendido a existência das duas posições aniônicas para o CO_3^{2-} em apatitas naturais de fosforito do Marrocos. A localização de íons CO_3^{2-} nos canais, sítios normalmente ocupados por ânions monovalentes, provoca um aumento no seu diâmetro, e pode ser facilitada em apatitas cuja composição catiônica determinou um alargamento nestes canais, como é o caso das apatitas com bário, com parâmetro *a* maior (Montel, 1968).

Cl é geralmente baixo para as apatitas de rochas ígneas, sendo que Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), estudando as apatitas de Kaiserstuhl, encontraram teores em Cl relativamente elevados e incomuns.

Liu & Comodi (1993), estudando apatitas de várias origens, encontraram teores importantes em Cl apenas nas apatitas de rochas alcalinas de Vulture (Itália), sendo que todas as outras (de carbonatitos, outras rochas alcalinas, foscoritos, pegmatitos, veios hidrotermais e rochas metamórficas) apresentaram teores negligenciáveis em Cl (menos de 0,15% em peso).

As características ópticas das apatitas variam, segundo Deer *et al.* (1971), com as substituições neste sítio. Assim, os índices de refração são mais altos para as cloroapatitas, diminuindo com a substituição do cloro por OH^- e mais ainda por F^- . A birrefringência é mais baixa para a cloroapatita e intermediária para a fluorapatita. A substituição do P por C no outro sítio aniônico (tipo B) pode tornar a birrefringência sensivelmente mais alta.

O CONTEÚDO CATIÔNICO DAS APATITAS

O cálcio das posições Ca1 e Ca2 pode ser substituído por Na, K, Ag, Sr, Mg, Mn, Al, Fe, Pb, Ba, Sn, Zn, Cd, Sc, Y, ETR, Bi, U e ainda outros, como citam diversos autores (entre eles Larsen *et al.*, 1952, Cockbain, 1968, McConnell, 1974, McArthur, 1978, Fransolet & Schreyer, 1981, Nathan, 1984, Hoggarth, 1989, Nounah *et al.*, 1990 e 1992, Liu & Comodi, 1993, Sery *et al.*, 1996 e Dawson *et al.*, 1996).

As substituições catiônicas ocorrem não apenas em função das disponibilidades e condições do ambiente de formação do mineral, mas também em

função da necessidade de compensação de cargas pelas substituições aniônicas, conforme já discutido anteriormente. Mesmo a ocorrência de deficiências em cátions foi já aventada para explicar parcialmente estas compensações (Gulbrandsen *et al.*, 1966, para francolitas e Posner & Perloff, 1957, e Berry, 1967, *apud* Nathan, 1984, para hidroxiapatitas de origem orgânica).

Para as francolitas, de origem sedimentar, têm sido citadas principalmente as substituições por Na^+ , Mg^{2+} e Sr^{2+} . Muitos dos artigos publicados dão maior importância às substituições aniônicas, citando as substituições catiônicas apenas como mecanismos de compensação de cargas em função das substituições aniônicas (McClellan, 1980).

Gulbrandsen (1966), analisando grande quantidade de amostras do fosforito da Formação Phosphoria (EUA), encontrou teores médios em peso de 0,3% MgO , 0,6% NaO , 0,5% K_2O , 1,1% FeO , 1,7% Al_2O_3 e 0,1% TiO_2 , dos quais nem tudo pode ser considerado como integrante da estrutura das apatitas, segundo o autor. Fischer & McConnell (1969) sintetizaram apatitas com mais de 20% em peso de Al_2O_3 , com a maior parte do Al substituindo Ca, mas também substituindo P.

McArthur (1978), analisando apatitas de origem sedimentar amplamente distribuídas pelo mundo, encontrou teores médios, recalculados para carbonatoapatitas puras, de 1,4% em peso para Na e 0,24% para Sr. Liu & Comodi (1993), em análises de apatitas de várias origens, encontraram teores muito baixos em Na_2O para apatitas de rochas ígneas, em oposição a teores bem mais elevados para apatitas sedimentares (0,5% Na_2O).

Nas apatitas de carbonatitos, a substituição por ETR é muito importante, refletindo a composição do magma e sua evolução, tendo sido publicados muitos artigos a respeito. A apatita é considerada como um dos mais importantes minerais no controle da variação em ETR das rochas ígneas (Hughes *et al.*, 1991b). Os artigos utilizando técnicas não pontuais de análise apresentam dados para grande parte do grupo dos elementos terras raras, enquanto que as análises microlocalizadas, que têm a vantagem de atingir somente sítios selecionados dos cristais de apatita, freqüentemente heterogêneos, fornecem dados geralmente apenas para os elementos mais leves do grupo, e não permitem tecer considerações sobre a questão da proporção relativa entre os componentes deste grupo de elementos.

A substituição por ETR ocorre sempre associada a outras para que haja compensação das cargas. Hughes *et al.* (1991b) concluíram que a substituição do Ca^{2+} por ETR^{3+} ocorre através da combinação

As mesmas substituições foram indicadas por Ronsbo (1989), estudando as substituições acopladas envolvendo ETR, Na e Si nas apatitas de Ilímaussaq.

Segundo Hoggarth (1989), o conteúdo em ETR nas apatitas de carbonatitos varia de menos de 1% a mais de 8% em peso da somatória dos óxidos dos elementos do grupo. O carbonatito de Chernigov, Ucrânia (Vil'kovich & Pozharitskaya, 1982 *apud* Hoggarth, 1989) apresenta apatitas com 8,3% em TR_2O_3 ; as apatitas do carbonatito de Oka também são particularmente ricas, apresentando teores

de 1,3 a 7,7% em TR_2O_3 (Girault, 1966 *apud* Hoggarth, 1989, e Mariano, 1989). Outros teores encontrados na literatura, ainda segundo Hoggarth (1989), parecem refletir a presença de impurezas. Ronsbo (1989) encontrou teores de até 16% em ETR para apatitas da intrusão alcalina de Ilímaussaq. Por outro lado, exemplos de apatitas com teores baixos em ETR nos são dados por Nash (1972) e Kapustin (1982), ambos *apud* Hoggarth (1989), além de alguns tipos de apatitas analisados por Ferrari (1999) para Juquiá e Anitápolis, e Toledo *et al.* (1998), para Catalão I.

Rimskaya-Korsakova *et al.* (1979) notaram que há um enriquecimento em ETR nas apatitas de carbonatitos tardios em relação às fases iniciais, no carbonatito de Kovdor. Contrariamente, Balashov & Pozharitskaya (1968, *apud* Hoggarth, 1989) encontraram um aumento em ETRP dos estágios iniciais para os estágios intermediários de desenvolvimento dos carbonatitos de Kola, feição esta creditada a mudanças na alcalinidade do magma.

De modo geral, a alta razão ETRL:ETRP é típica das apatitas de carbonatitos. Segundo Hoggarth (1989), esta razão pode chegar a 300:1, como é o caso das apatitas de Gatineau. As únicas apatitas de carbonatito vulcânico apresentadas na literatura (Roeder *et al.*, 1987) mostraram teores totais de TR_2O_3 de 0,52% em peso, com fraco enriquecimento nos elementos leves ($\text{La}:\text{Lu} = 19:1$). Trabalhos experimentais de Fleet & Pan (1995a e b) confirmam esta preferência da estrutura apatítica pelos ETRL.

Ce é o ETR mais importante nesta posição. Teores de até 11% em TR_2O_3 foram já registrados (McKeown & Klemic, 1957 *apud* Deer *et al.*, 1971), mas em material intercrescido com monazita, o que deixa margens a dúvidas quanto à localização destes ETR na estrutura das apatitas. Liu & Comodi (1993) encontraram teores de 0,17 a 1,21% em $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$, em apatitas de carbonatitos de estágios iniciais. Dawson *et al.* (1996), estudando apatitas de carbonatitos africanos, encontraram teores diferenciados nos complexos estudados, sendo que as apatitas de Tundulu apresentaram maiores valores, alcançando 0,85%, 0,39% e 0,36% respectivamente para Ce_2O_3 , La_2O_3 e Nd_2O_3 . Os elementos terras raras mais pesados encontram-se sempre em teores próximos ou abaixo dos limites de detecção da microsonda eletrônica, equipamento utilizado nestas análises.

Rae *et al.* (1996), estudando apatitas metassomáticas associadas a granito-gnaisses, quartzitos, basaltos e sienitos do sul da Groenlândia, cujos cristais apresentavam diferenças entre as partes centrais e as partes periféricas, mostraram uma clara relação entre a substituição do Ca por ETR e o aumento de SiO_2 , como mecanismo compensador de cargas, usando microsonda eletrônica, imagens de elétrons retroespalhados e catodo luminescência. Nestas apatitas, também foi caracterizada a presença de Sr (0,06 a 2,69% em peso de SrO), enquanto Na foi considerado extremamente baixo. A mesma correlação direta entre aumento no conteúdo em Si e em ETR foi encontrada por Roeder *et al.* (1987), Watson & Green (1981) e Hughes *et al.* (1991a e b), igualmente indicando-a como mecanismo de preservação do equilíbrio de cargas, o que também pode (segundo Roeder *et al.*, 1987 e Ronsbo, 1989) ser acompanhado por entrada de Na ($\text{Na}^{2+} + \text{Si}^{4+}$ teriam correlação positiva com ETR^{3+} ou $\text{ETR}^{3+} + \text{Y}^{3+}$), como já foi mencionado.

Mackie & Young (1973), estudando experimentalmente a entrada de Nd em apatitas, concluíram que este elemento entra em ambas as posições do Ca quando o dopante utilizado é NdF_3 , e apenas na posição Ca2 quando o dopante utilizado é NdO_3 . Hughes *et al.* (1991a e b) estudaram o ordenamento estrutural de Sr e ETR em apatitas naturais, mostrando que as ligações Ca1-O e Ca2-O apresentaram variações irregulares com o conteúdo em Sr e ETR e os dados de refinamento das ocupações dos sítios Ca1 e Ca2 indicaram uma preferência dos ETR leves e Sr pela posição Ca2. Fleet & Pan (1995b), também em estudos experimentais, concluíram que a razão da ocupação pelos ETR nos sítios Ca1 e Ca2 de fluorapatitas sintéticas monossubstituídas (apenas um ETR) (ETR-Ca1/ETR-Ca2) decresce de 4,04 para La-FAp para 0,86 para Lu-FAp. Fleet & Pan (1997), ampliaram o estudo experimental para fluorapatitas bissubstituídas, aproximando-se, portanto, das apatitas naturais, e concluíram que a razão entre a ocupação do sítio Ca1 e do sítio Ca2 apresenta valores menores do que para as fluorapatitas monossubstituídas e ainda que as discrepâncias no fracionamento intracristalino entre apatitas de múltipla substituição e apatitas de monossubstituição decresce com o decréscimo na concentração em ETR. Os mesmos autores consideraram que estas observações não poderiam ser aplicadas para apatitas naturais em virtude da sua complexidade química e das diferenças nas temperaturas de formação em relação às condições dos experimentos.

Apatitas supérgenas associadas à alteração de apatitas primárias de rochas alcalino-carbonatíticas apresentam em geral teores bem mais baixos em ETR, mostrando que estes substituintes são preferencialmente lixiviados (Rimskaya-Korsakova *et al.*, 1979, Kapustin, 1977 *apud* Hoggarth, 1989, Walter, 1991, Pereira, 1995 e Toledo *et al.*, 1998 e Ferrari, 1999). Análises de apatita laterítica de Tapira (Brasil) apresentadas por Roeder *et al.* (1987), mostraram uma distribuição dos ETR beneficiando os ETRP, com a razão La:Yb atingindo valores muito mais baixos que o normal para as apatitas de carbonatitos. Por outro lado, pode ser esperado um enriquecimento em Ce em apatitas formadas em condições oxidantes de superfície, devido à possibilidade do Ce ser oxidado e tornar-se menos móvel que os outros ETR.

No âmbito da investigação dos ETR em apatitas, o fenômeno da catodo luminescência é de especial valia (Mariano & Ring 1975, Mariano 1976, 1988 e 1989b, Knuston *et al.* 1985, Marshall, 1988, Blanc *et al.*, 1994). Este fenômeno ocorre devido à presença de substituições em suas estruturas, sendo que os principais elementos ativadores são Mn^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} e Eu^{2+} , e permite o estudo de zonações químicas não detectáveis aos Microscópios Óptico e Eletrônico de Varredura (imagens de elétrons retroespalhados e análises EDS) e mesmo à Microsonda Eletrônica, pois variações de concentrações nos elementos ativadores abaixo de 100ppm já geram modificações nas cores de CL. Os espectros de CL são, em geral, comparados com espectros de apatitas naturais e sintéticas saturadas com elementos ativadores, para interpretação, e correspondem bem às cores observadas nos equipamentos de CL montados em M.O.

Mariano & Ring (1975) estudaram a catodoluminescência ativada pelo Eu em apatitas e outros minerais, concluindo que o estado de oxidação deste elemento e, portanto, as condições do meio de formação do mineral, pode ser obtido por estas observações. Mariano & Ring (1975) e Mariano (1976) mostraram que apatitas de

carbonatito, ao contrário de apatitas de rochas ígneas e metamórficas comuns, luminescem em azul com a excitação por catodo, devido à emissão do Eu^{2+} a 410-430 μm . A razão $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}_{\text{total}}$ foi determinada por Moroshkin & Gorobets (1985 *apud* Hoggarth, 1989) a partir das características de catodo-luminescência, tendo sido esta razão considerada um bom indicador das condições de oxiredução.

Campbell & Henderson (1977), estudaram apatitas do depósito de Bayan Obo, na China, mineralizado em ETR, Nb e Fe, que ocorrem de quatro formas distintas: em grãos cuja composição química mostra substituições mínimas e apresentando CL amarela-cinza, em grãos anédricos, enriquecidos em ETR e com CL rosa/creme/cinza, em grãos de veios, enriquecidos em ETR e em Sr e com CL amarela/creme e, finalmente, outro tipo associado a veios de fluorita, em grãos grandes, euédricos, de apatita pura, com CL creme/cinza. Neste estudo, as características de composição, determinadas à M.E., e de CL, integradas com a forma de ocorrência, permitiram aos autores interpretar a gênese de cada tipo; o tipo 1 seria sedimentar, ocorrendo em camadas não muito deformadas; a justaposição de massas de apatita tipo 2, em volta das do tipo 1, sugere que seja um produto de transformação deste, por fluidos derivados de fonte carbonatítica profunda; o tipo 3 seria ainda posterior, com a formação de veios, provavelmente derivados da mesma fonte carbonatítica; as informações para a geração do tipo 4 são menos conclusivas. Este é um dos poucos trabalhos sobre apatitas que utiliza a micromorfologia, ou seja, o estudo das relações espaciais entre os minerais, para interpretar sua cronologia. As amostras indeformadas utilizadas permitiram documentar a heterogeneidade das apatitas presentes e de relacionar as cores de CL encontradas com as análises microlocalizadas efetuadas.

Roeder *et al.* (1987) fizeram um estudo comparativo das observações e análises de espectros de CL sobre apatitas de diversas origens, ígnea, hidrotermal e intempérica, com análises químicas pontuais de ETR em microsonda eletrônica e de prótons, indicando que as fortes mudanças nos espectros visíveis produzidos por mudanças sutis na composição em elementos traços torna a técnica útil para distinguir diferentes estágios de crescimento cristalino. Ressaltam, ainda, que a técnica encontra grande aplicação na exploração dos carbonatitos, usada para estimar a distribuição e as espécies de ETR presentes nos minerais. Estes autores concluíram que a altura relativa entre o pico de Sm em relação ao de Dy pode ser um bom indicador para o grau de enriquecimento de ETR leves ou pesados. Observaram também que a presença de Mn^{2+} (com um pico muito largo) diminui a resolução dos picos de Sm e Dy. Verificaram que a apatita do perfil laterítico australiano estudado, com grande quantidade de Mn^{4+} , mostra boa resolução dos picos de Sm e Dy, indicando baixa influência de Mn^{2+} , apesar dos baixos teores em ETR.

Nasraoui (1996) estudou separadamente as apatitas presentes nos tipos litológicos do complexo carbonatítico de Lueshe (antigo Zaire) e as apatitas residuais presentes na fácies apatítica da parte inferior de perfil de alteração laterítica. Segundo o autor, as diferenças encontradas nas cores observadas devem corresponder apenas a diferenças sutis de composição, não detectáveis nas análises à Microsonda Eletrônica. A presença da raia correspondente a Eu^{2+} dá indicações sobre as condições de oxidação (fugacidade de O_2) durante a cristalização das apatitas. Menciona ainda que a apreciação precisa das cores de CL é relativamente subjetiva e

que a decomposição dos espectros pode superar esta dificuldade, dando as posições e as intensidades dos picos dos diversos ativadores presentes. O autor não fez o mesmo estudo para as apatitas do minério crandalítico (nível superior do perfil sobre o carbonatito de Lueshe), o que teria sido muito importante para evidenciar modificações (ou sua ausência) que as apatitas residuais poderiam sofrer durante o desenvolvimento do perfil.

Recentemente, Santos (1998) aplicou esta ferramenta associada à observação micromorfológica, demonstrando a sua importância para caracterizar apatitas sãs e alteradas e seu comportamento diferencial no processo industrial de concentração para o minério apatítico de Tapira (Brasil).

Mesmo reconhecendo a importância do estudo do fenômeno da Catodoluminescência em apatitas, que pode contribuir para o esclarecimento dos problemas de gênese e evolução dos materiais ígneos, Murray & Oreskes (1997) mencionaram que a eficácia desta ferramenta de reconhecimento e caracterização pode ser prejudicada pois a orientação cristalográfica dos cristais e o envelhecimento da luminescência podem causar variações nas cores, intensidades e espectros de CL.

Entre os outros elementos, além dos ETR, que podem ocupar o sítio do Ca, Sr é um exemplo comum. Experimentos de síntese de apatitas com Sr foram feitos por Klement (1939) e Carobbi (1950), ambos *apud* Larsen *et al.* (1952). Estes autores apresentaram uma apatita muito rica em Sr (11,6% em peso de SrO), proveniente de dique sienítico em Montana (EUA), mencionando o aumento de densidade (3,35) devido a esta substituição do Ca pelo Sr. Compararam esta apatita rica em Sr com uma apatita de Kola (Rússia), anteriormente apresentada por Volkova & Melentev (1939 *apud* Larsen *et al.*, 1952), também com 11,4% em SrO e densidade de 3,355.

Hoggarth (1989), citando Brasseur *et al.* (1962), afirma que altos teores em Sr e baixos em Mn são característicos para apatitas de carbonatitos, indicando valores de até 50:1 para a relação Sr:Mn, comparada com valores menores de 0,2:1 para a mesma relação encontradas em apatitas de rochas ígneas ácidas. Outros estudos de Hoggarth (1989) apresentam valores ainda maiores para esta relação em apatitas de carbonatitos, com os teores em Sr ultrapassando 1,5%. Em geral, segundo Rimskaya-Korsakova *et al.* (1979) e Kapustin (1982), ambos citados por aquele mesmo autor, o teor em Sr nas apatitas aumenta das fases iniciais para as fases tardias de carbonatito.

Sommerauer & Katz-Lehnert (1985) encontraram teores de 0,3 a 0,8% SrO e de 0,6 a 0,9% SrO em apatitas (hidroxiapatitas) respectivamente das rochas carbonatíticas e silicáticas do complexo alcalino de Kaiserstuhl. Liu & Comodi (1993), estudando apatitas de vários ambientes geológicos, encontraram teores em SrO mais altos para apatitas hidrotermais (1,18% SrO) e mais baixos para apatitas sedimentares (< 0,2% SrO). Dawson *et al.* (1996), estudando apenas treze amostras de apatitas provenientes de sete carbonatitos africanos, publicaram dados mostrando variações de 0,3 a 2,4% em SrO, 0 a 0,22% em Na₂O e de 0 a 0,06% para FeO e MnO.

Em carbonatitos brasileiros, os dados disponíveis mostram grande diversidade nos valores de SrO em apatitas. Lenharo (1994), em concentrados apatíticos, utilizando FRX e Absorção Atômica, encontrou os seguintes teores para

apatitas de diversos maciços carbonatíticos brasileiros: Itapirapuã: 1,4 a 1,5%; Jacupiranga: 0,4 a 0,6%; Juquiá: 0,5 a 1,0%; Tapira: 0,8 a 1,1%; Araxá: 0,8 a 1,2%; Catalão I: 0,7 a 1,3% e Ipanema: 0,4% em peso em SrO. Torres (1996), em análises à Microsonda Eletrônica de apatitas de Araxá, encontrou valores entre 0,6 e 1,3% para SrO em apatitas de carbonatitos, 0,6 a 1,4% em apatitas de magnetitito, 1,7 a 5,5% em apatitas zonadas, 1,3 a 6,7% em apatita de apatitito, 0,6 a 1,5% em apatitas supérgenas. Teores de até 11% em peso de SrO foram encontrados por Toledo *et al.* (1998) em apatitas de Catalão I analisadas à Microsonda Eletrônica.

Ainda Mn^{3+} e Mn^{4+} podem substituir o cálcio, segundo Vasilieva (1958 *apud* Deer *et al.*, 1971), que mencionou também a possibilidade de que o ânion MnO_4^- entre no sítio do PO_4^{3-} . Neste sentido, o Mn desempenharia o mesmo papel do Al, que também poderia, segundo Fischer & McConnell (1969), entrar nestas duas posições cristalográficas, conforme já foi mencionado. Estes últimos autores estudaram o efeito de tratamento térmico de morinitas (fosfato raro de pegmatitos), que evolui para uma estrutura apatítica com expulsão dos voláteis e entrada de 32% de Al em porcentagem atômica substituindo os cátions e 25% substituindo P; o produto assim preparado apresentou parâmetros de cela unitária $a = 9,38 \text{ \AA}$ e $c = 6,89 \text{ \AA}$. Pieruccini (1947, *apud* Fischer & McConnell, 1969) afirmou que no máximo 2% em peso de Al_2O_3 poderia ser admitido na estrutura de apatitas.

Ba também pode estar presente, mas em quantidades muito menores que Sr, nem sempre sendo apresentado nas análises de apatitas. Kapustin (1977 e 1982, *apud* Hoggarth, 1989), encontrou teores de 0,04 a 0,19% em BaO, respectivamente em apatitas de carbonatito precoce e tardio. Larsen *et al.* (1952) determinaram teores de 0,06% em BaO nas mesmas apatitas muito ricas em SrO. Campbell & Henderson (1997), analisando apatitas do depósito de ETR de Bayan Obo, China, chegaram a teores de 0,1 a 0,6% em BaO. Torres (1996) encontrou teores de 0 a 0,3% em BaO em vários tipos de apatitas do carbonatito de Araxá (Brasil) e um pouco mais (0,1 a 1,2%) nos tipos supérgenos.

Fe, como um elemento maior na crosta terrestre, é geralmente considerado nas análises de apatitas, mas apenas Fransolet & Schreyer (1981) mencionaram argumentos para considerá-lo elemento integrante da estrutura de apatitas com propriedades ópticas incomuns, provenientes de um pegmatito granatífero australiano, com teores de até 2,2% em FeO. Esta situação foi interpretada pelos autores como devida às condições de alta temperatura e baixa fugacidade do oxigênio durante a sua formação. Para apatitas de carbonatitos em geral, Hoggarth (1989) indicou teores da ordem de 0,X% Fe e 0,X a 0,0X em MgO. Para o Na, este autor apresentou como sendo comuns teores da ordem de décimos de por cento para apatitas primárias e centésimos para apatitas secundárias. Carbonatitos e rochas ultrabásicas parecem apresentar geralmente apatitas com teores maiores em Na do que outros tipos de rochas ígneas e metamórficas. Em materiais brasileiros, Torres (1996), para apatitas de Araxá encontrou valores nulos para as apatitas primárias de carbonatito e magnetitito, média de 0,3% em Na_2O para bordas de apatita zonada, média de 0,36% para apatita de apatitito e média de zero ou 0,1% para variedades supérgenas.

A despeito da existência da piromorfita, análogo plúmbico da apatita, os teores em Pb em apatitas têm sido registrados em valores muito baixos, geralmente

menores que 10ppm (Deer *et al.*, 1971). Hoggarth (1989) apresenta análises de Pozharitskaya (1962), com valores de até 100ppm de Pb em carbonatoapatitas de veios pós-carbonatíticos da Sibéria.

Cu foi registrado nas apatitas da brecha carbonatítica de Kovdor (Rimskaya-Korsakova, 1965 *apud* Hoggarth, 1989) em teores médios de 0,44% CuO (30 a 8000ppm Cu).

Os estudos de síntese considerando substituições catiônicas referem-se principalmente a elementos de importância petrológica (ETR) ou ambiental (Cd). Williams & David (1976) estudaram a acumulação de Cd em solos, a partir de fertilizantes fosfáticos e sua assimilação por plantas.

A substituição do Ca por Cd foi estudada por Nounah *et al.* (1990 e 1992) em estudos de síntese de hidroxiapatitas; no primeiro, foi mostrado que existe uma solução sólida contínua entre o termo puramente cálcico e o termo puramente cádmico, sendo que os parâmetros cristalinos diminuem com o teor em Cd. Diminui também a estabilidade térmica da apatita com o aumento do teor em Cd; o segundo trabalho mostrou que, em flúor e hidroxiapatitas sintéticas, o Cd não está aleatoriamente localizado nas posições Ca1 e Ca2, mas tem leve preferência pela posição Ca1 na fluorapatita e pela posição Ca2 na hidroxiapatita.

Segundo Sery *et al.* (1996), as apatitas naturais usadas nos fertilizantes industriais podem conter dezenas a milhares de ppm em Cd, que não é eliminado nos processos industriais, sendo que a concentração final do produto pode exceder normas ambientais. Este estudo encontrou semelhanças entre hidroxiapatitas sintéticas com pequenas quantidades de cádmio e apatitas naturais sedimentares, e concluiu que a localização do Cd é predominantemente diluída na estrutura do mineral, com leve preferência pela posição Ca2, concordando, pois, com Nounah *et al.* (1992). Em apatitas de origem carbonatítica, os teores em Cd são menos importantes, não sendo este elemento analisado pela grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura.

A substituição do cálcio por Cr tri e hexavalente foi mencionada por Minguzzi (1941, *apud* Fischer & McConnell, 1969) em cloroapatita sintética. A presença deste cátion também foi discutida por Banks & Jaunarajs (também *apud* Fischer & McConnell, 1969), que consideraram a presença de Cr pentavalente.

U e Th são elementos geralmente muito empobrecidos nas apatitas. Hoggarth (1989) apresenta alguns dados da literatura: Puchelt & Emmermann (1976, *apud* Hoggarth, 1989) registraram 23 e 15ppm de U e 18 e 22ppm em Th para dois espécimes apatíticos de Kaiserstuhl. Bell *et al.* (1987, *apud* Hoggarth, 1989) encontraram teores de 1,79ppm em U e 14,1ppm em Th em apatitas do carbonatito de Borden, Canadá. Bulakh (1984, *apud* Hoggarth, 1989), encontrou 0,13% em ThO₂ em apatitas do carbonatito de Kovdor. Gold *et al.* (1986, *apud* Hoggarth, 1989), analisaram apatitas do carbonatito de Oka com 1,6 a 101ppm em U.

Klevtsova & Borisov (1964, *apud* Hoggarth, 1989) assinalaram que Na⁺ e Ce³⁺ teriam preferência pelo sítio Ca1, enquanto que Sr²⁺ pelo sítio Ca2, na estrutura apatítica da belovita, de fórmula ideal (Na₂Ce₂) Sr₆ (PO₄)₆ (OH)₂. Borisov & Klevtsova (1964, *apud* Hoggarth, 1989) sugeriram que, em baixas concentrações, todos estes três

elementos entrariam preferencialmente na posição Ca2. Khudolozhkin *et al.* (1972, *apud* Hoggarth, 1989) relacionaram Sr e Ce à posição Ca2 e Na à posição Ca1.

EFEITO DAS SUBSTITUIÇÕES NAS APATITAS

Uma questão importante discutida na literatura é o efeito das substituições iônicas na estabilidade (solubilidade) e na estrutura (modificação nos parâmetros de cela unitária e, portanto, na densidade do mineral), além de modificações nas propriedades ópticas das apatitas, já mencionadas anteriormente.

Segundo Altschuler (1973), a fluorapatita é marcadamente menos solúvel que a hidroxiapatita e que a francolita. Não obstante, não há exemplos de precipitação de fluorapatita em detrimento da francolita no ambiente marinho.

Vários outros autores mencionam o aumento da solubilidade das apatitas com o aumento da substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , que teria um efeito desestabilizador da estrutura (Chien & Black, 1976, Vieillard, 1978, Jahnke, 1984). Anteriormente, LeGeros *et al.* (1968) já haviam demonstrado o efeito da presença de CO_3^{2-} na cristalinidade e na morfologia dos cristalitos, indicando que a menor dimensão dos cristalitos de apatitas carbonatadas acarreta o aumento da superfície específica, e aumenta a velocidade de dissolução. Concluiu que a presença de CO_3^{2-} perturba a cristalização. Lehr *et al.* (1968) observou as mesmas mudanças em francolitas naturais: enfraquecendo a sua estrutura, a entrada de carbonato tornaria a apatita mais solúvel. Esta propriedade, segundo Nathan (1984) é prejudicial para as apatitas de tecidos biológicos mas pode ser considerada vantajosa para as apatitas minerais utilizadas na fabricação de fertilizantes.

Por outro lado, Jahnke (1984), em experimentos de síntese de apatitas, observou que não há perda de cristalinidade com o aumento da substituição por CO_3^{2-} . Gron *et al.* (1963, *apud* Jahnke 1984), não observaram mudanças na solubilidade de hidroxiapatitas com a substituição por CO_3^{2-} . Ainda segundo Jahnke (1984), é normalmente difícil interpretar quantitativamente os dados de solubilidade das apatitas porque a estequiometria inicial do sólido frequentemente não é precisamente conhecida e ainda pela possibilidade de ocorrência de fases múltiplas.

LeGeros & LeGeros (1984), trabalhando com tecido ósseo humano, registraram que a incorporação do CO_3^{2-} na estrutura da apatita afeta suas propriedades, causando redução do tamanho dos cristais, evolução na sua forma, passando de agulhas e bastonetes para cristais axiais, causando também estiramento interno e instabilidade química, aumentando a solubilidade e diminuindo a estabilidade termal. Ao contrário, a assimilação de F^- , nestas apatitas de tecidos ósseos, aumenta o grau de cristalinidade, diminui o grau de tensão interna devido ao aumento da estabilidade da estrutura, diminuindo a solubilidade e aumentando a estabilidade termal, ocorrendo contração do eixo *a* sem modificação no eixo *c*. Além disso, notaram que a substituição do Ca^{2+} por Sr^{2+} provoca uma expansão em ambos os eixos *a* e *c*, e que este efeito pode ser distorcido pela substituição simultânea de F^- por OH^- . O Sr^{2+} também pode estar relacionado a uma baixa solubilidade.

A substituição por Sr, descrita por Larsen *et al.* (1952) nos EUA e por Volkova & Melentev (1939, *apud* Larsen *et al.*, 1952), na península de Kola, Rússia, foi

apontada como responsável pelo aumento na densidade destas apatitas, atingindo valores de 3,55, já mencionados anteriormente, para ambas as localidades.

A complexidade das substituições que podem ocorrer simultaneamente nas apatitas (diferentes cátions, tanto na posição Ca1 como na posição Ca2, e diferentes ânions, no sítio monovalente e no sítio do PO_4^{3-}) provocam efeitos aditivos ou contrários em suas estruturas e, conseqüentemente, em suas propriedades físico-químicas e nas dimensões da cela unitária, sendo geralmente muito difícil a correlação entre os parâmetros e as substituições realmente presentes numa dada apatita. Não obstante, parâmetros de cela unitária calculados relacionando os substituintes na apatita são utilizados freqüentemente na literatura para definir francolitas altamente substituídas e as variações nos graus de substituições (principalmente Ca^{2+} por Na^+ e Sr^{2+} e PO_4^{3-} por CO_3^{2-} e SO_4^{2-}) são utilizadas para interpretações paleoambientais (variação ou não da composição da água oceânica) e de evolução do material considerado, em termos de soterramento maior ou menor e ocorrência de alterações posteriores, intempéricas, diagenéticas ou metamórficas.

Kreidler (1967, *apud* McClellan 1980) apresentou uma avaliação geral dos efeitos das substituições nos parâmetros cristalinos das apatitas. Segundo este autor, substituições de cátions nas posições A têm maior efeito sobre os parâmetros, que, neste caso, variam proporcionalmente; substituições nas posições do ânion fosfato têm menos efeito que as da posição catiônica, porém resultam em variações do parâmetro *a* duas vezes maiores que do parâmetro *c*; as substituições na posição do ânion monovalente têm o menor efeito sobre os valores dos parâmetros.

McConnell (1974) encontrou valores de *a* e de *c* sempre maiores (para FAp, OHAp e ClAp), quanto maiores forem os cátions substituintes do Ca^{2+} (Sr, Pb, Ce, La e Ba) e vice-versa (Cd), concordando com Kreidler (1967, *apud* McClellan 1980).

O efeito das substituições catiônicas na variação dos parâmetros de cela da apatita tem sido bem menos estudado que o efeito das substituições aniônicas. Lenharo (1994), a partir da idéia de que a substituição do Ca^{2+} por cátions maiores provoca aumento simultâneo dos parâmetros *a* e *c*, como na estrôncio-fluorapatita (9,72 Å e 7,28 Å), em integração com os efeitos das substituições aniônicas e ainda utilizando outras técnicas, demonstrou a presença de Sr em várias apatitas de maciços carbonatíticos brasileiros.

A variação dos parâmetros cristalográficos como indicador da quantidade de CO_3^{2-} na estrutura deste mineral tem sido apresentada por muitos autores. McClellan & Lehr (1969), estudando apatitas principalmente sedimentares mas também ígneas e metamórficas, mostraram que a substituição do ânion fosfato pelo ânion carbonato provoca uma diminuição do parâmetro *a*, de 9,37 Å para 9,32 Å, considerando relações molares CO_3/PO_4 de 0 a 0,3, respectivamente.

Vignoles & Bonel (1978) sintetizaram fluorapatitas carbonatadas, bem cristalizadas, cujas medidas de parâmetro *a* diminuem progressivamente com o teor em CO_3^{2-} , determinado por dosagem química e por termogravimetria.

Lenharo (1994), sintetizando as informações da bibliografia, conclui que, a partir da fluorapatita com parâmetros cristalográficos de 9,37 Å e 6,88 Å para *a* e *c* respectivamente, a substituição do Ca^{2+} por um cátion maior (Sr, Ba, Ce, La) provoca o

aumento simultâneo dos parâmetros a e c , como na estrôncio-fluorapatita (9,72 Å e 7,28 Å). A substituição do ânion por outro maior, como OH^- , resulta na expansão do eixo a e contração do eixo c , como na hidroxiapatita (9,43 Å e 6,88 Å). A substituição do fosfato por carbonato causa uma diminuição do parâmetro a e um aumento no parâmetro c , como na carbonatoapatita tipo B (9,36 Å e 6,89 Å).

Segundo LeGeros (1965, *apud* Nelson & Williamson, 1982), a substituição de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} causa a contração em a e expansão em c , com o que concordam muitos outros autores; esta variação do parâmetro a é explicada pela introdução do CO_3^{2-} , que apresenta uma estrutura planar, com baixa distância interatômica entre os oxigênios na molécula (2,11Å), quando comparada ao grupamento PO_4^{3-} , que tem estrutura tetraédrica e distância interatômica entre os oxigênios de 2,54Å. LeGeros (1985) confirmou estes efeitos da introdução de CO_3^{2-} nas apatitas (contração de a e expansão de c) e ainda expansão de a e de c pela introdução de Sr.

De acordo com Liu & Comodi (1993), o aumento de OH^- no sítio do ânion monovalente, em substituição ao F^- , causa aumento de ambos os parâmetros, mantendo quase constante a razão c/a . CO_3^{2-} e Cl^- controlam fortemente a razão entre os parâmetros, tendo influências opostas; em apatitas predominantemente fluoradas, especialmente sedimentares, o parâmetro a é basicamente influenciado pela substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} , diminuindo, enquanto c permanece independente do conteúdo em carbonato. Já pequenas quantidades de Cl^- no canais aumentam o valor de a e diminuem o valor de c , resultando em fortes mudanças na razão c/a .

A tabela 1 mostra um conjunto parâmetros de cela unitária de apatitas principalmente relacionadas a maciços carbonatíticos, calculados por vários autores.

Tabela 1 - Parâmetros de cela unitária determinados por vários autores para apatitas de diversos maciços carbonatíticos e alguns compostos sintéticos de mesma estrutura.

	a	c	% CO ₂
Fap (Winchell, 1951, apud Larsen <i>et al.</i> , 1952)	9,38	6,89	
Sr Fap (Larsen <i>et al.</i> , 1952)	9,41	6,91	
OH ap (Klement, 1939, apud Larsen <i>et al.</i> , 1952) sint.	9,42	6,94	
Sr OH ap (Klement, 1939, apud Larsen <i>et al.</i> , 1952) sint.	9,76	7,21	
Fap Durango (Young <i>et al.</i> 1969)	9,391	6,878	
Fluorapatita JCPDS ficha 15-876	9,3684	6,8841	
Hidroxiap JCPDS 9-432	9,418	6,884	
Hidroxiap sint. Posner <i>et al.</i> 1958 e Skinner & Burnham 1966	9,432		
Dahlita Brophy & Nash (1968) (JCPDS 21-145)	9,419	6,886	
" McConnell (1938)	9,41	6,89	
Apatita I - Boulingui (1997)	9,38	6,88	
	9,388	6,883	
Apatita II Mabounié - Boulingui (1997)	9,341	6,886	3,47 *
	9,353	6,894	2,17*
	9,341	6,888	3,47*
Fluorapatita (Lenharo 1994)	9,37	6,88	
Sr-fluorapatita (Lenharo 1994)	9,72	7,28	
Hidroxiapatita (Lenharo 1994)	9,43	6,88	
Carbonatofluorapatita (Brophy & Nash, 1968) JCPDS 31-267	9,346	6,887	
Carbonatoapatita tipo B (Lenharo 1994)	9,36	6,89	
Billaud & Boudelle (1983) Fap	a < 9,39		
OHap	a > 9,39		
Lenharo (1994) Jacupiranga Apl (méd.)	9,39982	6,88683	
Lenharo (1994) Ipanema Ap I (méd.)	9,39242	6,88861	
Lenharo (1994) Ipanema ap I (var.)	9,39193	6,88563	
Lenharo (1994) Ipanema Ap II (méd.) pouca precisão	9,36333	6,87282	
Lenharo (1994) Tapira Ap I (méd.)	9,40591	6,89159	
Lenharo, (1994) Tapira Ap II (méd.)	9,37075	6,87316	
Lenharo (1994) Araxá Ap I (méd.)	9,39977	6,89024	
Lenharo (1994) Araxá Ap II (méd.)	9,36196	6,87155	
Lenharo (1994) Catalão I Ap I (méd.)	9,39393	6,89200	
Lenharo (1994) Catalão I Ap II (méd.)	9,35576	6,87983	
Lenharo (1994) B.do Itapirapuã (méd.)	9,37164	6,89562	
Lenharo (1994) Juquiá Apl (méd.) (Sr)OHF	9,39269	6,89108	
Lenharo (1994) Juquiá Apl (méd.) (OH)SrF	9,38378	6,88765	
Lenharo (1994) Juquiá Apl NaSrFCO ₃	9,37006	6,88607	
Lenharo (1994) Juquiá AplII (méd.) NaSrFCO ₃	9,36268	6,89669	
Lenharo (1994) Juquiá AplII (méd.) (Na)SiFCO ₃	9,35281	6,89295	
Lenharo (1994) Juquiá AplII (méd.) (Si)FCO ₃	9,33940	6,88349	
McClellan (1980) FAp	9,367	6,844	
McClellan & Lehr (1969) Nathan 1984	9,392	6,896	0,11
	9,322	6,900	5,91

* %CO₂ calculada a partir do parâmetro a segundo a equação de Gulbrandsen (1970)

As modificações decorrentes da substituição do PO_4^{3-} pelo CO_3^{2-} permitem que suas propriedades sejam utilizadas para a avaliação desta substituição, através de espectros de absorção no Infravermelho, espectros Raman, difração de Raios-X e ainda estudos ópticos.

Os espectros de absorção no Infravermelho também têm sido utilizados para medidas de teores de CO_3^{2-} em apatitas, notadamente em francolitas. Dois métodos principais têm sido utilizados para os cálculos quantitativos. Lehr *et al.* (1968) propuseram o cálculo de um índice CO_2 para estimar aqueles teores, índice este que seria baseado nas intensidades relativas das absorções C - O e P - O. A absorção C - O é determinada como a média do duplete ν_3 [0,5 (D1 + D2)] medido da base do *background* a 1800 cm^{-1} . A absorção P - O é medida como a intensidade da banda de vibração ν_4 entre $605 - 600\text{ cm}^{-1}$, sendo o índice expresso da seguinte forma:

$$\text{índice de CO}_2 = 0,5 (D1 + D2) / D3 \quad (\text{Lehr et al., 1968})$$

Segundo Nathan (1984) este seria, teoricamente, um método melhor para estimativas da quantidade de CO_2 do que as medidas dos parâmetros de cela unitária feitas a partir da DRX, mas, na prática, vários outros ânions podem interferir e estas avaliações seriam, portanto, apenas grosseiras. Scheib *et al.* (1984) usaram espectros de absorção no infravermelho tratados com transformada de Fourier e mostraram que, através do stripping dos espectros interferentes, pode ser determinado um índice de CO_2 praticamente livre de interferências. A absorção C - O é medida integrando a área de 1550 a 1375 cm^{-1} e a absorção P - O é medida integrando a área de 690 a 535 cm^{-1} . A fórmula calculada por estes autores, a partir de 65 análises em diferentes fosforitos foi:

$$\text{índice de CO}_2 = 0,0342 + 0,226\%\text{CO}_2 \quad (\text{Scheib, 1984})$$

Os espectros de IV de apatitas mostram, em geral, as bandas características de hidroxila, água, fosfato e carbonato. As bandas de carbonato encontram-se a 1415 e 1460 cm^{-1} , quando a substituição é do tipo B. As apatitas biológicas contêm também uma banda fraca a 1560 cm^{-1} , usualmente atribuída à substituição pelo carbonato do tipo A (nos canais). Dois métodos principais têm sido utilizados para os cálculos quantitativos. Um, proposto por Lehr *et al.* (1968), relaciona o duplete a 1415 cm^{-1} (D1) e 1460 cm^{-1} (D2) com a vibração ν_4 entre 600 a 605 cm^{-1} (D3), definindo um índice de CO_2 . Este índice foi relacionado ao teor em CO_2 por Scheib (1984).

O outro método, proposto por Santos & Clayton (1995) é, segundo seus autores, adequado para apatitas minerais de alta temperatura com substituição do tipo B de até 1% em peso de CO_2 ; este método relaciona as áreas sob os picos da banda entre 1470 e 1420 cm^{-1} do carbonato (C) e da banda entre 700 e 1420 cm^{-1} do fosfato (P). Os autores produziram um gráfico relacionando $\%\text{CO}_2$ e razão C/P e aplicaram o método a três gerações de apatitas do carbonatito de Jacupiranga, com diferentes teores em CO_3^{2-} , relacionados a sua gênese.

A espectrometria Raman tem sido muito utilizada em materiais biológicos, e seu uso em minerais não está tão desenvolvido. No entanto, pode-se aplicar a experiência obtida nos biomateriais para a avaliação do teor em CO_2 de apatitas minerais. Nelson & Williamson (1982) apresentaram uma correlação entre o

teor em CO₂ de apatitas e a largura a meia altura do pico 965cm⁻¹ do ion fosfato, já que o grau de cristalinidade dos materiais afeta a morfologia deste pico, alargando-o. Contudo, nem todos os autores concordam com este método, argumentando que, apesar do teor em CO₂ diminuir a cristalinidade das apatitas, esta diminuição deve estar também relacionada a outros fatores, como a velocidade de precipitação.

Penel *et al.* (1998) utilizaram, para hidroxiapatitas de origem biológica, um outro método de cálculo, considerando as bandas do CO₃²⁻ e do PO₄³⁻, relacionando suas intensidades e os desvios das bandas do fosfato com a entrada do CO₃²⁻. Este método de cálculo está sendo utilizado com bons resultados em apatitas dos maciços brasileiros (Toledo *et al.* 1998, Ferrari, 1999), sendo, neste caso, necessário um estudo em polarização (Tsuda *et al.*, 1994), o que não era preciso para as apatitas biogênicas devido à sua finíssima cristalização e desorientação estatística.

A Difração de Raios-X tem sido utilizada tanto através da avaliação dos parâmetros de cela unitária e sua relação com o grau de substituições, como através de equações que relacionam o teor em carbonato com o desvio de certos picos. A substituição de PO₄³⁻ por CO₃²⁻ encurta o parâmetro *a*; no entanto, as várias outras substituições que normalmente ocorrem nas apatitas naturais constituem novos fatores de modificações nos parâmetros, que podem mesmo agir em sentido inverso, tornando a questão da definição de cada uma das substituições bastante delicada. Mesmo assim, encontra-se na literatura algumas propostas de relação entre o parâmetro *a* e o teor em carbonato, como em McClellan & Lehr (1969), que forneceram um método de cálculo para os parâmetros de cela das apatitas a partir das distâncias interplanares (300), (310) e (210) para o parâmetro *a* e (002) para o parâmetro *c*:

$$c = d(hkl) \cdot 2 \quad \text{e} \quad d(hkl) = a / \sqrt{4/3(h^2+k^2+hk) + l^2} \cdot a^2/c^2$$

Gulbrandsen (1970), baseados no fato de que a incorporação do ânion carbonato causa mudanças principalmente no parâmetro *a*, também propôs uma equação para o cálculo deste teor em apatitas sedimentares tipo francolitas, relacionando a posição relativa entre os picos 410 e 004 e, com menor precisão, entre os picos 002 e 300, sem necessidade de uso de padrão interno. Usando 74 amostras de McClellan & Lehr (1969), encontrou a seguinte equação empírica:

$$y = 23,6341 - 14,7369 x$$

$$\text{onde } y = \% \text{ peso em CO}_2 \text{ e } x = \Delta 2\theta(004) - (410) \text{ ou } \Delta 2\theta(002) - (300)$$

Schuffert *et al.* (1990) retomou a equação de Gulbrandsen (1970), aperfeiçoando-a:

$$y = 10,643x^2 - 52,512x + 56,986$$

$$\text{onde } y = \% \text{CO}_3^{2-} \text{ (peso) e } x = \Delta 2\theta(004) - (410) \text{ para Cu k alfa}$$

O índice de refração também foi utilizado para esta determinação. McClellan (1980) apresentou um modelo para calcular a composição da francolita, através do parâmetro *a* e um através do índice de refração, respectivamente:

$$\text{CO}_3/\text{PO}_4 \cdot Z/6 - Z = 9,369 - a/0,185$$

$$\text{CO}_3/\text{PO}_4 \cdot Z/6 - Z = 1,633 - i/0,126$$

onde *Z* = 0 para fluorapatita e *Z*/6 - *Z* = 0,3 para francolita (*i* = índice de refração) e relacionando, assim, o parâmetro *a* com o índice de refração.

OS ISÓTOPOS DE C E O EM APATITAS

A geoquímica dos isótopos estáveis tem sido utilizada por vários investigadores para caracterizar a gênese e a evolução das apatitas.

Shemesh *et al.* (1983) sugeriram que o oxigênio dos grupos PO_4^{3-} preservaria a composição isotópica original, enquanto o oxigênio dos grupos CO_3^{2-} poderia ser reequilibrado com as condições pós deposicionais com maior facilidade. Mais recentemente, Shemesh *et al.* (1988) e Kastner *et al.* (1990) concluíram que o reequilíbrio isotópico do O pode ocorrer nas duas posições.

Para as apatitas de origem sedimentar marinha, observa-se uma diminuição geral nos valores de $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ com a idade, no último bilhão de anos. Para Shemesh *et al.* (1988), esta tendência representa o decréscimo da temperatura oceânica desde o Cretáceo e de trocas isotópicas pós deposicionais.

Diversos autores apontaram a grande influência do potencial de oxiredução e do conteúdo orgânico no ambiente epigenético ou diagenético dos fosforitos nos valores de $\delta^{13}\text{C}_\text{C}$ das apatitas, como McArthur *et al.* (1980 e 1986), Kolodny (1980), Benmar *et al.* (1983) e Aharon & Veeh (1984).

A modificação da composição isotópica com o intemperismo foi estudada para apatitas de origem marinha e biológica por Longinelli & Nuti (1968), McArthur (1978 e 1985) e Shemesh *et al.* (1983).

Girard *et al.* (1993) estudaram a composição isotópica de C e O do grupo carbonato em apatitas primárias associadas a carbonatito, fosforito e fosforito metamorizado, e apatitas supérgenas associadas aos perfis lateríticos sobre as rochas originais. Seus dados indicaram que, independentemente da rocha original, as apatitas supérgenas lateríticas apresentam um intervalo restrito de valores de $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ (22 a 27‰ SMOW) e de $\delta^{13}\text{C}_\text{C}$ (- 15 a - 10‰ PDB). Os valores de $\delta^{13}\text{C}_\text{C}$ foram sistematicamente inferiores aos apresentados pelas apatitas primárias, enquanto que os valores de $\delta^{18}\text{O}_\text{C}$ podem ser menores, iguais ou maiores que os das apatitas primárias. Os autores mencionaram a importância que estes estudos podem ter nas interpretações paleoambientais.

Walter *et al.* (1995), em estudo isotópico (Sr, Nd, O e C) sobre minerais do carbonatito de Juquiá (Brasil), inclusive apatitas, caracterizaram três estágios de mineralização; as razões $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ indicaram origem magmática para os dois primeiros, enquanto que a evolução das razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indicaram possível participação de fluidos exógenos durante os processos pós-magmáticos.

As variações em $\delta^{18}\text{O}$ do radical PO_4^{3-} em material orgânico (dentes de mamíferos e outros materiais) têm sido investigadas para aplicação em estudos de variações climáticas (Fricke *et al.* 1998), tendo a vantagem de sofrer menos alteração isotópica nos ambientes diagenéticos que a razão $\delta^{18}\text{O}$ referente ao radical CO_3^{2-} dos mesmos materiais (Shemesh *et al.*, 1988, Fricke *et al.*, 1998).

EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS APATITAS DURANTE O INTEMPERISMO

A apatita, embora sendo freqüentemente um mineral apenas acessório, representa, a partir de sua alteração em superfície, a grande fonte de fósforo para os processos biológicos, pedogenéticos e sedimentares. O estudo dos seus mecanismos de alteração é fundamental para a compreensão do ciclo geoquímico daquele elemento. Muitos estudos já foram efetuados principalmente sobre a alteração de materiais apatíticos constituintes de fosforitos de origem marinha, e, em menor quantidade, sobre a alteração de apatitas em carbonatitos, guano e ainda menos em outros tipos de rochas (metamórficas e ígneas pobres em apatita).

Durante o metamorfismo também pode haver mudanças composicionais, sendo que McArthur (1985) foi um dos poucos autores a estudar estas modificações, citando diminuição das razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{CO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$, indicando uma mudança de composição da francolita em direção à fluorapatita.

A alteração da apatita pode ser considerada sob dois aspectos principais: a modificação de sua composição antes da dissolução, e o destino do P e demais elementos constituintes da estrutura original após a dissolução total, com eventual neoformação de outros fosfatos. A evolução supérgena dos fosfatos primários, com lixiviação ou fixação do fósforo e a subsequente neoformação de estruturas supérgenas depende das condições locais, que incluem os aspectos climáticos e topográficos, além das características texturais, estruturais, mineralógicas e geoquímicas da rocha original, que determinam as condições físico-química dos meios e, conseqüentemente, o comportamento dinâmico do fósforo. Será vista aqui apenas a primeira parte desta questão, ou seja, a alteração da apatita, sendo a parte referente às neoformações fosfáticas tratadas em outro item.

Normalmente, a apatita dos mantos de alteração sobre os complexos carbonatíticos é apontada como idêntica à apatita inicial, ou seja, não são apresentadas modificações químicas tipo dissolução incongruente ou troca de íons (Altschuler, 1973, citando os estudos de Davies, 1947, Garson, 1966, Deans, 1966 e Melcher, 1966); esta constatação está obviamente limitada pela escala de observação e técnicas analíticas utilizadas, sendo compreensível que outros estudos posteriores a contrariem. Neste sentido, convém lembrar que as apatitas podem sofrer difusão iônica mesmo no estado sólido (Montel, 1968).

Gusev *et al.* (1976) observaram que apatitas primárias tratadas com ácido cítrico apresentam remoção ordenada de F, Ca e P. Altschuller (1973) também observou a ocorrência de dissolução incongruente com a maior liberação de Ca que de P em experimentos de ataque de apatitas a 25 e 70°C, diminuindo a relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$. Este mesmo autor mostrou a reação de carbonatofluorapatita com argilominerais, produzindo fosfatos aluminosos com Ca, Na e K e fosfatos de Al ou de Fe, dependendo da composição da rocha original e do grau de intemperismo. Análises químicas semiquantitativas pontuais apresentadas por Florêncio & Toledo (1997) mostram a ocorrência de Al nas bordas de apatitas em alteração, em perfil laterítico sobre as rochas glimmeríticas e carbonatíticas de Ipanema. Toledo *et al.* (1998) encontraram remoção de substituintes catiônicos e aniônicos nas apatitas ígneas de Catalão I, com o intemperismo. Pesquisas no ramo da odontologia mostram a possibilidade de migrações de elementos em hidroxiapatita de dentes humanos (Couret, 1998).

McArthur (1978 e 1985), estudando francolitas sedimentares de diversas situações de exposição após a deposição, concluiu que o intemperismo reduz as concentrações em Na^+ , Sr^{2+} , SO_4^{3-} e CO_3^{2-} . O mesmo autor sugere que é provável que pequenas quantidades de substituintes confirmam maior estabilidade às carbonatofluorapatitas. Além de um certo ponto, parece que o intemperismo não remove mais os substituintes, até que a estrutura seja destruída. O mesmo autor ressaltou que o Sr, tendo a mesma carga do Ca, parece ter maior liberdade de entrada e saída da estrutura, não dependendo de substituições acopladas, sendo, por isso, mais afetado pelo intemperismo. McArthur (1985) evidenciou a importância do intemperismo, e também da diagênese e do metamorfismo como processos de empobrecimento em CO_3^{2-} , causando uma evolução da francolita em direção à composição da fluorapatita. Observou ainda que há, normalmente, diminuição em Sr^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} , mas que a razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ permanece indistinguível em relação à apatita inicial; este autor estabeleceu ainda que, durante o intemperismo, Na^+ e SO_4^{2-} são igualmente móveis e que Sr^{2+} é mais móvel que Na^+ e SO_4^{2-} . Flicoteaux & Lucas (1984) também mostraram que, durante o intemperismo, a carbonatoapatita sofre descarbonatação e modifica sua composição para fluorapatita.

A modificação da composição de francolitas por alteração intempérica foi ainda observada por vários autores, embora sem o esclarecimento se se trata de remoção de constituintes da estrutura ou de recristalização local ou dissolução seguida de transporte e redeposição (Cook, 1972, McArthur, 1978 e 1985, Lucas *et al.*, 1980, McClellan, 1980 e Flicoteaux & Lucas, 1984).

De maneira geral, a literatura mostra que o teor em CO_3^{2-} pode diminuir (o que é observado geralmente na alteração de fosforitos marinhos, ou seja, depósitos de apatitas ricas em CO_3^{2-}) ou aumentar, o que tem sido observado nas alterações de apatitas inicialmente pobres neste ânion (Zanin 1989), apatitas de rochas ígneas, geralmente.

Flicoteaux & Lucas (1984) notaram que condições ácidas e ausência de carbonatos promovem a desestabilização da apatita, freqüentemente levando à formação de fosfatos de Al e de fosfatos de Fe (por adsorção de P nos argilominerais ou por lenta dissolução da estrutura do argilomineral acompanhada pela precipitação dos fosfatos secundários).

Assim, fica evidente a grande variabilidade de composição química das apatitas, bem como a sua complexidade cristaloquímica, com alguns problemas ainda não definitivamente compreendidos, como a localização do flúor não estequiométrico. Como consequência, existe uma grande quantidade de trabalhos de pesquisa sobre apatitas de várias origens, incluindo os materiais biológicos e sintéticos. Nota-se, entretanto, a ainda pequena interação entre os trabalhos da área mineral com os trabalhos da área da saúde, o que certamente tende a aumentar com o tempo, possibilitando avanços futuros no conhecimento destes compostos.

IV.2. A APATITA DE CATALÃO I

INTRODUÇÃO

O estudo das apatitas de Catalão I permitiu o levantamento das suas várias gerações (primárias e de alteração, supérgena ou não), reconhecidas no estudo do material indeformado, e a determinação da composição particular de cada geração. Foi possível também caracterizar a modificação na composição química da apatita primária com o intemperismo, antes de sua desestabilização total.

Foram utilizadas as várias técnicas analíticas mencionadas no item "Método de Estudo" (MEV, MO, ME, microespectrometria Raman, DRX e IVTF), e os resultados obtidos serão aqui apresentados e discutidos segundo a natureza das informações (estudo mineralógico e micromorfológico e estudo geoquímico e cristaloquímico).

As quatro primeiras técnicas citadas, aplicadas sobre amostras indeformadas, foram fundamentais para o estudo deste tipo de material, finamente heterogêneo. DRX foi utilizada na medida das limitações decorrentes da sua aplicação sobre amostras pulverizadas, muitas vezes constituídas por mais de uma geração de apatita, já que, na maioria dos casos, não era possível uma separação entre elas. IVTF foi aplicada de forma muito restrita, a algumas poucas amostras consideradas monofásicas a partir de controle micromorfológico. A microespectrometria Raman foi aplicada em todas as gerações diferenciadas, embora os cálculos de teor em CO_2 tenham sido possíveis apenas para algumas.

ESTUDO MINERALÓGICO E MICROMORFOLÓGICO

A observação das amostras indeformadas, em lâminas (MO) ou em fragmentos naturais (MEV-EDS), é fundamental para o reconhecimento dos tipos morfológicos, os quais, através das relações espaciais, mostram a sua cronologia relativa. Além disso, este tipo de observação permite o levantamento de características morfológicas e texturais como presença de descontinuidades, seu grau de preenchimento, forma e agenciamento dos grãos, características estas que têm conseqüências no comportamento dos grãos apatíticos durante os processos de tratamento do minério. Este estudo também é a base para a seleção de pontos de análise à Microsonda Eletrônica, diretamente associados aos tipos morfológicos correspondentes, diferentemente das análises globais, que confundem todos os tipos presentes na mesma amostra. Estas observações permitiram identificar três tipos maiores de apatitas, que representam sete gerações.

Apatita magmática primária:

- (1) em grãos ovóides ou tendendo a prismáticos, em textura em mosaico (pavê);

Apatitas de alteração pré-meteorítica (ao redor ou dentro de apatitas primárias):

- (2) em bordas de maior birrefringência,
- (3) em faixas intracristalinas ("liseré"),
- (4) em bordas com hábito lamelar e
- (5) em pequenos cristais prismáticos tabulares;

Apatitas supérgenas (geralmente no meio fissural mas também em plasma secundário):

- (6) fibrosa em agregados fibro-radiados e
- (7) globular.

- Apatitas primárias (tipo 1)

As apatitas primárias, principalmente provenientes dos apatititos e dos carbonatitos, mas também associadas aos glimeritos e foscoritos, são encontradas em todo o perfil de intemperismo, apresentando sinais de alteração nas amostras dos níveis mais evoluídos. Apresentam-se normalmente em grãos ovóides ou tendendo a prismáticos, mas raramente euédricos, geralmente em textura em mosaico (pavê), dependendo de seu grau de concentração. Há uma grande variação de dimensões; 0,01mm a 0,1mm é o intervalo mais comum, havendo zonas mais grosseiras, com os grãos apatíticos atingindo mais de 1mm.

Estas apatitas foram divididas em grupos ou tipos com relação ao grau de alteração apresentado pelos grãos, estimado ao MO, ou pela amostra como um todo; as peculiaridades morfológico-texturais apresentadas por estes grupos foram depois relacionadas com suas composições químicas, conforme será visto. São eles:

- *tipo IA: apatitas praticamente sem sinais de alteração, em material muito pouco alterado (exemplo: CAF 22ap; foto 1)*
- *tipo IB: apatitas praticamente sem sinais de alteração, com grande quantidade de depósitos de apatita secundária, fibrosa, em parte com bordas de maior birrefringência (exemplo: CAF 62b; foto 4)*
- *tipo IC: apatitas praticamente sem sinais de alteração, em material pouco alterado (exemplos: CAF 23a, 28 a)*
- *tipo ID: apatitas relativamente atingidas por fraturamento, em material alterado (exemplos: CAF 21a, 35, 36, 42, 60b; foto 2)*
- *tipo IF: a apatita primária pode ainda ser euédrica, muitas vezes rodeada por apatita lamelar (de alteração pré-meteórica) (exemplos: Aut.Torb. e CAF 60b; foto 6)*

As feições de alteração nas apatitas primárias, como fraturamento, cavidades de dissolução de diferentes formas e dimensões e modificações de cor e textura (fotos 2 e 3), podem ser observadas tanto ao MO como ao MEV.

- Apatitas de alteração pré-meteórica (tipos 2 a 5)

As apatitas consideradas até o momento como de alteração tardimagmática ou hidrotermal, de maneira genérica aqui tratadas como alteração pré-meteórica, apresentam-se como transformações limitadas dos cristais de apatita primária. Formam quatro tipos morfológicos diferentes:

(2) - bordas de maior birrefringência, na grande maioria das vezes apenas nas descontinuidades intercristalinas, geralmente com a mesma orientação óptica da apatita primária da parte central; estas bordas apresentam-se normalmente límpidas e têm linhas internas aproximadamente paralelas ao contorno da relíquia central, prováveis linhas de crescimento, que só são vistas com grande aumento e grande intensidade de luz; sua espessura varia, assim como a proporção do grão atingido; foram observadas bordas de até algumas dezenas de micrômetros; poucos grãos apresentam bordas muito desenvolvidas, e nunca foi observada a transformação total do grão primário (foto 4);

(3) - faixas internas aos grãos primários, em descontinuidades intracristalinas, com estruturação geralmente perpendicular às paredes da apatita inicial; este tipo também apresenta birrefringência maior que a apatita primária, e suas espessuras são menores que as bordas acima referidas; sua morfologia diferenciada sugere condições de formação também diferenciadas em relação ao tipo 2 (foto 5);

(4) - apatitas em cristais prismático-tabulares imbricados, substituindo parcialmente apatitas primárias ou formando plasma secundário (provavelmente quando a substituição é extensiva); quando estão isoladas mostram bem sua tendência ao idiomorfismo, enquanto que sua ocorrência em assembléias numerosas disfarça este aspecto; as dimensões são muito reduzidas (cerca de 0,005mm), mas é possível verificar o hábito prismático hexagonal e a presença de linhas de crescimento, além da birrefringência mais elevada (foto 7);

(5) - apatitas de hábito lamelar, de ocorrência menos comum que os tipos anteriores; ocorrem como pacotes de "lamelas" ao redor de apatitas primárias, com espessuras variando de 0,01 a 0,1mm, também com birrefringência mais elevada (foto 6);

Não há dados de quantificação da ocorrência deste tipo de apatita em relação à apatita primária, nem de sua distribuição em relação aos tipos litológicos ou estruturas do maciço.

Estas apatitas de alteração pré-meteórica são encontradas principalmente nas rochas ainda não atingidas pela alteração intempérica. Algumas amostras alteradas mostram ainda estas zonas de transformação dos cristais primários, principalmente no caso das bordas de maior birrefringência, em processo de alteração mais rápido que as apatitas primárias centrais, o que indica sua maior fragilidade; a descontinuidade entre o centro primário e a periferia transformada serve também de caminho para o ataque da apatita inicial. Existe a possibilidade de que um ou alguns dos tipos descritos neste grupo tenham origem em processos de intemperismo bastante profundos, em meios ainda confinantes e sem as características lateríticas dos mantos de alteração já desenvolvidos. Neste caso, a denominação mais correta seria apatita supérgena pré-laterítica; como não há ainda elementos suficientes para a solução desta questão, permanece, por enquanto a denominação antes indicada (pré-meteórica).

- Apatitas supérgenas (tipos 6 e 7)

As apatitas supérgenas são encontradas em vários níveis do perfil de alteração, nas zonas sujeitas à remobilização do P, mas sem a participação do Al, que, quando presente, leva à neoformação de fosfatos não apatíticos, aluminosos. Estas apatitas são encontradas tanto no sistema fissural como no sistema plásmico secundário, formando assembléias mais ou menos porosas, nos seguintes tipos, em cuja definição, a composição química determinada à ME (apresentada no item seguinte) também foi utilizada:

(6) - cristais fibrosos, localizadamente fibrorradiados, mais freqüentemente paralelos entre si e perpendiculares à superfície de deposição, sendo comum a formação de cutãs botrioidais; a superfície de deposição pode ser uma descontinuidade transmineral, mais contínua, ou inter e intramineral; foram observados, raramente,

depósitos cutânicos deste tipo de apatita sobre as bordas de maior birrefringência descritas no item acima (foto 4); podem constituir também assembléias pouco porosas, com orientação irregular mas localizadamente fibro-radiada, como rosetas em meio ao plano geral desorientado; estas assembléias podem ser denominadas de cristaliplasma, na acepção micromorfológica do termo e não foram diferenciadas em um outro tipo pela continuidade muitas vezes apresentada com os depósitos fibrosos e pela coincidência de composição química; devem representar meios de formação mais extensiva desta apatita supérgena, qua não se limitaria ao sistema fissural (foto 8);

(7) - apatitas globulares, praticamente sem característica fibrosa, com extinção ondulante em cruz; na maior parte das vezes os glóbulos apresentam-se incompletos, ou seja, são semiglóbulos colados uns nos outros, geralmente em depósitos cutânicos; os glóbulos, completos ou não, podem apresentar um núcleo diminuto, diferenciado, ou de acumulação ferruginosa ou de outros materiais não reconhecidos, talvez até mesmo fragmentos de apatita primária; estas apatitas formam, algumas vezes, assembléias relativamente massivas, onde são reconhecidas as suas feições características, bem como são preservadas as peculiaridades de composição química, forma e extinção em cruz (foto 9).

ESTUDO GEOQUÍMICO E CRISTALOQUÍMICO

Os diferentes tipos e gerações de apatita foram analisados à ME visando à determinação de sua composição química em elementos maiores, menores e traço, o que foi complementado com análises por microespectrometria Raman e IVTF (esta de forma menos conclusiva) para estimativa da presença e localização de CO_3^{2-} e tentativa de verificação da presença de OH^- . A DRX, inicialmente utilizada para caracterização mineralógica global das amostras ricas em apatita, foi também utilizada para cálculos dos parâmetros de cela unitária de algumas amostras consideradas monofásicas, podendo estes parâmetros serem relacionados às características químicas e cristaloquímicas dos materiais em questão.

- Cálculo dos parâmetros de cela unitária

Os difratogramas foram utilizados para cálculos dos parâmetros de cela unitária pelo método dos mínimos quadrados (programa LCLSQ8), para aquelas amostras que apresentavam apenas um tipo morfológico de apatita, segundo a observação ao MO, evitando, assim, o emprego de difratogramas resultantes de misturas de apatitas.

Lenharo (1994) já havia calculado os parâmetros com o mesmo programa, mas sobre concentrados apatíticos globais de Catalão I, além de vários outros maciços carbonatíticos, sem a preocupação de separação de tipos morfológico-genéticos. A tabela 2 mostra os valores obtidos aqui, juntamente com os valores obtidos por aquela autora. Duas das amostras de concentrado preparadas e analisadas no trabalho citado foram também analisadas novamente, e servem de referência pois apresentaram resultados bastante próximos. As amostras de apatita primária analisadas (CAF22 e CAF27) apresentaram valores compatíveis com aquelas consideradas primárias também por Lenharo (*op. cit.*) para os seus concentrados, com valores de a e c maiores

que a FAp da referência JCPDS, o que poderia ser devido, segundo aquela autora já havia destacado, à presença de OH⁻ nos canais e de Sr em quantidades significativas na posição catiônica, tendo sido mostrada, no trabalho aqui apresentado, a participação significativa do Sr nas apatitas primárias.

Pereira (1995) e Pereira *et al.* (1997) calcularam os parâmetros para as mesmas apatitas de Catalão I, chegando aos valores citados na tabela 2, interpretados pelos autores como reflexo de sua heterogeneidade química e dos complexos sistemas de substituições.

Tabela 2 - Parâmetros de cela unitária (a e c) e volume da cela unitária para apatitas de Catalão I, calculados pelo método dos mínimos quadrados.

Amostra	a (Å)	c (Å)	Volume (Å)
CAMC1	9,39255	6,89569	526,8365
CAMC1 (Lenharo, 1994)	9,3906	6,89195	529,3715
CAMM15	9,39198	6,89078	526,3975
CAMM15 (Lenharo, 1994)	9,39338	6,89179	526,5234
CAMM5	9,39948	6,89214	527,3425
CAMM5 (Lenharo, 1994)	9,39705	6,89140	527,0132
CAMS3	9,36360	6,90269	524,1250
CAMS3 (Lenharo, 1994)	9,34988	6,89558	522,0520
CAF22	9,39784	6,90238	527,9417
CAF27	9,39446	6,89310	526,8515
Referências			
Fap JCPDS - 15 0876	9,3684	6,8841	
CO ₃ Ap tipo B	9,36	6,89	
OHAp	9,43	6,88	
SrFAp	9,72	7,28	
Lenharo (1994) Apl	9,39336	6,89075	526,5516
SrOHFAp sem CO ₃			
Lenharo (1994) ApII	9,35576	6,87983	521,6827
CO ₃ FAp sem OH			
Pereira <i>et al.</i> (1997) apatitas I de Catalão I	9,34 a 9,40	6,84 a 6,92	

- Microsonda Eletrônica

Para obtenção de dados de análises microlocalizadas, foram utilizadas lâminas delgadas e polidas representativas dos tipos/gerações identificados. Um programa específico de análises para as apatitas de Catalão I foi estabelecido, após a verificação dos intervalos possíveis de teores para seus elementos constituintes e a verificação da ausência dos seguintes elementos traço, freqüentemente presentes em alguns tipos de apatita: V, Cd, U, Pb e S. O programa normal incluiu F, Na, Mg, Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Sr, Ba, La e Ce.

O número de pontos analisados variou em função da heterogeneidade observada durante as seções de análise, buscando-se caracterizar bem os domínios

de variação composicional de cada tipo de apatita. A tabela 3 mostra as análises das apatitas tipo 1 a 7 anteriormente descritas, em % em peso dos óxidos ou do elemento, para o caso do flúor. Cl foi retirado das tabelas por estar sistematicamente ausente. Para as apatitas primárias, além do agrupamento em tipos IA, IB, IC, ID e IF, descritos anteriormente, também foram consideradas separadas as análises com total maior e menor que 98%, já que estas últimas poderiam indicar já um início de alteração, com desenvolvimento de porosidade, além de modificações como carbonatação e hidratação.

- Microespectrometria Raman (determinação do teor em CO_3^{2-})

A determinação do conteúdo aniônico das apatitas é muito importante tendo em vista as modificações que as várias substituições de ânions acarretam na estrutura e no comportamento químico e físico das apatitas, estando geralmente estas substituições acopladas a outras para compensação de cargas.

Conforme mencionado anteriormente, vários são os métodos utilizados para a determinação do teor em carbonato em apatitas. A avaliação do teor em CO_3^{2-} substituindo PO_4^{3-} por simples diferença na fórmula estrutural é freqüentemente encontrada na bibliografia, como por exemplo em Le Bas & Handley (1979); estes cálculos, no entanto, pressupõem uma perfeição estequiométrica nem sempre existente. Para integrar a dados de análises químicas microlocalizadas, como é o nosso caso, o ideal seria obter dados também microlocalizados, o que só foi conseguido com a microespectrometria Raman, e somente para o ânion carbonato, e não para a hidroxila.

Há uma vasta bibliografia sobre a aplicação da espectrometria Raman a materiais apatíticos sintéticos e de origem biológica, mas não há ainda, na literatura, referência a este tipo de determinação (micro Raman com estudo de polarização, conforme Tsuda & Arends, 1994) em minerais. A microespectrometria Raman foi aplicada sobre pó (portanto sem necessidade do estudo em polarização e também sem controle do tipo de apatita analisado) em apatitas de carbonatito por Boulingui (1997), usando método de Nelson & Williamson (1982), Mul *et al.* (1986 e 1988) e Beny *et al.* (1996, *apud* Boulingui, 1997).

Nelson & Williamson (1982) e Mul *et al.* (1988) usam, para apatitas sintéticas e de origem biológica, a largura a meia altura do pico a 965cm^{-1} aplicando uma relação direta esta largura e o teor em CO_3^{2-} , que diminuiria a cristalinidade das apatitas. Este método de cálculo tem sido objeto de críticas, pois a entrada de carbonato na estrutura não seria o único fator de diminuição na cristalinidade das apatitas.

Penel *et al.* (1998) desenvolveu outro método de cálculo, efetuando as calibrações necessárias, baseado nas variações de intensidade e no deslocamento de picos correspondentes às ligações C - O e P - O, que ocorrem segundo a quantidade de CO_3^{2-} presente no sítio B. Este tipo de carbonatação é particularmente evidente pelo deslocamento que causa no pico 1078cm^{-1} para 1070cm^{-1} . O estudo foi aplicado a apatitas de origem biológica e sintética, de granulometria tão fina que o estudo em polarização não é necessário. Conforme Tsuda & Arends (1994), ocorre variação de intensidade e, algumas vezes, de posição dos picos referentes ao efeito Raman

Tabela 3 - Composição química das sete gerações de apatita estudadas em Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. *Apatita magmática primária: (1). Apatitas de alteração pré-meteorítica: (2) bordas de maior birrefringência, (3) em faixas internas ("liseré"), (4) bordas com hábito lamelar e (5) em cristais prismáticos-tabulares. Apatitas supérgenas: (6) fibrosa em agregados fibro-radiados e (7) globular. Alteração de grão: (8).*

			No	F	Na2O	MgO	SiO2	P2O5	CaO	MnO	FeO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	O=F	total	CaO/P2O5	TR2O3	F/P2O5
(1)	AP I A >98%	CAF22	#53	2.880	0.450	0.000	0.000	41.160	52.860	0.000	0.000	1.810	0.000	0.320	1.020	1.213	99.287	1.284	1.340	0.070
		CAF22	#54	2.750	0.180	0.000	0.000	42.050	53.860	0.000	0.000	1.840	0.000	0.000	0.380	1.158	99.902	1.281	0.380	0.065
		CAF22	#55	2.620	0.180	0.000	0.000	41.450	53.770	0.050	0.000	1.870	0.000	0.000	0.380	1.103	99.217	1.297	0.380	0.063
		CAF22	#57	2.630	0.200	0.000	0.000	41.480	54.030	0.000	0.000	1.800	0.000	0.000	0.350	1.107	99.383	1.303	0.350	0.063
	B	CAF62	27	2.523	0.245	0.000	0.000	41.821	54.170	0.070	0.000	0.998	0.002	0.000	0.338	1.062	99.103	1.295	0.338	0.060
		CAF62	31	2.321	0.079	0.000	0.212	41.601	54.498	0.002	0.002	0.796	0.002	0.299	0.440	0.977	99.274	1.310	0.739	0.056
		CAF62	32	2.273	0.253	0.000	0.838	40.875	53.793	0.002	0.000	0.868	0.002	0.000	0.366	0.957	98.311	1.316	0.366	0.056
	C	CAF23	54	2.860	0.347	0.000	0.000	41.534	52.440	0.018	0.000	2.269	0.002	0.268	0.797	1.204	99.329	1.263	1.064	0.069
		CAF23	55	2.569	0.197	0.000	0.000	41.615	52.766	0.099	0.002	2.193	0.002	0.273	0.701	1.082	99.333	1.268	0.973	0.062
		CAF27	52	2.638	0.208	0.000	0.000	41.262	53.559	0.049	0.000	1.893	0.002	0.314	0.621	1.111	99.434	1.298	0.935	0.064
		CAF28	#14	2.250	0.310	0.000	0.000	41.130	53.820	0.011	0.000	2.160	0.000	0.000	0.670	0.947	99.403	1.309	0.670	0.055
		CAF28	#15	2.370	0.220	0.000	0.000	40.590	54.450	0.160	0.000	1.860	0.000	0.000	0.540	0.998	99.192	1.341	0.540	0.058
		CAF42	1	2.178	0.132	0.000	0.453	41.983	54.335	0.000	0.000	0.809	0.000	0.000	0.510	0.917	99.482	1.294	0.510	0.052
		CAF42	2	2.192	0.116	0.000	0.399	41.195	54.250	0.020	0.002	0.886	0.002	0.000	0.365	0.923	98.503	1.317	0.365	0.053
		CAF42	3	2.151	0.092	0.000	0.220	41.950	54.635	0.002	0.002	0.802	0.002	0.000	0.440	0.906	99.389	1.302	0.440	0.051
		CAF42	8	2.171	0.178	0.000	0.209	41.272	54.718	0.019	0.000	0.962	0.002	0.000	0.627	0.914	99.243	1.326	0.627	0.053
		CAF42	10	2.357	0.107	0.000	0.232	41.599	54.542	0.028	0.000	0.977	0.000	0.284	0.446	0.992	99.579	1.311	0.730	0.057
		CAF42	11	2.195	0.075	0.000	0.363	40.502	54.833	0.095	0.000	0.823	0.002	0.000	0.569	0.924	98.531	1.354	0.569	0.054
		CAF42	13	2.070	0.099	0.000	0.382	40.827	54.015	0.002	0.000	0.961	0.002	0.000	0.590	0.872	98.075	1.323	0.590	0.051
		CAF42	14	2.031	0.123	0.000	0.390	41.040	53.856	0.079	0.000	1.041	0.002	0.459	0.456	0.855	98.621	1.312	0.915	0.049
		CAF42	20	2.188	0.007	0.000	0.472	41.531	54.846	0.025	0.000	0.877	0.002	0.000	0.585	0.921	99.611	1.321	0.585	0.053
		CAF42	21	2.001	0.088	0.000	0.360	41.899	54.985	0.002	0.000	0.716	0.002	0.000	0.429	0.843	99.639	1.312	0.429	0.048
		CAF42	22	2.227	0.182	0.000	0.278	41.209	54.616	0.051	0.000	0.795	0.002	0.000	0.569	0.938	98.990	1.325	0.569	0.054
		CAF42	#1	2.180	0.150	0.000	0.360	40.940	54.540	0.002	0.000	0.740	0.000	0.000	0.000	0.918	97.994	1.332	0.000	0.053
		CAF21	#58	2.390	0.030	0.000	0.240	41.050	53.510	0.000	0.000	1.130	0.000	0.270	0.000	1.006	97.614	1.304	0.270	0.058
		CAF21	#60	2.420	0.290	0.000	0.000	41.070	52.560	0.100	0.000	1.650	0.000	0.000	0.420	1.019	97.491	1.280	0.420	0.059
		CAF21	#61	2.520	0.160	0.000	0.250	41.570	53.990	0.010	0.000	1.160	0.000	0.000	0.520	1.061	99.119	1.299	0.520	0.061
		CAF35	#67	2.420	0.110	0.000	0.340	41.210	54.280	0.150	0.000	0.810	0.000	0.270	0.350	1.019	98.921	1.317	0.620	0.059
		CAF35	#69	2.260	0.610	0.000	0.000	41.220	52.060	0.040	0.000	1.110	0.000	0.770	1.440	0.952	98.558	1.263	2.210	0.055
		CAF35	#71	2.650	0.240	0.000	0.160	39.680	52.600	0.110	0.000	1.000	0.000	0.350	0.770	1.116	96.444	1.326	1.120	0.067
		CAF36	#24	1.840	0.080	0.000	0.380	40.070	54.750	0.000	0.000	0.950	0.000	0.340	0.420	0.775	98.055	1.366	0.760	0.046
		CAF36	#25	2.040	0.110	0.000	0.320	41.750	54.630	0.060	0.000	0.880	0.000	0.000	0.560	0.859	99.491	1.309	0.560	0.049
		CAF36	#26	1.870	0.150	0.000	0.270	41.540	54.780	0.000	0.000	0.800	0.000	0.320	0.500	0.787	99.443	1.319	0.820	0.045
		CAF36	#27	2.050	0.120	0.000	0.390	41.210	54.440	0.070	0.000	0.830	0.000	0.270	0.590	0.863	99.107	1.321	0.860	0.050
		CAF36	#31	2.370	0.080	0.000	0.550	41.160	54.800	0.010	0.000	0.870	0.000	0.320	0.740	0.998	99.902	1.331	1.060	0.058
		CAF36	#32	2.420	0.120	0.000	0.600	41.180	54.770	0.040	0.000	0.810	0.000	0.350	0.790	1.019	100.061	1.330	1.140	0.059
	F	Aut.Torb.	1	3.030	0.270	0.000	0.190	40.480	53.220	0.070	0.000	1.960	0.000	0.300	0.760	1.276	99.004	1.315	1.060	0.075
		Aut.Torb.	4	2.830	0.140	0.000	0.000	41.050	53.600	0.000	0.000	1.570	0.000	0.000	0.430	1.192	98.428	1.306	0.430	0.069
		Aut.Torb.	5	2.970	0.180	0.000	0.180	41.050	54.360	0.030	0.000	1.450	0.000	0.000	0.000	1.251	98.969	1.324	0.000	0.072
		Aut.Torb.	8	2.830	0.140	0.000	0.000	41.190	54.640	0.000	0.000	1.390	0.000	0.000	0.620	1.192	99.618	1.327	0.620	0.069
média			2.388	0.176	0.000	0.226	41.225	54.029	0.037	0.000	1.228	0.001	0.144	0.527	1.006	98.976	1.311	0.672	0.058	

Tabela 3 - cont.			No	F	Na2O	MgO	SiO2	P2O5	CaO	MnO	FeO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	O=F	total	CaO/P2O5	TR2O3	F/P2O5
(1)	AP I B <98%	CAF62b	26	3.106	0.084	0.000	0.000	35.387	54.939	0.070	0.000	0.601	0.000	0.002	0.002	1.308	92.882	1.553	0.004	0.088
		CAF62b	30	3.205	0.003	0.000	0.000	36.607	53.343	0.002	0.000	0.614	0.000	0.000	0.000	1.350	92.424	1.457	0.000	0.088
		CAF62b	33	2.144	0.201	0.000	0.484	40.648	53.347	0.002	0.000	0.902	0.002	0.000	0.575	0.903	97.402	1.312	0.575	0.053
	C	CAF28	#16	2.840	0.330	0.000	0.000	40.270	52.210	0.002	0.000	2.180	0.000	0.340	0.720	1.196	97.696	1.296	1.060	0.071
		CAF28	#19	2.710	0.040	0.000	0.000	40.310	52.930	0.040	0.000	1.590	0.000	0.280	0.570	1.141	97.329	1.313	0.850	0.067
		CAF28	#18	2.850	0.190	0.000	0.000	39.060	53.230	0.110	0.000	1.770	0.000	0.000	0.600	1.200	96.610	1.363	0.600	0.073
		CAF28	#20	2.420	0.130	0.000	0.000	38.840	52.670	0.010	0.000	1.730	0.000	0.000	0.480	1.019	95.261	1.356	0.480	0.062
		CAF28	#21	2.820	0.220	0.000	0.000	39.490	52.020	0.000	0.000	2.210	0.000	0.280	0.530	1.188	96.382	1.317	0.810	0.071
		CAF28	#22	2.350	0.190	0.000	0.000	40.190	52.170	0.030	0.000	1.770	0.000	0.310	0.500	0.990	96.520	1.298	0.810	0.058
	D	CAF42	4	3.810	0.227	0.204	0.000	37.374	48.921	0.030	0.000	6.151	0.000	0.000	0.975	1.604	96.086	1.309	0.975	0.102
		CAF42	6	3.691	0.245	0.149	0.000	39.200	51.937	0.164	0.000	3.086	0.000	0.000	0.422	1.554	97.340	1.325	0.422	0.094
		CAF42	12	3.197	0.189	0.234	0.000	37.526	53.118	0.041	0.000	3.091	0.000	0.308	0.000	1.346	96.358	1.416	0.308	0.085
		CAF42	15	1.994	0.063	0.003	0.392	40.372	53.858	0.174	0.002	1.014	0.000	0.000	0.670	0.840	97.703	1.334	0.670	0.049
		CAF42	#2	2.260	0.020	0.000	0.500	40.130	54.150	0.002	0.000	0.760	0.000	0.000	0.670	0.952	97.540	1.349	0.670	0.056
		média		2.814	0.152	0.042	0.098	38.957	52.774	0.048	0.000	1.962	0.000	0.109	0.480	1.185	96.252	1.357	0.588	0.073
(2)	AP borda pré met > birr.	Aut.Torb.	7	3.650	0.000	0.000	0.000	38.870	55.830	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.537	96.813	1.436	0.000	0.094
		CAF62b	28	2.976	0.003	0.319	0.000	35.115	54.453	0.000	0.000	0.495	0.000	0.002	0.002	1.253	92.111	1.551	0.004	0.085
		CAF62b	29	2.809	0.055	0.000	0.150	36.575	55.828	0.004	0.000	0.499	0.000	0.000	0.002	1.183	94.740	1.526	0.002	0.077
		CAF62b	34	3.286	0.039	0.296	0.000	35.626	53.957	0.018	0.000	0.563	0.000	0.000	0.000	1.384	92.400	1.515	0.000	0.092
		CAF62b	35	3.042	0.003	0.000	0.209	36.776	53.497	0.002	0.000	0.579	0.002	0.000	0.002	1.281	92.830	1.455	0.002	0.083
		CAF62b	36	3.118	0.003	0.223	0.000	36.708	54.714	0.121	0.000	0.490	0.000	0.000	0.000	1.313	94.065	1.491	0.000	0.085
		média		3.147	0.017	0.140	0.060	36.612	54.713	0.024	0.000	0.438	0.000	0.000	0.001	1.325	93.827	1.496	0.001	0.086
(3)	Liseré	CAF42	16	3.303	0.157	0.222	0.000	38.376	53.160	0.002	0.000	3.006	0.002	0.002	0.000	1.391	96.839	1.385	0.002	0.086
		CAF42	17	3.550	0.146	0.000	0.000	37.070	50.157	0.032	0.000	2.714	0.000	0.002	0.000	1.495	92.176	1.353	0.002	0.096
		CAF42	18	3.630	0.119	0.194	0.000	37.359	53.020	0.049	0.000	3.939	0.000	0.000	0.368	1.529	97.149	1.419	0.368	0.097
		CAF42	19	3.246	0.092	0.000	0.000	39.111	53.986	0.090	0.471	2.762	0.002	0.002	0.000	1.367	98.393	1.380	0.002	0.083
		CAF35	#68	3.900	0.050	0.000	0.000	39.360	56.640	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.642	98.309	1.439	0.000	0.099
		CAF35	#70	3.920	0.000	0.000	0.000	38.060	55.690	0.070	0.000	0.310	0.000	0.000	0.000	1.651	96.399	1.463	0.000	0.103
		CAF35	#72	2.270	0.050	0.000	0.000	35.800	45.950	0.020	0.000	0.610	2.140	0.000	0.540	0.956	86.424	1.284	0.540	0.063
média		3.403	0.088	0.059	0.000	37.877	52.657	0.038	0.067	1.906	0.306	0.001	0.130	1.433	95.098	1.389	0.130	0.090		
(4)	lamelar	Aut.Torb.	3	3.810	0.020	0.000	0.180	37.250	53.420	0.040	0.000	0.460	0.000	0.000	0.000	1.604	93.576	1.434	0.000	0.102
		Aut.Torb.	6	3.650	0.000	0.000	0.260	40.520	55.150	0.000	0.000	0.400	0.000	0.000	0.000	1.537	98.443	1.361	0.000	0.090
		CAF60b	31	3.519	0.003	0.003	0.000	39.520	56.843	0.043	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	1.482	98.450	1.438	0.000	0.089
		CAF60b	32	3.386	0.003	0.000	0.000	40.765	56.043	0.068	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	1.426	98.843	1.375	0.002	0.083
		CAF60b	33	3.483	0.003	0.003	0.000	39.974	55.962	0.035	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	1.467	97.996	1.400	0.002	0.087
		CAF60b	35	3.487	0.003	0.000	0.000	39.838	56.386	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	0.000	1.469	98.252	1.415	0.002	0.088
		CAF60b	36	3.372	0.003	0.003	0.000	40.253	57.051	0.002	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	1.420	99.270	1.417	0.004	0.084
		CAF60b	37	3.633	0.007	0.003	0.000	40.840	57.462	0.012	0.002	0.002	0.002	0.002	0.000	1.530	100.432	1.407	0.002	0.089
		média		3.542	0.005	0.001	0.055	39.870	56.040	0.025	0.000	0.108	0.001	0.001	0.000	1.492	98.158	1.406	0.001	0.089

Tabela 3 - cont.			No	F	Na2O	MgO	SiO2	P2O5	CaO	MnO	FeO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	O=F	total	CaO/P2O5	TR2O3	F/P2O5	
(5)	cr.	CAF42	#12	3.740	0.170	0.180	0.340	35.350	49.040	0.200	0.000	7.020	0.000	0.000	0.430	1.575	94.895	1.387	0.430	0.106	
		prism.	CAF42	#13	3.310	0.250	0.200	0.000	34.690	46.740	0.060	0.000	11.060	0.000	0.000	0.350	1.394	95.266	1.347	0.350	0.095
		CAF42	#14	3.440	0.080	0.000	1.000	37.150	51.530	0.110	0.000	3.310	0.000	0.280	0.470	1.449	95.921	1.387	0.750	0.093	
		CAF42	#15	3.260	0.250	0.190	0.350	33.390	49.760	0.100	0.000	6.990	0.000	0.000	0.530	1.373	93.447	1.490	0.530	0.098	
		CAF42	#17	3.110	0.150	0.000	0.260	38.490	53.930	0.020	0.000	2.670	0.000	0.000	0.000	1.310	97.320	1.401	0.000	0.081	
		CAF42	#18	3.290	0.200	0.000	0.400	35.960	47.760	0.080	0.000	6.620	0.000	0.270	1.080	1.385	94.275	1.328	1.350	0.091	
		CAF42	#19	3.630	0.320	0.000	0.000	36.720	50.720	0.070	0.000	5.480	0.000	0.390	0.960	1.529	96.761	1.381	1.350	0.099	
		CAF42	#20	3.790	0.150	0.180	0.000	37.020	52.890	0.030	0.000	3.550	0.000	0.000	0.000	1.596	96.014	1.429	0.000	0.102	
		média		3.446	0.196	0.094	0.294	36.096	50.296	0.084	0.000	5.838	0.000	0.118	0.478	1.451	95.488	1.394	0.595	0.096	
(6)	AP II	fibr.	CAF62b	23	3.145	0.003	0.000	0.000	37.425	55.599	0.141	0.000	0.378	0.000	0.000	0.000	1.325	95.366	1.486	0.000	0.084
			CAF62b	24	3.289	0.000	0.158	0.000	35.561	53.582	0.051	0.002	0.475	0.366	0.000	0.002	1.385	92.100	1.507	0.002	0.092
			CAF62b	25	3.247	0.003	0.000	0.253	36.724	54.462	0.029	0.002	0.474	0.000	0.002	0.000	1.367	93.828	1.483	0.002	0.088
			CAF62b	37	3.096	0.000	0.000	0.162	37.439	53.523	0.002	0.002	0.494	0.000	0.000	0.000	1.304	93.413	1.430	0.000	0.083
			CAF62b	39	2.876	0.000	0.241	0.197	37.058	53.494	0.002	0.000	0.584	0.000	0.000	0.002	1.211	93.242	1.444	0.002	0.078
			CAF62b	40	3.175	0.000	0.000	0.000	38.037	53.555	0.067	0.000	0.459	0.000	0.000	0.000	1.337	93.954	1.408	0.000	0.083
			CAF62b	41	3.334	0.003	0.257	0.000	36.888	53.483	0.002	0.000	0.544	0.002	0.002	0.000	1.404	93.110	1.450	0.002	0.090
			CAF62b	42	2.746	0.003	0.000	0.000	36.667	54.308	0.002	0.000	0.583	0.000	0.002	0.000	1.156	93.154	1.481	0.002	0.075
			CAF62b	43	3.513	0.000	0.000	0.000	37.342	54.076	0.072	0.000	0.355	0.000	0.002	0.002	1.479	93.883	1.448	0.004	0.094
	média		3.158	0.001	0.073	0.068	37.016	54.009	0.041	0.001	0.483	0.041	0.001	0.001	1.330	93.561	1.460	0.001	0.085		
(7)	glob.	F58/03.26	#5	3.100	0.000	0.310	0.000	34.910	55.630	0.070	0.000	0.490	0.390	0.000	0.000	1.305	93.595	1.594	0.000	0.089	
		F58/03.26	#6	3.050	0.000	0.260	0.170	33.410	52.600	0.000	0.000	0.520	0.370	0.000	0.000	1.284	89.096	1.574	0.000	0.091	
		F58/03.26	#7	3.360	0.000	0.320	0.190	34.330	55.570	0.000	0.000	0.570	0.360	0.000	0.000	1.415	93.285	1.619	0.000	0.098	
		F58/03.26	#8	2.760	0.000	0.750	0.000	34.180	51.510	0.060	0.000	0.380	0.680	0.000	0.000	1.162	89.158	1.507	0.000	0.081	
		F58/03.26	#9	3.060	0.000	0.520	0.210	35.440	53.590	0.000	0.000	0.640	0.840	0.000	0.000	1.289	93.011	1.512	0.000	0.086	
		F58/03.26	#10	2.810	0.000	0.490	0.160	34.080	53.130	0.040	0.000	0.560	0.630	0.000	0.000	1.183	90.717	1.559	0.000	0.082	
		F58/03.26	#11	2.950	0.000	0.380	0.180	34.340	55.540	0.110	0.000	0.500	0.400	0.000	0.000	1.242	93.158	1.617	0.000	0.086	
		F58/03.26	#12	2.900	0.000	0.570	0.390	33.860	52.460	0.000	0.000	0.870	0.560	0.000	0.000	1.221	90.389	1.549	0.000	0.086	
		F58/03.18	44	2.855	0.000	0.536	0.000	35.441	53.156	0.002	0.000	0.451	0.439	0.000	0.000	1.202	91.676	1.500	0.000	0.081	
		F58/03.18	46	2.959	0.000	0.576	0.395	35.499	52.298	0.098	0.002	0.363	0.445	0.000	0.000	1.246	91.388	1.473	0.000	0.083	
		F58/03.18	47	2.812	0.000	0.570	0.000	36.491	52.571	0.002	0.404	0.427	0.476	0.002	0.000	1.184	92.570	1.441	0.002	0.077	
		F 58/03.20a	#19	3.280	0.000	0.480	0.000	33.680	49.920	0.000	0.580	0.510	0.690	0.000	0.000	1.381	87.759	1.482	0.000	0.097	
		F 58/03.20a	#20	2.910	0.000	0.480	0.000	36.040	52.800	0.100	0.650	0.570	0.590	0.000	0.000	1.225	92.915	1.465	0.000	0.081	
		F 58/03.20a	#22	2.880	0.000	0.430	0.000	37.490	52.610	0.000	0.870	0.370	0.530	0.000	0.000	1.213	93.967	1.403	0.000	0.077	
			média		2.978	0.000	0.477	0.121	34.942	53.099	0.034	0.179	0.516	0.529	0.000	0.000	1.254	91.620	1.521	0.000	0.085
(8)	Detalhe alt. de grão	CAF35	#1	2.330	0.000	0.000	0.490	38.840	54.210	0.000	0.000	0.830	0.000	0.000	0.500	0.981	96.219	1.396	0.500	0.060	
		CAF35	#2	2.160	0.000	0.000	0.730	39.310	54.650	0.050	0.000	0.840	0.000	0.290	0.680	0.910	97.800	1.390	0.970	0.055	
		CAF35	#3	2.360	0.120	0.000	0.620	40.530	54.700	0.000	0.000	0.700	0.000	0.440	0.620	0.994	99.096	1.350	1.060	0.058	
		CAF35	#4	3.940	0.180	0.000	0.220	35.100	51.520	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.659	89.301	1.468	0.000	0.112	
		CAF35	#5	3.560	0.000	0.000	0.000	36.730	53.780	0.000	0.000	0.340	0.000	0.000	0.000	1.499	92.911	1.464	0.000	0.097	
		CAF35	#6	2.800	0.000	0.000	0.000	35.890	53.190	0.000	0.000	0.440	0.000	0.000	0.000	1.179	91.141	1.482	0.000	0.078	
		CAF35	#7	2.660	0.180	0.000	0.620	39.070	54.010	0.000	0.000	0.790	0.000	0.330	0.890	1.120	97.430	1.382	1.220	0.068	
		CAF35	#8	2.550	0.140	0.000	0.510	40.190	54.490	0.000	0.000	0.760	0.000	0.370	0.650	1.074	98.586	1.356	1.020	0.063	
		CAF35	#10	3.310	0.000	0.000	0.000	35.640	52.390	0.080	0.640	0.360	0.000	0.000	0.000	1.394	91.026	1.470	0.000	0.093	
		CAF35	#11	2.880	0.000	0.000	0.000	33.260	48.480	0.000	3.190	0.320	0.000	0.000	0.840	1.213	87.757	1.458	0.840	0.087	

apresentados pelos minerais em função da posição dos cristais em relação à direção de polarização do laser que atinge a amostra, da direção de polarização da reemissão Raman e da posição do eixo c do cristal analisado, quando ele é perfeitamente paralelo à lâmina estudada. Por isso é preciso efetuar as medidas levando em conta as direções citadas.

Este método foi aplicado nos materiais aqui analisados, utilizando-se cristais com eixo c paralelos ao corte da lâmina, cada um sofrendo medidas em três posições (cristais paralelos, a 45° e perpendiculares às direções de polarização do laser e da reemissão Raman, estas duas últimas paralelas), em cristais já conhecidos do ponto de vista micromorfológico (características morfológicas em escala microscópica ao MO e MEV, compreendendo as relações espaciais entre as diferentes fases, dando informações sobre sua cronologia relativa) e geoquímico (composição química quantitativa à ME).

Os cálculos foram feitos por G. Leroy (INSERM, Lille) segundo Penel *et al.* (1998) e os resultados obtidos permitiram confirmar a posição do CO_3^{2-} em substituição do PO_4^{3-} (tipo B) e não nos canais da estrutura (tipo A), e de comparar os valores calculados por diferença na fórmula estrutural, com os valores calculados a partir dos espectros.

Os valores encontrados foram sempre muito próximos aos valores encontrados nos cálculos de fórmula estrutural, aumentando a sua credibilidade. Os valores vão de 0 (apatitas primárias) a 7% em CO_3^{2-} (alguns tipos de apatitas supérgenas). Cálculos precisos foram feitos apenas sobre cristais com uma orientação suficientemente controlada, pois sendo a resposta Raman dependente da orientação dos cristais, quando não foi possível encontrar, nas lâminas, cristais perfeitamente paralelos ao eixo c, o cálculo ficou prejudicado, sendo considerado então apenas semiquantitativo. A tabela 5 mostra os resultados aqui obtidos, que podem ser comparados aos teores em CO_3^{2-} encontrados por diferença nos cálculos de fórmula estrutural (detalhados no próximo item e constantes da mesma tabela).

Não foi possível a aplicação desta avaliação para alguns dos tipos morfológicos, por não terem sido encontrados cristais cortados paralelamente ao eixo c, nas lâminas. No entanto, considerando-se que as avaliações feitas aqui coincidiram praticamente com os cálculos por diferença nas fórmulas estruturais (próximo item), os valores calculados da mesma forma para os tipos apatíticos que não puderam ser avaliados foram considerados significativos. Assim, este estudo por microespectrometria Raman também serviu para avaliar a qualidade das análises por microsonda e os procedimentos de cálculo da fórmula estrutural. Neste estudo, foi também verificada a presença simultânea do caráter carbonatado e não carbonatado (presença dos picos 1070 e 1078 cm^{-1} respectivamente) em certas apatitas, o que está sendo interpretado, até o momento, como reflexo de uma possível heterogeneidade composicional em escala muito reduzida, ou seja, dentro do volume micrométrico atingido pelo raio laser que chega à lâmina delgada.

A avaliação dos teores em OH^- era também necessária, mas os espectros Raman obtidos na região correspondente a este ânion não mostrou definição de picos. Outro problema encontrado foi a presença de uma forte fluorescência na maior parte dos espectros, obrigando a várias repetições das análises. Mesmo com estes

problemas, a aplicação desta técnica constituiu um destaque deste trabalho, mostrando-se de grande valia na determinação do conteúdo em CO_3^{2-} das apatitas, pelo menos nos casos em que puderam ser encontrados cristais em orientações convenientes.

- Infra Vermelho e Análise Térmica diferencial e gravimétrica

Foram também utilizadas análises térmicas (ATD-TG) e de absorção no infravermelho (IVTF), para investigação dos mesmos íons. O primeiro problema apresentado por estas técnicas é a obrigatoriedade de purificação da amostra, o que nem sempre é possível face ao grau de mistura de diferentes tipos de apatitas no material de Catalão I; assim, foram analisadas amostras pulverizadas, sem controle microscópico, e somente as amostras sabidamente portadoras de um só tipo de apatita puderam ser utilizadas (somente apatita primária; as amostras com apatitas de alteração pré-meteórica e supérgena apresentam sempre uma certa quantidade de apatita primária, constituindo, portanto, amostras mistas). A análise térmica não mostrou perda de massa esperada (que seria equivalente a $\text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^-$) para as amostras de apatita primária analisadas, o que foi interpretado como falta de sensibilidade dos equipamentos utilizados (IG-USP e LMC-UPS). As análises em IVTF mostraram picos discretos tanto para CO_3^{2-} como para OH^- . Os cálculos para CO_2 (segundo Lehr *et al.*, 1968 e Scheib, 1984) mostraram teores da ordem de 0,06%, ou seja, muito próximo de zero. Para a hidroxila, não foi possível fazer cálculos.

- Cálculo da fórmula estrutural das apatitas

Para a discussão dos aspectos composicionais dos diferentes tipos morfológicos/gerações de apatitas da área de estudo, foram calculadas as fórmulas estruturais a partir dos dados de análises à ME. Após cuidadoso estudo da bibliografia, e a execução de cálculos em diferentes bases, foi escolhida a base 10 cátions para o cálculo definitivo, já que a constituição catiônica da apatita é muito melhor conhecida que a aniônica, que engloba os oxigênios muitas vezes utilizados como base. A seguir é apresentada uma síntese sobre os cálculos de fórmula estrutural de apatitas encontrados na bibliografia.

Os cálculos de fórmula estrutural para apatitas têm sido apresentados na literatura com base no número de oxigênios ou no conteúdo aniônico (a), com base do número de cátions da posição A (b), com base da soma dos cátions da posição A e daqueles que formam os ânions da posição X (c) ou, finalmente, com base na soma dos cátions que formam os ânions da posição X (d):

a) base 26 (O + F + Cl) (Roeder *et al.*, 1987)

base 12,5 O (Treloar & Colley 1996 - não consideraram SrO , SiO_2 e CO_2)

base 25 O (Rønsbo, 1989 e Rae *et al.*, 1996)

b) A = 10 (Liu & Comodi 1993 - OH^- calculado com base nas cargas)

(Le Bas & Handley, 1979 e Sommerauer & Katz-Lehnert, 1985:

CO_2 calculado para $\text{P} + \text{Si} + \text{S} + \text{C} = 6$)

c) $A + X = 16$ (Fleet & Pan, 1995a, 1995b, 1997 - OH^- calculado para $\text{OH} + \text{F} = 2$ e CO_3^{2-} não mencionado; $X = \text{P} + \text{Si}$)

(Prins, 1973 - Si não analisado, C distribuído: $\frac{3}{4}$ substituindo P e $\frac{1}{4}$ substituindo cátions)

d) $X = 6$ (Fransolet & Scheyer, 1981)

Estes cálculos são feitos partindo de premissas nem sempre inquestionáveis. Os elementos não são todos sistematicamente analisados e, algumas vezes, são analisados por técnicas de diferente natureza (microlocalizada X global), resultando em dados nem sempre completamente associáveis entre si (heterogeneidade entre os grãos e dentro deles).

Na bibliografia, observa-se freqüentemente a ausência de certos elementos constituintes das apatitas nas análises apresentadas, como por exemplo, Si e Sr, que podem ser importantes em determinados tipos de apatitas, principalmente em carbonatitos.

Qualquer que seja o método de cálculo, é raro encontrar uma relação 10/6 (=1,667) entre a ocupação do sítio A (cátions) e a ocupação do sítio X (posição do P). Os valores podem ser maiores ou menores que o valor dado pela ocupação estequiométrica ideal, mas é mais comum encontrarmos valores maiores, indicando uma deficiência em P e seus substituintes, ou, visto por outro ângulo, um excesso em cátions, que poderiam até estar em cavidades da estrutura, ou seja, fora da estequiometria ideal.

Por exemplo, em Roeder *et al.* (1987), entre 14 análises representativas de diversas procedências, dez apresentaram esta deficiência na posição X. Em Le Bas & Handley (1979), todas as médias de análises apresentadas para apatitas de complexos alcalino-carbonatíticos apresentaram o mesmo comportamento.

Além disso, certos constituintes da apatita não são fáceis a analisar e são freqüentemente calculados por diferença. É digno de destaque o fato de que alguns autores, como Le Bas & Handley (1979) e Sommerauer & Katz-Lehnert (1985), ambos estudando complexos alcalino-carbonatíticos, colocaram CO_3^{2-} para completar o sítio X sem nenhuma verificação da presença deste íon.

O mesmo acontece com OH^- , que é usado para ajustar a estrutura, ($2 - \text{F}^- = \text{OH}^-$) sem verificação de sua presença por IV ou Raman e sem considerar que uma parte do F^- pode estar fora do canal (Reignier *et al.*, 1994), o que aumentaria o teor em OH^- neste cálculo. Neste caso, o cálculo do OH^- com base nas cargas elétricas parece mais justo.

Sobre as possibilidades de determinação de CO_3^{2-} e de OH^- , devem ser destacados os seguintes aspectos:

a) CO_3^{2-}

Nas análises por IV sobre amostras pulverizadas, corre-se o risco de analisar gerações diferentes ou zonas distintas de grãos heterogêneos; a análise microlocalizada ainda não está muito difundida e não existem ainda estudos de síntese suficientes para permitir a comparação das amostras em vias de análise com padrões

bem conhecidos (isto para as apatitas naturais "minerais"; o ramo biológico do estudo das apatitas - materiais ósseos e dentais - está muito mais desenvolvido);

Por espectrometria Raman global (sobre amostra em pó) ou microlocalizada, há pouquíssimas referências para as apatitas minerais; no entanto, conforme mencionado anteriormente, já há maneiras de obter-se cálculos de boa qualidade.

Por análise térmica ou outras técnicas que utilizam a amostra pulverizada, o problema é o mesmo apontado anteriormente; os resultados obtidos não serão exatos a não ser que a pureza da amostra seja real, o que sabe-se não ser comum.

Os cálculos por diferença a partir da análise química estão sujeitos aos erros introduzidos não apenas pelos erros analíticos, mas também pela eventual presença de outros elementos não analisados (cátions e ânions), que contribuiriam para uma super avaliação dos teores assim obtidos.

b) OH^-

Por IV, sua presença é detectada, mas o cálculo confiável ainda é problemático, como mostraram Baumer *et al.* (1985). Por espectrometria Raman também, estando seu cálculo menos estudado que para o CO_3^{2-} (e principalmente aplicado na vertente material biológico). Por análise térmica e outras técnicas, aplicam-se as mesmas observações feitas para o CO_3^{2-} .

O cálculo de OH^- por diferença na composição molar das apatitas é utilizado tanto quanto o cálculo para equilibrar a carga da molécula, por exemplo:

Le Bas & Handley (1979), Hughes *et al.* (1991a) e Fleet & Pan (1995a, 1995b e 1997) utilizaram a expressão $2 - F_{\text{total}} = \text{OH}^-$

Sommerauer & Katz-Lehnert (1985) e Treloar & Colley (1996) utilizaram $1 - F - \text{Cl} = \text{OH}^-$ (meia malha)

Liu & Comodi (1993) consideraram OH^- suficiente para equilibrar a carga e, se F^- já saturava o sítio do ânion monovalente, OH^- foi considerado nulo.

Estes cálculos por diferença esbarram no seguinte questionamento: se é possível haver ocupações catiônicas e aniônicas fora dos valores estequiométricos teóricos, porque CO_3^{2-} e OH^- obedeceriam valores teóricos a ponto de permitir seu cálculo tão simplesmente?

A questão do F^- também é importante a ser discutida neste contexto. Parece ser consensual na maior parte dos estudos sobre apatitas que F^- pode estar presente fora dos canais, acompanhando o CO_3^{2-} que substitui o PO_4^{3-} , promovendo o equilíbrio de cargas. Conforme já foi visto na revisão bibliográfica sobre a apatita, este acompanhamento pode se dar na proporção de 1F^- para cada CO_3^{2-} , como a maior parte dos artigos indicam (Reigner *et al.* 1994 e outros) ou na proporção máxima de $0,4\text{F}$ para 1CO_3^{2-} , como advoga McClellan (1980). Mas a compensação de cargas necessária àquela substituição do ânion fosfato pelo ânion carbonato pode ainda ser feita pela entrada de OH^- (Vignoles & Bonel, 1978) ou ainda pela criação de vacâncias na posição catiônica (mesmos autores). Estes íons F^- ou grupos OH^- estão fora da

estequiometria da fórmula mas desempenham papel concreto nas cargas elétricas que adicionam à estrutura.

Esta diversidade de aspectos a serem abordados no estabelecimento de um método para o cálculo das fórmulas estruturais das apatitas mostra a fragilidade de qualquer método escolhido, que será sempre sujeito a críticas. No entanto, neste trabalho, a busca da determinação de um dos constituintes de difícil análise (CO_3^{2-}) através de diferentes técnicas já contribui para uma maior aproximação dos cálculos com a realidade.

Neste trabalho, foram analisados todos os elementos possíveis de entrar na estrutura das apatitas já citados e foram buscadas evidências da presença e quantidade dos ânions CO_3^{2-} e OH^- com várias técnicas para integrar os resultados e alcançar uma caracterização o mais precisa possível das apatitas estudadas, dentro dos limites das técnicas aplicadas. Não obstante, esbarramos na dificuldade de obter o sinal da hidroxila em apatitas já caracterizadas como hidroxiladas anteriormente (Lenharo, 1994) com o microespectrômetro Raman.

Considerando todo o exposto acima, para escolha de uma fórmula geral de referência, partiu-se da fórmula geral estabelecida por McArthur (1990), modificada de McClellan (1980) pela relação entre excesso de F^- /quantidade de CO_3^{2-} em substituição ao PO_4^{4-} :

Foram adicionados SiO_4^{4-} no sítio X e Sr e ETR no sítio A, obtendo a fórmula geral:

Esta fórmula apresenta os seguintes pontos positivos:

- considera também o OH^- , o que nem sempre acontece nas propostas da bibliografia;
- não considera que o SiO_4^{4-} esteja obrigatoriamente vinculado à compensação das cargas devidas à substituição PO_4^{4-} por CO_3^{2-} , já que seus teores obtidos à ME são bastante precisos;
- permite distribuir o F^- entre os canais (com o OH^-) e a parcela de F^- que acompanha o CO_3^{2-} (na proporção 1:1 como a maior parte dos artigos sustentam).

Os seguintes passos foram seguidos nos cálculos:

- 1 - Cálculo das proporções molares na base 10 cátions ($\text{Ca} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Sr} + \text{ETR}$); Ba, Mn, Al e Fe foram excluídos dos cálculos devido à sua quantidade extremamente baixa ou mesmo nula;
- 2 - Soma $\text{P} + \text{Si} + \text{C} = 6$; neste trabalho, pudemos comparar os valores obtidos nesta expressão, por diferença, com os indicados pela microespectrometria Raman para alguns tipos de apatita;
- 3 - $\text{F}^-_{\text{canais}} + \text{OH}^- = 2$
 $\text{F}^-_{\text{canais}} = \text{F}^-_{\text{total}} - \text{C}$ (considerando a relação 1:1 entre excesso em F^- e CO_3^{2-})

4 - Tendo em vista a polémica que ainda existe em torno da questão do F fora dos canais acompanhando a entrada do ânion carbonato na estrutura da apatita, procedeu-se, nas tabelas de resultados dos números de átomos na fórmula estrutural, ao cálculo dos índices de OH^- e dos pesos moleculares para as três hipóteses: (a) todo o F estaria nos canais, (b) $F_{\text{fora dos canais}} / \text{CO}_3^{2-} = 0,4 / 1$, ou seja, somente 40% do carbonato substituindo PO_4^{3-} seria acompanhado por F fora dos canais e (c) $F_{\text{fora dos canais}} / \text{CO}_3^{2-} = 1 / 1$, ou seja, todo o carbonato substituindo PO_4^{3-} seria acompanhado por F fora dos canais. Verifica-se, nestes exercícios de cálculo, que o peso molecular não muda significativamente, visto que a hidroxila é um íon muito leve, mas o caráter hidroxilado, em termos da participação da hidroxila na composição dos canais muda bastante.

A tabela 4 mostra as fórmulas estruturais calculadas, incluindo os índices de C na fórmula e teores em peso em CO_2 correspondentes para comparação com os valores determinados por microRaman (nos casos onde esta determinação foi possível), os índices e teores em % em peso em OH^- para os casos (a), (b) e (c) descritos no paragrafo acima, e os três pesos moleculares correspondentes.

A variabilidade de composição das apatitas de Catalão I

Dentre os elementos analisados à ME, Cl, Al, e Mn estiveram sistematicamente abaixo dos limites de detecção. Dos elementos traço pesquisados (V, Cd, S, U e Pb), em parte representativa dos pontos analisados sobre todos os tipos apatíticos, os valores encontrados foram sistematicamente nulos ou muito abaixo dos limites de detecção. Os outros elementos apresentaram comportamento diferenciado em cada tipo morfológico/genético de apatita.

- Apatita primária (tipo 1)

Estudos anteriores de Lenharo (1994) sobre apatitas de Catalão I encontraram um só tipo de apatita primária, que foi classificada como estrôncio-hidroxifluorapatita, tendo sido a hidroxila verificada qualitativamente por IVTF. Pereira (1995) também encontrou valores significativos de Sr nestas apatitas e flúor alto, além de teores em CO_3^{2-} pequenos e variados.

As análises aqui realizadas mostram também a presença de um tipo de apatita primária, apresentando 1,8 a 2,8% em F, teores em TR_2O_3 de até 1,3%, 0,8 a 2,3% em SrO (poucas análises saíram desta faixa mais comum, chegando a 6,9%), praticamente sem CO_3^{2-} , com discreta presença de OH^- (teores conhecidos apenas por cálculos por diferença) e com razões $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,26 a 1,37 e $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 0,045 a 0,094. Os teores em SiO_2 vão de 0,2 a 0,6%, Cl, Na_2O , MgO, BaO, Al_2O_3 , FeO e MnO são sempre muito menores que os respectivos limites de detecção (exceção para MgO e BaO nas apatitas supérgenas globulares e alguns pontos das fibrosas). Os teores em La_2O_3 e Ce_2O_3 variaram respectivamente na faixa de 0,30 a 0,46% e de 0,44 a 1,02%.

- Apatita primária alterada (tipo 1a)

As análises de apatita primária que fechavam a menos de 98% foram consideradas representativas de um de três casos: polimento imperfeito (causado pela

Tabela 4 - Composição química das sete gerações de apatita estudadas em Catalão I expressa em número de átomos por fórmula unitária, calculada na base 10 cátions, a partir dos dados da tabela 2. *Apatita magmática primária: (1). Apatitas de alteração pré-meteorítica: (2)* bordas de maior birrefringência, (3) em faixas internas ("liseré"), (4) bordas com hábito lamelar e (5) em cristais prismáticos-tabulares. *Apatitas supérgenas: (6)* fibrosa em agregados fibro-radiados e (7) globular. *Alteração de grão: (8).* OHa, OHb e OHc: diferentes cálculos da quantidade de OH (vide texto).

		F	Na	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe2+	Sr	Ba	La	Ce	C(calc)	OHa	OHb	OHc	PMa	PMb	PMc	CO2c	
(1)	AP I A >98%	CAF22	1.545	0.148	0.000	0.000	5.907	9.601	0.000	0.000	0.178	0.000	0.017	0.055	0.093	0.455	0.493	0.548	1018	1019	1020	0.40
		CAF22	1.468	0.059	0.000	0.000	6.009	9.740	0.000	0.000	0.180	0.000	0.000	0.020	0.000	0.532	0.532	0.532	1018	1018	1018	0.00
		CAF22	1.400	0.059	0.000	0.000	5.927	9.730	0.007	0.000	0.183	0.000	0.000	0.021	0.073	0.600	0.629	0.674	1015	1018	1019	0.32
		CAF22	1.400	0.065	0.000	0.000	5.908	9.740	0.000	0.000	0.176	0.000	0.000	0.019	0.092	0.600	0.637	0.692	1014	1019	1020	0.40
	B	CAF62	1.347	0.080	0.000	0.000	5.974	9.794	0.010	0.000	0.098	0.000	0.000	0.018	0.026	0.653	0.663	0.679	1012	1018	1018	0.11
		CAF62	1.239	0.026	0.000	0.036	5.944	9.856	0.000	0.000	0.078	0.000	0.016	0.024	0.020	0.761	0.768	0.780	1014	1018	1018	0.09
		CAF62	1.224	0.083	0.000	0.143	5.890	9.811	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.020	0.000	0.776	0.776	0.776	1015	1018	1018	0.00
	C	CAF23	1.546	0.115	0.000	0.000	6.007	9.599	0.003	0.000	0.225	0.000	0.015	0.043	0.000	0.454	0.454	0.454	1023	1018	1018	0.00
		CAF23	1.387	0.065	0.000	0.000	6.013	9.650	0.014	0.000	0.217	0.000	0.015	0.038	0.000	0.613	0.613	0.613	1024	1018	1018	0.00
		CAF27	1.409	0.068	0.000	0.000	5.898	9.689	0.007	0.000	0.185	0.000	0.017	0.033	0.102	0.591	0.632	0.693	1017	1019	1020	0.44
		CAF28	1.191	0.101	0.000	0.000	5.828	9.652	0.002	0.000	0.210	0.000	0.000	0.036	0.172	0.809	0.877	0.980	1013	1019	1021	0.74
		CAF28	1.246	0.071	0.000	0.000	5.712	9.698	0.023	0.000	0.179	0.000	0.000	0.029	0.288	0.754	0.869	1.041	1008	1020	1023	1.24
		CAF42	1.166	0.043	0.000	0.077	6.013	9.850	0.000	0.000	0.079	0.000	0.000	0.028	0.000	0.834	0.834	0.834	1021	1018	1018	0.00
		CAF42	1.176	0.038	0.000	0.068	5.911	9.852	0.003	0.000	0.087	0.000	0.000	0.020	0.021	0.824	0.833	0.846	1012	1018	1018	0.09
		CAF42	1.147	0.030	0.000	0.037	5.986	9.867	0.000	0.000	0.078	0.000	0.000	0.024	0.000	0.853	0.853	0.853	1015	1018	1018	0.00
		CAF42	1.150	0.058	0.000	0.035	5.848	9.813	0.003	0.000	0.093	0.000	0.000	0.034	0.117	0.850	0.897	0.967	1010	1019	1020	0.50
		CAF42	1.254	0.035	0.000	0.039	5.922	9.826	0.004	0.000	0.095	0.000	0.015	0.024	0.039	0.746	0.762	0.786	1014	1018	1019	0.17
		CAF42	1.164	0.024	0.000	0.061	5.750	9.852	0.013	0.000	0.080	0.000	0.000	0.030	0.190	0.836	0.912	1.025	1007	1019	1021	0.82
		CAF42	1.113	0.033	0.000	0.065	5.877	9.840	0.000	0.000	0.095	0.000	0.000	0.032	0.058	0.887	0.910	0.945	1012	1018	1019	0.25
		CAF42	1.091	0.040	0.000	0.066	5.898	9.796	0.011	0.000	0.103	0.000	0.025	0.025	0.036	0.909	0.923	0.945	1015	1018	1019	0.15
		CAF42	1.163	0.002	0.000	0.079	5.910	9.877	0.004	0.000	0.086	0.000	0.000	0.031	0.011	0.837	0.841	0.848	1014	1018	1018	0.05
		CAF42	1.061	0.029	0.000	0.060	5.948	9.878	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000	0.023	0.000	0.939	0.939	0.939	1013	1018	1018	0.00
		CAF42	1.183	0.059	0.000	0.047	5.858	9.826	0.007	0.000	0.077	0.000	0.000	0.031	0.096	0.817	0.855	0.913	1010	1019	1020	0.41
		CAF42	1.166	0.049	0.000	0.061	5.859	9.878	0.000	0.000	0.073	0.000	0.000	0.000	0.080	0.834	0.866	0.915	1007	1019	1019	0.35
		CAF21	1.301	0.010	0.000	0.041	5.978	9.862	0.000	0.000	0.113	0.000	0.015	0.000	0.000	0.699	0.699	0.699	1016	1018	1018	0.00
		CAF21	1.319	0.097	0.000	0.000	5.989	9.701	0.015	0.000	0.165	0.000	0.000	0.023	0.011	0.681	0.686	0.692	1016	1018	1018	0.05
		CAF21	1.351	0.053	0.000	0.042	5.964	9.804	0.001	0.000	0.114	0.000	0.000	0.028	0.000	0.649	0.649	0.649	1016	1018	1018	0.00
		CAF35	1.294	0.036	0.000	0.057	5.896	9.829	0.021	0.000	0.079	0.000	0.015	0.019	0.046	0.706	0.724	0.752	1013	1018	1019	0.20
		CAF35	1.225	0.203	0.000	0.000	5.981	9.560	0.006	0.000	0.110	0.000	0.042	0.079	0.019	0.775	0.782	0.794	1021	1018	1018	0.08
		CAF35	1.449	0.080	0.000	0.028	5.806	9.741	0.016	0.000	0.100	0.000	0.019	0.043	0.166	0.551	0.617	0.717	1012	1019	1021	0.72
		CAF36	0.976	0.026	0.000	0.064	5.691	9.841	0.000	0.000	0.092	0.000	0.018	0.023	0.246	1.024	1.122	1.269	1006	1020	1022	1.06
		CAF36	1.085	0.036	0.000	0.054	5.942	9.840	0.009	0.000	0.086	0.000	0.000	0.030	0.000	0.915	0.915	0.915	1013	1018	1018	0.00
		CAF36	0.991	0.049	0.000	0.045	5.890	9.830	0.000	0.000	0.078	0.000	0.017	0.027	0.065	1.009	1.035	1.075	1012	1018	1019	0.28
		CAF36	1.092	0.039	0.000	0.066	5.876	9.823	0.010	0.000	0.081	0.000	0.015	0.032	0.059	0.908	0.931	0.967	1013	1018	1019	0.25
		CAF36	1.255	0.026	0.000	0.092	5.835	9.831	0.001	0.000	0.085	0.000	0.017	0.040	0.073	0.745	0.774	0.818	1014	1018	1019	0.32
		CAF36	1.281	0.039	0.000	0.100	5.831	9.816	0.006	0.000	0.079	0.000	0.019	0.042	0.068	0.719	0.747	0.788	1014	1018	1019	0.29
F	Aut.Torb.	1.622	0.089	0.000	0.032	5.800	9.651	0.010	0.000	0.192	0.000	0.016	0.041	0.167	0.378	0.445	0.545	1016	1019	1021	0.72	
	Aut.Torb.	1.524	0.046	0.000	0.000	5.915	9.775	0.000	0.000	0.155	0.000	0.000	0.023	0.085	0.476	0.510	0.561	1014	1019	1019	0.37	
	Aut.Torb.	1.580	0.059	0.000	0.030	5.845	9.796	0.004	0.000	0.141	0.000	0.000	0.000	0.125	0.420	0.470	0.545	1009	1019	1020	0.54	
	Aut.Torb.	1.497	0.045	0.000	0.000	5.829	9.787	0.000	0.000	0.135	0.000	0.000	0.033	0.171	0.503	0.572	0.674	1011	1019	1021	0.74	
	média	1.277	0.058	0.000	0.038	5.897	9.780	0.005	0.000	0.120	0.000	0.008	0.028	0.070	0.723	0.751	0.793	1014	1018	1019	0.30	

Tabela 4 - contin.			F	Na	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe2+	Sr	Ba	La	Ce	C	OHa	OHb	OHc	PMa	PMb	PMc	CO2c
(2)	API B <98%	CAF62b	1.653	0.027	0.000	0.000	5.040	9.904	0.010	0.000	0.059	0.000	0.000	0.000	0.960	0.347	0.731	1.307	977	1025	1034	4.08
		CAF62b	1.763	0.001	0.000	0.000	5.388	9.937	0.000	0.000	0.062	0.000	0.000	0.000	0.612	0.237	0.482	0.849	990	1022	1028	2.62
		CAF62b	1.164	0.067	0.000	0.083	5.907	9.811	0.000	0.000	0.090	0.000	0.000	0.032	0.010	0.836	0.840	0.846	1013	1018	1018	0.04
	C	CAF28	1.544	0.110	0.000	0.000	5.859	9.614	0.000	0.000	0.217	0.000	0.019	0.040	0.141	0.456	0.512	0.597	1017	1019	1020	0.61
		CAF28	1.478	0.013	0.000	0.000	5.882	9.775	0.006	0.000	0.159	0.000	0.016	0.031	0.118	0.522	0.570	0.640	1016	1019	1020	0.51
		CAF28	1.536	0.063	0.000	0.000	5.632	9.714	0.016	0.000	0.175	0.000	0.000	0.033	0.368	0.464	0.612	0.832	1006	1021	1024	1.58
		CAF28	1.323	0.044	0.000	0.000	5.684	9.755	0.001	0.000	0.174	0.000	0.000	0.027	0.316	0.677	0.803	0.993	1007	1020	1023	1.36
		CAF28	1.546	0.074	0.000	0.000	5.794	9.659	0.000	0.000	0.222	0.000	0.016	0.029	0.206	0.454	0.537	0.660	1015	1019	1022	0.89
		CAF28	1.291	0.064	0.000	0.000	5.909	9.708	0.004	0.000	0.178	0.000	0.017	0.028	0.091	0.709	0.745	0.800	1016	1019	1020	0.39
	D	CAF42	2.112	0.077	0.053	0.000	5.545	9.185	0.004	0.000	0.625	0.000	0.000	0.055	0.455	-0.112	0.070	0.343	1026	1021	1026	1.95
		CAF42	1.999	0.081	0.038	0.000	5.682	9.527	0.024	0.000	0.306	0.000	0.000	0.023	0.318	0.001	0.128	0.319	1013	1020	1023	1.37
		CAF42	1.698	0.062	0.059	0.000	5.334	9.556	0.006	0.000	0.301	0.000	0.017	0.000	0.666	0.302	0.568	0.968	999	1023	1029	2.85
		CAF42	1.073	0.021	0.001	0.067	5.814	9.816	0.025	0.000	0.100	0.000	0.000	0.036	0.119	0.927	0.975	1.046	1011	1019	1020	0.51
		CAF42	1.218	0.007	0.000	0.085	5.786	9.882	0.000	0.000	0.075	0.000	0.000	0.036	0.129	0.782	0.834	0.911	1010	1019	1020	0.55
		média	1.528	0.051	0.011	0.017	5.661	9.703	0.007	0.000	0.196	0.000	0.006	0.026	0.322	0.472	0.600	0.794	1008	1020	1023	1.38
	AP pré met. borda > birr.	Aut.Torb.	1.930	0.000	0.000	0.000	5.501	10.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.499	0.070	0.269	0.569	991	1021	1026	2.14
		CAF62b	1.592	0.001	0.080	0.000	5.029	9.870	0.000	0.000	0.049	0.000	0.000	0.000	0.971	0.408	0.796	1.379	975	1025	1035	4.13
		CAF62b	1.476	0.018	0.000	0.025	5.142	9.933	0.001	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.833	0.524	0.857	1.357	981	1024	1032	3.55
		CAF62b	1.772	0.013	0.075	0.000	5.141	9.854	0.003	0.000	0.056	0.000	0.000	0.000	0.859	0.228	0.572	1.088	980	1024	1033	3.66
		CAF62b	1.669	0.001	0.000	0.036	5.399	9.940	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.565	0.331	0.557	0.896	991	1022	1028	2.42
		CAF62b	1.662	0.001	0.056	0.000	5.236	9.878	0.017	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.764	0.338	0.644	1.102	983	1023	1031	3.26
		média	1.684	0.006	0.035	0.010	5.241	9.912	0.003	0.000	0.043	0.000	0.000	0.000	0.748	0.316	0.616	1.065	984	1023	1031	3.19
(3)	Liseré	CAF42	1.761	0.051	0.056	0.000	5.475	9.598	0.000	0.000	0.294	0.000	0.000	0.000	0.525	0.239	0.449	0.764	1002	1022	1027	2.25
		CAF42	2.019	0.051	0.000	0.000	5.642	9.661	0.005	0.000	0.283	0.000	0.000	0.000	0.358	-0.019	0.124	0.339	1009	1020	1024	1.54
		CAF42	1.921	0.038	0.048	0.000	5.291	9.504	0.007	0.000	0.382	0.000	0.000	0.020	0.709	0.079	0.362	0.787	1003	1023	1030	3.03
		CAF42	1.709	0.030	0.000	0.000	5.510	9.625	0.013	0.065	0.267	0.000	0.000	0.000	0.490	0.291	0.487	0.781	1005	1021	1026	2.10
		CAF35	2.030	0.016	0.000	0.000	5.482	9.984	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.518	-0.030	0.177	0.488	991	1022	1027	2.22
		CAF35	2.070	0.000	0.000	0.000	5.378	9.960	0.010	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.622	-0.070	0.179	0.552	989	1022	1029	2.66
		CAF35	1.416	0.019	0.000	0.000	5.976	9.708	0.003	0.000	0.070	0.165	0.000	0.034	0.024	0.584	0.593	0.607	1030	1018	1018	0.10
		média	1.847	0.029	0.015	0.000	5.536	9.720	0.005	0.009	0.189	0.024	0.000	0.008	0.464	0.153	0.339	0.617	1004	1021	1026	1.99
	(4)	Aut.Torb.	2.093	0.007	0.000	0.031	5.477	9.941	0.006	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.492	-0.093	0.103	0.398	994	1021	1026	2.11
		Aut.Torb.	1.946	0.000	0.000	0.044	5.783	9.961	0.000	0.000	0.039	0.000	0.000	0.000	0.174	0.054	0.123	0.227	1005	1019	1021	0.75
		CAF60b	1.826	0.001	0.001	0.000	5.489	9.992	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.511	0.174	0.378	0.684	991	1021	1027	2.19
		CAF60b	1.782	0.001	0.000	0.000	5.741	9.989	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.259	0.218	0.322	0.477	1000	1020	1022	1.11
		CAF60b	1.836	0.001	0.001	0.000	5.640	9.993	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.360	0.164	0.308	0.524	996	1020	1024	1.55
		CAF60b	1.826	0.001	0.000	0.000	5.582	9.998	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.418	0.174	0.341	0.592	994	1021	1025	1.80
		CAF60b	1.744	0.001	0.001	0.000	5.574	9.998	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.426	0.256	0.426	0.682	994	1021	1025	1.83
		CAF60b	1.866	0.002	0.001	0.000	5.613	9.995	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.387	0.134	0.289	0.521	995	1021	1025	1.66
		média	1.865	0.002	0.000	0.009	5.612	9.983	0.004	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.378	0.135	0.286	0.513	996	1021	1024	1.62

Tabela 4 contin.			F	Na	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe2+	Sr	Ba	La	Ce	C	OHa	OHb	OHc	PMa	PMb	PMc	CO2c
(5)	cr.	CAF42	2.057	0.057	0.047	0.059	5.203	9.135	0.029	0.000	0.708	0.000	0.000	0.024	0.738	-0.057	0.238	0.681	1018	1023	1031	3.15
	prism.	CAF42	1.823	0.084	0.052	0.000	5.113	8.718	0.009	0.000	1.117	0.000	0.000	0.019	0.887	0.177	0.532	1.064	1030	1024	1033	3.78
		CAF42	1.889	0.027	0.000	0.174	5.458	9.582	0.016	0.000	0.333	0.000	0.016	0.026	0.368	0.111	0.259	0.480	1015	1021	1024	1.58
		CAF42	1.766	0.083	0.049	0.060	4.841	9.130	0.015	0.000	0.695	0.000	0.000	0.029	1.099	0.234	0.673	1.333	1004	1025	1037	4.67
		CAF42	1.650	0.049	0.000	0.044	5.464	9.689	0.003	0.000	0.260	0.000	0.000	0.000	0.493	0.350	0.547	0.843	1002	1021	1026	2.11
		CAF42	1.862	0.069	0.000	0.072	5.446	9.154	0.012	0.000	0.687	0.000	0.016	0.062	0.482	0.138	0.331	0.621	1031	1021	1026	2.07
		CAF42	1.959	0.106	0.000	0.000	5.302	9.268	0.010	0.000	0.542	0.000	0.021	0.052	0.698	0.041	0.321	0.740	1016	1023	1030	2.98
		CAF42	2.021	0.049	0.045	0.000	5.284	9.554	0.004	0.000	0.347	0.000	0.000	0.000	0.716	-0.021	0.265	0.695	999	1023	1030	3.06
		média	1.878	0.066	0.024	0.051	5.264	9.279	0.012	0.000	0.586	0.000	0.007	0.027	0.685	0.122	0.396	0.807	1014	1023	1030	2.93
(6)	AP II fibr.	CAF62b	1.661	0.001	0.000	0.000	5.288	9.943	0.020	0.000	0.037	0.000	0.000	0.000	0.712	0.339	0.624	1.051	985	1023	1030	3.04
		CAF62b	1.791	0.000	0.040	0.000	5.181	9.880	0.007	0.000	0.047	0.025	0.000	0.000	0.819	0.209	0.537	1.029	984	1024	1032	3.49
		CAF62b	1.751	0.001	0.000	0.043	5.300	9.948	0.004	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000	0.657	0.249	0.511	0.906	988	1022	1029	2.81
		CAF62b	1.699	0.000	0.000	0.028	5.499	9.950	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000	0.000	0.473	0.301	0.490	0.774	994	1021	1026	2.03
		CAF62b	1.568	0.000	0.062	0.034	5.408	9.879	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.558	0.432	0.655	0.990	990	1022	1027	2.39
		CAF62b	1.740	0.000	0.000	0.000	5.581	9.944	0.010	0.000	0.046	0.000	0.000	0.000	0.419	0.260	0.427	0.679	996	1021	1025	1.80
		CAF62b	1.818	0.001	0.066	0.000	5.383	9.878	0.000	0.000	0.054	0.000	0.000	0.000	0.617	0.182	0.429	0.799	989	1022	1028	2.64
		CAF62b	1.484	0.001	0.000	0.000	5.303	9.941	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.697	0.516	0.794	1.213	986	1023	1030	2.98
		CAF62b	1.909	0.000	0.000	0.000	5.431	9.954	0.011	0.000	0.035	0.000	0.000	0.000	0.569	0.091	0.318	0.659	991	1022	1028	2.44
		média	1.714	0.000	0.019	0.012	5.375	9.924	0.006	0.000	0.048	0.003	0.000	0.000	0.613	0.286	0.532	0.900	989	1022	1028	2.62
(7)	glob.	F58/03.26	1.619	0.000	0.076	0.000	4.880	9.842	0.010	0.000	0.047	0.025	0.000	0.000	1.120	0.381	0.829	1.501	973	1026	1037	4.75
		F58/03.26	1.687	0.000	0.068	0.030	4.945	9.854	0.000	0.000	0.053	0.025	0.000	0.000	1.025	0.313	0.723	1.338	976	1025	1035	4.35
		F58/03.26	1.757	0.000	0.079	0.031	4.805	9.843	0.000	0.000	0.055	0.023	0.000	0.000	1.164	0.243	0.708	1.407	971	1026	1038	4.93
		F58/03.26	1.536	0.000	0.197	0.000	5.090	9.709	0.009	0.000	0.039	0.047	0.000	0.000	0.910	0.464	0.828	1.374	980	1024	1033	3.87
		F58/03.26	1.644	0.000	0.132	0.036	5.094	9.749	0.000	0.000	0.063	0.056	0.000	0.000	0.870	0.356	0.704	1.226	984	1024	1033	3.71
		F58/03.26	1.526	0.000	0.125	0.027	4.952	9.771	0.006	0.000	0.056	0.042	0.000	0.000	1.021	0.474	0.882	1.495	977	1025	1035	4.34
		F58/03.26	1.540	0.000	0.094	0.030	4.796	9.817	0.015	0.000	0.048	0.026	0.000	0.000	1.174	0.460	0.930	1.635	970	1026	1038	4.98
		F58/03.26	1.588	0.000	0.147	0.068	4.961	9.728	0.000	0.000	0.087	0.038	0.000	0.000	0.972	0.412	0.801	1.384	979	1025	1035	4.13
		F58/03.18	1.552	0.000	0.137	0.000	5.156	9.788	0.000	0.000	0.045	0.030	0.000	0.000	0.844	0.448	0.785	1.291	981	1024	1032	3.60
		F58/03.18	1.632	0.000	0.150	0.069	5.239	9.769	0.015	0.000	0.037	0.030	0.000	0.000	0.692	0.368	0.645	1.060	986	1023	1030	2.96
		F58/03.18	1.535	0.000	0.147	0.000	5.331	9.720	0.000	0.058	0.043	0.032	0.000	0.000	0.669	0.465	0.732	1.134	988	1023	1029	2.86
		F 58/03.20a	1.878	0.000	0.130	0.000	5.160	9.680	0.000	0.088	0.054	0.049	0.000	0.000	0.840	0.122	0.458	0.962	986	1024	1032	3.58
		F 58/03.20a	1.574	0.000	0.122	0.000	5.217	9.674	0.014	0.093	0.057	0.040	0.000	0.000	0.783	0.426	0.739	1.208	987	1023	1031	3.34
		F 58/03.20a	1.567	0.000	0.110	0.000	5.457	9.692	0.000	0.125	0.037	0.036	0.000	0.000	0.543	0.433	0.651	0.976	995	1022	1027	2.33
		média	1.617	0.000	0.122	0.021	5.078	9.760	0.005	0.026	0.051	0.036	0.000	0.000	0.902	0.383	0.744	1.285	981	1024	1033	3.84
(8)	Detalh alt. de grão	CAF35	1.255	0.000	0.000	0.083	5.599	9.891	0.000	0.000	0.082	0.000	0.000	0.027	0.317	0.745	0.872	1.062	1003	1020	1023	1.36
		CAF35	1.150	0.000	0.000	0.123	5.603	9.859	0.007	0.000	0.082	0.000	0.016	0.037	0.274	0.850	0.959	1.124	1007	1020	1023	1.18
		CAF35	1.253	0.039	0.000	0.104	5.758	9.836	0.000	0.000	0.068	0.000	0.024	0.033	0.138	0.747	0.802	0.885	1011	1019	1020	0.59
		CAF35	2.244	0.063	0.000	0.040	5.349	9.937	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.611	-0.244	0.001	0.367	987	1022	1028	2.61
		CAF35	1.948	0.000	0.000	0.000	5.378	9.966	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.622	0.052	0.301	0.674	989	1022	1029	2.66
		CAF35	1.547	0.000	0.000	0.000	5.308	9.955	0.000	0.000	0.045	0.000	0.000	0.000	0.692	0.453	0.730	1.145	986	1023	1030	2.96
		CAF35	1.425	0.059	0.000	0.105	5.600	9.797	0.000	0.000	0.078	0.000	0.018	0.048	0.295	0.575	0.693	0.871	1006	1020	1023	1.27
		CAF35	1.358	0.046	0.000	0.086	5.726	9.825	0.000	0.000	0.074	0.000	0.020	0.035	0.188	0.642	0.718	0.831	1009	1019	1021	0.81
		CAF35	1.839	0.000	0.000	0.000	5.299	9.857	0.012	0.094	0.037	0.000	0.000	0.000	0.701	0.161	0.442	0.863	988	1023	1030	3.00
		CAF35	1.655	0.000	0.000	0.000	5.114	9.433	0.000	0.484	0.034	0.000	0.000	0.049	0.886	0.345	0.700	1.232	991	1024	1033	3.78

Tabela 5 – Fórmulas estruturais típicas para cada uma das sete gerações de apatita de Catalão I, com os valores de % em peso de CO_3^{2-} calculada por diferença na fórmula de base 10 cátions e calculada a partir dos espectros Raman, além da porcentagem em peso de OH^- , calculada por diferença e dos valores correspondentes da razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, servindo como índice de alteração.

Geração	Morfologia	fórmulas estruturais típicas	CO_2 % peso calc.	CO_2 % peso Raman	OH^- % peso calc.	$\text{CaO/P}_2\text{O}_5$
<i>Apatita magmática primária</i>	(1) grãos ovóides, textura em mosaico	$\text{Ca}_{9.74} \text{Sr}_{0.18} \text{La}_{0.02} \text{Ce}_{0.06} (\text{PO}_4)_{6.00} (\text{F}_{1.47} \text{OH}_{0.53})$	0	0	0,90	1,28
	(1a) idem (1), alterada	$\text{Ca}_{9.97} \text{Sr}_{0.03} (\text{PO}_4)_{5.38} (\text{CO}_3)_{0.62} \text{F}_{0.62} (\text{F}_{1.33} \text{OH}_{0.67})$	2,73	não determ.	1,14	1,46
<i>Apatitas pré meteóricas</i>	(2) borda de > birrefringência	$\text{Ca}_{9.94} \text{Sr}_{0.06} (\text{PO}_4)_{5.19} (\text{CO}_3)_{0.81} \text{F}_{0.81} (\text{F}_{0.98} \text{OH}_{1.02})$	3,59	3 a 4	1,74	1,51
	(3) faixas intracristalinas (liseré)	$\text{Ca}_{9.97} \text{Sr}_{0.03} (\text{PO}_4)_{5.38} (\text{CO}_3)_{0.62} \text{F}_{0.62} (\text{F}_{1.45} \text{OH}_{0.55})$	2,73	não determ.	0,94	1,46
	(4) bordas lamelares	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_{5.64} (\text{CO}_3)_{0.36} \text{F}_{0.36} (\text{F}_{1.48} \text{OH}_{0.52})$	1,58	não determ.	0,88	1,40
	(5) cristais prism./tabul.	$\text{Ca}_{9.38} \text{Sr}_{0.55} \text{La}_{0.02} \text{Ce}_{0.05} (\text{PO}_4)_{5.36} (\text{CO}_3)_{0.64} \text{F}_{0.64} (\text{F}_{1.34} \text{OH}_{0.66})$	2,73	carb. fraca	1,09	1,43
<i>Apatitas supérgenas</i>	(6) fibrosa	$\text{Ca}_{9.97} \text{Sr}_{0.04} (\text{PO}_4)_{5.44} (\text{CO}_3)_{0.56} \text{F}_{0.62} (\text{F}_{1.35} \text{OH}_{0.65})$	3,77	3 a 5	1,08	1,45
	(7) globular	$\text{Ca}_{9.94} \text{Sr}_{0.06} (\text{PO}_4)_{5.19} (\text{CO}_3)_{0.81} \text{F}_{0.81} (\text{F}_{0.87} \text{OH}_{1.13})$	3,56	carb. forte	1,92	1,51

fragmentação dos cristais durante o procedimento, indicativa de início de alteração, pelo menos por intemperismo físico), porosidade natural (indicativa já de uma dissolução parcial) ou ainda existência de elementos/substâncias não analisados (caso do CO_3^{2-} e OH^-).

Em relação à apatita I sã (tipo 1), a apatita residual com sinais de alteração (tipo 1a) apresenta maior teor em F, menores teores em Na, em ETR e em Si, e maiores valores para as razões $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ e $\text{F/P}_2\text{O}_5$.

- Apatitas de alteração pré-meteorítica (tipos 2 a 5)

Dentre as diferentes apatitas de alteração pré-meteorítica, algumas características são comuns, outras são particularmente distintas. Em relação às apatitas primárias inalteradas, é comum a maior riqueza em F, os menores valores de total das análises e teores em Na_2O mais baixos. A presença de CO_2 foi avaliada quantitativamente por microespectrometria Raman apenas para as bordas de maior birrefringência, apresentando valores de 3 a 4% (tabela 5). Para os outros tipos, a presença deste ânion foi verificada, sem ser possível, contudo, sua quantificação; para o tipo 5 (cristais prismáticos-tabulares) esta quantidade foi considerada baixa. Além disso, estas apatitas apresentam as seguintes particularidades:

tipo 2: (bordas de maior birrefringência)

Apresentam, entre as pré-meteoríticas, os menores valores para SrO (0,17 a 0,58%) e os maiores para $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ (1,44 a 1,55). Os valores para TR_2O_3 são sempre muito baixos.

tipo 3: em faixas intracristalinas ("liseré")

Este tipo apresenta teores em TR_2O_3 não muito diferentes de alguns tipos de apatita magmática, variando de valores menores que o limite de detecção até cerca de 1,1%. SrO pode apresentar teores relativamente elevados (de 0,11 a 4,91), mas não tanto quanto o tipo 5. $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ varia de 1,33 a 1,46.

tipo 4: bordas com hábito lamelar

Assim como as bordas de maior birrefringência, a apatita lamelar apresenta teores em TR_2O_3 muito baixos. SrO varia de 0,22 a 0,81% e $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ de 1,36 a 1,44). A microespectroscopia Raman indicou fraca carbonatação (1 a 2% CO_2).

tipo 5: em cristais prismáticos-tabulares

Este tipo apresenta os maiores teores em SrO (de 2,67 a 11,06%) e em Na_2O (0,08 a 0,32%). Assim como a apatita em liseré, apresenta teores em TR_2O_3 não muito diferentes de alguns tipos de apatita magmática (até 1,35%). $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ varia de 1,33 a 1,49.

- Apatitas supérgenas:

As apatitas supérgenas apresentam teores em SrO, Na_2O e em TR_2O_3 sempre baixos. Algumas características são comuns em relação às apatitas pré-meteoríticas, como teores em F maiores que as primárias e presença de CO_2 avaliada em Raman (3 a 5% para as apatitas fibrosas - tipo 6 - e teor alto, não

quantificado, para as globulares - tipo 7) e, conseqüentemente, totais mais baixos. Além disso, pode-se ainda destacar para as apatitas supérgenas:

(6) fibrosa em agregados fibro-radiados

O teor em F varia de 2,75 a 3,51% e em SrO de 0,35 a 0,58%. A relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ varia de 1,41 a 1,51.

(7) globular

O teor em F situa-se entre 2,76 a 3,36% e de SrO de 0,36 a 0,87%. BaO, praticamente ausente em todos os outros tipos de apatita, apresenta-se enriquecido nas apatitas globulares, com teores de 0,37 a 0,84%. MgO pode aparecer em teores de 0,28 até 0,75%. A razão $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ é de 1,40 a 1,62. Estas duas características, que a diferenciam das apatitas supérgenas fibrosas, de distribuição mais ampla no perfil de alteração, podem estar ligadas à ocorrência deste tipo globular, nos materiais do furo de sondagem que atravessa os carbonatitos mais ricos em Mg e em barita (e mineralizados em monazita, embora estas apatitas contenham teores muito baixos em TR_2O_3).

EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DAS APATITAS

Os resultados mostraram variações sistemáticas de composição, associadas aos diferentes tipos morfológicos/gerações de apatitas, além das modificações provocadas pelo intemperismo nas apatitas primárias, evidenciadas não só pelos resultados das análises do grão em vias de alteração (tabelas 3 e 4, grupo 8), como também pela comparação entre as análises das apatitas sãs e das apatitas semialteradas, respectivamente tipo 1 e tipo 1a (mesmas tabelas, grupos 1 e 1a). Estas variações podem ser acompanhadas nas tabelas de composição, seja em % em peso dos óxidos (tabela 3), seja em número de átomos pfu (tabela 4), ou ainda nas figuras 6 e 7, que mostram gráficos tipo aranhograma e binários. A tabela 5 mostra fórmulas estruturais típicas para estes tipos distintos, assim como os teores em OH^- e CO_2 encontrados por diferença nos cálculos de fórmula estrutural, os teores em CO_2 calculados pelos espectros Raman e a relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$.

É significativa a observação de que nenhuma análise de apatita das amostras mais frescas em estudo micromorfológico apresentaram total baixo (AP IA, tabela 3). Por este motivo, o valor do total da análise microlocalizada foi tomado como um índice do grau de alteração dos pontos analisados.

As análises de apatita primária com total mais baixo (grupo 2, tabelas 3 e 4) apresentaram modificações sistemáticas com relação às apatitas primárias com total próximo de 100%: maiores valores para F e $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ e menores valores para os cátions substituintes do Ca (Na, Mg, ETR, Sr)..

Esta situação é indicativa de que a alteração ataca heterogeneamente os grãos de apatita das amostras já de níveis intemperizados, causando dissolução incongruente, ou seja, perdas/trocas iônicas com as soluções de alteração antes da dissolução total, o que foi confirmado pelo conjunto de análises microlocalizadas sobre um grão bastante fraturado e apresentando alterações de textura ao MO (foto 2). Este

detalhamento mostrou a mesma evolução geoquímica mencionada no parágrafo anterior, considerando os resultados dos pontos mais centrais e distantes das fissuras e zonas de alteração de textura, semelhantes às análises de apatita completamente inalteradas, em direção a pontos com alteração de textura e próximos de descontinuidades, indicando as tendências:

- total mais baixo
- maior riqueza em F
- maior pobreza em cátions substituintes do Ca
- aumento da relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Todos os tipos de apatita confundidos, há uma relação inversamente proporcional entre F e total das análises. Esta relação indica que a quantidade de F na apatita acompanha o aumento de algum fator de diminuição do fechamento, que pode ser tanto a dificuldade de preparação por alteração (fraturamento), como a perda de matéria por alteração (porosidade), ou ainda modificações químicas (hidratação-carbonatação). Os resultados em microespectrometria Raman mostraram que pode haver carbonatação de apatitas residuais, originalmente não carbonatadas.

A razão $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ aumenta das apatitas sãs para as apatitas residuais alteradas e para as apatitas supérgenas, o que é acompanhado novamente por diminuição do total das análises e do teor dos cátions que substituem o Ca (Sr, Na e ETR).

A razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ flutua muito; as apatitas primárias sem sinais de alteração não apresentam valores de 0,089 como é dado para a fluorapatita teórica. Devem ter algum OH^- , como indicado por Lenharo (1994). Por outro lado, com a alteração, a carbonatação é acompanhada por um aumento em F (constatação apoiada pelos trabalhos de Reignier *et al.*, 1994 e outros), e a razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ pode aumentar, mas nem por isso a apatita aproxima-se mais da fluorapatita teórica.

Nas apatitas magmáticas, os ETR apresentam teores de até 2,2% em TR_2O_3 , correspondendo a 0,12 átomos pfu (base 10 cátions). Os teores médios em ETR parecem não diminuir nas apatitas atingidas por alteração, com fechamento baixo. Dentre as apatitas de alteração não laterítica (as denominadas pré-meteoríticas), a lamelar, as bordas de maior birrefringência e a em *liseré* apresentam teores em ETR muito baixos, enquanto que a apatita em pequenos cristais prismáticos apresenta teores não muito diferentes de algumas apatitas magmáticas. As apatitas supérgenas fibrosas apresentam sempre valores muito baixos, enquanto que o tipo globular apresentou valores um pouco maiores.

Parte das apatitas primárias obedecem a uma correlação negativa entre ETR e Si (figura 7), o que é apontado freqüentemente como mecanismo de compensação de cargas devido à substituição do cálcio bivalente pelos ETR trivalentes. O outro possível mecanismo de compensação de cargas para a entrada dos ETR nesta estrutura poderia ser a entrada simultânea de Na, que apresenta realmente uma certa correlação positiva com os ETR (figura 7).

Com relação aos outros cátions substituintes do cálcio, Sr é o mais importante, chegando a 0,63 átomos pfu nas apatitas primárias, 0,38 nas apatitas em *liseré*, e com quantidades particularmente altas nos cristais prismáticos, alcançando

Figura 6 - Gráfico da variação dos teores em F (átomos pfu) e da relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ para os diversos tipos/gerações de apatita de Catalão I

Apatita magmática primária:

- (1) em grãos ovóides ou tendendo a prismáticos, em textura em mosaico (pavê);
- (1a) apatita primária alterada

Apatitas de alteração pré-meteorítica:

- (2) em bordas de maior birrefringência,
- (3) em faixas intracristalinas (*liseré*),
- (4) em bordas com hábito lamelar e
- (5) em pequenos cristais prismáticos tabulares;

Apatitas supérgenas:

- (6) fibrosa em agregados fibro-radiados e
- (7) globular
- (8) alteração de grão de apatita primária

Figura 7 – Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes das apatitas estudadas, em número de átomos pfu (fórmula estrutural calculada na base 10 cátions). (continua)

Figura 7 – (continuação)

1,12 átomos pfu na ocupação catiônica. Os teores mais altos em SrO estão em pontos com fechamento menor que 98%. Isto não significa necessariamente que a alteração (diminuição do total) causou um ganho em SrO, mas pode ser apenas um reflexo da heterogeneidade das apatitas primárias, ou seja, o grão analisado era mais rico em Sr, está mais alterado mas ainda não perdeu este substituinte. Assim como os outros substituintes do Ca, Sr parece também diminuir com a alteração.

Sódio segue aproximadamente o comportamento do Sr: as quantidades médias de 0,05 a 0,06 átomos pfu nas apatitas magmáticas não são muito maiores que em dois tipos de apatita pré-meteorica (liseré, 0,03 e cristais prismáticos, 0,07 átomos pfu), ao contrário das outras apatitas pré-meteoricas, onde as quantidades de Na na fórmula estrutural são baixíssimas (< 0,01 átomos pfu). As apatitas supérgenas são praticamente isentas de Na.

Dentre as apatitas supérgenas, o tipo globular parece ser um tipo à parte, pois não é tão desprovido em substituintes catiônicos (Mg, ETR) como as apatitas supérgenas fibrosas, de ocorrência mais comum.

Neste estudo, ficou evidenciado que podem ser utilizados como índices de alteração alguns elementos, razões ou mesmo o total da análise, e que os valores destes parâmetros indicativos da alteração evoluem não só entre os diferentes tipos morfológicos/genéticos como dentro de um mesmo tipo (as apatitas primárias) em diferentes graus de alteração, quer consideremos apatitas primárias de diferentes níveis de evolução no perfil, quer consideremos diferentes setores de um mesmo grão atingido pela alteração.

Assim, as análises de apatitas contidas em amostras sem nenhum sinal de alteração meteorica mostraram-se todas dentro dos parâmetros aqui definidos como de apatita sã (relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ próxima de 1,3, teores maiores dos cátions substituintes (principalmente de Na, o mais prontamente lixiviado) e totais nunca abaixo de 99% . Análises de grãos contidos em amostras já com alguns sinais de alteração (alteração dos outros minerais primários, aparecimento de neoformações no sistema fissural) apresentaram-se divididas em dois grupos: o primeiro, com total maior que 99% apresentou os outros parâmetros tendendo aos valores de apatita sã; já aquelas com total menor que 98% apresentaram os mesmos parâmetros tendendo aos valores encontrados para as apatitas supérgenas. As mesmas tendências foram encontradas no detalhamento de grãos apresentando sinais de alteração (gráficos da figura 7). Isso foi interpretado como indicativo da dissolução incongruente da apatita (que, antes de sua dissolução total, apresentaria modificações químicas através de trocas iônicas com as soluções, ou seja, dissolução incongruente).

As evoluções observadas podem ser assim sintetizadas (da apatita primária para as apatitas de alteração pré-meteorica e para as apatitas supérgenas ou, considerando a alteração incompleta dos grãos apatíticos, das regiões mais sãs para as mais alteradas):

- diminuição de Si e P (substituídos por C e talvez por OH)
- diminuição de Sr, Na e ETR (substituídos por Ca)
- diminuição do total das análises (aumento dos componentes não analisados à ME : C e OH)
- aumento do F (acompanha a carbonatação)

- aumenta CO_2 (substitui P)
- aumenta Ca (pela perda dos cátions substituintes)
- aumento da relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, pela perda dos cátions substituintes do Ca, mais importante que a taxa de substituição do P por C.

Torres (1996), em estudo sobre o maciço carbonatítico de Araxá (Barreiro), muito semelhante a Catalão I em vários aspectos, definiu também três grandes tipos de apatita (magmática, tardi-pós-magmática e supérgena), que apresentam algumas similaridades com as três grandes gerações aqui apresentadas para Catalão I. Um traço marcante entre as diferenças está na relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ das apatitas tardi-pós-magmáticas de Araxá ($\sim 1,2$), menor que a mesma razão das apatitas magmáticas ($\sim 1,3$), enquanto que, para as apatitas correspondentes de Catalão I, aqui denominadas de pré-meteóricas, esta razão ($\sim 1,45$) é maior que para as apatitas primárias ($\sim 1,28$). Estes valores mostram certamente diferenças de composição entre os ambientes sede dos eventos pós-magmáticos e pré-meteóricos. Por outro lado, a semelhança mais evidente entre a evolução química das apatitas destes dois maciços talvez seja a purificação do sítio catiônico das apatitas supérgenas em relação às apatitas magmáticas (perda de ETR, Sr e Na), embora as supérgenas possam, nos dois maciços, apresentar uma certa quantidade em Ba e Mg neste sítio, não presente na apatita magmática. De maneira geral, a presença destes dois elementos não atinge a importância quantitativa dos outros substituintes catiônicos perdidos na reciclagem dos fosfatos apatíticos no perfil de alteração.

CONCLUSÕES

As apatitas dos maciços carbonatíticos são geralmente consideradas como fluorapatitas s.s., mas, na realidade, freqüentemente elas são um pouco carbonatadas ou hidroxiladas. As apatitas magmáticas de Catalão I apresentam composição próxima das composições mais comuns de apatitas associadas a carbonatitos. Particularmente no que diz respeito aos ETR, as apatitas de Catalão I são, depois de Tapira (Ferrari, 1999), as mais ricas nestes elementos, entre os Maciços Carbonatíticos associados às bordas da Bacia do Paraná, já estudados deste ponto de vista.

É importante destacar que os quatro tipos de apatitas de alteração aqui considerada, por enquanto, pré-meteórica, não estão sendo, como não podem ser, tomadas como produto da evolução simples das apatitas magmáticas; devem ser consideradas como resultado da interação de fluidos composicionalmente distintos em cada geração, com as apatitas magmáticas pré-existentes. As modificações causadas pelas alterações pós-magmáticas/hidrotermais refletem a natureza das soluções de alteração; houve uma evolução da apatita primária (Fap ou OHFap) em carbonato-apatita. Além disso, os cátions de substituição do Ca foram em parte remobilizados principalmente em duas das gerações das apatitas pré-meteóricas (lamelar e borda de maior birrefringência); uma das gerações (cristais prismáticos/tabulares, tipo 5) é especialmente rica em Sr e em ETR, em comparação com as outras gerações pré-meteóricas (tipos 2 a 4). Não foram encontrados, na literatura específica, dados de composição deste tipo de transformação das apatitas.

No âmbito do intemperismo, a apatita primária pode sofrer modificações internas antes de sua dissolução total; estas modificações antecipam as tendências geoquímicas apresentadas pela apatita supérgena: perda dos cátions de substituição do Ca (praticamente total para os ETR e parcial para Sr), perda de PO_4^{3-} substituído por CO_3^{2-} e aumento em F. Este conjunto de modificações pode ser visto como uma dissolução incongruente, observada anteriormente para minerais silicáticos (Delmas, 1979), não tendo sido encontradas na literatura, menções a este fenômeno em apatitas. As substituições iônicas nas apatitas podem modificar significativamente sua estrutura e suas características químicas e físicas (principalmente a solubilidade e a densidade), com conseqüências para os procedimentos de tratamento de minérios.

A apatita neoformada no perfil de alteração, a partir dos íons liberados em solução, possui, em relação às gerações precedentes, um sítio catiônico mais puro e uma maior substituição do PO_4^{3-} por CO_3^{2-} ; o aumento em F verificado em relação às apatitas primárias confirma o mecanismo de compensação de cargas devido à carbonatação do sítio do ânion fosfato (Regnier *et al.*, 1994 e vários outros). A neoformação fosfática dentro do perfil é apatítica apenas onde não há influência das zonas litológicas com Al, ou dos minerais aluminosos contidos no carbonatito, como ocorre em outros mantos de alteração sobre carbonatíticos (Toledo *et al.*, 1997) e mesmo em outros tipos de material fosfático (vide capítulo VI).

Estas modificações estão de acordo com as tendências geoquímicas da laterização, com exceções devidas aos problemas cristaloquímicos da estrutura apatítica (por exemplo, fixação de F para compensar cargas) ou a particularidades do meio (por exemplo, caso das apatitas globulares que estão num meio particularmente rico em Mg e em profundidades bem maiores que as apatitas supérgenas de ocorrência comum nos perfis expostos na mineração de fosfato).

A formação destas fases fosfáticas no perfil obriga a uma fixação (transitória) do Ca (onde há Al, o fosfato supérgeno formado não é apatítico, e sim crandalítico, mas sem Ca que é, neste caso, lixiviado) e em parte do Sr; estes dois elementos seriam normalmente solubilizados e eliminados em perfis lateríticos sem a presença de P. Somente em estágios mais avançados da alteração, quando a apatita supérgena se desestabiliza e parte do P se perde, estes alcalino-terrosos podem seguir seu caminho natural na laterização: a eliminação do perfil.

Já os outros substituintes do Ca, como Na e Mg são imediatamente lixiviados quando da formação da apatita supérgena mais comum, a fibrosa. Quanto aos ETR, são eliminados praticamente das estruturas apatíticas durante a alteração.

Os teores em F nunca atingem os valores teóricos de saturação do sítio aniônico monovalente (os canais da estrutura), ou seja, 2 átomos pfu na fórmula estrutural na base 10 cátions, o que corresponderia a cerca de 3,67% em peso de F. Um problema que permanece sem solução é a questão de apatitas primárias com menos de 3,67% em F, portadoras, portanto, de outro ânion nos canais (hidroxila ou carbonato), cujas análises fecham a 100%. Outro problema relativo ao F nas apatitas é o uso da razão $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,089$ na definição de fluorapatitas. Ficou evidente nas análises aqui apresentadas que mesmo apatitas com F predominante nos canais, podem ter valores para aquela razão extremamente variados, em função da carbonatação do sítio do fosfato, que diminuiria o valor desta razão, como também em

função da presença de F fora dos canais. Assim, as apatitas primárias de Catalão I, têm sistematicamente razões F/P_2O_5 menores que 0,089 , enquanto que apatitas de alteração pré-meteóricas e mesmo supérgenas, têm valores mais próximos dos teóricos para a fluorapatita.

FOTOS APATITAS

Foto 1 - Apatitas primárias em mosaico, praticamente sem sinais de alteração (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 2 - Apatitas atingidas por fraturamento e alguma modificação química, em material alterado (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 3 - Apatitas fraturadas e com poros de dissolução parcial (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MEV).

Foto 4 - Apatita primária com bordas (descontinuidades intercristalinas) de maior birrefringência e apatita fibrosa supérgena (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 5 - Apatitas primárias com faixas intracristalinas (*liseré*) de maior birrefringência, com estrutura interna nitidamente paralela à direção das descontinuidades (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 6 - Apatitas primárias com bordas de hábito lamelar e maior birrefringência (amostra de carbonatito pouco alterado do perfil da Mineração Catalão, imagem ao MO, LP).

Foto 7 - Apatitas em cristais prismático-tabulares (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 8 - Apatita supérgena em agregados fibro-radiados (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

Foto 9 - Apatita supérgena em glóbulos ou quase glóbulos, sem caráter fibroso evidente e com extinção ondulante (amostra de carbonatito alterado do perfil da Ultrafértil, imagem ao MO, LP).

V - MONAZITA

V - MONAZITA

V.1. Revisão Bibliográfica

Mais de 200 espécies independentes de minerais de elementos Terras Raras foram já descritas, segundo Miyawaki & Nakai (1996) e Wall & Mariano (1996). Destes, Hoggarth (1989) listou 27 minerais de ETR que ocorrem em rochas carbonatíticas (excluindo Bayan Obo) e, dentre eles, a monazita ocupa lugar de destaque, sendo um dos mais abundantes. Foi nomeada por Breithaupt (1829, *apud* Overstreet, 1967), tendo sido descoberta nas Montanhas Ilmen (Rússia).

Segundo Fleischer *et al.* (1990) o grupo estrutural das monazitas consiste de arsenatos, fosfatos e silicatos monoclinicos de fórmula geral $A B O_4$, onde $A = Bi, Ca, Ce, La, Nd, Th$ e U e $B = As^{5+}, P^{5+}$ ou Si^{4+} . As composições químicas observadas na literatura mostram ainda outras substituições possíveis, tratadas no item "Ocorrência e composição". Ainda segundo aqueles autores, os minerais deste grupo são:

Brabantita	$Ca Th PO_4$
Cheralita	$(Ca, Ce, Th) (P, Si) O_4$
Gasparita-(Ce)	$(Ce, La, Nd) As O_4$
Huttonita	$Th Si O_4$
Monazita-(Ce)	$(Ce, La, Nd, Th) (P, Si) O_4$
Monazita-(La)	$(La, Ce, Nd) PO_4$
Monazita-(Nd)	$(Nd, La, Ce) PO_4$
Rooseveltita	$Bi As O_4$

Serão aqui tratadas apenas os fosfatos de ETR tipo monazita, que são os únicos minerais deste grupo presentes em Catalão I. A importância destes fosfatos atinge o campo científico, nas interpretações petrológicas que sua presença e composição podem subsidiar, o campo econômico, já que, ao lado da bastnaesita, é mineral de minério dos principais depósitos de ETR no mundo, e alcança também o campo ambiental, sendo sua estrutura e estabilidade muito estudadas na tentativa de chegar-se a um modelo sintético para a retenção de longo termo de lixo radioativo.

A monazita é um mineral biaxial positivo, com relevo alto e birrefringência forte; pode ser incolor ou apresentar cores normalmente amarelas, podendo atingir tons verdes, castanhos, avermelhados ou acinzentados. Os cristais são normalmente tabulares, suas faces podendo apresentar-se estriadas; outros hábitos menos regulares são ainda possíveis, como globular, maciço granular e terroso. Segundo Overstreet (1967), a comparação de cristais monazíticos ilustrados por Goldschmidt (1920, *apud* Overstreet, 1967) e seu modo de ocorrência sugere que formas cristalinas simples são comuns entre grãos e veios de baixa temperaturas, enquanto formas complexas são mais comuns entre monazitas de pegmatitos; por outro lado, monazitas de gnaisses e xistos geralmente carecem de formas cristalinas e são globulares. A literatura mais recente mostra muitos casos de hábito nodular em ocorrências de origem sedimentar. às vezes policíclicas.

Levinson (1966) e Bayliss & Levinson (1988) introduziram um sistema para nomenclatura dos minerais a Terras Raras, definindo que as espécies de monazita seriam denominadas apondo o elemento Terra Rara predominante após o termo monazita, entre parênteses, como em monazita-(La), monazita-(Ce) etc..

ESTRUTURA

A monazita cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$; o arranjo geométrico é baseado em cadeias de tetraedros de PO_4 e poliedros de $ETRO_9$. As cadeias são ligadas lateralmente compartilhando vértices dos poliedros de ETR (figura 8).

Os estudos de síntese contribuem para a compreensão do comportamento dos parâmetros de cela unitária com as substituições catiônicas. Segundo Montel *et al.* (1989), a síntese de monazita foi registrada em primeiro lugar por Radominsky, em 1875. Desde então, vários métodos têm sido utilizados para sintetizar várias composições dentro da série de solução sólida da monazita. Estes estudos têm sido realizados principalmente com objetivos petrológicos e aplicados à questão da disposição de resíduos nucleares.

McCarthy *et al.* (1978), em estudo sobre a possível imobilização de resíduos nucleares em minerais estáveis como a monazita, sintetizou sete composições de monazitas de resíduos nucleares, a partir de solventes de extração aplicados no reprocessamento de combustíveis nucleares com Th, com U ou com Th e U. Os sólidos obtidos sofreram análises por DRX e refinamento da estrutura, com cálculo dos parâmetros de cela unitária, visando à determinação precisa dos efeitos das substituições catiônicas na estrutura dos fosfatos sintetizados.

Montel *et al.* (1989) obtiveram várias composições nos extremos e dentro da série de solução sólida monazítica do La até o Gd, utilizando condições de temperatura e pressões variadas, sendo que baixos valores de T e de P levaram à síntese de cristais menores, sem faces cristalinas visíveis, enquanto que condições de T e P maiores resultaram em cristais maiores, com características euédricas, transparentes e incolores ou coloridos. Os parâmetros de cela unitária foram calculados pelo método dos mínimos quadrados, mostrando, para os produtos monocatiônicos, uma relação quase linear de diminuição dos valores de a , b e c e aumento do ângulo β com a diminuição do raio iônico do elemento terra rara formador de cada monazita sintetizada e analisada. Os autores mostraram ainda que não houve mudança estrutural do $LaPO_4$ até o $GdPO_4$, apenas diminuição da cela unitária. Para o produto complexo (monazita-(Ce) com Nd, La, Pr, Sm e Gd), os parâmetros foram similares à monazita natural apresentada por Deer *et al.* (1962).

Ni *et al.* (1995) fizeram o refinamento da estrutura da monazita, do xenotimo e de 14 fosfatos sintéticos de ETR monocatiônicos, possibilitando comparar os efeitos das substituições simples no sítio A nos parâmetros de cela unitária. Seu estudo mostrou que os fosfatos sintéticos apresentaram, do La ao Gd, valores decrescentes de a , b e c , e crescentes de β ; o que está em acordo com Montel *et al.* (1989), também em materiais sintéticos. A tabela 6 fornece alguns valores de parâmetros de cela unitária apresentados pela literatura consultada.

Figura 8 Arranjo atômico da monazita projetado segundo os planos (001) (acima) e (100) (abaixo), conforme Ni *et al.*, 1995.

Tabela 6 - Parâmetros de cela unitária (*a*, *b*, *c* e ângulo β) e volumes correspondentes apresentados na bibliografia para diversas monazitas naturais e compostos similares sintéticos.

composição e procedência	referência	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ângulo β	Vol (Å ³)
média de 4 amostras	Fronde! (1958, <i>apud</i> Gramaccioli Segalstad, 1978)	6,78	7,00	6,45	103°39'	297,47
La _{0,2} Ce _{0,23} Nd _{0,03} Pr _{0,02} Ca _{0,18} K _{0,04} Th _{0,1} PO ₄ Itália	Gramaccioli Segalstad (1978)	6,78	6,96	6,48	103°54'	298,83
La _{0,28} Ce _{0,51} Nd _{0,14} Pr _{0,05} Sm _{0,01} PO ₄ carbon. Kangangunde, Malawi	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,7902	7,0203	6,4674	103,38	
LaPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,8313	7,0705	6,5034	103,27	
CePO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,7880	7,0163	6,4650	103,43	
PrPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,7596	6,9812	6,4344	103,53	
NdPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,7352	6,9500	6,4049	103,68	
SmPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,6818	6,8877	6,3653	103,86	
EuPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,6613	6,8618	6,3491	103,96	
GdPO ₄ sint.	Ni <i>et al.</i> (1995)	6,6435	6,8414	6,3281	103,976	
La1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8944	7,0712	6,4933	103,521	307,78
La2 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8429	7,0809	6,5002	103,289	306,53
Ce1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,7875	7,0184	6,4633	103,507	299,38
Ce2 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8083	7,0230	6,4617	103,505	300,42
Ce5 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8042	7,0373	6,4679	103,532	301,11
Ce6 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8011	7,0250	6,4726	103,493	300,72
Pr1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,7716	6,9912	6,4372	103,603	296,20
Nd1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,7492	6,9635	6,4079	103,713	292,57
Sm1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,6945	6,8931	6,3569	103,897	284,75
Gd1 sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,6413	6,8471	6,3230	104,035	278,95
La-Ce sint.	Montel <i>et al.</i> (1989)	6,8024	7,0475	6,4768	103,340	302,12
LnPO ₄ ^a sint.	McCarthy <i>et al.</i> (1978)	6,697	6,896	6,379	103,88	286,0
(Ln _{0,58} Th _{0,2} U _{0,02} Ca _{0,22})PO ₄ ^b sint.	McCarthy <i>et al.</i> (1978)	6,746	6,953	6,446	103,91	293,5
(Ln _{0,7} Th _{0,27} U _{0,03})(P _{0,7} Si _{0,3})O ₄ ^b sint.	McCarthy <i>et al.</i> (1978)	6,723	6,933	6,414	103,69	290,5
(Ln _{0,8} U _{0,1} Ca _{0,1})PO ₄ ^c sint.	McCarthy <i>et al.</i> (1978)	6,725	6,938	6,415	103,70	290,8
(Ln _{0,6} U _{0,2} Ca _{0,2})PO ₄ ^c sint.	McCarthy <i>et al.</i> (1978)	6,716	6,925	6,408	103,76	289,5
LaPo ₄ sint.	Bowie & Horne (1953, <i>apud</i> Podor <i>et al.</i> 1995)	6,790	7,040	6,470	104,4	299,0
LaPo ₄ sint.	Pepin & Vance (1981, <i>apud</i> Podor <i>et al.</i> 1995)	6,837	7,077	6,510	103,24	306,5
LaPo ₄ sint.	Mullica <i>et al.</i> (1984, <i>apud</i> Podor <i>et al.</i> 1995)	6,825	7,057	6,482	103,21	303,9
LaPo ₄ sint. (média 5 amostras)	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,820	7,060	6,492	103,28	304,415
(La _{0,894} U _{0,053} Ca _{0,053})PO ₄ sint.	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,823	7,057	6,498	103,316	304,441
(La _{0,727} U _{0,138} Ca _{0,138})PO ₄ sint.	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,790	7,015	6,476	103,424	300,035
(La _{0,488} U _{0,256} Ca _{0,256})PO ₄ sint.	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,734	6,497	6,430	103,603	292,388
(La _{0,206} U _{0,397} Ca _{0,397})PO ₄ sint.	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,688	6,883	6,380	104,073	284,828
(U _{0,5} Ca _{0,5})PO ₄ sint.	Podor <i>et al.</i> (1995)	6,663	6,848	6,360	104,046	281,536
Monazita-(Ce) sint.	JCPDS 32-199	6,8004	7,0231	6,4717	103,46	
Monazita-(La) sint.	JCPDS 35-731	6,84	7,07	6,45	103,85	
Monazita-(Nd) Itália	JCPDS 42-1363	6,745	6,964	6,435	103,65	

Composições das monazitas sintéticas de McCarthy *et al.* (1978)

a: Ln = 0,44Gd, 0,19Nd, 0,13Ce, 0,06La, 0,06Pr, 0,06Sm e 0,06Y

b: Ln = 0,43Nd, 0,16Pr, 0,16La, 0,14Y, 0,08Sm e 0,03Gd

c: Ln = 0,36Nd, 0,17Ce, 0,13La, 0,13Pr, 0,12Y, 0,07Sm e 0,02Gd

Também com ênfase no objetivo de contribuir ao conhecimento do comportamento da estrutura da monazita com as substituições catiônicas que seriam criadas com o seu uso como fase imobilizadora de elementos radioativos provenientes, alguns estudos de espectrometria Raman foram efetuados, sobre amostras sintéticas, com composição bem conhecida.

Podor (1995) estudou os espectros Raman de monazitas sintéticas com quantidades variáveis de Th e U, com Ca em quantidades equivalentes para o necessário balanço de cargas, onde a proporção atômica dos cátions na estrutura variou de $\text{La}_1\text{Ca}_0\text{U}_0$ a $\text{La}_0\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}$ até $\text{La}_1\text{Ca}_0\text{Th}_0$ a $\text{La}_0\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}$. Os autores concluíram que os espectros não são muito diferentes do espectro do fosfato de La puro (LaPO_4), indicando que não há mudanças maiores na estrutura da monazita com a substituição do La por Th ou U, e a localização destes substituintes é aleatória. A presença dos actínídeos envolve um desvio na posição dos picos vibracionais do grupo PO_4^{3-} , desvio este que seria devido à contração do sítio do cátion Ca e não à compressão do sítio aniônico. Concluem ainda que a posição do pico do grupo PO_4^{3-} é um guia útil na determinação da composição da monazita, já que foi verificado um aumento linear nas frequências de vibração com o aumento da fração molar de Th ou U na monazita-(La).

Dentro da série dos lantanídeos, Begun *et al.* (1981) mostraram que as frequências das vibrações observadas nos espectros dos fosfatos de ETR aumentam linearmente com o número atômico, ou seja, com a diminuição do raio iônico do ETR (de La a Gd).

Estudos cristalográficos da série de fosfatos de ETR (Beall *et al.*, 1981, Mullica *et al.*, 1984, 1985a e 1985b, todos *apud* Podor, 1995 e Ni *et al.*, 1995) mostraram que o comprimento da ligação ETR – O diminui com a diminuição do raio iônico do ETR e que o grupo PO_4^{3-} não é distorcido com isto. Afirmam ainda que o aumento nas frequências de vibrações do grupo PO_4^{3-} na série ETR PO_4 resulta da diminuição do comprimento da ligação ETR – O na cela unitária e não da “compressão do tetraedro PO_4^{3-} ” como Begun *et al.* (1981) propuseram.

OCORRÊNCIA E COMPOSIÇÃO

A síntese mais ampla sobre a ocorrência deste mineral, embora já um pouco antiga, é encontrada em Overstreet (1967): a monazita ocorre em variados ambientes geológicos (magmáticos, metamórficos, hidrotermais e intempéricos), estando amplamente distribuída como mineral acessório em rochas metamórficas de grau alto e intermediário, derivadas de sedimentos argilosos, como xistos, gnaisses e migmatitos das facies anfíbolito (subfacies superior) e granulito. Raramente está presente em calcários e calcários metamórficos. Em rochas magmáticas, ocorre em materiais como diorito e granito a muscovita, além de pegmatitos e veios de quartzo. Entre as rochas alcalinas, é encontrada em nefelina sienitos e sienitos pegmatíticos. É abundante em carbonatitos de várias localidades e em rochas alcalinas vulcânicas e diques relacionados. Devido à sua alta estabilidade química e física, concentra-se em areias de praia e depósitos de placer em todo o mundo, sendo aqueles (areias de praia) os ambientes formadores dos depósitos economicamente mais importantes.

De acordo com Wall & Mariano (1996), são raras as concentrações de ETR de origem primária. Particularmente para as monazitas de carbonatitos, a mineralização por alteração hidrotermal é muito mais comum.

Segundo Overstreet (1967), os elementos Terras Raras presentes nas monazitas são normalmente os elementos do grupo do Ce, leves, do La (57) ao Eu (63); os elementos mais pesados, a partir do Gd, são muito mais raros nestes fosfatos. As monazitas predominantemente a Ce ou a La são as mais comuns, registradas em vários ambientes e localizações geográficas. Fleischer & Altschuler (1969) mostraram que monazitas de carbonatitos são ainda mais enriquecidas em ETR leves que aquelas de rochas graníticas ou pegmatitos graníticos.

Segundo Mariano (1989), a menor solubilidade dos ETR leves em relação aos pesados nos fluidos mineralizantes desempenha um importante papel na formação de monazitas com preferência por ETR leves em variados ambientes geológicos.

Monazita-(Nd) foi determinada nos Alpes por Graeser & Schwander (1987, *apud* Mariano, 1989), em bauxitas da Grécia por Maksimov & Pinto (1980, *apud* Dun et al., 1983) e na Argentina, em carbonatitos, por Del Blanco *et al.* (1998).

Monazita-(La), -(Ce) e -(Nd) anormalmente ricas em Eu foram já descritas na Europa, Ásia, América e África por Lacomme & Fontan (1971), Donnot *et al.* (1973), Vaquero-Nazabal (1979), Aissaoui & Devismes (1977), Read *et al.* (1987) e Burnotte *et al.* (1989), entre outros (tabela 7). Todos relatam a ocorrência sedimentar detrítica ou interpretam origem sedimentar química; há uma característica típica neste modo de ocorrência, a cor cinza, com variações de tom, às vezes referida simplesmente como cor escura. Vaquero-Nazabal (1979) credita esta cor cinza e suas variações de tom à presença variável de grafite, e a cor amarela-acastanhada e suas variações à presença variável de produtos oxidados de ferro. Roseblum & Mosier (1983) creditam às monazitas escuras uma origem em ambiente de baixo grau metamórfico, sendo sua rocha fonte folhelhos carbonáceos ou filitos fracamente metamorfizados.

A tabela 7 sintetiza as informações mais importantes destas ocorrências de monazitas ricas em Eu, elemento particularmente valorizado entre os ETR.

Tabela 7 - Ocorrências de monazitas ricas em Eu citadas por vários autores.

MONAZITA CINZA OU ESCURA REFERÊNCIA E LOCALIZAÇÃO	Eu ₂ O ₃	SiO ₂	ThO ₂	ORIGEM - OCORRÊNCIA
Lacomme & Fontan (1971) - Pirineus franceses - monazita-(La) (teores do concentrado com 3,5% de monazita)	3,5% de 0,4% de Eu	-	3,5% de 0,03% de Th	grãos arredondados em sedimentos de corrente, provenientes de xistos ordovicianos
Donnot <i>et al.</i> (1973) - Bretanha, França	0,5%	10%	pobre	nódulos policristalinos em xistos ordovicianos
Aissaoui & Devismes (1977) - Marrocos	0,4%	-	-	nódulos em aluviões provenientes de xistos
Vaquero-Nazabal (1979) - Espanha, monazita-(Ce)	0,12% Eu	-	0,28% Th	nódulos em sedimentos de corrente
Read <i>et al.</i> (1987) - Grã-Bretanha, monazita-(Ce) e monazita-(Nd)	até 1,4%	0,4 a 8,2%	até 1,3%	nódulos recristalizados por metamorfismo de baixo grau, com zoneamento de monazita-(Ce) e monazita-(Nd), a partir de monazitas de granitos ou pegmatitos
Burnotte <i>et al.</i> (1989) - Bélgica, monazita-(Ce)	0,4%	-	-	nódulos precipitados durante a diagênese e metamorfismo de baixo grau

Elementos actinídeos podem estar presentes nas monazitas, principalmente Th, cujo teor pode variar de zero, como em carbonatitos da África e em veios estaníferos na Bolívia (respectivamente Gordon, 1944 e Mining World, 1954, ambos *apud* Overstreet, 1967) a 31,5% (em um pegmatito da Índia, segundo Bowie & Horne, 1952, *apud* Overstreet, 1967). De acordo com Jaffe (1955), baixo teor em Th é característico de monazita de rochas alcalinas (2 a 3 % em Th). Segundo Rose *et al.* (1958), monazita de rochas graníticas e xistos cristalinos contêm invariavelmente mais de 3% em Th. Gramaccioli & Segalstad (1978) analisaram monazita-(Ce) de Piona (Itália, pegmatito) com 11% em ThO₂, 4% em CaO e 0,7% em K₂O. Manucci *et al.* (1986) e Demartin *et al.* (1991) analisaram monazitas-(Ce) provenientes de fissuras e pegmatitos dos Alpes, encontrando teores em ThO₂ de zero a 20%, e concluindo que U e Th seriam mais enriquecidos nas amostras de pegmatitos do que naquelas de fissuras. Kamineni *et al.* (1991) estudaram monazita-(Ce) do cinturão granulítico Eastern Ghats, na Índia, encontrando distintas gerações, com composições químicas diferenciadas principalmente em termos da relação ETR/Ac e ETRL/Y. Os teores encontrados de Th e de U foram entre 2,19 a 19,82% em peso de ThO₂ e entre 0 e 0,87% em peso de UO₂; a entrada de Ca e Si foi mencionada pelo autor como acompanhando a substituição dos ETR pelos actinídeos. Emdem *et al.* (1997), estudando monazitas e xenotimos provenientes de concentrados de placers da Austrália Ocidental, cuja área fonte seria constituída por granitos e gnaisses arqueanos, encontraram teores em ThO₂ variando de 1,2 a 21,9%.

Inclusões orientadas de monazita-(Ce) em apatitas de origem metamórfica foram encontradas por Pan et al. (1993), no depósito aurífero de Hemlo (Canadá), apresentando teores em ThO₂ variando de 0,07 a 1,13% em peso.

Kitajima & Gaspar (1998) apresentaram um estudo sobre a composição química de monazitas do complexo alcalino miasquítico de Rio do Peixe (Tocantins); a monazita estudada provém de depósitos detríticos associados ao complexo, em cristais euédricos a anédricos milimétricos a centimétricos, apresentando cor marrom avermelhada a cinza. Duas populações distintas quimicamente foram reconhecidas, ambas monazitas-(Ce), mas caracterizadas respectivamente por alto teor em La (acompanhado de menores teores em Th – média de 0,62% em ThO₂) e por baixo teor em La (com maiores teores em Th - média de 2,1% em ThO₂). Estas diferenças composicionais foram creditadas pelos autores a um processo evolutivo por cristalização com progressivo empobrecimento em La e enriquecimento relativo nos demais ETR. Os autores reconheceram ainda uma alteração posterior das monazitas, com sua substituição por allanita e fluorapatita.

Há uma relação entre o conteúdo em Th e o ambiente geológico, confirmada na revisão de Overstreet (1967): rochas graníticas seriam as mais ricas em Th, enquanto carbonatitos seriam muito pobres neste elemento. Para Mariano (1989), particularmente as monazitas cristalizadas como minerais primários em carbonatito são pobres em Ca e Th, sendo que os valores de TR₂O₃ se aproximam dos valores teóricos (69,73% em peso para monazitas com Ce:La = 1). Contrariando esta idéia, Chakhmouradian & Mitchell (1998) analisaram monazitas do carbonatito do complexo de Lesnaya Varaka (Kola, Rússia) com até 35% em ThO₂, valor ainda mais alto que o limite superior definido anteriormente por Overstreet (1967). Del Blanco *et al.* (1998) também determinaram a presença de monazita-(Nd) rica em Th (teores variando de 6 a 14% em ThO₂), em Sm (de 9,2 a 11,2% em Sm₂O₃) e em Gd (de 5,8 a 7,5% em Gd₂O₃), em diques carbonatíticos na Argentina, em posição tardia na assembléia mineral da rocha.

U está comumente presente em monazitas mas raramente atinge teores maiores que 0,5%. Entretanto, Gramaccioli & Segalstad (1978, *apud* McCarthy *et al.*, 1978) encontraram monazitas com até 16% em peso em UO₂. Manucci *et al.* (1986) e Demartin *et al.* (1991), nos estudos já citados acima, encontraram teores em UO₂ de zero a 12% em monazitas dos Alpes. Kamineni *et al.* (1991) encontraram 0 a 0,87% em peso em UO₂ em monazitas já citadas da Índia e Emdem *et al.* (1997), em monazitas da Austrália, também já citadas, encontraram teores em peso de UO₂ entre 0,17 e 0,75%.

Pu e Np foram detectados em quantidades extremamente baixas por Seaborg (1958, *apud* Overstreet, 1967), na Carolina do Norte e no Brasil, e estão provavelmente presentes em monazitas portadoras de Th e U de outras localidades.

Y pode ocorrer em teores muito baixos, sendo a razão Y/Ce sempre muito baixa. Pequenas quantidades de Ca, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Zr, Mn, Be, Sn, Ti, Sr, Ta e Si foram já registradas em análises de monazitas. Também pequenas quantidades de S foram já detectadas, como em Demartin *et al.* (1991), em monazitas dos Alpes.

Kucha (1980) estudou a continuidade na série monazita-huttonita, em materiais da Polônia, contendo monazita, huttonita e cheralita, com base em análises à Microsonda Eletrônica e Difração Eletrônica, enfatizando os mecanismos de

compensação de cargas que acompanham as substituições. Seus resultados levaram-no à conclusão de que a série ETR PO₄ - Th SiO₄ somente apresenta-se como contínua se for considerada a contribuição de F⁻, OH⁻ e M²⁺ (Ca²⁺) para a compensação de cargas necessária; concluiu também que a série é predominantemente ordenada.

McCarthy *et al.* (1978), em seu estudo de síntese acima mencionado, propuseram que a entrada de Th⁴⁺ em monazitas poderia ser compensada eletricamente pela entrada simultânea de Ca²⁺ ou pela substituição de P⁵⁺ por Si⁴⁺. A entrada de U⁴⁺ seria compensada apenas pela entrada concomitante de Ca²⁺.

Os mesmos mecanismos são sugeridos por outros autores: Podor *et al.* (1995) e Emdem *et al.* (1997) indicaram dois mecanismos principais de compensação de cargas necessária às substituições de ETR por U (ou Th) nas monazitas:

Bowie & Horne (1953) e Kukharensky *et al.* (1965) (ambos *apud* Chakhmouradian & Mitchell, 1998), demonstraram a presença de Ca, Sr e Th em monazitas, cuja presença seria acompanhada dos seguintes esquemas de substituição para manutenção do equilíbrio elétrico:

As monazitas não apresentam reações com o aquecimento, sendo suas curvas de ATD sem picos; reações exotérmicas eventualmente presentes devem ser creditadas à presença de produtos ferruginosos (Molloy, 1959 e Deer *et al.*, 1971). Havendo relações genéticas entre a monazita e compostos hidratados, como rhabdofânio e fosfatos não identificados, de ETR e hidratados (Wall & Mariano, 1996), não seria surpreendente se possíveis misturas apresentassem reações de desidratação ou mesmo de recristalização durante as análises térmicas.

Estabilidade da monazita

Segundo McCarthy *et al.* (1978), a monazita tem sido apontada como fase ideal que poderia encerrar em sua estrutura núclídeos de longa meia vida como ²³⁹Pu e ²³⁷Np, provenientes de resíduos do processamento de combustíveis nucleares em usinas de produção de energia. Esta situação deve-se, por um lado, às similaridades cristaloquímicas entre os elementos lantanídeos essenciais na monazita e os actinídeos presentes muitas vezes naturalmente e potencialmente substituintes artificiais, e, por outro lado, à grande estabilidade demonstrada por este mineral em muitas condições geológicas. Há exemplos em que monazitas de 1 bilhão de anos teriam sofrido seqüências de vários processos geológicos, como intemperismo de pegmatitos e gnaisses, erosão, transporte, sedimentação, consolidação, metamorfismo, novo intemperismo, erosão, transporte e sedimentação em areias de praia (monazitas no Rio de Janeiro estudadas por Leonardos Jr., 1974).

A questão da vulnerabilidade da monazita à metamictização foi discutida por Kato (1958, *apud* Overstreet, 1967), que afirma ser a monazita raramente metamictica,

enquanto Karkhanavala & Shankar (1954, *apud* Overstreet, 1967) mostraram que monazitas ricas em Th podem atingir um grau relativamente alto de metamictização. Ewing (1977, *apud* McCarthy, 1978) considera que a monazita é aparentemente resistente à metamictização, independentemente de seu conteúdo em Th e em U. A tendência à alteração metamictica poderia ser, segundo McCarthy (1978), uma limitação ao seu uso como fase imobilizadora de elementos radioativos, por demonstrar um primeiro passo em direção à desestabilização.

Overstreet (1967) cita o enriquecimento relativo da monazita em perfis profundos de intemperismo de até centenas de vezes em relação à quantidade inicial na rocha original, feição indicativa da relativa estabilidade da monazita em relação aos outros minerais das rochas iniciais.

No entanto, a monazita não é completamente imune às modificações físico-químicas do ambiente, e há vários casos registrados de alteração deste mineral tanto no ambiente hidrotermal como intempérico. Overstreet (1967) reconheceu que, apesar de sua resistência, a monazita não é completamente imune ao intemperismo, citando justamente um exemplo brasileiro não especificado, onde a monazita altera num produto terroso com remoção de Th e outros componentes; o autor não menciona tampouco se o composto resultante continua a ser um fosfato ou não.

Kucha (1980) mencionou alteração hidrotermal nas bordas de grãos de monazita-huttonita com entrada de OH⁻ na estrutura, em rochas da Polônia. Mohamud (1997) encontrou feições de alteração pósmagmática/hidrotermal em monazitas do complexo granítico de Cadalso-Casillas de Flores (Espanha), reconhecendo monazitas primárias e secundárias diferenciadas por suas características morfológicas e texturais, e também por sua composição química, sendo as secundárias mais ricas em Ca e, conseqüentemente, mais pobres em ETR; além da monazita secundária, a alteração da monazita primária produz, segundo o autor, apatita, allanita, auerlita, florencita, fosfatos de Al-Si-Th, fosfatos de ETR-Th-Ca, silicatos de ETR-Fe e fosfatos de Th-Ca. O autor conclui que os ETR liberados durante a alteração da monazita primária são tanto fixados *in situ* pela allanita secundária como mobilizados de forma restrita, com posterior precipitação de monazita e allanita secundárias ou ainda complexos de ETR, sem alterar a distribuição global na rocha como um todo.

Bilal *et al.* (1998) estudaram a alteração hidrotermal de monazitas no distrito pegmatítico de Santa Maria de Itabira (Minas Gerais, Brasil). Os autores descrevem a monazita primária como rica em Th e apresentando alto conteúdo em solução sólida de cheralita e huttonita. Uma albitização tardia afeta os pegmatitos, quando a monazita-(Ce) se enriquece em terras raras leves e se empobrecem em Th, com a concomitante cristalização de huttonita e cheralita nas microfissuras da monazita-(Ce).

MONAZITAS EM CARBONATITOS - morfologia e composição

Os dados na literatura sobre monazitas associadas a carbonatitos mostram composições bastante variadas em relação a alguns substituintes catiônicos dos ETR (Sr e Th principalmente); a abundância relativa entre os ETR também pode variar, mas Ce é quase sempre o cátion dominante.

Nasroui (1996), em estudo sobre o carbonatito de Lueshe (Zaire), menciona a presença de monazita-(Ce) como mineral de origem hidrotermal em um dos tipos de

carbonatito (beforsito), e também no perfil laterítico, como mineral herdado. A monazita ocorre como grãos aparentemente homogêneos pela observação em MEV com imagens de elétrons retrodifusos, com dimensões de cerca de uma dezena de micrometros em microveios em matriz apatítica. As análises à microsonda eletrônica destas monazitas (vide tabela) mostraram baixos teores em Ca e Th (0,12 a 0,51% em peso em CaO e 0,05 a 0,61% em ThO₂) e os teores em U e em Si foram abaixo dos limites de detecção. SrO, BaO e Y₂O₃ são muito baixos. O autor mostra teores em F de 0,45 a 0,52%. A relação La/Y é muito alta (1600). A monazita residual presente no perfil lateritizado, de ocorrência rara mas em grãos aparentemente bem preservados, apresenta composição química um pouco diferente, devido ao reequilíbrio com os fluidos supérgenos, mecanismo apontado pelo autor como responsável pela diminuição da relação La/Y normalizada aos condritos (de 9000 na monazita hidrotermal abaixo do perfil laterítico para 20 a 100 na monazita residual). Nestes perfis, formam-se fosfatos supérgenos contendo ETR, como rhabdofânio e minerais da série da crandalita; o autor, contudo, não menciona a alteração da monazita como possível mecanismo contribuinte daquelas neoformações.

Wall & Mariano (1996) descreveram em detalhe os minerais de ETR do complexo carbonatítico de Kangangunde (Malawi); a monazita-(Ce) deste complexo ocorre associada às várias gerações carbonatíticas e às rochas a quartzo, inclusive aquelas fora da área carbonatítica, tendo sido estudada cristalograficamente por Ni *et al.* (1995).

A principal ocorrência de monazita em Kangangunde, conforme observado por estes autores, aparece em aglomerados de cristais euédricos de 30 a 400µm; estes aglomerados representam volumes policristalinos pseudomórficos cujo precursor não é aparente; sua origem parece ser por substituição de barbankita e carbocernaíta pela monazita, como ocorre nos carbonatitos de Khibina (Kola, Rússia, Zaitsev *et al.*, 1990, *apud* Wall & Mariano, 1996) e de East Sayan (Sibéria, Rússia, Zdoric, 1960, *apud* Wall & Mariano, 1996). Outra possibilidade para a origem destes pseudomorfos poderia ser a substituição de apatita, como parece acontecer no carbonatito de Mt. Weld (Lottermoser, 1990) e Bayan Obo (Le Bas *et al.*, 1992), onde existe pequenas quantidades de monazita associada às bordas de apatitas. Em Araxá (Brasil, Mariano, 1979, *apud* Wall & Mariano, 1996) também foi registrada a substituição de apatita por monazita, de origem hidrotermal, abaixo da zona de intemperismo. Aqueles autores citam ainda muitas outras ocorrências de volumes pseudomórficos de monazita, sem mencionar a possível origem: Gem Park e Bear Lodge (EUA, Mariano, 1985), Wizu Hill (Tanzânia, Mariano, 1973), Adiounedj (Mali, Mariano, 1983 e Sauvage & Savard, 1985).

É importante ressaltar que aqueles autores encontraram uma fase hidratada, denominada "fosfato de ETR", não identificada mineralogicamente, mas de composição aproximada 25% P₂O₅ e 50% TR₂O₃, enriquecida em ETR intermediários. Quimicamente, a monazita de Kangangunde analisada por Wall & Mariano (1996) apresenta zoneamento nos cristais; em geral o teor em Th é baixo, Sr apresenta-se em pequenas e variáveis quantidades, e a relação ETRleves/pesados é alta como normalmente acontece nas monazitas de carbonatito. A composição das monazitas analisadas pelos autores encontra-se na tabela 8.

Preinfalk & Morteani (1996) citam a monazita como uma das fases carreadoras de ETR em Araxá e Catalão I (Brasil), ocorrendo como agregados concêntricamente estruturados, cuja periferia pode ser constituída por óxidos de ETR (cerianita); ocorre nos silcretes, sendo contemporânea a eles, mencionados como de origem intempérica.

Del Blanco *et al.* (1998) estudaram a composição da monazita de diques carbonatíticos da Sierra de Cobras, na Argentina. Foi definida uma distribuição incomum de ETR (vide tabela), com quantidades relativamente altas de Nd, Sm e Gd, além de teores também altos de Th (6 a 14% em ThO₂) e Sr (0,6 a 3,1% em SrO). Ca e Si variam respectivamente entre 0,3 e 0,9 para CaO e 0,8 a 4,1 para SiO₂. O conteúdo nos ETR intermediários (de Pr a Gd) é marcante. Infelizmente Eu não foi dosado. Os autores observaram que o aumento em Th é acompanhado por aumento em Sr e Ca e diminuição nos ETR, sem haver correspondente aumento em Si; assim, parece que a entrada de cátions bivalentes seria o único mecanismo de compensação de cargas neste caso. Os autores citam ainda que não há alteração metamictica apesar do conteúdo em Th; supõem que algumas análises pontuais de monazita possam representar na verdade mistura com huttonita, mineral identificado nestes materiais.

Deans & McConnell (1955, *apud* Wall & Mariano, 1996) encontraram monazitas verdes em Nkombwa Hill (Rodésia), portadora de Sr, em rochas silicificadas. No Zimbábue, carbonatito de Katete, Lee (1954, *apud* Wall & Mariano, 1996) descreveu também monazita verde com barita e quartzo.

Oliveira & Imbernon (1998) analisaram o perfil de alteração sobre o complexo carbonatítico brasileiro de Catalão I, tendo encontrado, para a monazita associada a rochas silicificadas (constituídas por quartzo, barita e monazita), a composição mostrada na tabela, considerando apenas os ETR, caracterizada por teores em La e Ce quase equivalentes, mas predominando o Ce.

Chakhmouradian & Mitchell (1998) descreveram monazitas do complexo de Lesnaya Varaka (Kola, Rússia), que ocorrem como grãos irregulares de até 20µm, em fraturas de agregados intercrescidos complexos de vários minerais (lueshita e pirocloro). Estes grãos podem ser zonados ou não e mostram uma grande variabilidade composicional intergranular; além dos ETR, entre os quais domina o Ce, este mineral contém quantidades significativas de Ca, Sr e Th e não contém S nem Si; os autores sugerem que a monazita desta localidade representa uma solução sólida entre monazita-(Ce) e brabantita CaTh(PO₄)₂ e SrTh(PO₄)₂. As monazitas enriquecidas em Th são empobrecidas em La; os mesmos autores interpretaram que a incorporação do Th causa contração na cela e torna o sítio catiônico inadequado ao La, de raio maior entre os lantanídeos. O fato de que os pirocloros secundários de Lesnaya Varaka não exibem o esperado enriquecimento em ETR leves foi considerado sugestivo, por aqueles autores, de que a maior parte dos ETR leves liberados pela apatita e pelos minerais iniciais de Nb tenha sido precipitada na forma de fosfatos; assim, a monazita-(Ce) deste complexo seria em parte supérgena. Os mesmos autores concluem ainda que esta ocorrência demonstra a alta capacidade da monazita secundária em absorver actínídeos em sua estrutura, o que tem implicação direta nos problemas de conservação de lixo radioativo; afirmam que seu estudo, em combinação com os dados

experimentais de Podor & Cuney (1997) mostram que a monazita dopada com Th é estável em um amplo espectro de condições geológicas.

A única outra ocorrência de monazita-(Ce) de carbonatito rica em Ca e Th encontrada na literatura é no complexo Vuorijarvi (4,6% CaO e 5,8% ThO₂), também na península de Kola, estudado por Kukhareenko *et al.* (1965, *apud* Chakhmouradian & Mitchell, 1998); nesta localidade, no entanto, a monazita contém S e Si, sendo empobrecida em Sr, feições que a distinguem da monazita-(Ce) de Lesnaya Varaka.

Várias monazitas associadas a carbonatitos têm apresentado teores não negligenciáveis em Sr, além de Lesnaya Varaka, como a monazita estudada por Del Blanco *et al.* (1998), na Argentina, Wall & Mariano (dados inéditos), no Zâmbia (Woolley *et al.*, 1991) nos EUA e Hatzl (1992), na Turquia (as três últimas *apud* Wall & Mariano, 1996). A tabela 8 sintetiza dados de composição química de monazitas associadas a carbonatitos na bibliografia.

Monazitas formadas no ambiente supérgeno

Rose *et al.* (1958) descreveram a ocorrência de monazita terrosa no Arkansas (EUA), considerada como produto do intemperismo de apatita enriquecida em ETR de veios de apatita-pirita em carbonatito.

Segundo Mariano (1989), a forte afinidade dos ETR com o ânion fosfato é especialmente evidenciada na paragênese de minerais a ETR nas lateritas e formações hidrotermais em carbonatitos, onde os minerais a ETR dominantes são usualmente fosfatos (monazita, rhabdofânio e espécies a ETR da série da crandalita). Os minerais do tipo bastnaesita são tipicamente encontrados em sistemas hidrotermais e são relativamente empobrecidos em PO₄³⁻.

Lottermoser (1990) descreveu monazita originada em perfil laterítico sobre o carbonatito de Mt. Weld (Austrália), tendo encontrado composição muito pobre em SrO e ThO₂ e esporadicamente enriquecida em CaO (até 4,7%).

De acordo com Mariano (1989), monazita hidrotermal e supérgena são componentes importantes em alguns complexos carbonatíticos submetidos a intemperismo laterítico profundo como Araxá e Catalão I (Brasil) e Mt. Weld (Austrália). O autor interpreta que a formação de monazita é devida à recombinação dos ETR e PO₄³⁻ liberados de calcita, dolomita e apatita durante o intemperismo. Ainda segundo este autor e Lottermoser (1988 e 1990), há boas evidências de que em estágios precoces de cristalização, uma fase hexagonal ETR PO₄.nH₂O seja produzida, e a desidratação tenha causado a conversão para a monazita monoclinica com hábito hexagonal pseudomórfico observada em Mt. Weld.

Mais comumente, a monazita supérgena ocorre como agregados policristalinos achatados, em crostas ou em esferulitos. Rose *et al.* (1958) encontraram recobrimentos de monazitas supérgena em afloramento de carbonatito no Arkansas (EUA).

A monazita supérgena mostra, quase invariavelmente, segundo Mariano (1989), empobrecimento em Ce em relação à monazita de origem endógena, devido à oxidação do Ce³⁺ em Ce⁴⁺; este mecanismo provocaria a formação de cerianita, verificada em Araxá por este mesmo autor e por Neuman (1999) em Catalão I.

Tabela 8 – Composição química de monazitas associadas a carbonatitos de várias partes do mundo, em % em peso dos óxidos.

	A													B					C
% peso	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	11	13	16	23	3	1
CaO	0.41	0.44	0.46	0.21			0.15	0.19	0.18	0.15	0.44	4.08	0.17	0.27	0.12	0.51	0.5	0.13	
SrO														0.01	0	0.03	0.05	0.02	
La ₂ O ₃	22.42	18.5	20.63	23.11	26.7	18.58	21.21	15.88	19.99	15.34	17.06	24.76	16.16	21.84	19.54	20.9	21.51	22.81	21.7
Ce ₂ O ₃	34.6	33.97	35.45	36.13	34.29	35.61	33.76	34.63	35.91	36.39	36.88	31.94	40.71	32.44	33.55	32.65	32.36	31.88	22.53
Pr ₂ O ₃	2.16	2.95	2.12	2.64	2.05	3.24	2.7	3.55	3.33	3.61	2.49	1.16	3.24						1.98
Nd ₂ O ₃	7.62	9.15	7.79	7.78	5.49	9.12	7.8	11.5	9.69	12.23	9.72	4.92	9.03	9.05	10.6	9.29	9.04	8.43	n.a
Sm ₂ O ₃				0.48	0.27	0.5	0.76	1.3	0.66	1.16			0.79	0.46	0.64	0.63	0.52	0.46	0.26
Eu ₂ O ₃																			0.032
Gd ₂ O ₃							0.28	0.46											0.192
Y ₂ O ₃								0.18	0.08	0.09			0.08	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.218
ThO ₂							0.05	0.29		0.21				0.34	0.05	0.21	0.35	0.61	
P ₂ O ₅	30.47	31.68	30.65	29.01	30.25	30.3	29.52	29.63	30.25	30.17	31.12	30.79	28.92	28.98	29	28.35	28.32	28.95	
SiO ₂				0.11			0.18	0.17	0.14	0.23			0.15						
Fe ₂ O ₃														0.01	0	0	0		
Nb ₂ O ₅																			
Al ₂ O ₃																			
BaO														0	0.1	0	0.05	0.06	
UO ₂														0	0	0	0	0	
F														0.51	0.52	0.45	0.51	0.47	
SO ₃																			
Total	97.68	96.69	97.1	99.47	99.05	97.35	96.41	97.78	100.23	99.58	97.71	97.65	99.25	93.92	94.14	93.04	93.22	93.83	
TR ₂ O ₃	66.8	64.57	65.99	70.14	68.8	67.05	66.51	67.5	69.66	68.82	66.15	62.78	70.01	63.8	64.35	63.49	63.44	63.59	46.91

(continua)

Tabela 8 - (continuação)

	D						E										F				
% peso	1	2	3	4	5	6	232	243	245	248	249	252	253	254	255	270	271	1	2	3	4
CaO	0.63	0.91	0.91	0.31	0.37	0.39	0.31	0.4	5.97	2.31	4.37	2.7	4.05	0.2	3.36	1.96	4.73	0,92	1,55	4,00	2,81
SrO	2.17	3.14	1.71	0.61	1.3	0.92		0.45	0.46									5,17	6,03	7,54	8,33
La2O3	4.13	4.09	4.3	4.64	4.5	5.13	12.69	13.98	10.55	16.96	18.56	12.66	11.12	15.16	20.59	17.23	23.33	15,14	10,80	0,46	0,62
Ce2O3	13.11	12.29	13.23	14.77	13.98	15.11	34.36	32.93	24.06	36.9	18.75	39.41	34.32	31.41	16.53	20.87	9.17	29,18	25,08	22,33	14,78
Pr2O3	2.48	2.14	2.28	2.74	2.48	2.62	4.04	4.1	3.51	3.29	3.87	3.07	2.87	3.15	4.46	4.16	4.18	3,85	4,64	3,29	2,96
Nd2O3	17.78	15.29	15.84	19.33	17.66	17.9	13.98	12.19	12.93	10.2	14.67	9.68	10.99	13.08	17.41	15.37	15.84	8,77	9,02	5,16	5,50
Sm2O3	10.81	9.56	9.29	11.2	10.31	10.53	1.66	1.85	1.6	1.19	1.64	1.008	1.75	2.08	2.7	2.3	2.28				
Eu2O3	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a															
Gd2O3	6.92	6.18	5.77	7.02	7.54	6.97															
Y2O3	0.49	0.55	0.48	0.46	0.58	0.53															
ThO2	11.26	14.04	12.59	6.24	7.6	6.84				0.03	0.01			1.12	0.1	0.3		9,74	14,96	26,53	34,94
P2O5	29.06	29.68	27.88	28.75	29.12	29.57	29.66	29.61	25.51	18.7	25.77	18.48	22.67	30.13	24.19	28.28	27.47	29,00	28,38	29,58	29,06
SiO2	1.04	0.79	4.16	1.52	1.31	1.91				0.04	0.11	0.27	0.27	0.12	0.06	0.1	0.09				
Fe2O3							1.17	1.02	2.95	0.54	1.07	0.81	0.49		0.25	0.2	0.33				
Nb2O5									0.21												
Al2O3							0.49	0.06	0.06	0.09	0.02	0.06	0.09		0.01	0.03	0.04				
BaO								0.06	0.28												
UO2										0.11	0.29	0.14	0.14	0.18	0.27						
F							1.26	1.2	1.21	1.65	1.25	1.33	1.16	1.53	1.13	1.16	0.79				
SO3								0.03	0.39												
Total	99.88	98.66	98.44	97.59	96.75	98.42	99.62	97.88	89.69	92.01	90.38	89.618	89.92	98.16	91.06	91.96	88.25	101,77	100,46	98,89	99,00
TR2O3	55.72	50.1	51.19	60.16	57.05	58.79	66.73	65.05	52.65	68.54	57.49	65.83	61.05	64.88	61.69	59.93	54.8	56,94	49,54	31,24	23,86

A – Wall & Mariano (1996), Kangangunde; 1 a 5: monazita de carbonatito; 6 a 10: monazita de rochas a quartzo; 11 a 13: monazita de beforsito com apatita.

B – Nasroui (1997), Lueshe.

C – Oliveira & Imbernon (1998), Catalão I.

D – Del Blanco et al. (1998), Sierra de Cobres.

E – Lottermoser (1990), Mt. Weld.

F – Chakhmouradian & Mitchell (1998), Lesnaya Varaka, Kola.

V.2 - A MONAZITA DE CATALÃO I

Introdução

A monazita em Catalão I ocorre associada aos carbonatitos, aos silexitos (silicitos de Pereira, 1995) e aos materiais lateríticos deles provenientes (respectivamente denominados, na mina, de minério carbonatítico, minério silexitico e minério laterítico ou saprolítico). Estas concentrações estão sendo estudadas por Ribeiro (em preparação), para definição dos modos de ocorrência e esclarecimento de sua gênese.

Para o estudo deste mineral, foram utilizados três grupos de amostras, correspondentes às associações acima mencionadas:

- furos de sondagem F58/03 e F56/07, com monazita associada predominantemente ao carbonatito, em diferentes graus de alteração,
- afloramentos na área do Córrego do Garimpo, com monazita associada ao silexito (amostragem de Imbernon, 1993, Oliveira & Imbernon, 1998 e Pereira, 1995),
- perfis de alteração desenvolvidos sobre as rochas carbonatíticas e silicificadas, com monazita residual.

Estas monazitas apresentam características morfológicas, geoquímicas e cristaloquímicas muito interessantes, que as diferenciam das monazitas já apresentadas na literatura. Estas características, algumas descobertas somente durante o desenvolvimento deste trabalho, foram estudadas por várias técnicas analíticas para definição das características de interesse das monazitas. Difração de Raios-X, Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica e Espectroscopia de Absorção no Infra Vermelho foram utilizadas sobre pó de concentrados monazíticos obtidos por separação manual ou com broca, à lupa ou a olho nu. Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura com sistema de análise EDS (MEV-EDS), Microsonda Eletrônica (ME) e Microespectrometria Raman (MR) foram aplicadas sobre lâminas delgadas e polidas (também fragmentos de amostras naturais para MEV-EDS). Estas últimas análises são aqui denominadas de análises microlocalizadas ou pontuais, por atingirem porções reduzidas e bem localizados na observação ao MO, em oposição às análises sobre pó, que atingem volumes maiores e frequentemente constituídos por misturas de fases. No estágio atual desta pesquisa, ainda restam problemas a serem esclarecidos quanto à natureza do material monazítico; a continuação dos trabalhos deverá trazer novas informações, conforme comentado no item final deste capítulo.

MONAZITA ASSOCIADA AOS CARBONATITOS

Esta monazita foi observada nos materiais dos furos de sondagem F56/07 (de 1 a 253m, atravessando somente carbonatito) e F58/03 (de 1 a 327m, cortando rochas silicáticas ultramáficas, carbonatitos e rochas silicificadas). Ocorre como fase nitidamente posterior à etapa magmática primária, com características texturais de material invasivo, impregnando e substituindo os materiais pré-existent, possivelmente em várias gerações, sendo difícil estabelecer uma cronologia relativa entre elas.

A observação macroscópica mostra a ocorrência de monazita em volumes milimétricos, friáveis ou não, esverdeados, claros, finamente granulados, descontínuos, impregnando irregularmente a rocha. As partes mais profundas dos furos mostram carbonato (principalmente dolomita, mas também magnesita) e monazita co-existentes, o que não acontece em níveis mais superficiais.

Microscopicamente (MO e MEV-EDS) é possível observar que a monazita impregna e substitui partes da rocha, formando volumes irregulares, relativamente difusos ou com limites bem definidos, e formas ora angulosas, parcialmente romboédricas, ora arredondadas. Suas características ópticas nem sempre são observáveis, já que freqüentemente o material tem aspecto turvo (foto 10); a monazita pode também apresentar-se aparentemente melhor cristalizada, com maior definição óptica de sua birrefringência (foto 11); às vezes são observados hábitos lamelares (foto 12).

Ocorre ainda outro tipo de morfologia, em agregados mais ou menos arredondados, isolados ou coalescidos, transparentes, praticamente incolores ou amarelo-esverdeados, com estrutura interna concêntrica ou esponjosa e porosidade alta (fotos 13, 14 e 15). As camadas concêntricas podem ter espessura menor que 1 μ m e são separadas por espaços praticamente vazios ou por monazita altamente porosa (fotos 15 e 16). Este tipo ocorre tanto em zonas abertas, fissurais, como dentro da rocha carbonatítica, em meio aparentemente fechado (foto 13).

Finalmente, encontram-se monazitas em agregados arredondados, fibrosos, incolores e com birrefringência anormalmente baixa, em meio a aglomerados turvos esverdeados de monazita (foto 17); estes agregados incolores podem ser encontrados preservados em meio a plasma ferruginoso supérgeno (foto 18).

As morfologias descritas foram agrupadas em cinco categorias:

- 1a - monazita original de melhor cristalização (manchas verdes ou fragmentos que permitem a observação das cores de birrefringência, podendo apresentar um caráter um pouco lamelar ou fibroso),
- 1a/1b – características intermediárias entre 1a e 1b,
- 1b - monazita original de cristalização pior (manchas verdes de aspecto turvo, cuja birrefringência não pode ser observada),
- 2a - monazita em glóbulos ou pequenos cristais arredondados, com características concêntricas ou não e
- 2b - monazita fibrosa incolor

Todos estes tipos apresentam cristalização muito fina e sua associação é muito porosa; os volumes contínuos formados são muito pequenos, menores que o volume normalmente analisado pontualmente ao MEV-EDS ou à ME-WDS, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica já referidas.

A observação ao MEV-EDS, em imagem de composição (elétrons retroespalhados) mostrou freqüentemente que os volumes monazíticos porosos são pseudomórficos de apatitas, formando estruturas tipo *box-work* que preservam parcialmente seu padrão de descontinuidades internas (clivagens e fraturas) e a forma externa (prismas ou aglomerados delimitados por carbonatos, com formas romboédricas) (foto 19); os limites romboédricos apresentados pelos volumes

monazíticos significariam os limites dos antigos volumes apatíticos, delimitados pelo padrão geométrico euédrico dos carbonatos, anteriores à cristalização das apatitas na rocha; esta interpretação encontra apoio na observação de um grande conjunto de amostras de Catalão I, e na comparação com outros locais, como Juquiá, onde a apatita apresenta este mesmo tipo de comportamento morfológico em relação aos carbonatos (Alcover Neto & Toledo, 1993) .

Os espectros EDS das monazitas apresentam geralmente pequeno pico de Ca e de Sr e pico ainda menor de Ba; entre os ETR, Ce, La e Nd são sempre identificados, geralmente nesta ordem de importância relativa entre os picos, podendo haver uma inversão entre Nd e La.

Existem fases a ETR sem P (provavelmente óxidos), associadas às monazitas, mais porosas que estas, em quantidades pequenas e em relações texturais (posição principalmente periférica ou fissural) que sugerem uma origem por alteração dos fosfatos com perda do P e retenção dos ETR; esta feição foi observada em cerca de metade das amostras dos furos de sondagem, mas com pequena importância quantitativa e em grande intervalo de profundidade (desde 239m até 79m de profundidade). Os espectros EDS mostram que os possíveis óxidos são bem mais enriquecidos em Ce em relação aos outros ETR.

A possibilidade de que esta fase represente um óxido foi considerada mais viável em relação à hipótese de que representasse um carbonato, pois o meio fissural aberto, nas condições lateríticas do perfil de Catalão, não seria adequado à formação de um carbonato. Além disso, convém ressaltar que esta fase se aproximaria de uma cerianita, freqüentemente referida na bibliografia como produto de alteração da monazita. A composição apresentada pelos espectros EDS, com certa quantidade de outros ETR além do Ce, poderia indicar que são fases intermediárias, possivelmente plasmas mal cristalizados cuja evolução levaria à cerianita.

Foi observada a ocorrência de gorceixita associada à monazita, provavelmente como produto de alteração desta (foto 20). Associação de monazita com apatita supérgena foi encontrada em diferentes profundidades (a 150m e a 1m) (fotos 21 e 22), mas somente no furo F58/03, que atravessa diferentes tipos litológicos. Outra associação da monazita é com anatásio pseudomórfico da perovskita, em volumes irregulares, inclusos no anatásio, com características morfológicas semelhantes às já descritas (foto 23). Verificou-se também a co-existência de monazitas com aparências distintas em imagem de composição (foto 20), que correspondem a composições do tipo Ce-La-Nd para um tipo e Ce-Nd-La para o outro; é possível que haja uma relação genética entre estes tipos.

Não há uma relação entre tipo morfológico das monazitas e a profundidade de ocorrência. No entanto, a rocha sofre modificações importantes ao longo dos furos de sondagem. De 200 a 130m de profundidade, aproximadamente, ocorre dissolução significativa dos carbonatos, sendo que as partes impregnadas com monazita, com aspecto turvo e cores esverdeadas e acinzentadas, parecem resistir mais à dissolução. Estas partes formam, assim, relíquias do carbonatito, em faixas que seguem parcialmente o padrão geométrico das clivagens dos carbonatos (foto 24), padrão pelo qual devem ter ocorrido as impregnações monazíticas, eventualmente sublinhadas por produtos ferruginosos.

A partir de cerca de 100m de profundidade em direção ao topo, as concentrações monazíticas encontram-se parcialmente atingidas por ferruginização e a fase carbonática já foi totalmente dissolvida. Nas partes mais superiores, o plasma ferruginoso é bem desenvolvido, englobando volumes verdes, com aspecto turvo, de monazita em agregados irregulares ou arredondados (foto 25).

MONAZITA ASSOCIADA AOS SILEXITOS

A monazita associada às rochas silicificadas da área do Córrego do Garimpo também não forma cristais bem desenvolvidos, constituindo massas aparentemente individualizadas ou intimamente misturadas ao quartzo, muitas vezes com aspecto macroscópico fibroso, gerando concentrações em forma de leque, até centimétricas, de cor verde amarelada. Esta ocorrência em volumes policristalinos em leques descontínuos já foi mencionada por Wall & Mariano (1996) nos carbonatitos de Kangangunde (Malawi) e de Adiounedj (Mali); estes autores reproduziram uma foto de monazita deste último local, publicado por Mariano (1983, *apud* Wall & Mariano, 1996) cuja morfologia é muito semelhante a parte da monazita associada ao silexito de Catalão I. Aqueles autores acreditam que estes volumes são formados por substituição de apatita, em alguns casos, ou de outros minerais (barbankita e carbocernaíta), em outros casos.

Ocorre também monazita de cor cinza azulada em aglomerados mais irregulares, com grau muito pobre de individualização, formando volumes descontínuos invasivos no material silicificado predominante.

Ao MO, ambas aparecem como manchas isoladas ou parcialmente ligadas, com contornos muito irregulares e limites não nítidos (foto 26), às vezes com hábito aproximadamente lamelar ou fibroso, com heterogeneidades internas em cor e em porosidade. As manchas têm aspecto turvo (foto 27), e nem sempre permitem a visualização de suas cores de birrefringência. Em ambos os casos ocorrem principalmente como fase posterior à silicificação (fotos 26 e 28), mas também há amostras onde as relações espaciais entre as fases apontam para uma silicificação posterior à instalação da monazita, com o quartzo formando feições cutânicas dentro de massas monazíticas (fotos 27 e 29). Estas monazitas podem apresentar manchas ferruginosas associadas.

Analogamente à monazita associada aos carbonatitos, a monazita associada aos silexitos também apresenta-se muito fina, porosa e descontínua, com as partes sólidas menores que as dimensões atingidas nas análises pontuais normalmente utilizadas. Alguns dos volumes monazíticos observados ao MEV-EDS também apresentaram restos de apatita, o que, somado às características geométricas internas destes volumes, sugere também substituição de apatita por monazita (foto 30).

MONAZITA ASSOCIADA AO MANTO LATERÍTICO

Em meio ao material lateritizado exposto na mina da Ultrafértil, rico em apatita e produtos ferruginosos, ocorre monazita aparentemente residual, em quantidades reduzidas. Ao MO, aparece como volumes ou manchas de cor castanha esverdeada e de aspecto turvo, isolados dentro do fundo matricial predominantemente fosfático ferruginoso (fotos 31 e 32).

Ao MEV, foi verificada a existência de inclusões de monazita, bem menores que 10µm, em apatitas (foto 33), também em anatásio, em volumes porosos semelhantes aos que ocorrem nas rochas carbonatíticas e silicificadas; foram ainda observados fosfatos de ETR em prismas aciculares, nitidamente neoformados, associados a quartzo (foto 34). Esta fase acicular pode ser constituída por rhabdofânio, não detectado nas análises por DRX, mas presente em locais similares (a exemplo de Tapira, segundo Soubiès, 1992), com o mesmo hábito, e descrita em Catalão I por Valarelli (1971).

Não foram detectadas diferenças marcantes entre as monazitas encontradas nas amostras do perfil, que pudessem ser correlacionadas à sua posição e, conseqüentemente, ao grau de alteração do material.

ESTUDO GEOQUÍMICO E CRISTALOQUÍMICO

Este estudo baseia-se em dados obtidos por várias técnicas analíticas (MEV-EDS, ME, DRX, IV, Raman, ATD-TG, an. química elementar) que visaram à caracterização da composição química e da ocupação dos sítios cristaloquímicos em relação com o modo de ocorrência e, para as monazitas associadas aos carbonatitos, com as variedades morfológicas/micromorfológicas estudadas.

Foram realizadas mais de 200 análises pontuais à Microsonda Eletrônica sobre as diversas formas de ocorrência da monazita nos furos de sondagem F58/03 e F56/07. Um primeiro grupo de análises, sobre monazitas de carbonatitos, incluiu Al, Si, P, Ca, Sr, Ba, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Th, Y, U e S; estes dados foram utilizados numa tentativa de correlacionar a morfologia da monazita com sua composição, em termos de proporções relativas entre os diversos ETR. Numa segunda etapa, foram incluídos Sr e Ba no programa de análise, que foi aplicado sobre os outros tipos de monazita e também sobre parte das monazitas de carbonatito já analisadas.

Será apresentado aqui, primeiramente, o estudo baseado na segunda série de análises, que inclui Sr e Ba. Em seguida, no item *"Detalhamento da composição de diferentes morfologias de monazita associada aos carbonatitos dos furos de sondagem"*, serão consideradas todas as análises sobre as monazitas associadas aos carbonatitos, tanto as da primeira série (sem Sr e Ba) como as da segunda série. As análises da segunda série encontram-se na tabela 9, expressas em porcentagem em peso dos óxidos, e servem de base para a discussão sobre a composição das monazitas associadas aos três modos de ocorrência inicialmente descritos.

Y, U e S resultaram sempre nulos, tendo sido retirados das tabelas por simplificação. Tório apresentou valores nulos na maior parte das análises; no entanto, cada amostra analisada apresentou pelo menos um ponto com teores não nulos, mas muito baixos. Estes valores constam das tabelas embora não tenham sido levados em consideração para os cálculos de fórmula estrutural, devido aos valores baixos e inconstantes. Apenas uma amostra de carbonatito entre todas analisadas apresentou teores significativos em ThO₂ (0,15 a 3,67% em peso). Não há relação destes pontos mais ricos em Th com os maiores teores em Si, como freqüentemente é apontado em estudos sobre monazitas. Lantanídeos mais pesados não foram incluídos nas análises

Tabela 9 - Composição química em % em peso dos óxidos obtida à ME para as monazitas de Catalão I.

	Amostra	No	CaO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Eu2O3	Gd2O3	Dy2O3	total	TR2O3
Mon.	sil1 mon	1	2.158	3.745	2.467	21.225	24.306	0.496	3.563	0.000	0.000	0.000	0.000	83.361	49.590
Silex.	sil1 mon	6	2.229	2.888	2.021	20.541	24.866	1.485	4.796	0.000	0.000	0.000	0.000	83.868	51.688
verde	sil1 mon	7	1.804	3.492	1.985	19.470	21.630	1.215	3.086	0.000	0.000	0.000	0.000	75.213	45.401
	sil1 mon	8	2.009	3.174	2.325	20.644	24.195	0.824	3.560	0.193	0.000	0.000	0.018	78.760	49.434
	sil1 mon	9	2.398	3.139	2.344	20.819	25.432	1.024	4.137	0.025	0.013	0.144	0.046	85.385	51.640
	sil1 mon	10	2.201	3.669	2.653	21.430	24.564	0.597	4.022	0.175	0.000	0.000	0.023	85.278	50.811
	sil1 mon	11	2.592	3.147	2.341	22.007	25.516	1.152	4.476	0.175	0.233	0.009	0.000	87.085	53.568
	sil1 mon	12	2.217	3.404	2.417	20.350	22.863	1.254	3.340	0.422	0.000	0.322	0.000	81.089	48.551
	sil1 mon	13	2.203	3.678	2.633	22.458	25.117	1.520	3.629	0.000	0.000	0.000	0.000	86.302	52.724
	sil1 mon	14	2.528	3.591	2.992	23.584	27.009	1.141	3.877	0.274	0.000	0.018	0.000	90.922	55.903
	sil1 mon	15	2.281	4.015	2.566	24.043	26.439	1.484	4.364	0.369	0.000	0.359	0.000	91.449	57.058
	sil1 mon	16	2.022	3.863	2.352	21.637	23.080	1.361	3.400	0.000	0.000	0.152	0.058	82.083	49.688
	sil1 mon	17	2.761	3.855	2.548	24.442	27.806	0.625	4.286	0.278	0.000	0.099	0.000	93.852	57.536
	sil1 mon	18	2.738	3.673	2.402	23.869	27.546	1.600	4.888	0.277	0.000	0.155	0.160	94.578	58.495
	sil1 mon	19	2.701	3.794	2.377	24.285	27.239	1.339	4.941	0.000	0.000	0.045	0.000	93.927	57.849
	sil1 mon	21	2.282	3.904	2.378	22.671	25.013	0.755	3.581	0.000	0.000	0.000	0.102	84.998	52.122
	Média		2.320	3.564	2.425	22.092	25.164	1.117	3.997	0.137	0.015	0.081	0.025	86.134	52.629
Mon.	sil2 mon	23	3.590	2.636	1.992	17.034	28.465	1.857	6.227	0.161	0.412	0.016	0.195	86.296	54.367
Silex.	sil2 mon	24	3.142	3.007	1.658	17.203	26.472	2.538	6.026	0.380	0.000	0.000	0.209	86.235	52.828
cinza-azul	sil2 mon	25	2.030	3.890	1.442	20.684	28.266	2.114	5.146	0.112	0.000	0.014	0.015	90.204	56.351
	sil2 mon	26	2.030	4.248	1.405	20.823	27.824	2.021	5.175	0.292	0.000	0.292	0.000	91.264	56.427
	sil2 mon	27	2.651	2.910	1.629	18.711	27.366	1.544	5.268	0.232	0.089	0.000	0.000	85.820	53.210
	sil2 mon	28	2.849	3.076	1.734	18.926	28.117	1.898	5.415	0.301	0.105	0.000	0.000	87.857	54.762
	sil2 mon	29	2.651	2.900	2.026	18.868	28.145	1.711	5.539	0.390	0.000	0.040	0.000	87.658	54.693
	sil2 mon	30	2.642	3.193	2.033	20.109	28.641	1.356	5.300	0.088	0.000	0.156	0.109	88.853	55.759
	sil2 mon	31	2.043	3.754	1.257	20.848	26.123	2.060	5.122	0.000	0.000	0.000	0.000	86.593	54.153
	sil2 mon	32	1.944	3.742	1.444	20.717	26.229	1.714	5.247	0.000	0.000	0.159	0.093	87.512	54.159
	sil2 mon	33	2.037	3.663	1.427	20.826	25.031	1.805	4.613	0.427	0.000	0.261	0.078	85.006	53.041
	sil2 mon	34	2.549	3.629	1.601	17.359	24.159	1.718	4.780	0.502	0.000	0.000	0.000	80.580	48.518
	sil2 mon	35	2.816	3.611	2.153	17.552	25.146	1.947	5.337	0.518	0.000	0.259	0.000	83.935	50.759
	sil2 mon	38	4.069	3.097	1.463	16.939	29.578	1.547	6.772	0.820	0.354	0.302	0.107	90.942	56.419
	Média		2.646	3.383	1.662	19.043	27.112	1.845	5.426	0.302	0.069	0.107	0.058	87.054	53.960
Mon.	AM1Bmon	9	2.589	2.482	1.542	20.150	27.321	1.974	5.468	0.308	0.000	0.000	0.040	87.356	55.262
Sil V	AM1Bmon	10	2.606	3.390	2.176	21.734	27.992	1.712	4.798	0.000	0.000	0.000	0.000	90.712	56.237
	AM1Bmon	11	2.407	2.682	1.390	19.877	27.101	2.013	6.139	0.546	0.000	0.178	0.071	87.511	55.924
	ETR Vitor	12	1.988	4.472	0.331	21.252	23.569	1.457	3.928	0.006	0.093	0.000	0.000	78.519	50.305
	ETR Vitor	13	1.817	3.986	0.864	20.247	22.673	1.105	3.142	0.025	0.000	0.027	0.000	75.573	47.219
	ETR Vitor	15	1.813	3.588	0.242	19.971	22.025	1.300	2.830	0.000	0.000	0.282	0.000	70.362	46.409
	ETR Vitor	16	1.936	4.379	0.335	20.244	22.578	1.187	3.830	0.224	0.000	0.384	0.000	76.422	48.447
	ETR Vitor	17	2.169	2.855	0.824	18.909	24.009	1.705	4.677	0.404	0.000	0.170	0.001	79.351	49.874
	ETR Vitor	18	1.873	4.680	0.526	20.718	23.156	1.433	4.050	0.086	0.000	0.000	0.110	80.772	49.552
	ETR Vitor	19	1.909	4.512	0.401	20.808	24.037	1.494	3.490	0.335	0.000	0.000	0.308	80.720	50.472
	ETR Vitor	20	2.194	4.029	0.262	23.033	25.998	1.706	4.408	0.000	0.000	0.302	0.000	84.233	55.448
	ETR Vitor	21	1.864	4.205	0.256	20.567	23.235	1.308	3.780	0.049	0.000	0.000	0.000	76.558	48.939
	ETR Vitor	24	2.059	4.663	0.237	21.453	24.414	1.597	3.838	0.400	0.000	0.118	0.194	82.252	52.014
	Média		2.094	3.840	0.722	20.689	24.470	1.538	4.183	0.183	0.007	0.112	0.056	80.795	51.239

(Tabela 9 – continuação)

	Amostra	No	CaO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Eu2O3	Gd2O3	Dy2O3	total	TR2O3
Mon. A16 Cb	F56/07.186	26	2.008	3.180	1.994	17.538	28.756	2.539	10.682	0.666	0.391	0.173	0.044	94.044	60.788
	F56/07.186	28	2.083	3.176	1.965	17.128	29.575	1.830	10.434	0.163	0.338	0.899	0.000	93.788	60.366
	F56/07.186	29	2.105	3.255	2.285	17.064	28.274	2.759	9.862	0.503	0.529	0.000	0.082	92.477	59.074
	F56/07.186	30	1.875	3.596	1.063	16.987	26.549	2.324	7.959	0.628	0.192	0.602	0.243	85.725	55.483
	F56/07.186	31	1.635	3.888	0.384	17.575	26.308	2.007	4.937	0.000	0.000	0.000	0.000	79.101	50.827
	F56/07.186	32	1.649	4.125	0.848	18.975	27.303	2.017	6.336	0.201	0.084	0.195	0.000	84.848	55.110
	F56/07.186	34	1.693	2.542	1.444	14.137	23.882	1.990	7.445	0.338	0.000	0.271	0.000	74.467	48.063
	F56/07.227t	35	1.272	3.646	1.074	14.323	24.028	1.897	6.363	0.904	0.024	0.000	0.000	73.306	47.540
	F56/07.227t	36	1.244	3.690	1.024	14.875	26.243	2.432	7.466	0.248	0.173	0.000	0.098	78.972	51.535
	F56/07.227t	37	1.581	2.905	0.973	11.224	28.899	2.437	10.573	0.978	0.584	0.000	0.016	83.582	54.711
	F56/07.227t	38	2.529	2.715	1.136	11.119	29.098	3.863	12.665	0.572	0.791	0.340	0.000	88.561	58.449
	F56/07.227t	39	2.351	3.199	0.890	11.430	31.644	3.516	13.266	0.980	0.670	0.000	0.000	93.733	61.507
	F56/07.227t	40	1.421	2.328	1.100	10.045	25.060	2.615	10.030	0.851	0.360	0.000	0.000	71.698	48.961
	F56/07.227t	42	1.597	3.233	1.001	11.242	29.569	3.261	12.558	0.758	0.577	0.263	0.000	89.147	58.229
	F56/07.227t	43	1.547	3.052	1.255	11.451	28.646	2.801	10.414	0.693	0.573	0.261	0.093	83.294	54.931
	F56/07.227t	44	1.534	3.110	0.830	11.957	31.331	3.137	12.653	1.084	0.938	0.000	0.151	92.476	61.252
	F56/07.227t	45	1.504	2.937	0.901	11.369	30.249	3.527	12.940	0.932	0.457	0.000	0.000	89.504	59.474
	F56/07.227t	46	1.527	3.020	0.764	11.484	30.135	3.168	13.417	1.128	0.681	0.201	0.000	90.875	60.212
	F56/07.227t	47	1.682	3.233	0.971	11.277	30.500	3.429	12.478	1.600	0.895	0.107	0.000	92.218	60.285
	Média		1.728	3.202	1.153	13.747	28.213	2.713	10.130	0.696	0.435	0.174	0.038	85.885	56.147
Mon. perfil	CAF42	1	2.154	2.120	1.190	9.459	21.289	2.010	8.441	0.847	0.488	0.229	0.244	70.299	43.006
	CAF42	3	2.270	2.162	1.437	10.400	23.326	2.304	8.981	0.813	0.291	0.000	0.048	75.892	46.162
	CAF42	4	2.235	2.041	1.316	9.845	22.857	2.070	7.234	0.270	0.389	0.221	0.000	72.293	42.885
	CAF42	5	2.268	2.124	1.518	9.954	23.915	2.370	8.036	0.690	0.366	0.128	0.165	73.862	45.624
	Média		2.232	2.112	1.365	9.914	22.847	2.189	8.173	0.655	0.383	0.145	0.114	73.087	44.419

pois, segundo os testes previamente realizados, estavam sempre muito abaixo do limite de detecção, nas condições normais de análise.

As análises nunca mostraram fechamento maior que 94%, sendo que valores entre 75 e 85% são os mais frequentes; este fechamento baixo não é surpreendente devido ao tipo de cristalização, com alta porosidade. Após a primeira série de análises, foram efetuados testes de varredura à ME para detecção de elementos eventualmente presentes e que não estivessem sendo dosados; foram encontrados apenas Sr e Ba, dentre os elementos analisáveis à microsonda ainda não incluídos no programa de análise. Apesar do baixo fechamento das análises poder ser creditado ao tipo de cristalização, foi feita uma pesquisa quanto ao conteúdo aniônico da monazita, já que a existência de grupos OH^- ou CO_3^{2-} também poderia contribuir aos valores baixos dos totais; será visto mais adiante que há geralmente uma deficiência na ocupação aniônica determinada pelos cálculos de fórmula estrutural.

Os cálculos de fórmula estrutural utilizados para a discussão da composição destas monazitas foram feitos na base 1 cátion e encontram-se na tabela 10. Os gráficos tipo aranhograma e os gráficos binários relacionando os valores, em átomos pfu, dos diferentes ETR e outros elementos componentes das monazitas, compõem as figuras 9 e 10 e auxiliam na visualização das particularidades da composição química destas fases apontadas no texto.

Conteúdo catiônico

Coforme já citado, as monazitas de Catalão I praticamente não possuem Th e são isentas de U e Y. A presença de Th em monazitas associadas a carbonatitos pode ocorrer em fortes teores; Del Blanco *et al.* (1998) analisaram monazita-(Nd) de diques carbonatíticos da Argentina com até 14% em peso em ThO_2 (equivalente a 0,13 átomos pfu) e Chakhmouradian & Mitchell (1998) encontraram de 9 a 34% em ThO_2 (equivalente a 0,32 átomos pfu) em monazita-(Ce) de Lesnaya Varaka (Kola). No entanto, outras referências consultadas sobre monazitas em ocorrências semelhantes (citadas na revisão bibliográfica correspondente) mostram teores em tório muito baixos ou mesmo nulos.

Os ETR, em % em peso dos óxidos, representam geralmente 43 a 62% do total das análises, que varia de 70 a 94%. As análises mostraram que a ordem de abundância dos ETR em todas as monazitas é normalmente Ce - La - Nd - Pr - Sm, sendo que, para parte das análises de monazitas de carbonatito, Nd pode ser mais abundante que La; as razões La/Nd (em nº de átomos pfu) situam-se entre 2,58 a 7,29 nas monazitas dos silexitos, 0,88 a 3,68 nas monazitas do carbonatito e 1,16 a 1,41 nas monazitas do perfil. A relação Ce/La é menos variável e situa-se entre 1,06 e 2,75. Nd apresenta correlação predominantemente positiva com Ce e negativa com La para as monazitas cinza-azuladas de silexito e de carbonatito.

As monazitas de carbonatito destacam-se por conterem maiores teores em ETR e menores em alcalino-terrosos (Ca+Ba+Sr). Por outro lado, junto com a monazita do perfil, contém menores teores em La que as monazitas do silexito. Os gráficos tipo aranhograma da figura 9 colocam em evidência ainda as variações comparadas entre os comportamentos diferenciados dos ETR e alcalino-terrosos nos diversos tipos de monazita. São ressaltados, entre os ETR, a variação relativa entre Nd e La, com o

Tabela 10 - Composição química das monazitas em Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 1 cátion, para os diversos tipos de monazita estudados, calculada a partir dos dados da tabela 9. Monazitas associadas ao silexito: (1) - verde amarelada (sil1), (2) - cinza azulada (sil2), (3) - amostragem de Pereira (1995) (silVi). Monazitas associadas ao carbonatito: (4) - furo de sondagem F56/07. Monazita associada ao perfil laterítico: (5) - perfil da Ultrafértil.

	Amostra	No	Si	P	anions	Al	Ca	Fe2+	Sr	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	cations
Mon.	sil1 mon	1	0.011	0.765	0.776	0.083	0.090	0.000	0.084	0.038	0.304	0.345	0.007	0.049	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
Silex.	sil1 mon	6	0.011	0.809	0.820	0.038	0.096	0.006	0.067	0.032	0.304	0.366	0.022	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	7	0.017	0.785	0.801	0.058	0.085	0.000	0.089	0.034	0.316	0.349	0.020	0.049	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	8	0.011	0.733	0.744	0.039	0.090	0.000	0.077	0.038	0.318	0.370	0.013	0.053	0.003	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	9	0.012	0.818	0.830	0.045	0.101	0.001	0.072	0.036	0.302	0.367	0.015	0.058	0.000	0.000	0.002	0.001	1.000
	sil1 mon	10	0.013	0.799	0.812	0.056	0.092	0.004	0.083	0.040	0.308	0.350	0.008	0.056	0.002	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	11	0.010	0.822	0.832	0.017	0.109	0.000	0.071	0.036	0.318	0.365	0.016	0.063	0.002	0.003	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	12	0.010	0.853	0.864	0.023	0.101	0.000	0.084	0.040	0.318	0.355	0.019	0.051	0.006	0.000	0.005	0.000	1.000
	sil1 mon	13	0.006	0.815	0.821	0.019	0.093	0.002	0.084	0.041	0.326	0.362	0.022	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	14	0.009	0.793	0.802	0.015	0.101	0.003	0.077	0.044	0.323	0.367	0.015	0.051	0.004	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil1 mon	15	0.007	0.779	0.786	0.017	0.090	0.000	0.086	0.037	0.327	0.357	0.020	0.057	0.005	0.000	0.004	0.000	1.000
	sil1 mon	16	0.013	0.806	0.819	0.033	0.089	0.000	0.092	0.038	0.328	0.347	0.020	0.050	0.000	0.000	0.002	0.001	1.000
	sil1 mon	17	0.005	0.823	0.828	0.009	0.107	0.001	0.081	0.036	0.327	0.370	0.008	0.056	0.003	0.000	0.001	0.000	1.000
	sil1 mon	18	0.000	0.824	0.824	0.011	0.106	0.000	0.077	0.034	0.318	0.364	0.021	0.063	0.003	0.000	0.002	0.002	1.000
	sil1 mon	19	0.004	0.824	0.828	0.009	0.105	0.002	0.080	0.034	0.325	0.362	0.018	0.064	0.000	0.000	0.001	0.000	1.000
	média		0.009	0.803	0.812	0.031	0.097	0.001	0.080	0.037	0.317	0.360	0.016	0.056	0.002	0.000	0.001	0.000	1.000
	sil2 mon	23	0.003	0.769	0.772	0.000	0.148	0.000	0.059	0.030	0.241	0.400	0.026	0.085	0.002	0.005	0.000	0.002	1.000
	sil2 mon	24	0.006	0.839	0.844	0.001	0.133	0.010	0.069	0.026	0.250	0.382	0.036	0.085	0.005	0.000	0.000	0.003	1.000
	sil2 mon	25	0.013	0.851	0.864	0.000	0.084	0.007	0.087	0.022	0.296	0.401	0.030	0.071	0.001	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil2 mon	26	0.012	0.872	0.883	0.002	0.084	0.003	0.095	0.021	0.296	0.392	0.028	0.071	0.004	0.000	0.004	0.000	1.000
	sil2 mon	27	0.002	0.863	0.865	0.002	0.115	0.003	0.068	0.026	0.279	0.405	0.023	0.076	0.003	0.001	0.000	0.000	1.000
	sil2 mon	28	0.002	0.836	0.839	0.002	0.119	0.000	0.070	0.027	0.272	0.402	0.027	0.075	0.004	0.001	0.000	0.000	1.000
	sil2 mon	29	0.005	0.838	0.843	0.000	0.112	0.003	0.066	0.031	0.274	0.406	0.025	0.078	0.005	0.000	0.001	0.000	1.000
	sil2 mon	30	0.001	0.824	0.825	0.000	0.109	0.000	0.072	0.031	0.287	0.405	0.019	0.073	0.001	0.000	0.002	0.001	1.000
	sil2 mon	31	0.006	0.860	0.866	0.000	0.088	0.003	0.088	0.020	0.311	0.386	0.030	0.074	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil2 mon	32	0.003	0.883	0.886	0.000	0.084	0.008	0.087	0.023	0.308	0.387	0.025	0.075	0.000	0.000	0.002	0.001	1.000
	sil2 mon	33	0.006	0.861	0.867	0.000	0.090	0.000	0.088	0.023	0.316	0.378	0.027	0.068	0.006	0.000	0.004	0.001	1.000
	sil2 mon	34	0.003	0.798	0.801	0.000	0.112	0.045	0.087	0.026	0.263	0.364	0.026	0.070	0.007	0.000	0.000	0.000	1.000
	sil2 mon	35	0.006	0.831	0.838	0.000	0.122	0.007	0.085	0.034	0.262	0.373	0.029	0.077	0.007	0.000	0.003	0.000	1.000
	sil2 mon	38	0.030	0.701	0.731	0.013	0.152	0.031	0.063	0.020	0.219	0.379	0.020	0.085	0.010	0.004	0.004	0.001	1.000
	média		0.007	0.830	0.837	0.001	0.111	0.008	0.077	0.026	0.277	0.390	0.026	0.076	0.004	0.001	0.001	0.001	1.000

Tabela 10 (continuação)

	Amostra	No	ETR	Ce/La	La/Nd	Ba/ETR	Ba+Sr/ ETR	Ba+Sr+Ca/ ETR	c. pos.	c. neg.	c. total	OH nec.	OH% peso	total	total+OH	Ba+Sr	Ba+Ca	Ca+Sr	Ba+Sr+Ca
Mon.	AM1Bmon	9	0.804	1.346	3.807	0.030	0.101	0.238	2.808	2.572	0.236	0.236	4.011	87.356	91.367	0.081	0.134	0.168	0.192
Sil. V	AM1Bmon	10	0.785	1.278	4.679	0.041	0.137	0.272	2.786	2.554	0.233	0.233	3.954	90.712	94.666	0.107	0.139	0.181	0.214
	AM1Bmon	11	0.811	1.353	3.345	0.027	0.103	0.229	2.814	2.531	0.284	0.284	4.822	87.511	92.333	0.083	0.124	0.164	0.186
	ETRVitor	12	0.786	1.101	5.590	0.007	0.148	0.263	2.793	2.306	0.487	0.487	8.284	78.519	86.803	0.116	0.096	0.201	0.207
	ETRVitor	13	0.782	1.112	6.657	0.020	0.153	0.266	2.792	2.462	0.331	0.331	5.620	75.573	81.193	0.120	0.103	0.192	0.208
	ETRVitor	15	0.801	1.095	7.291	0.006	0.128	0.242	2.806	2.175	0.631	0.631	10.726	70.362	81.087	0.102	0.096	0.189	0.194
	ETRVitor	16	0.782	1.107	5.460	0.007	0.151	0.268	2.791	2.371	0.420	0.420	7.140	76.422	83.562	0.118	0.097	0.203	0.209
	ETRVitor	17	0.805	1.260	4.177	0.018	0.108	0.236	2.810	2.635	0.175	0.175	2.973	79.351	82.324	0.087	0.117	0.176	0.190
	ETRVitor	18	0.780	1.109	5.285	0.011	0.161	0.271	2.788	2.619	0.170	0.170	2.882	80.772	83.654	0.126	0.095	0.203	0.212
	ETRVitor	19	0.791	1.147	6.159	0.009	0.150	0.261	2.794	2.543	0.250	0.250	4.257	80.720	84.977	0.119	0.094	0.199	0.206
	ETRVitor	20	0.806	1.120	5.397	0.005	0.120	0.236	2.810	2.244	0.566	0.566	9.627	84.233	93.860	0.097	0.097	0.186	0.190
	ETRVitor	21	0.770	1.121	5.621	0.006	0.142	0.253	2.805	2.218	0.587	0.587	9.985	76.558	86.543	0.109	0.090	0.190	0.195
	ETRVitor	24	0.775	1.130	5.775	0.005	0.147	0.263	2.796	2.345	0.451	0.451	7.673	82.252	89.925	0.114	0.094	0.200	0.204
média			0.791	1.175	5.326	0.015	0.134	0.254	2.800	2.429	0.371	0.371	6.304	80.795	87.100	0.106	0.106	0.189	0.200
Mon	F56/07.186	26	0.820	1.628	1.696	0.035	0.118	0.215	2.823	2.447	0.376	0.376	6.390	94.044	100.434	0.097	0.108	0.148	0.177
Cbt	F56/07.186	28	0.819	1.714	1.696	0.035	0.119	0.220	2.820	2.478	0.342	0.342	5.808	93.788	99.596	0.097	0.112	0.152	0.180
	F56/07.186	29	0.809	1.645	1.787	0.042	0.129	0.234	2.811	2.459	0.352	0.352	5.976	92.477	98.453	0.104	0.118	0.155	0.189
	F56/07.186	30	0.817	1.551	2.205	0.021	0.124	0.223	2.818	2.437	0.381	0.381	6.473	85.725	92.199	0.101	0.098	0.165	0.182
	F56/07.186	31	0.817	1.486	3.678	0.008	0.129	0.223	2.817	2.496	0.322	0.322	5.472	79.101	84.573	0.106	0.084	0.176	0.183
	F56/07.186	32	0.818	1.428	3.094	0.016	0.135	0.223	2.818	2.391	0.427	0.427	7.255	84.848	92.104	0.111	0.085	0.169	0.182
	F56/07.186	34	0.820	1.677	1.961	0.032	0.116	0.220	2.820	2.486	0.334	0.334	5.684	74.467	80.151	0.095	0.111	0.154	0.180
	F56/07.227b	35	0.814	1.665	2.325	0.024	0.146	0.225	2.817	2.355	0.462	0.462	7.852	73.306	81.158	0.119	0.084	0.163	0.183
	F56/07.227b	36	0.829	1.751	2.058	0.021	0.135	0.206	2.829	2.422	0.407	0.407	6.927	78.972	85.899	0.112	0.076	0.153	0.171
	F56/07.227b	37	0.841	2.556	1.097	0.019	0.104	0.189	2.841	2.522	0.320	0.320	5.434	83.582	89.016	0.087	0.088	0.143	0.159
	F56/07.227b	38	0.817	2.598	0.907	0.021	0.095	0.222	2.818	2.324	0.494	0.494	8.399	88.561	96.960	0.078	0.121	0.164	0.182
	F56/07.227b	39	0.825	2.748	0.890	0.016	0.098	0.211	2.826	2.418	0.408	0.408	6.938	93.733	100.671	0.081	0.106	0.161	0.174
	F56/07.227b	40	0.844	2.476	1.035	0.024	0.100	0.185	2.844	2.157	0.686	0.686	11.670	71.698	83.368	0.084	0.092	0.136	0.156
	F56/07.227b	42	0.839	2.611	0.925	0.019	0.107	0.188	2.843	2.515	0.328	0.328	5.571	89.147	94.718	0.090	0.083	0.142	0.157
	F56/07.227b	43	0.834	2.483	1.136	0.025	0.113	0.196	2.837	2.388	0.448	0.448	7.624	83.294	90.919	0.094	0.090	0.143	0.163
	F56/07.227b	44	0.855	2.601	0.976	0.015	0.096	0.169	2.855	2.517	0.338	0.338	5.752	92.476	98.228	0.082	0.076	0.132	0.145
	F56/07.227b	45	0.851	2.641	0.908	0.016	0.095	0.169	2.856	2.461	0.395	0.395	6.708	89.504	96.212	0.081	0.077	0.130	0.144
	F56/07.227b	46	0.855	2.605	0.884	0.014	0.094	0.168	2.856	2.516	0.340	0.340	5.775	90.875	96.649	0.080	0.076	0.132	0.144
	F56/07.227b	47	0.843	2.685	0.934	0.017	0.103	0.185	2.844	2.551	0.293	0.293	4.978	92.218	97.195	0.087	0.084	0.141	0.156
média			0.830	2.134	1.589	0.022	0.113	0.204	2.831	2.439	0.392	0.392	6.668	85.885	92.553	0.094	0.093	0.151	0.169
Mon	CAF42	1	0.791	2.234	1.157	0.030	0.108	0.256	2.798	2.830	-0.033		0.000	70.299	70.299	0.086	0.140	0.179	0.202
perfil	CAF42	3	0.793	2.226	1.196	0.033	0.108	0.253	2.800	2.921	-0.121		0.000	75.892	75.892	0.086	0.141	0.174	0.200
	CAF42	4	0.782	2.304	1.406	0.033	0.109	0.262	2.795	3.084	-0.288		0.000	72.293	72.293	0.085	0.146	0.179	0.205
	CAF42	5	0.790	2.385	1.280	0.036	0.110	0.256	2.798	2.701	0.097	0.097	1.644	73.862	75.506	0.087	0.144	0.174	0.202
média			0.789	2.287	1.260	0.033	0.109	0.257	2.797	2.884	-0.086		0.411	73.087	73.498	0.086	0.143	0.176	0.203

Tabela 10 (continuação)

	Amostra	No	Si	P	anions	Al	Ca	Fe2+	Sr	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	cations
Mon.	AM1Bmon	9	0.008	0.847	0.855	0.001	0.110	0.003	0.057	0.024	0.296	0.398	0.029	0.078	0.004	0.000	0.000	0.001	1.000
Sil. V	AM1Bmon	10	0.007	0.842	0.849	0.000	0.106	0.001	0.075	0.032	0.306	0.391	0.024	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	AM1Bmon	11	0.008	0.833	0.841	0.001	0.102	0.002	0.062	0.022	0.291	0.394	0.029	0.087	0.007	0.000	0.002	0.001	1.000
	ETRVit	12	0.007	0.760	0.766	0.000	0.091	0.007	0.111	0.006	0.334	0.368	0.023	0.060	0.000	0.001	0.000	0.000	1.000
	ETRVit	13	0.005	0.814	0.819	0.000	0.088	0.010	0.104	0.015	0.337	0.375	0.018	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	ETRVit	15	0.003	0.721	0.724	0.000	0.091	0.006	0.098	0.004	0.347	0.380	0.022	0.048	0.000	0.000	0.004	0.000	1.000
	ETRVit	16	0.006	0.783	0.788	0.001	0.091	0.008	0.112	0.006	0.329	0.365	0.019	0.060	0.003	0.000	0.006	0.000	1.000
	ETRVit	17	0.002	0.876	0.878	0.000	0.103	0.005	0.073	0.014	0.308	0.388	0.027	0.074	0.006	0.000	0.002	0.000	1.000
	ETRVit	18	0.006	0.864	0.871	0.000	0.086	0.008	0.117	0.009	0.328	0.364	0.022	0.062	0.001	0.000	0.000	0.002	1.000
	ETRVit	19	0.005	0.841	0.846	0.000	0.087	0.003	0.112	0.007	0.328	0.377	0.023	0.053	0.005	0.000	0.000	0.004	1.000
	ETRVit	20	0.004	0.743	0.747	0.000	0.093	0.003	0.093	0.004	0.337	0.378	0.025	0.062	0.000	0.000	0.004	0.000	1.000
	ETRVit	21	0.005	0.733	0.738	0.001	0.086	0.035	0.105	0.004	0.325	0.365	0.020	0.058	0.001	0.000	0.000	0.000	1.000
	ETRVit	24	0.003	0.778	0.781	0.000	0.090	0.021	0.110	0.004	0.322	0.364	0.024	0.056	0.006	0.000	0.002	0.003	1.000
	média		0.005	0.803	0.808	0.000	0.094	0.009	0.094	0.012	0.322	0.377	0.024	0.063	0.003	0.000	0.002	0.001	1.000
Mon Cbt	F56/07.186	26	0.007	0.806	0.813	0.000	0.080	0.004	0.068	0.029	0.239	0.389	0.034	0.141	0.008	0.005	0.002	0.001	1.000
	F56/07.186	28	0.005	0.819	0.824	0.000	0.083	0.001	0.069	0.029	0.235	0.403	0.025	0.139	0.002	0.004	0.011	0.000	1.000
	F56/07.186	29	0.008	0.809	0.817	0.000	0.085	0.002	0.071	0.034	0.236	0.388	0.038	0.132	0.007	0.007	0.000	0.001	1.000
	F56/07.186	30	0.008	0.801	0.810	0.000	0.081	0.001	0.084	0.017	0.253	0.392	0.034	0.115	0.009	0.003	0.008	0.003	1.000
	F56/07.186	31	0.002	0.829	0.831	0.000	0.077	0.000	0.099	0.007	0.285	0.423	0.032	0.077	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
	F56/07.186	32	0.007	0.788	0.795	0.000	0.072	0.000	0.097	0.013	0.284	0.406	0.030	0.092	0.003	0.001	0.003	0.000	1.000
	F56/07.186	34	0.018	0.804	0.822	0.000	0.085	0.000	0.069	0.026	0.244	0.409	0.034	0.124	0.005	0.000	0.004	0.000	1.000
	F56/07.227b	35	0.006	0.777	0.783	0.000	0.064	0.003	0.099	0.020	0.248	0.413	0.032	0.107	0.015	0.000	0.000	0.000	1.000
	F56/07.227b	36	0.013	0.790	0.803	0.000	0.059	0.000	0.094	0.018	0.242	0.423	0.039	0.117	0.004	0.003	0.000	0.001	1.000
	F56/07.227b	37	0.008	0.830	0.838	0.000	0.071	0.000	0.071	0.016	0.175	0.447	0.037	0.159	0.014	0.008	0.000	0.000	1.000
	F56/07.227b	38	0.011	0.760	0.771	0.000	0.104	0.002	0.060	0.017	0.157	0.409	0.054	0.174	0.008	0.010	0.004	0.000	1.000
	F56/07.227b	39	0.006	0.798	0.804	0.000	0.093	0.001	0.068	0.013	0.155	0.427	0.047	0.175	0.012	0.008	0.000	0.000	1.000
	F56/07.227b	40	0.006	0.712	0.717	0.000	0.072	0.000	0.064	0.020	0.175	0.434	0.045	0.169	0.014	0.006	0.000	0.000	1.000
	F56/07.227b	42	0.004	0.833	0.837	0.000	0.068	0.004	0.074	0.016	0.164	0.428	0.047	0.177	0.010	0.008	0.003	0.000	1.000
	F56/07.227b	43	0.007	0.787	0.794	0.001	0.069	0.001	0.074	0.021	0.176	0.437	0.043	0.155	0.010	0.008	0.004	0.001	1.000
	F56/07.227b	44	0.005	0.832	0.837	0.000	0.063	0.000	0.069	0.012	0.169	0.440	0.044	0.173	0.014	0.012	0.000	0.002	1.000
	F56/07.227b	45	0.006	0.812	0.818	0.000	0.063	0.004	0.067	0.014	0.165	0.436	0.051	0.182	0.013	0.006	0.000	0.000	1.000
	F56/07.227b	46	0.004	0.833	0.837	0.000	0.064	0.001	0.068	0.012	0.165	0.431	0.045	0.187	0.015	0.009	0.003	0.000	1.000
	F56/07.227b	47	0.009	0.839	0.847	0.000	0.069	0.001	0.072	0.015	0.160	0.429	0.048	0.171	0.021	0.012	0.001	0.000	1.000
	média		0.007	0.803	0.811	0.000	0.075	0.001	0.076	0.018	0.207	0.419	0.040	0.146	0.010	0.006	0.002	0.000	1.000
Mon perfil	CAF42	1	0.032	0.901	0.933	0.000	0.117	0.006	0.062	0.024	0.176	0.394	0.037	0.152	0.015	0.008	0.004	0.004	1.000
	CAF42	3	0.056	0.899	0.955	0.002	0.115	0.005	0.059	0.027	0.181	0.403	0.040	0.151	0.013	0.005	0.000	0.001	1.000
	CAF42	4	0.066	0.940	1.006	0.001	0.120	0.012	0.059	0.026	0.182	0.419	0.038	0.129	0.005	0.007	0.004	0.000	1.000
	CAF42	5	0.017	0.877	0.895	0.001	0.116	0.007	0.059	0.028	0.175	0.416	0.041	0.136	0.011	0.006	0.002	0.003	1.000
	média		0.043	0.905	0.947	0.001	0.117	0.007	0.060	0.026	0.178	0.408	0.039	0.142	0.011	0.006	0.002	0.002	1.000

Tabela 10 (continuação)

Amostra		No	ETR	Ce/La	La/Nd	Ba/ETR	Ba+Sr/ ETR	Ba+Sr+Ca/ ETR	c. pos.	c. neg.	c. total	OH nec.	OH% peso	total	total+OH	Ba+Sr	Ba+Ca	Ca+Sr	Ba+Sr+Ca
Mon.	sil1 mon	1	0.706	1.137	6.154	0.053	0.173	0.300	2.788	2.341	0.448	0.448	7.613	83.361	90.974	0.122	0.127	0.174	0.212
Silex.	sil1 mon	6	0.761	1.202	4.424	0.042	0.130	0.256	2.805	2.471	0.334	0.334	5.679	83.868	89.547	0.099	0.128	0.163	0.195
	sil1 mon	7	0.734	1.103	6.517	0.047	0.168	0.284	2.791	2.421	0.370	0.370	6.291	75.213	81.504	0.124	0.119	0.174	0.209
	sil1 mon	8	0.756	1.163	5.990	0.050	0.152	0.271	2.795	2.245	0.551	0.551	9.362	78.760	88.122	0.115	0.128	0.167	0.205
	sil1 mon	9	0.745	1.213	5.199	0.049	0.145	0.281	2.791	2.501	0.290	0.290	4.931	85.385	90.316	0.108	0.137	0.173	0.209
	sil1 mon	10	0.725	1.138	5.504	0.056	0.170	0.297	2.785	2.449	0.336	0.336	5.709	85.278	90.987	0.123	0.132	0.175	0.215
	sil1 mon	11	0.768	1.151	5.079	0.047	0.140	0.281	2.784	2.505	0.279	0.279	4.741	87.085	91.826	0.107	0.144	0.180	0.216
	sil1 mon	12	0.753	1.115	6.294	0.053	0.164	0.298	2.776	2.601	0.175	0.175	2.973	81.089	84.062	0.124	0.141	0.184	0.224
	sil1 mon	13	0.762	1.110	6.393	0.053	0.164	0.286	2.782	2.470	0.312	0.312	5.304	86.302	91.606	0.125	0.134	0.177	0.218
	sil1 mon	14	0.761	1.137	6.284	0.057	0.159	0.291	2.779	2.414	0.365	0.365	6.204	90.922	97.126	0.121	0.144	0.178	0.221
	sil1 mon	15	0.770	1.092	5.691	0.048	0.160	0.277	2.787	2.363	0.424	0.424	7.200	91.449	98.649	0.123	0.127	0.176	0.213
	sil1 mon	16	0.748	1.059	6.574	0.051	0.174	0.293	2.781	2.469	0.312	0.312	5.311	82.083	87.394	0.130	0.127	0.181	0.219
	sil1 mon	17	0.765	1.129	5.891	0.047	0.153	0.294	2.775	2.488	0.287	0.287	4.884	93.852	98.736	0.117	0.144	0.189	0.225
	sil1 mon	18	0.772	1.146	5.044	0.044	0.143	0.280	2.783	2.474	0.310	0.310	5.268	94.578	99.846	0.111	0.140	0.183	0.217
	sil1 mon	19	0.770	1.113	5.077	0.044	0.148	0.284	2.781	2.488	0.293	0.293	4.986	93.927	98.913	0.114	0.139	0.185	0.219
média			0.753	1.134	5.741	0.049	0.156	0.285	2.786	2.447	0.339	0.339	5.764	86.210	91.974	0.117	0.134	0.177	0.214
	sil2 mon	23	0.763	1.659	2.826	0.039	0.116	0.310	2.763	2.317	0.446	0.446	7.588	86.296	93.884	0.089	0.178	0.207	0.237
	sil2 mon	24	0.762	1.527	2.949	0.034	0.124	0.298	2.773	2.539	0.234	0.234	3.977	86.235	90.212	0.094	0.158	0.202	0.227
	sil2 mon	25	0.800	1.356	4.152	0.027	0.137	0.242	2.806	2.606	0.200	0.200	3.407	90.204	93.611	0.109	0.106	0.172	0.194
	sil2 mon	26	0.796	1.326	4.157	0.027	0.146	0.251	2.800	2.661	0.139	0.139	2.366	91.264	93.630	0.116	0.105	0.179	0.200
	sil2 mon	27	0.786	1.452	3.669	0.033	0.119	0.265	2.791	2.596	0.196	0.196	3.330	85.820	89.150	0.094	0.140	0.183	0.209
	sil2 mon	28	0.782	1.475	3.611	0.034	0.123	0.275	2.785	2.518	0.267	0.267	4.533	87.857	92.390	0.096	0.146	0.189	0.215
	sil2 mon	29	0.788	1.481	3.519	0.040	0.124	0.266	2.791	2.534	0.256	0.256	4.359	87.658	92.017	0.097	0.143	0.178	0.209
	sil2 mon	30	0.788	1.414	3.919	0.039	0.130	0.268	2.788	2.476	0.313	0.313	5.314	88.853	94.167	0.102	0.140	0.181	0.212
	sil2 mon	31	0.801	1.244	4.205	0.025	0.135	0.245	2.804	2.604	0.200	0.200	3.398	86.593	89.991	0.108	0.108	0.176	0.196
	sil2 mon	32	0.798	1.257	4.079	0.029	0.138	0.243	2.806	2.661	0.145	0.145	2.457	87.512	89.969	0.110	0.107	0.171	0.194
	sil2 mon	33	0.800	1.193	4.664	0.029	0.138	0.251	2.800	2.607	0.192	0.192	3.272	85.006	88.278	0.111	0.113	0.177	0.200
	sil2 mon	34	0.731	1.381	3.752	0.035	0.154	0.308	2.775	2.406	0.369	0.369	6.275	80.580	86.855	0.112	0.138	0.199	0.225
	sil2 mon	35	0.752	1.422	3.397	0.045	0.158	0.321	2.759	2.519	0.239	0.239	4.070	83.935	88.005	0.119	0.156	0.207	0.241
	sil2 mon	38	0.721	1.733	2.584	0.028	0.115	0.327	2.765	2.222	0.543	0.543	9.223	90.942	100.165	0.083	0.173	0.215	0.235
média			0.776	1.423	3.677	0.033	0.133	0.276	2.786	2.519	0.267	0.267	4.541	87.054	91.595	0.103	0.137	0.188	0.214

Figura 9 - Gráficos de variação de P, Si, ETR e alcalino-terrosos, com valores em átomos pfu (tabela 10), para as diversas monazitas analisadas em Catalão I:

- 1: verde amarelada do silexito; 2: azul acinzentada do silexito;
- 3: monazita da amostragem de Pereira, 1995,
- 4: esverdeada do carbonatito e 5: do manto de alteração exposto na mina da Ultrafértil.

Figura 10 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes das monazitas estudadas, em número de átomos pfu (tabela 10), evidenciando as diferenças entre as monazitas de diversas associações. (continua)

Figura 10 – (continuação)

primeiro ultrapassando o segundo em parte das monazitas do carbonatito. Os outros ETR (Pr, Sm, Eu, Gd e Dy) estão presentes em quantidades baixas demais para permitirem interpretações de correlações. No entanto, é visível que os seus maiores teores acompanham os maiores teores em Nd em parte das monazitas de carbonatito, aquela onde $Nd > La$. Entre os alcalino-terrosos, destacam-se os maiores teores em Ca para as monazitas do perfil, comparáveis a poucas análises de monazita do silexito e a correlação inversa entre Sr e Ba e entre Sr e Ca, em alguns grupos de análises de monazitas do silexito.

Os gráficos binários da figura 10 reforçam estas observações e evidenciam ainda outras. Os ETR La, Ce e Nd apresentam correlações interessantes: enquanto La apresenta correlação negativa tanto com Ce como com Nd, estes dois encontram-se positivamente correlacionados.

A correlação da soma dos ETR com a soma dos alcalino-terrosos é basicamente negativa, o que é natural visto serem os dois grupos que se substituem na mesma posição da estrutura da monazita; não obstante, nas análises da monazita verde amarelada de silexito esta tendência é um pouco menos marcada. Quando são comparados os ETR com cada um dos alcalino-terrosos, a correlação é menos clara. ETR e Ba (excetuando-se a monazita do silexito de Pereira, 1995 - silVi) apresentam a correlação negativa mais evidente.

Os alcalino-terrosos comparados entre si também não apresentam correlações muito claras. Ca e Ba têm correlação positiva não muito pronunciada, e Ca e Sr têm correlação negativa, também não muito pronunciada. O gráfico Sr x Ba apresenta pontos bem mais dispersos, com uma apenas sutil correlação negativa. Este comportamento deve estar ligado aos problemas integrados de disponibilidade geoquímica no ambiente de cada um dos cinco tipos de monazita e de afinidade diferencial de cada um dos alcalino-terrosos pela estrutura monazítica.

De maneira geral, observa-se, pela figura 10, que os cinco tipos de monazita apresentam-se razoavelmente diferenciados em vários dos gráficos binários, e que a monazita do perfil laterítico aproxima-se ora das monazitas do silexito, ora da monazita do carbonatito, o que pode ser devido a eventuais modificações químicas do intemperismo ou ainda a uma origem a partir de outro tipo de monazita não estudado ainda.

A presença de teores não negligenciáveis em Sr e em Ba nestas monazitas, com distribuição relativamente homogênea, e em todas as ocorrências pesquisadas, representa um problema interessante. Num primeiro momento, a sua presença constante nas análises pontuais dos diversos tipos de monazita foi considerada indicativa da presença destes elementos na própria estrutura do mineral, o que não é incomum para Ca nem para Sr, mas seria inusitado para Ba. Sr já foi detectado em outras monazitas associadas a carbonatitos (Lottermoser, 1990, Chakhmouradian & Mitchell, 1998, Del Blanco *et al.*, 1998); no entanto, Ba geralmente nem é mencionado nas análises apresentadas pela literatura. É bem verdade que, em Catalão I, este elemento desempenha um papel importante em várias fases, fosfáticas ou não; entretanto, seu raio iônico (1,50Å) é muito distante do raio dos lantanídeos (1,13Å a 0,95Å) e mesmo de seus substituintes comuns na monazita (Ca - 1,08Å, Sr - 1,33Å e Th - 1,12Å). Em adição, os parâmetros de cela unitária das monazitas calculados a

partir dos difratogramas, pelo método dos mínimos quadrados (tabela 11), resultaram em valores muito próximos dos valores normais, indicando que não deve existir nenhuma substituição que cause deformação importante na cela unitária do mineral, a menos que as dimensões do sítio A das monazitas possa abrigar naturalmente este íon grande que é o Ba. Os valores dos parâmetros apresentados pela monazita verde amarelada de silexito são muito semelhantes aos da monazita sintética com Ce e La de Montel *et al.* (1989), aos da ficha JCPDS 32-199 (monazita-(Ce) sintética) e também aos da monazita-(Ce) do carbonatito de Kangangunde (Ni *et al.*, 1995). Os valores da monazita cinza azulada de silexito são menores que a anterior, e seria de se esperar uma composição mais rica nos elementos mais pesados da série (menores), o que não ocorre. A monazita de carbonatito apresenta valores também semelhantes aos da monazita verde amarelada de silexito, aos da ficha JCPDS 32-199 (monazita-(Ce) sintética) e aos da monazita-(Ce) do carbonatito de Kangangunde (Ni *et al.*, 1995).

Tabela 11 - Parâmetros de cela unitária das monazitas de Catalão I

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	vol Å ³
1	6,80499	7,00178	6,48322	103,75419	300,0483
2	6,7313	6,97454	6,38604	102,69024	292,4863
3	6,80374	7,01344	6,50031	103,86843	301,137

1 – monazita verde amarelada associada a silexito

2 – monazita cinza azulada associada a silexito

3 – monazita verde associada a carbonatito

Conteúdo aniônico

Os cálculos de fórmula estrutural foram feitos na base um cátion considerando que as análises dos cátions são mais confiáveis pois todos os presentes aparecem à ME, enquanto que, em havendo ânions além do fosfato e silicato, como hidroxila e eventualmente carbonato, estes já não são dosados facilmente, resultando que a composição aniônica é sempre conhecida com mais incerteza que a catiônica. Os resultados destes cálculos indicaram deficiências na ocupação aniônica (considerando $\text{PO}_4^{3-} + \text{SiO}_4^{4-}$) de todos os tipos de monazita (figura 10). A possível presença do ânion OH^- e CO_3^{2-} foi pesquisada de outras formas.

Análises de ATD-TG mostraram perda de massa de cerca de 2 a 6% para as monazitas associadas aos silexitos, sendo que este tipo de análise ficou prejudicado para as monazitas associadas ao carbonatito (5 a 20%), pelo grau de contaminação com carbonatos da rocha. Estas perdas devem estar relacionadas aos ânions OH^- ou CO_3^{2-} , que podem ou não fazer parte da estrutura da monazita, já que, pelas suas características de fina granulometria e má cristalização, pairam dúvidas sobre a pureza das fases separadas, apesar de ter sido feito um controle por DRX.

As mesmas amostras foram analisadas para C e H por análise elementar no IQ-USP, resultando nos teores a seguir, que concordam grosseiramente com os teores de perda de massa na análise térmica indicada acima.

	C	CO ₂ (calc.)	H
<i>monazita verde amarelada associada a silexito</i>	0,45	1,80	0,27
<i>monazita cinza azulada associada a silexito</i>	0,44	1,76	0,30
<i>monazita verde associada a carbonatito</i>	4,38	17,52	0,29

Análises por espectrometria de absorção no Infravermelho mostram picos relativos ao grupo OH⁻, cuja presença não é normal na monazita, em princípio anidra; estas bandas, entretanto, poderiam ser devidas a água adsorvida, fora, portanto, da estrutura. Mostram também bandas relativas ao grupo CO₃²⁻, principalmente na amostra de monazita associada ao carbonatito (onde há contaminação por carbonatos devido à sua íntima associação com a monazita nos carbonatitos), mas também nas amostras associadas ao silexito (1 e 2).

Kucha (1980) considerou a possibilidade de haver pequenas quantidades de OH⁻ em monazitas. Wall & Mariano (1996) consideraram que uma fase fosfática hidratada de ETR pode ser precursora da monazita, o que permitiria sugerir a existência de vestígios desta possível fase em certas monazitas.

A presença do grupo CO₃²⁻ também foi pesquisada por microespectrometria Raman; algumas análises evidenciaram a presença de pico referente ao ânion CO₃²⁻ nas monazitas associadas ao carbonatito. Não obstante, não se pode assegurar que exista substituição do ânion fosfato pelo ânion carbonato na estrutura da monazita, porque o pico do CO₃²⁻ não ocorre em todos os pontos analisados de mesma morfologia; quando ocorre, poderia significar apenas uma associação íntima entre os dois minerais envolvidos, conforme ficou demonstrado pela presença de pico do ânion fosfato em algumas análises de minerais carbonáticos. Parece mais provável que não exista aquela substituição. Há, ainda, análises com picos provavelmente relativos à resina que impregna a monazita, demonstrando mais uma vez a alta porosidade do material. A microespectrometria Raman deverá ainda ser aplicada sobre as monazitas associadas aos silexitos e a monazita do perfil, buscando complementar estes dados.

Outros cálculos de fórmula estrutural

Além das fórmulas estruturais calculadas na base um cátion e expressas na forma dos índices dos vários ânions e cátions presentes nas monazitas, apresentadas na tabela 10 e utilizadas para as discussões sobre as ocupações catiônica e aniônica, foram efetuados alguns exercícios de cálculo de fórmula estrutural a partir das mesmas análises à ME, de forma a considerar que Ba, Sr e Ca poderiam ou não estar presentes na estrutura da monazita; caso não estivessem na estrutura, estariam formando outra ou outras fases, cujas características estariam dificultando sua identificação.

Além dos cálculos na base 1 cátion e na base 1 ânion (PO₄³⁻+SiO₄⁴⁻), a partir das análises da forma como foram obtidas, ou seja, com todos os elementos analisados, utilizados na discussão que vem de ser apresentada, foram também utilizados cálculos na base 1 cátion mas retirando o Ba, retirando Ba e Sr e, finalmente, retirando Ba, Sr e Ca das análises, considerando a hipótese de que Ba, e/ou Sr, e/ou Ca poderiam estar em outra fase que não a monazita. Os resultados encontram-se nas

tabelas do anexo 1 e evidenciam problemas na estequiometria de todos os tipos de monazita, qualquer que seja o cálculo feito.

É importante destacar aqui que estes problemas são devidos exclusivamente às características naturais das monazitas estudadas, e não são resultado de problemas analíticos, já que o equipamento, os padrões e os programas utilizados foram devidamente adequados aos materiais estudados, convenientemente preparados, tendo sido verificados todos os possíveis problemas não inerentes às amostras, como interferências entre elementos. Além disto, minerais bem cristalizados do grupo da monazita foram analisados no mesmo laboratório, nos mesmos períodos, mostrando resultados próximos dos esperados, atestando, assim, a qualidade das análises.

Considerando todos os elementos analisados como presentes na estrutura da monazita, as fórmulas na base 1 ânion e na base 1 cátion evidenciam um desequilíbrio importante entre o conteúdo aniônico e catiônico, com uma deficiência aniônica cujos exemplos extremos são dados por uma ocupação de 1,394 cátions para 1 ânion ou por uma ocupação de 0,717 ânions para 1 cátion. A monazita do perfil laterítico tem a estrutura com menor vacância aniônica (uma das análises não apresenta vacâncias, sendo quase equilibrada), e as monazitas associadas ao silexito apresentam as maiores vacâncias.

As cargas elétricas destas fórmulas nunca estão neutralizadas. O excesso de carga positiva chega a 0,8 por fórmula unitária. Se grupos OH^- estiverem presentes para a compensação deste excesso de carga positiva, teríamos a necessidade de até 0,8 OH^- pfu, o que representa até 13,5% em peso de hidroxila. Este tipo de artifício (adição de OH^- para neutralizar a carga elétrica da molécula) resulta numa melhora do fechamento das análises, como pode ser verificado nas tabelas (que continuam, no entanto, longe de 100%), mas a real presença deste ânion nestas monazitas ainda não foi comprovada definitivamente. As indicações existentes (Infra Vermelho e ATD-TG) poderiam referir-se à possível segunda fase associada às monazitas, responsável por parte de seu teor em alcalinos terrosos. O mesmo valeria para o grupo CO_3^{2-} , cuja presença ainda não foi nem descartada nem comprovada, conforme discutido no item a seguir, sobre o conteúdo aniônico.

Retirando progressivamente os cátions que poderiam ser estranhos à estrutura da monazita (Ba e Ba+Sr), a vacância aniônica torna-se menos importante, diminuindo o excesso de carga positiva, mas, quando Ca também é retirado junto com Ba e Sr, passa a haver predominantemente um excesso de ânions (ou vacância catiônica) com exceção de parte das análises das monazitas de carbonatito, cuja maioria continua a apresentar deficiência aniônica, embora menos pronunciada, obviamente.

Estes exercícios podem sugerir que, se estes elementos alcalino-terrosos, em sua totalidade ou em parte, não fazem parte da estrutura da monazita, não é somente sua presença nas análises obtidas à microsonda eletrônica que atrapalham a sua estequiometria. Ou uma parte deles está dentro da estrutura, ou há outras razões para os problemas encontrados na estequiometria, como a presença, talvez irregular, de ânions não detectados concretamente nem precisamente quantificados (OH^- e/ou CO_3^{2-}), ou ainda má cristalização e porosidade que, respectivamente, perturbam a

estequiometria e abaixam o total das análises. Curiosamente, as análises que mais se aproximam de uma estequiometria equilibrada em termos de ocupação catiônica e aniônica e cargas elétricas são aquelas da monazita associada ao perfil laterítico, onde alguma modificação química produzida pelo intemperismo pode ser esperada. Infelizmente, as análises sobre este tipo de monazita ainda são insuficientes (apenas quatro).

Na tentativa de obter mais informações sobre a natureza da monazita, foram realizados estudos ao MEV no CETEM (CNPq) com aumentos maiores em relação aos que estavam sendo usados nos estudos de rotina. As informações obtidas nestes estudos foram consideradas no item anterior sobre a caracterização morfológica das monazitas, cabendo destacar que a porosidade muito alta e as dimensões reduzidas dos volumes individuais contínuos de monazita dentro dos agregados, dimensões estas predominantemente menores que o volume atingido nas análises microlocalizadas, podem explicar os totais baixos, demonstrando que os volumes analisados continham vazios. Por outro lado, as imagens obtidas não fornecem nenhuma indicação no sentido de confirmar a hipótese de uma fase rica em alcalino-terrosos intimamente associada à monazita. Ou seja, até os aumentos alcançados, permitindo a visualização a partir de poucas centenas de nanômetros, não houve a evidência de outra fase junto com a monazita. Além disso, as relativamente boas correlações negativas entre os alcalino-terrosos, separadamente ou somados, e ETR, na maior parte das análises, evidenciada no gráfico correspondente da figura 10, sugere que aquele elemento faça realmente parte da estrutura.

Detalhamento da composição de diferentes morfologias de monazita associada aos carbonatitos dos furos de sondagem

Mesmo havendo dificuldade em estabelecer uma cronologia relativa para os diferentes tipos de monazita associada aos carbonatitos, foi feita aqui uma tentativa de correlação entre os diferentes tipos morfológicos e a composição química. Se representassem gerações distintas, poderiam indicar diferenças químicas no meio quando de sua formação.

Como já foi visto, as monazitas associadas aos furos de sondagem foram classificadas segundo sua natureza morfológica em:

- 1a - monazita aparentemente de melhor cristalização (manchas verdes ou fragmentos que permitem a observação das cores de birrefringência, podendo apresentar um caráter algo lamelar),
- 1a/1b – monazita com características intermediárias entre 1a e 1b,
- 1b - monazita em manchas verdes de aspecto turvo, aparentemente de cristalização pior,
- 2a - monazita em glóbulos ou pequenos volumes arredondados, geralmente com estrutura interna concêntrica ou irregular menos comumente e
- 2b - monazita fibrosa incolor.

A maior série de análises à ME sobre as monazitas destas morfologias não consideraram os elementos Sr e Ba, que variam, segundo as análises realizadas posteriormente entre 2,3 a 4,1% em peso em SrO e entre 0,4 a 2,3% em peso em BaO. Mesmo sem estes dados para a maior parte das análises sobre as monazitas de carbonatito, e para todas as análises sobre o tipo 2b, os resultados foram utilizados

nesta tentativa de identificação de possível diferenças entre as quantidades relativas dos ETR nas diversas morfologias encontradas.

A tabela 12 mostra as análises obtidas para vários pontos sobre cada uma das quatro morfologias. Os resultados dos cálculos de fórmula estrutural na base 1 cátion encontram-se na tabela 13. Alguns gráficos tipo aranhograma e binários (figuras 11 e 12) ilustram as variações encontradas, destacadas a seguir.

Conforme já havia sido evidenciado no estudo geral destes fosfatos, as monazitas associadas aos carbonatitos apresentam como peculiaridade a existência de duas possíveis ordens decrescentes de abundância dos três principais ETR: $Ce > La > Nd$ e $Ce > Nd > La$. A tabela 13 e a figura 11 mostram que $La > Nd$, ou seja, $La/Nd > 1$, na maior parte das análises dos tipos 1a, 1a/1b e 1b e, ao contrário, $Nd > La$, ou seja, $La/Nd < 1$, para a maior parte das análises do tipo 2a e todas as análises do tipo 2b. Esta é a única diferenciação química importante entre os tipos reconhecidos. Entre os ETR menos abundantes, Sm é geralmente maior que Gd, mas esta relação pode inverter-se em alguns poucos pontos de praticamente todos os tipos.

A observação dos gráficos binários relacionando os elementos Terras Raras entre si (figura 12) evidenciam correlação negativa relativamente boa entre La e Nd, e não tão boa entre La e Ce. Nd e Ce, entretanto, apresentaram um comportamento recíproco menos evidente, com grande dispersão dos pontos no gráfico correspondente. Este comportamento é um pouco diferente daquele observado no conjunto de análises de monazitas associadas ao silexito (figura 10), onde Nd e Ce apresentam um comportamento sobretudo de correlação positiva, e pode estar refletindo um comportamento diferenciado do Nd, peculiar às monazitas de carbonatito.

Também foi visto anteriormente que as monazitas de carbonatito possuem os menores teores em elementos alcalino-terrosos. O conjunto de análises aqui considerado não é ideal para abordar a participação destes elementos, pela falta de número significativo de análises de Sr e Ba. No entanto, é possível perceber que cálcio tende a ser o mais importante entre eles, e bário é o menos abundante em todos os tipos morfológicos (com exceção do tipo 2b, que não tem nenhum ponto de análise com Sr e Ba).

Os gráficos da figura 12 mostram correlações com tendência negativa entre os dois grupos de elementos que ocupam o sítio catiônico da monazita: ETR e alcalino-terrosos, como seria o esperado, e analogamente ao que foi constatado no estudo geral das monazitas.

Quanto ao conteúdo aniônico, o Si, que somente poderia ocupar o lugar do P, apresenta com ele correlação negativa apenas no conjunto de análises onde está presente em quantidades maiores que 0,04 átomos pfu. Com efeito, não se deveria esperar uma correlação negativa perfeita entre os elementos desta posição que já se mostrou problemática, com deficiências principalmente nos tipos 1a/1b, 1b e 2a. Devido ao pequeno número de análises com Sr e Ba, perdem aqui o sentido os exercícios de cálculos de fórmula estrutural com a retirada progressiva dos alcalino-terrosos feitos para o conjunto global de análises das monazitas, apresentado no item anterior. No entanto, fica claro para todos os tipos associados aos carbonatitos, o excesso predominante na ocupação catiônica relativamente à aniônica, apontando

Tabela 12- Composição química dos diferentes tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos de Catalão I, obtida à ME e expressa em porcentagem em peso dos óxidos. **1a** - monazita de melhor cristalização; **1a/1b** – monazita intermediária entre 1a e 1b; **1b** - monazita em manchas verdes turvas; **2a** - monazita em glóbulos e **2b** - monazita fibrosa incolor.

	Amostra	Nº	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	FeO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Eu2O3	Gd2O3	Dy2O3	ThO2	total	TR2O3
Mon. 1a (cristal. melhor)	F56/07.24a pl4	45	0.003	0.689	26.196	1.525	0.129			19.621	29.724	2.799	7.364	0.555		0.420	0.002	0.038	89.063	60.483
	F56/07.24a pl4	46	0.003	0.487	26.156	1.474	0.257			20.256	29.868	2.024	7.825	0.055		0.002	0.002	0.002	88.409	60.031
	F56/07.24a pl4	47	0.003	0.677	25.143	1.433	1.385			19.596	29.185	2.115	6.922	0.203		0.693	0.002	0.002	87.356	58.714
	F56/07.24a pl4	48	0.003	0.754	26.358	1.522	0.002			19.805	30.010	2.283	7.053	0.196		0.277	0.002	0.002	88.266	59.626
	F56/07.24a pl4	49	0.136	0.629	26.140	1.441	0.136			19.795	29.453	1.679	7.086	0.002		0.234	0.106	0.002	86.838	58.355
	F56/07.24a pl4	50	0.065	2.557	23.756	1.129	2.124			17.245	26.562	2.216	6.462	0.607		0.227	0.002	0.002	82.952	53.320
	F56/07.24a pl4	51	0.003	0.673	26.224	1.403	0.360			20.131	29.866	2.420	6.621	0.107		0.054	0.002	0.002	87.866	59.201
	F56/07.186	32	0.000	0.161	22.955	1.649	0.000	4.125	0.848	18.975	27.303	2.017	6.336	0.201	0.084	0.195	0.000		84.848	55.110
	F56/07.186	34	0.000	0.392	20.334	1.693	0.000	2.542	1.444	14.137	23.882	1.990	7.445	0.338	0.000	0.271	0.000		74.467	48.063
	F58/03.43b pl9	20	0.003	0.649	23.668	2.893	0.274			9.985	23.598	2.825	10.309	1.041		0.014	0.048	1.275	76.584	47.821
	F58/03.43b pl9	21	0.003	0.288	25.629	2.037	0.021			11.135	28.265	3.480	12.020	1.344		0.448	0.133	0.151	84.953	56.824
	F58/03.43b pl9	22	0.003	0.333	21.808	2.482	0.600			9.780	21.874	2.604	9.786	0.686		0.002	0.172	0.803	70.934	44.903
	F58/03.43b pl9	23	0.013	0.578	25.007	2.649	0.164			11.755	29.381	3.318	11.571	0.980		0.555	0.002	0.498	86.469	57.562
	F58/03.43b pl9	24	0.003	0.348	21.433	2.042	0.613			9.140	21.817	2.356	9.394	1.102		0.434	0.002	1.196	69.880	44.246
	F58/03.43b pl9	26	0.043	0.998	21.631	2.406	0.571			9.030	22.587	2.329	8.705	0.459		0.056	0.046	3.671	72.532	43.211
	F56/07.227b	35	0.000	0.133	19.569	1.272	0.072	3.646	1.074	14.323	24.028	1.897	6.363	0.904	0.024	0.000	0.000		73.306	47.540
	F56/07.227b	36	0.000	0.296	21.182	1.244	0.000	3.690	1.024	14.875	26.243	2.432	7.466	0.248	0.173	0.000	0.098		78.972	51.535
	F56/07.106 mon	4	0.003	0.302	24.162	1.461	0.235			22.601	26.448	1.539	3.528	0.002		0.002	0.079	0.075	80.436	54.197
	F56/07.106 mon	5	0.003	0.366	25.441	1.556	0.017			22.693	27.694	1.336	4.228	0.335		0.184	0.002	0.121	83.976	56.472
Média 1a			0.016	0.595	23.831	1.753	0.366	3.501	1.097	16.046	26.726	2.298	7.710	0.493	0.070	0.214	0.037	0.523	81.479	53.537
Mon. interm. 1a e 1b	F56/07.228b pl3	74	0.003	0.588	25.128	1.971	0.098			11.516	32.310	3.733	13.171	1.162		0.002	0.042	0.008	89.731	61.936
	F56/07.228b pl3	75	0.003	0.424	25.116	1.714	0.011			10.992	31.071	3.302	12.208	0.650		0.322	0.224	0.121	86.158	58.769
	F56/07.228b pl3	76	0.003	0.716	23.298	2.057	0.063			7.839	29.769	1.776	10.688	0.748		0.002	0.067	0.002	77.026	50.888
	F56/07.228b pl1	77	0.003	0.307	24.656	1.981	0.174			11.533	31.278	3.077	13.218	1.570		0.644	0.065	0.002	88.507	61.385
	F56/07.228b pl1	78	0.003	0.212	24.860	1.863	0.142			11.135	30.873	3.731	12.033	0.792		0.002	0.114	0.106	85.863	58.678
	F56/07.228b pl1	79	0.010	0.781	23.570	1.648	0.050			11.797	31.469	3.217	12.667	0.883		0.039	0.002	0.158	86.290	60.074
	F56/07.204b pl1	53	0.003	0.215	22.663	1.696	0.175			12.219	30.357	2.330	10.184	0.749		0.202	0.002	0.002	80.797	56.043
	F56/07.204b pl3	56	0.003	0.385	23.252	1.665	0.096			14.446	31.358	1.999	9.665	0.580		0.344	0.002	0.002	83.794	58.392
	F56/07.204b pl3	57	0.003	0.193	21.728	1.796	0.002			14.101	30.338	2.651	8.825	0.002		0.002	0.234	0.002	79.876	56.153
	F56/07.204b pl3	58	0.006	0.435	26.016	1.793	0.004			14.270	31.560	2.463	10.723	0.247		0.002	0.002	0.113	87.633	59.266
	F56/07.186	26	0.000	0.191	25.767	2.008	0.116	3.180	1.994	17.538	28.756	2.539	10.682	0.666	0.391	0.173	0.044		94.044	60.788
	F56/07.186	28	0.000	0.137	26.023	2.083	0.038	3.176	1.965	17.128	29.575	1.830	10.434	0.163	0.338	0.899	0.000		93.788	60.366
	F56/07.186	29	0.000	0.221	25.466	2.105	0.070	3.255	2.285	17.064	28.274	2.759	9.862	0.503	0.529	0.000	0.082		92.477	59.074
	F56/07.186	30	0.000	0.205	23.463	1.875	0.042	3.596	1.063	16.987	26.549	2.324	7.959	0.628	0.192	0.602	0.243		85.725	55.483
	F56/07.186	31	0.000	0.043	22.315	1.635	0.009	3.888	0.384	17.575	26.308	2.007	4.937	0.000	0.000	0.000	0.000		79.101	50.827
Média 1a-1b			0.003	0.337	24.221	1.859	0.073	3.419	1.538	13.743	29.989	2.649	10.484	0.623	0.290	0.216	0.075	0.051	86.054	57.875
Mon. 1b (volumes turvos)	F56/07.227b	37	0.000	0.191	23.222	1.581	0.000	2.905	0.973	11.224	28.899	2.437	10.573	0.978	0.584	0.000	0.016		83.582	54.711
	F56/07.227b	38	0.000	0.282	23.395	2.529	0.056	2.715	1.136	11.119	29.098	3.863	12.665	0.572	0.791	0.340	0.000		88.561	58.449
	F56/07.227b	39	0.000	0.153	25.600	2.351	0.033	3.199	0.890	11.430	31.644	3.516	13.266	0.980	0.670	0.000	0.000		93.733	61.507
	F56/07.239 pl2	63	0.003	0.211	23.246	1.133	0.089			17.300	28.616	2.243	7.707	0.396		0.002	0.137	0.082	81.165	56.400
	F56/07.239 pl2	64	0.003	0.218	24.910	1.143	0.019			17.347	29.044	1.923	7.511	0.256		0.260	0.002	0.045	82.682	56.343
	F56/07.239 pl2	65	0.003	0.352	24.152	1.138	0.056			17.657	29.326	1.981	6.477	0.271		0.447	0.096	0.068	82.024	56.256
	F56/07.239 pl2	66	0.003	0.224	22.470	1.222	0.002			14.363	26.148	1.986	6.921	0.365		0.002	0.095	0.002	73.802	49.879
	F56/07.239 pl4	67	0.003	0.907	17.085	0.999	0.373			10.017	21.193	1.503	6.398	0.002		0.128	0.002	0.015	58.625	39.243
	F56/07.239 pl4	68	0.003	0.105	24.685	1.115	0.002			15.895	28.725	2.432	8.061	0.391		0.002	0.002	0.002	81.419	55.507

Tabela 12 (continuação)

	Amostra	No	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	FeO	SrO	BaO	La2O3	Ce2O3	Pr2O3	Nd2O3	Sm2O3	Eu2O3	Gd2O3	Dy2O3	ThO2	total	TR2O3
Mon. 1b (volumes turvos) (cont.)	F56/07.152a pl2	84	0.003	0.143	21.264	1.737	0.002			11.808	26.887	3.050	10.901	0.475		0.096	0.028	0.002	76.396	53.245
	F56/07.152a pl1	85	0.003	0.279	26.402	1.868	0.036			15.746	29.710	3.317	13.690	0.793		0.378	0.002	0.098	92.322	63.636
	F 56/07.24a pl1	36	0.003	0.433	25.857	1.277	0.270			14.024	28.962	2.549	9.929	0.687		0.002	0.002	0.002	83.996	56.154
	F 56/07.24a pl1	37	0.834	1.299	24.787	1.244	0.267			14.667	26.058	2.551	6.724	0.703		0.112	0.002	0.002	79.247	50.815
	F58/03.32 pl3	32	0.140	0.431	24.577	2.516	0.735			12.225	26.912	2.288	10.118	1.116		0.814	0.002	0.417	82.289	53.474
	F58/03.29 pl3	27	0.003	1.280	25.876	3.449	0.150			14.573	28.681	2.991	9.351	0.983		0.422	0.002	0.002	87.762	57.002
	F58/03.29 pl3	28	0.003	0.172	20.913	2.787	0.167			17.242	29.978	2.081	5.819	0.002		0.373	0.002	0.002	79.540	55.497
	F58/03.29 pl3	29	0.041	3.007	20.228	6.100	1.419			10.267	25.172	2.549	9.182	0.718		0.002	0.156	0.038	78.877	48.044
	F56/07.137 mon	1	0.003	0.442	24.263	1.686	0.912			13.611	30.395	2.880	10.622	0.111		0.260	0.002	0.053	85.240	57.880
	F56/07.137 mon	2	0.003	0.343	17.168	0.569	0.003			8.606	23.923	1.694	6.684	0.679		0.348	0.072	0.002	60.094	42.006
	F56/07.137 mon	3	0.015	1.242	15.937	0.786	0.065			7.018	25.199	1.016	6.928	0.189		0.120	0.002	0.015	58.529	40.469
	Média 1b		0.054	0.586	22.802	1.862	0.233	2.940	1.000	13.307	27.728	2.443	8.976	0.533	0.682	0.205	0.031	0.050	79.494	53.326
Mon. 2a (glóbulos)	F56/07.239 pl1	59	0.003	0.265	26.267	1.517	0.065			14.261	31.992	3.420	10.559	0.471		0.002	0.002	0.002	88.824	60.705
	F56/07.239 pl1	60	0.003	0.233	23.837	1.341	0.126			13.085	29.689	1.863	10.151	0.711		0.002	0.002	0.008	81.049	55.501
	F56/07.239 pl1	61	0.003	0.266	24.240	1.256	0.002			13.049	30.421	3.082	10.123	0.582		0.005	0.002	0.002	83.032	57.264
	F56/07.239 pl1	62	0.003	0.206	25.175	1.335	0.150			12.769	29.604	2.699	10.494	0.625		0.438	0.028	0.045	83.572	56.657
	F56/07.228b pl3	69	0.003	1.126	24.615	1.992	0.069			11.520	31.671	3.224	12.715	0.821		0.397	0.002	0.002	88.155	60.348
	F56/07.228b pl3	70	0.003	1.463	26.585	1.481	0.002			11.208	32.682	4.076	13.444	1.264		0.616	0.002	0.002	92.826	63.291
	F56/07.228b pl3	71	0.015	1.066	26.289	1.515	0.011			11.347	31.930	3.812	13.666	0.924		0.292	0.032	0.015	90.914	62.002
	F56/07.228b pl3	72	0.003	1.762	25.786	1.621	0.059			11.537	32.364	3.008	13.668	0.681		0.549	0.028	0.002	91.066	61.834
	F56/07.228b pl3	73	0.003	1.283	25.389	1.577	0.107			11.815	31.513	4.210	12.577	1.448		0.002	0.004	0.008	89.934	61.568
	F56/07.228b pl2	80	0.003	0.261	26.379	1.548	0.002			11.161	33.183	3.359	14.833	1.342		0.002	0.002	0.060	92.135	63.881
	F56/07.228b pl2	81	0.003	0.295	26.600	1.690	0.002			11.138	32.885	3.558	13.709	1.098		0.039	0.002	0.002	91.020	62.429
	F56/07.228b pl2	82	0.003	1.208	26.248	1.914	0.142			10.951	32.515	3.200	13.871	0.552		0.002	0.002	0.002	90.609	61.092
	F56/07.227b	40	0.000	0.117	17.771	1.421	0.000	2.328	1.100	10.045	25.060	2.615	10.030	0.851	0.360	0.000	0.000		71.698	48.961
	F56/07.227b	42	0.000	0.094	24.876	1.597	0.116	3.233	1.001	11.242	29.569	3.261	12.558	0.758	0.577	0.263	0.000		89.147	58.229
	F56/07.227b	43	0.024	0.164	22.290	1.547	0.032	3.052	1.255	11.451	28.646	2.801	10.414	0.693	0.573	0.261	0.093		83.294	54.931
	F56/07.227b	44	0.000	0.139	25.611	1.534	0.000	3.110	0.830	11.957	31.331	3.137	12.653	1.084	0.938	0.000	0.151		92.476	61.252
	F56/07.227b	45	0.000	0.154	24.405	1.504	0.130	2.937	0.901	11.369	30.249	3.527	12.940	0.932	0.457	0.000	0.000		89.504	59.474
	F56/07.227b	46	0.000	0.109	25.212	1.527	0.030	3.020	0.764	11.484	30.135	3.168	13.417	1.128	0.681	0.201	0.000		90.875	60.212
	F56/07.227b	47	0.000	0.228	25.779	1.682	0.040	3.233	0.971	11.277	30.500	3.429	12.478	1.600	0.895	0.107	0.000		92.218	60.285
	F 56/07.24a pl2	43	0.003	0.686	25.336	1.580	0.178			14.816	29.891	2.927	9.439	0.283	0.002	0.002	0.002	0.002	85.145	57.357
	F 56/07.24a pl2	44	0.003	0.254	26.264	1.452	0.070			15.213	29.414	3.347	9.165	0.683	0.002	0.002	0.002	0.002	85.869	57.822
	F58/03.20a pl1	11	0.003	0.083	23.959	1.999	0.235			11.857	29.350	2.706	11.076	0.931		0.020	0.002	0.002	82.222	55.941
	F58/03.20a pl1	12	0.014	0.531	24.010	3.545	1.075			11.112	26.947	2.537	9.339	0.454		0.496	0.002	0.159	80.220	50.886
	F58/03.20a pl2	13	0.003	0.246	23.658	2.143	1.629			10.463	26.253	3.197	10.314	0.384		0.080	0.002	0.002	78.373	50.694
	F 58/03.20a pl67	2*	0.003	0.160	24.569	1.898	0.537			11.754	28.863	2.964	10.183	1.160		0.287	0.002	0.188	82.567	55.212
	Média 2a		0.004	0.496	24.846	1.689	0.192	2.988	0.974	11.915	30.266	3.165	11.753	0.858	0.498	0.162	0.014	0.028	86.670	58.313
Mon. 2b (fibrosa incolor)	F56/07.72c pl6	1	0.017	1.274	25.722	1.784	0.436			9.375	31.271	3.430	12.118	0.761		0.662	0.005	0.002	86.855	57.621
	F56/07.72c pl6	2	0.052	1.305	26.640	2.034	0.002			10.798	33.550	3.925	13.219	0.791		0.274	0.002	0.182	92.773	62.558
	F56/07.72c pl6	3	0.013	0.561	26.838	1.912	0.002			10.373	33.409	3.413	12.957	0.979		0.378	0.002	0.002	90.839	61.511
	F56/07.72c pl7	4	0.007	1.186	25.715	1.832	0.125			11.201	33.121	3.823	12.003	0.194		0.083	0.002	0.121	89.412	60.426
	F56/07.72c pl7	5	0.034	0.354	26.515	1.778	0.002			11.552	33.010	3.280	12.205	1.288		0.278	0.002	0.002	90.299	61.614
	F56/07.72c pl7	6	0.027	0.197	25.614	1.708	0.089			10.524	33.610	3.566	12.501	0.343		0.203	0.002	0.106	88.488	60.748
	F56/07.72c pl7	7	0.003	0.331	24.863	0.914	1.660			9.907	31.472	3.879	10.667	0.700		0.225	0.045	0.114	84.781	56.895
	F56/07.72c pl7	8	0.043	0.317	25.635	1.902	0.051			11.310	32.818	3.745	12.423	0.002		0.477	0.062	0.002	88.786	60.836
	F56/07.72c pl7	9	0.028	1.203	22.966	1.539	0.314			9.133	28.970	3.673	10.276	0.480		0.004	0.002	0.061	78.647	52.537
	Média 2b		0.025	0.748	25.612	1.712	0.298			10.463	32.359	3.637	12.041	0.615		0.287	0.013	0.065	87.875	59.416

Tabela 13 – Composição química dos diferentes tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos de Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 1 cátion, calculados a partir dos dados da tabela 12. **1a** - monazita de melhor cristalização; **1a/1b** - monazita intermediária entre 1a e 1b; **1b** - monazita em manchas verdes turvas; **2a** - monazita em glóbulos e **2b** - monazita fibrosa incolor.

	Amostra	No	Al	Si	P	Ca	Fe	Sr	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	TR	Ba+Sr	Ba+Sr+Ca	Ce/La	La/Nd
Mon. 1a (cristal. melhor)	F56/07.24a pl4	45	0.000	0.029	0.930	0.069	0.005			0.304	0.456	0.043	0.110	0.008		0.006	0.000	0.927	0.000	0.069	1.504	2.753
	F56/07.24a pl4	46	0.000	0.020	0.932	0.066	0.009			0.315	0.460	0.031	0.118	0.001		0.000	0.000	0.924	0.000	0.066	1.464	2.674
	F56/07.24a pl4	47	0.000	0.028	0.881	0.064	0.048			0.299	0.442	0.032	0.102	0.003		0.010	0.000	0.888	0.000	0.064	1.478	2.924
	F56/07.24a pl4	48	0.000	0.032	0.952	0.070	0.000			0.312	0.469	0.036	0.107	0.003		0.004	0.000	0.930	0.000	0.070	1.504	2.901
	F56/07.24a pl4	49	0.007	0.027	0.955	0.067	0.005			0.315	0.466	0.026	0.109	0.000		0.003	0.001	0.922	0.000	0.067	1.477	2.886
	F56/07.24a pl4	50	0.003	0.113	0.892	0.054	0.079			0.282	0.431	0.036	0.102	0.009		0.003	0.000	0.864	0.000	0.054	1.529	2.757
	F56/07.24a pl4	51	0.000	0.029	0.946	0.064	0.013			0.316	0.466	0.038	0.101	0.002		0.001	0.000	0.923	0.000	0.064	1.473	3.141
	F56/07.186	32	0.000	0.007	0.788	0.072	0.000	0.097	0.013	0.284	0.406	0.030	0.092	0.003	0.001	0.003	0.000	0.818	0.111	0.182	1.428	3.094
	F56/07.186	34	0.000	0.018	0.804	0.085	0.000	0.069	0.026	0.244	0.409	0.034	0.124	0.005	0.000	0.004	0.000	0.820	0.095	0.180	1.677	1.961
	F58/03.43b pl9	20	0.000	0.031	0.966	0.149	0.011			0.178	0.416	0.050	0.177	0.017		0.000	0.001	0.839	0.000	0.149	2.346	1.001
	F58/03.43b pl9	21	0.000	0.013	0.948	0.095	0.001			0.180	0.452	0.055	0.188	0.020		0.006	0.002	0.904	0.000	0.095	2.520	0.957
	F58/03.43b pl9	22	0.000	0.017	0.946	0.136	0.026			0.185	0.410	0.049	0.179	0.012		0.000	0.003	0.838	0.000	0.136	2.220	1.032
	F58/03.43b pl9	23	0.001	0.024	0.884	0.118	0.006			0.181	0.449	0.051	0.173	0.014		0.008	0.000	0.875	0.000	0.118	2.481	1.049
	F58/03.43b pl9	24	0.000	0.018	0.965	0.116	0.027			0.179	0.425	0.046	0.178	0.020		0.008	0.000	0.856	0.000	0.116	2.369	1.005
	F58/03.43b pl9	26	0.003	0.053	0.971	0.137	0.025			0.177	0.439	0.045	0.165	0.008		0.001	0.001	0.835	0.000	0.137	2.483	1.072
	F56/07.227b	35	0.000	0.006	0.777	0.064	0.003	0.099	0.020	0.248	0.413	0.032	0.107	0.015	0.000	0.000	0.000	0.815	0.119	0.183	1.665	2.318
	F56/07.227b	36	0.000	0.013	0.790	0.059	0.000	0.094	0.018	0.242	0.423	0.039	0.117	0.004	0.003	0.000	0.001	0.829	0.112	0.171	1.751	2.058
	F56/07.106 mon	4	0.000	0.014	0.945	0.072	0.009			0.385	0.448	0.026	0.058	0.000		0.000	0.001	0.918	0.000	0.072	1.162	6.618
	F56/07.106 mon	5	0.000	0.016	0.963	0.075	0.001			0.374	0.453	0.022	0.067	0.005		0.003	0.000	0.925	0.000	0.075	1.211	5.545
	Média 1a		0.001	0.027	0.907	0.086	0.014	0.090	0.019	0.263	0.439	0.038	0.125	0.008	0.001	0.003	0.001	0.876	0.023	0.109	1.776	2.513
Mon. interm. 1a e 1b	F56/07.228b pl3	74	0.000	0.024	0.859	0.085	0.003			0.172	0.478	0.055	0.190	0.016		0.000	0.001	0.911	0.000	0.085	2.785	0.903
	F56/07.228b pl3	75	0.000	0.018	0.915	0.079	0.000			0.174	0.489	0.052	0.188	0.010		0.005	0.003	0.920	0.000	0.079	2.806	0.930
	F56/07.228b pl3	76	0.000	0.034	0.948	0.106	0.003			0.139	0.524	0.031	0.184	0.012		0.000	0.001	0.891	0.000	0.106	3.770	0.758
	F56/07.228b pl1	77	0.000	0.012	0.849	0.086	0.006			0.173	0.466	0.046	0.192	0.022		0.009	0.001	0.908	0.000	0.086	2.692	0.901
	F58/07.228b pl1	78	0.000	0.009	0.896	0.085	0.005			0.175	0.481	0.058	0.183	0.012		0.000	0.002	0.910	0.000	0.085	2.752	0.956
	F56/07.228b pl1	79	0.000	0.033	0.842	0.074	0.002			0.184	0.486	0.049	0.191	0.013		0.001	0.000	0.923	0.000	0.074	2.648	0.962
	F56/07.204b pl1	53	0.000	0.010	0.856	0.081	0.007			0.201	0.496	0.038	0.162	0.012		0.003	0.000	0.912	0.000	0.081	2.466	1.239
	F56/07.204b pl3	56	0.000	0.017	0.849	0.077	0.003			0.230	0.496	0.031	0.149	0.009		0.005	0.000	0.919	0.000	0.077	2.155	1.544
	F56/07.204b pl3	57	0.000	0.009	0.820	0.086	0.000			0.232	0.495	0.043	0.140	0.000		0.000	0.003	0.914	0.000	0.086	2.136	1.651
	F56/07.204b pl3	58	0.000	0.018	0.935	0.082	0.000			0.223	0.490	0.038	0.162	0.004		0.000	0.000	0.918	0.000	0.082	2.195	1.375
	F56/07.186	26	0.000	0.007	0.806	0.080	0.004	0.068	0.029	0.239	0.389	0.034	0.141	0.008	0.005	0.002	0.001	0.820	0.097	0.177	1.628	1.696
	F56/07.186	28	0.000	0.005	0.819	0.083	0.001	0.069	0.029	0.235	0.403	0.025	0.139	0.002	0.004	0.011	0.000	0.819	0.097	0.180	1.714	1.696
	F56/07.186	29	0.000	0.008	0.809	0.085	0.002	0.071	0.034	0.236	0.388	0.038	0.132	0.007	0.007	0.000	0.001	0.809	0.104	0.189	1.645	1.787
	F56/07.186	30	0.000	0.008	0.801	0.081	0.001	0.084	0.017	0.253	0.392	0.034	0.115	0.009	0.003	0.008	0.003	0.817	0.101	0.182	1.551	2.205
	F56/07.186	31	0.000	0.002	0.829	0.077	0.000	0.099	0.007	0.285	0.423	0.032	0.077	0.000	0.000	0.000	0.000	0.817	0.106	0.183	1.486	3.678
	Média 1a1b		0.000	0.014	0.856	0.083	0.003	0.078	0.023	0.210	0.460	0.040	0.156	0.009	0.001	0.003	0.001	0.881	0.034	0.117	2.295	1.485
Mon. 1b (volumes turvos)	F56/07.227b	37	0.000	0.008	0.830	0.071	0.000	0.071	0.016	0.175	0.447	0.037	0.159	0.014	0.008	0.000	0.000	0.841	0.087	0.159	2.556	1.097
	F56/07.227b	38	0.000	0.011	0.760	0.104	0.002	0.060	0.017	0.157	0.409	0.054	0.174	0.008	0.010	0.004	0.000	0.817	0.078	0.182	2.598	0.907
	F56/07.227b	39	0.000	0.006	0.798	0.093	0.001	0.068	0.013	0.155	0.427	0.047	0.175	0.012	0.008	0.000	0.000	0.825	0.081	0.174	2.748	0.890
	F56/07.239 pl2	63	0.000	0.010	0.898	0.055	0.003			0.291	0.478	0.037	0.126	0.006		0.000	0.002	0.941	0.000	0.055	1.642	2.319
	F56/07.239 pl2	64	0.000	0.010	0.966	0.056	0.001			0.293	0.487	0.032	0.123	0.004		0.004	0.000	0.943	0.000	0.056	1.662	2.386
	F56/07.239 pl2	65	0.000	0.016	0.937	0.056	0.002			0.298	0.492	0.033	0.106	0.004		0.007	0.001	0.942	0.000	0.056	1.649	2.816
	F56/07.239 pl2	66	0.000	0.011	0.973	0.067	0.000			0.271	0.490	0.037	0.126	0.006		0.000	0.002	0.933	0.000	0.067	1.807	2.144
	F56/07.239 pl4	67	0.000	0.058	0.920	0.068	0.020			0.235	0.494	0.035	0.145	0.000		0.003	0.000	0.912	0.000	0.068	2.100	1.617
	F56/07.239 pl4	68	0.000	0.005	0.973	0.056	0.000			0.273	0.490	0.041	0.134	0.006		0.000	0.000	0.944	0.000	0.056	1.794	2.037

	Amostra	No	Al	Si	P	Ca	Fe	Sr	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	TR	Ba+Sr	Ba+Sr+Ca	Ce/La	La/Nd
Mon. 1b	F56/07.152a pl2	84	0.000	0.007	0.846	0.087	0.000			0.205	0.463	0.052	0.183	0.008		0.001	0.000	0.912	0.000	0.087	2.260	1.119
(volumes	F56/07.152a pl1	85	0.000	0.011	0.886	0.079	0.001			0.230	0.431	0.048	0.194	0.011		0.005	0.000	0.919	0.000	0.079	1.873	1.188
turvos)	F 56/07.24a pl1	36	0.000	0.020	0.991	0.062	0.010			0.234	0.480	0.042	0.161	0.011		0.000	0.000	0.928	0.000	0.062	2.050	1.459
(cont.)	F 56/07.24a pl1	37	0.047	0.062	0.994	0.063	0.011			0.256	0.452	0.044	0.114	0.011		0.002	0.000	0.880	0.000	0.063	1.763	2.254
	F58/03.32 pl3	32	0.007	0.019	0.907	0.118	0.027			0.197	0.430	0.036	0.158	0.017		0.012	0.000	0.849	0.000	0.118	2.185	1.248
	F58/03.29 pl3	27	0.000	0.052	0.890	0.150	0.005			0.218	0.427	0.044	0.136	0.014		0.006	0.000	0.845	0.000	0.150	1.954	1.610
	F58/03.29 pl3	28	0.000	0.007	0.756	0.127	0.006			0.271	0.469	0.032	0.089	0.000		0.005	0.000	0.866	0.000	0.127	1.726	3.061
	F58/03.29 pl3	29	0.002	0.119	0.677	0.259	0.047			0.150	0.365	0.037	0.130	0.010		0.000	0.002	0.693	0.000	0.259	2.434	1.155
	F56/07.137 mon	1	0.000	0.019	0.867	0.076	0.032			0.212	0.470	0.044	0.160	0.002		0.004	0.000	0.891	0.000	0.076	2.217	1.324
	F56/07.137 mon	2	0.000	0.022	0.912	0.038	0.000			0.199	0.550	0.039	0.150	0.015		0.007	0.001	0.961	0.000	0.038	2.759	1.330
	F56/07.137 mon	3	0.001	0.079	0.860	0.054	0.003			0.165	0.589	0.024	0.158	0.004		0.003	0.000	0.942	0.000	0.054	3.564	1.046
Média 1b			0.003	0.027	0.882	0.087	0.009	0.067	0.015	0.224	0.467	0.040	0.145	0.008	0.009	0.003	0.000	0.889	0.012	0.099	2.167	1.650
Mon. 2a	F56/07.239 pl1	59	0.000	0.011	0.933	0.068	0.002			0.221	0.491	0.052	0.158	0.007		0.000	0.000	0.929	0.000	0.068	2.227	1.395
(glóbulos)	F56/07.239 pl1	60	0.000	0.011	0.926	0.066	0.005			0.221	0.499	0.031	0.166	0.011		0.000	0.000	0.929	0.000	0.066	2.252	1.332
	F56/07.239 pl1	61	0.000	0.012	0.922	0.060	0.000			0.216	0.501	0.051	0.163	0.009		0.000	0.000	0.939	0.000	0.060	2.314	1.332
	F56/07.239 pl1	62	0.000	0.009	0.959	0.064	0.006			0.212	0.488	0.044	0.169	0.010		0.007	0.000	0.930	0.000	0.064	2.301	1.257
	F56/07.228b pl3	69	0.000	0.047	0.862	0.088	0.002			0.176	0.480	0.049	0.188	0.012		0.005	0.000	0.909	0.000	0.088	2.729	0.936
	F56/07.228b pl3	70	0.000	0.059	0.914	0.064	0.000			0.168	0.486	0.060	0.195	0.018		0.008	0.000	0.935	0.000	0.064	2.895	0.861
	F56/07.228b pl3	71	0.001	0.044	0.919	0.067	0.000			0.173	0.483	0.057	0.201	0.013		0.004	0.000	0.932	0.000	0.067	2.793	0.858
	F56/07.228b pl3	72	0.000	0.073	0.898	0.071	0.002			0.175	0.488	0.045	0.201	0.010		0.007	0.000	0.926	0.000	0.071	2.785	0.872
	F56/07.228b pl3	73	0.000	0.053	0.888	0.070	0.004			0.180	0.477	0.063	0.186	0.021		0.000	0.000	0.926	0.000	0.070	2.648	0.970
	F56/07.228b pl2	80	0.000	0.010	0.896	0.067	0.000			0.165	0.488	0.049	0.213	0.019		0.000	0.000	0.933	0.000	0.067	2.951	0.777
	F56/07.228b pl2	81	0.000	0.012	0.917	0.074	0.000			0.167	0.490	0.053	0.199	0.015		0.001	0.000	0.926	0.000	0.074	2.931	0.839
	F56/07.228b pl2	82	0.000	0.049	0.909	0.084	0.005			0.165	0.487	0.048	0.203	0.008		0.000	0.000	0.911	0.000	0.084	2.947	0.816
	F56/07.227b	40	0.000	0.006	0.712	0.072	0.000	0.064	0.020	0.175	0.434	0.045	0.169	0.014	0.006	0.000	0.000	0.844	0.084	0.156	2.476	1.035
	F56/07.227b	42	0.000	0.004	0.833	0.068	0.004	0.074	0.016	0.164	0.428	0.047	0.177	0.010	0.008	0.003	0.000	0.839	0.090	0.157	2.611	0.925
	F56/07.227b	43	0.001	0.007	0.787	0.069	0.001	0.074	0.021	0.176	0.437	0.043	0.155	0.010	0.008	0.004	0.001	0.834	0.094	0.163	2.483	1.136
	F56/07.227b	44	0.000	0.005	0.832	0.063	0.000	0.069	0.012	0.169	0.440	0.044	0.173	0.014	0.012	0.000	0.002	0.855	0.082	0.145	2.601	0.976
	F56/07.227b	45	0.000	0.006	0.812	0.063	0.004	0.067	0.014	0.165	0.436	0.051	0.182	0.013	0.006	0.000	0.000	0.851	0.081	0.144	2.641	0.908
	F56/07.227b	46	0.000	0.004	0.833	0.064	0.001	0.068	0.012	0.165	0.431	0.045	0.187	0.015	0.009	0.003	0.000	0.855	0.080	0.144	2.605	0.884
	F56/07.227b	47	0.000	0.009	0.839	0.069	0.001	0.072	0.015	0.160	0.429	0.048	0.171	0.021	0.012	0.001	0.000	0.843	0.087	0.156	2.685	0.934
	F 56/07.24a pl2	43	0.000	0.030	0.941	0.074	0.007			0.240	0.480	0.047	0.148	0.004		0.000	0.000	0.919	0.000	0.074	2.003	1.622
	F 56/07.24a pl2	44	0.000	0.011	0.978	0.068	0.003			0.247	0.474	0.054	0.144	0.010		0.000	0.000	0.929	0.000	0.068	1.919	1.715
	F58/03.20a pl1	11	0.000	0.004	0.892	0.094	0.009			0.192	0.473	0.043	0.174	0.014		0.000	0.000	0.897	0.000	0.094	2.457	1.106
	F58/03.20a pl1	12	0.001	0.023	0.874	0.163	0.039			0.176	0.424	0.040	0.143	0.007		0.007	0.000	0.797	0.000	0.163	2.407	1.229
	F58/03.20a pl2	13	0.000	0.011	0.904	0.104	0.061			0.174	0.434	0.053	0.166	0.006		0.001	0.000	0.835	0.000	0.104	2.491	1.048
	F 58/03.20apl67	2*	0.000	0.007	0.920	0.090	0.020			0.192	0.468	0.048	0.161	0.018		0.004	0.000	0.890	0.000	0.090	2.437	1.192
Média 2a			0.000	0.021	0.884	0.076	0.007	0.070	0.016	0.185	0.466	0.048	0.176	0.012	0.009	0.002	0.000	0.893	0.024	0.100	2.544	1.078
Mon. 2b	F56/07.72c pl6	1	0.001	0.055	0.936	0.082	0.016			0.149	0.492	0.054	0.186	0.011		0.009	0.000	0.901	0.000	0.082	3.311	0.799
(fibrosa	F56/07.72c pl6	2	0.002	0.052	0.901	0.087	0.000			0.159	0.491	0.057	0.189	0.011		0.004	0.000	0.910	0.000	0.087	3.084	0.844
incolor)	F56/07.72c pl6	3	0.001	0.023	0.929	0.084	0.000			0.156	0.500	0.051	0.189	0.014		0.005	0.000	0.916	0.000	0.084	3.197	0.827
	F56/07.72c pl7	4	0.000	0.049	0.903	0.081	0.004			0.171	0.503	0.058	0.178	0.003		0.001	0.000	0.914	0.000	0.081	2.935	0.964
	F56/07.72c pl7	5	0.002	0.015	0.920	0.078	0.000			0.175	0.496	0.049	0.179	0.018		0.004	0.000	0.920	0.000	0.078	2.837	0.978
	F56/07.72c pl7	6	0.001	0.008	0.901	0.076	0.003			0.161	0.511	0.054	0.185	0.005		0.003	0.000	0.920	0.000	0.076	3.170	0.870
	F56/07.72c pl7	7	0.000	0.014	0.911	0.042	0.060			0.158	0.499	0.061	0.165	0.010		0.003	0.001	0.897	0.000	0.042	3.153	0.959
	F56/07.72c pl7	8	0.002	0.013	0.893	0.084	0.002			0.172	0.495	0.056	0.183	0.000		0.007	0.001	0.912	0.000	0.084	2.880	0.940
	F56/07.72c pl7	9	0.002	0.057	0.921	0.078	0.012			0.160	0.503	0.063	0.174	0.008		0.000	0.000	0.908	0.000	0.078	3.149	0.918
Média 2b			0.001	0.032	0.913	0.077	0.011			0.162	0.499	0.056	0.181	0.009		0.004	0.000	0.911	0.000	0.077	3.080	0.900

Figura 11 - Gráficos de variação de P, Si, ETR e alcalino-terrosos para os diversos tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos em Catalão I, em número de átomos pfu (dados da tabela 13). **1a** - monazita de melhor cristalização; **1a/1b** - monazita intermediária entre 1a e 1b; **1b** - monazita em manchas verdes turvas; **2a** - monazita em glóbulos e **2b** - monazita fibrosa incolor.

Figura 12 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes dos diversos tipos morfológicos de monazita associados aos carbonatitos em Catalão I, em número de átomos pfu (dados da tabela 13), evidenciando as suas diferenças de composição. **1a** - monazita de melhor cristalização; **1a/1b** - monazita intermediária entre 1a e 1b; **1b** - monazita em manchas verdes turvas; **2a** - monazita em glóbulos e **2b** - monazita fibrosa incolor.

Figura 12 – (continuação)

para a) a existência de uma segunda fase mineral associada à monazita e portadora dos alcalino-terrosos ou b) a existência de outros ânions não dosados (OH^- ou CO_3^{2-}) ou c) imperfeição importante na estequiometria destes minerais, conforme discutido no item geral sobre as monazitas de Catalão I.

Assim, percebe-se que há uma certa diferenciação de composição química entre os tipos morfológicos de monazita encontrados no carbonatito. A dificuldade em estabelecer-se uma cronologia relativa entre os tipos, por um lado, e o caráter sutil da maior parte das diferenças químicas entre os tipos, por outro lado, impede uma correlação clara destas duas características (morfologia X composição), o que poderia levar a interpretações quanto à evolução do meio em que se formaram estas monazitas.

Parece que o ponto que se destaca nas diferenças evidenciadas seja a existência de dois grupos de composição com respeito à ordem de abundância dos ETR mais abundantes (um grupo com $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$ e outro com $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$). Os dois primeiros tipos morfológicos e o tipo intermediário entre eles (1a, 1a/1b e 1b, considerados, de certa forma, anteriores) apresentam-se predominantemente com $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd}$, enquanto que os dois últimos tipos apresentam composições predominantemente com $\text{Ce} > \text{Nd} > \text{La}$.

Os tipos morfológicos diferentes podem ter sido formados tanto por reciclagem (os últimos formados por desestabilização dos anteriores e reprecipitação, eventualmente com alguma modificação química) ou como por diferentes fases de episódios de formação de monazita, independentes entre si. No caso da primeira sugestão, onde os tipos 1a e 1b seriam originais e 2a e 2b seriam reciclados, poder-se-ia creditar a diferença química apontada como indicativa de perda relativa de La e alcalino-terrosos entre a desestabilização da monazita de partida e a cristalização das posteriores. No caso da segunda sugestão, apenas teriam ocorrido pequenas diferenças químicas entre os pulsos de formação de monazita, relacionados a problemas de sua origem hipógena, não tratados aqui (Ribeiro, em preparação).

DISCUSSÃO

A monazita de Catalão I, que constitui uma concentração relativamente grande em ETR para fins de mineração, segundo Lapidou-Loureiro (1994), apresenta particularidades interessantes do ponto de vista mineralógico, geoquímico e cristaloquímico.

Valarelli (1971) reconheceu, por MO, a presença abundante de rhabdofânio em Catalão I, que, analisado pelo autor por DRX, apresentou as reflexões da monazita; este autor optou por denominar esta fase de rhabdofânio, indicando que poderia ser produto de alteração de monazita. As descrições morfológicas microscópicas coincidem predominantemente com as descrições feitas neste trabalho. Ainda conforme este autor, este material pode ser similar ao denominado monazita argilosa por Mendes *et al.* (1968) e Grossi Sad (1970) em Araxá (ambos *apud* Valarelli, 1971).

Sendo o complexo bastante heterogêneo, tanto vertical quanto lateralmente, acredita-se que as diferenças aqui apontadas entre os dados deste estudo e os

resultados de estudos anteriores possam estar ligadas a diferenças de amostragem. No caso do rhabdofânio, por exemplo, o trabalho aqui apresentado não o identificou em nenhum difratograma, havendo apenas a suspeita de que cristais prismáticos alongados, quase aciculares, encontrados associados a quartzo em escassas amostras, constituídos por P e ETR (MEV-EDS) possam ser desta espécie mineral, conforme citado anteriormente.

O material monazítico é predominantemente criptocristalino e ocorre em aglomerados de formas externas variadas (concrecionares ou não) com alta porosidade e irregularmente distribuídos pelas rochas hospedeiras. Esta característica de criptocristalinidade e porosidade na escala micrométrica a submicrométrica explicaria os valores sistematicamente baixos nos totais das análises pontuais por ME. Por outro lado, a sistemática deficiência aniônica encontrada nos cálculos de fórmula estrutural aponta para a possibilidade de existência de ânions não analisados à ME e ainda não confirmados nas análises já realizadas por IV e microRaman (OH^- e CO_3^{2-}), tema que merece ser estudado mais profundamente para esclarecimento da questão. Valarelli (1971), conforme mencionado acima, já havia denominado este material de “monazita hidratada” (= rhabdofânio). A presença de quantidades muito pequenas de óxidos de ETR (mais ricos relativamente em Ce que os fosfatos, aproximando-se de uma cerianita) presentes nas descontinuidades das monazitas, óxidos estes que estariam sendo formados por alteração da própria monazita, como foi observado em amostras do furo de sondagem, poderia também explicar parcialmente os baixos fechamentos das análises. A presença de cerianita em associação com a monazita de Catalão I já havia sido descrita por Neuman (1999).

A fina cristalização, contudo, não impediu o desenvolvimento de estrutura cristalina normal, com parâmetros de cela calculados muito próximos dos valores apresentados na bibliografia para vários tipos de monazita, tanto naturais como sintéticas.

A presença sistemática de Ba nas análises pontuais de todos os tipos de monazita representa um problema também ainda não esclarecido. Seu raio iônico é demasiadamente grande para acomodação na estrutura da monazita mas não foi encontrada uma possível fase portadora deste elemento (acompanhado ou não por parte de Sr e Ca) associada à monazita.

A classificação dos tipos morfológicos de monazita associados ao carbonatito não correspondeu a uma clara diferenciação química. Assim, se os tipos morfológicos diferenciados representam gerações distintas, estas não refletem grandes variações em termos de composição do meio que as gerou, a menos da relação La/Nd, que é > 1 para os tipos aparentemente anteriores e < 1 para os tipos aparentemente posteriores.

Nos vários níveis do perfil de alteração, Oliveira & Imbernon (1998) observaram curvas paralelas na distribuição dos teores nos ETR, concluindo que não teria havido fracionamento dos ETR entre as suas fases portadoras nos diversos níveis durante a laterização. Embora estas autoras não tenham identificado monazita nas amostras estudadas (por DRX, que não teria acusado a pequena quantidade de monazita) como Morteani & Preinfalk (1996), estes resultados foram relacionados à presença de apatita e de fosfatos de alumínio que seriam os minerais portadores dos

ETR no perfil. Alcover Neto & Neuman (1997) já haviam apontado a existência de monazita residual no perfil de Catalão I, em quantidades médias de 1% em peso.

A coexistência, no perfil, de fosfato de ETR-monazita e fosfato aluminoso rico em Ba-gorceixita, sem a presença de fosfato aluminoso rico em ETR-florencita, representa uma questão interessante na interpretação da mobilidade dos elementos envolvidos nestes minerais. Esta questão, que envolve a alteração da monazita, será tratada no capítulo referente aos fosfatos aluminosos supérgenos.

A possível existência de monazita de origem intempérica, apontada por Morteani & Preinfalk (1996) para os materiais do chamado silcrete não foi aqui confirmada; a morfologia globular-botrioidal em meio fissural que poderia sustentar esta hipótese foi encontrada também em rochas bastante profundas (mais de 200m de profundidade) e em meios aparentemente bastante fechados, tanto nos materiais carbonatíticos como nos silexíticos.

A origem hidrotermal da concentração em monazita no silexito do Córrego do Garimpo foi defendida por Neuman *et al.* (1994), baseado na estreita associação entre pirrotita e monazita. Oliveira & Imbernon (1998), no entanto, consideraram que, como nunca foram encontradas em rochas completamente sãs, estas concentrações poderiam ser fruto de alteração intempérica, tendo sido esta a origem para a monazita já apontada por outros autores em outros locais (Rose *et al.*, 1958, Roseblum & Mosier, 1983, Lottermoser *et al.*, 1990), com a precipitação ao mesmo tempo de quartzo, barita e monazita, em condições especiais de Eh e pH. As mesmas autoras, contudo, não descartam a origem hipógena, que poderia ter concentrado ETR antes da ação do intemperismo, mencionando que estudos isotópicos seriam necessários para o esclarecimento desta questão. As informações obtidas neste trabalho concordam com a necessidade de estudos isotópicos para a solução do problema genético.

A caracterização tecnológica e o problema da definição de procedimentos de concentração e recuperação da monazita de Catalão I foram temas tratados principalmente por Tassinari *et al.* (1998) e Neuman (1999), que já haviam indicado parte das feições morfológicas aqui descritas. Seus estudos apontam para uma grande dificuldade na resolução do problema da concentração deste mineral, em função de suas características.

Além do que já era conhecido, as particularidades aqui sistematizadas quanto aos aspectos mineralógico, geoquímico e cristaloquímico das monazitas em questão, apontadas a seguir, devem ser levadas em conta durante os trabalhos de caracterização mineral com a finalidade de desenvolvimento de processos de concentração, podendo ser úteis nos estudos de desenvolvimento de processos para o beneficiamento do minério de ETR:

- este mineral não constitui praticamente cristais individuais, formando massas descontínuas, constituídas por monazita com alta porosidade, o que não é compatível com processos tradicionais de separação por critérios de densidade, já que a porosidade variável modifica de forma também variável a densidade dos grãos eventualmente obtidos (que não serão fragmentos de cristais, mas fragmentos de massas criptocristalinas); as zonas contínuas destas associações apresentam dimensões micrométricas.

- a associação tanto com rochas carbonatíticas como com rochas intensamente silicificadas, e ainda a ocorrência no manto laterítico, constitui mais uma dificuldade no desenvolvimento de processos de beneficiamento, pois esta situação exige certamente processos diferenciados para materiais com comportamentos muito diferentes.

- a existência de problemas na estequiometria das monazitas, com vacâncias aniônicas deve ter efeitos passíveis de estudo no caso do uso de propriedades físicas, químicas e do uso de ataques químicos para dissolução do material.

- a presença de Sr e Ba em todos os tipos de monazita pode ser significativa no momento da separação dos ETR

- a variação do fracionamento dos ETR Ce-La-Nd ou Ce-Nd-La deve ser levada em conta e quantificada com a finalidade de conhecer a exata composição média dos concentrados, que serão forçosamente misturas dos tipos morfológicos de monazitas e, conseqüentemente, das composições diferenciadas.

Os resultados disponíveis e sua discussão ainda são inconclusivos quanto ao caráter destas monazitas, embora os parâmetros de cela unitária indiquem uma estrutura normal, não deformada. É possível que, havendo uma segunda fase presente, formada possivelmente de forma majoritária pelos elementos alcalino-terrosos, os seus teores estejam compartilhados com a monazita. Convém repetir aqui que os estudos com grandes aumentos efetuados ao MEV não mostraram esta segunda fase hipotética, produto apenas da reflexão sobre a razão das imperfeições estequiométricas encontradas durante os cálculos de fórmula estrutural.

Pode parecer improvável que a mesma fase (Ba - Sr - Ca) acompanhe a monazita em ambientes tão diferentes (carbonatito, silexito e perfil laterítico); no entanto, foi pesquisada sua eventual existência, já que cálculos de fórmula estrutural mostram equilíbrio melhor tanto na ocupação dos sítios aniônicos e catiônicos como na neutralidade elétrica, quando pelo menos Ba e Sr não são considerados como cátions pertencentes à monazita. Apesar de repetidas análises por DRX, não foi detectado outro mineral além da monazita e das fases que normalmente a acompanham (quartzo, goethita, dolomita, magnesita, gorceixita, barita). Esta fase suplementar, se existente, seria formada por um composto cuja composição aniônica não foi detectada nas análises, tratando-se, portanto, de um óxido, hidróxido ou carbonato, e cuja composição catiônica encerraria o bário obtido nas análises pontuais de monazita, e parte ou todo estrôncio e cálcio também obtidos nas análises.

FOTOS MONAZITAS

Foto 10 - Carbonatito do furo F56/07 com impregnação de monazita, de cor castanha e aspecto turvo (MO, LN).

Foto 11 - Carbonatito do furo F56/07 com substituição parcial dos carbonatos (clivagens evidentes) por monazita relativamente bem cristalizada (MO, LP).

Foto 12 - Monazita com aspecto lamelar, incolor e monazita com aspecto turvo e cor castanha amarelada (MO, LN).

Foto 13 - Monazita de aspecto turvo, impregnando carbonatito, e monazita globular (MO, LN).

Foto 14 - Monazita globular (branca), com estrutura interna concêntrica, em carbonatito dolomítico (cinza) (fragmento natural, F58/03, 222m) (MEV, BEI).

Foto 15 - Monazita globular (branca), com estrutura interna concêntrica, em carbonatito dolomítico (cinza) (lâmina delgada, F56/07, 239m) (MEV, BEI).

Foto 16 - Detalhe de conjunto globular concêntrico de monazita (branca), em anatásio (cinza) (F58/03, 1m) (MEV, BEI).

Foto 17 - Monazita fibrosa, transparente, incolor (tipo 2b), em meio a monazita de aspecto turvo, esverdeada (tipo 1b) (F56/07, 72m) (MO, LP).

Foto 18 - Monazita fibrosa, transparente, incolor (tipo 2b), em meio a plasma ferruginoso (F56/07, 72m) (MO, LP).

Foto 19 - Monazita em volumes com forma externa parcialmente romboédrica e aspecto interno poroso, provavelmente sublinhando descontinuidades internas de antigos cristais de apatita. (F56/07, 228m) (MEV, BEI).

Foto 20 - Volume arredondado de monazita mais clara e mais maciça (1) e mais escura e porosa (2), ambas com $Nd > La$, e gorceixita (3). (F58/03, 222m) (MEV, BEI).

Foto 21 - Monazita de aspecto turvo (tipo 1b), cor castanha esverdeada, com plasma ferruginoso e apatita supérgena (F58/03, 147m) (MO, LP).

Foto 22 - Restos de monazita de aspecto turvo, em ambiente poroso, com produtos ferruginosos e apatita supérgena (F58/03, 1m) (MO, LP).

Foto 23 - Monazita globular, porosa, ou mais maciça (ambas brancas) e anatásio (F58/03, 1m) (MEV, BEI).

Foto 24 - Carbonatito dolomítico em dissolução, com preservação das zonas impregnadas com monazita, de aspecto turvo acinzentado (F56/07.137) (MO, LN).

Foto 25 - Monazita verde amarelada, de aspecto turvo, em plasma ferruginoso (F56/07, 24m) (MO, LN).

Foto 26 - Monazita verde em silexito, posterior ao quartzo ferruginizado (sil 1) (MO, LN).

Foto 27 - Monazita verde em silexito, com quartzo posterior à monazita e produtos ferruginosos (sil 1) (MO, LN).

Foto 28 - Monazita substituindo cristal de quartzo, cujos restos apresentam extinção simultânea (F58/03, 1m) (MO, LP).

Foto 29 - Monazita verde em boxwork preenchido por quartzo (AMB1B) (MO, LN).

Foto 30 - Monazita (branca) formando boxwork substituindo apatita, cujos restos são vistos em fragmentos cinzas (sil1) (MEV, BEI).

Foto 31 - Monazita de aspecto turvo, cinza esverdeada, no perfil da mina da Ultrafértil, em meio a plasma ferruginoso e apatita supérgena (CAF 44) (MO, LP).

Foto 32 - Monazita de aspecto turvo mas mostrando um pouco sua birrefringência, apatita primária e apatita supérgena globular (CAF 42) (MO, LP).

Foto 33 - Pequeno volume de monazita (branca) dentro de grão de apatita (cinza escuro), no contato com córtex de gorceixita (cinza claro) (CAF 42) (MEV, BEI).

VI - OS FOSFATOS ALUMINOSOS DA SÉRIE DA CRANDALITA

VI - OS FOSFATOS ALUMINOSOS DA SÉRIE DA CRANDALLITA

VI.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Composição, Classificação, Estrutura

Os minerais da série da crandalita, de fórmula geral simplificada $A\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$, também mencionados como grupo ou família da plumbogumita, recebem tradicionalmente denominações particulares em função do cátion predominante na posição A (*Ca*: crandalita, *Sr*: goiazita, *Pb*: plumbogumita, *Ba*: gorceixita, *ETR*: florencita), podendo formar solução sólida entre vários de seus membros.

A crandalita tem uma estrutura hexagonal consistindo de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}_2$, ligados em anéis hexagonais ou trigonais, formando folhas perpendiculares ao eixo c. Cada tetraedro PO_4 compartilha três vértices com três octaedros de um anel; os vértices não compartilhados formam pontes de hidrogênio com os vértices das folhas adjacentes; os cátions da posição A, rodeados assimetricamente por 12 oxigênios e hidroxilas, acomodam-se em grandes cavidades entre as folhas (Blount, 1974) (figura 13).

Hendricks (1937), seguido por Wang *et al.* (1965, *apud* Blount, 1974) e Blount (1974) determinaram a estrutura dos minerais desta grande família, reconhecendo o grupo espacial $R\text{-}3m$. Segundo Kato (1971), tanto o grupo espacial descentrado $R3m$ como o centrado $R\text{-}3m$ são consistentes com os dados difratométricos da goiazita; o refinamento da estrutura feito por este autor foi bem sucedido considerando o grupo $R\text{-}3m$, concluindo ele que este seria o grupo espacial mais provável para esta estrutura. Radoslovich & Slade (1980) indicam o grupo $R3m$, e Radoslovich (1982) considera Cm o grupo espacial dos membros com cátions trivalentes na posição A. Blackburn & Dennen (1987), consideram os seguintes sistemas cristalinos e grupos espaciais: Crandalita (trigonal, $R3m$), Gorceixita (monoclínico, Cm), Goiazita (trigonal, $R\text{-}3m$), Florencita (trigonal, $R3m$), e Plumbogumita (trigonal, $R3m$). As fichas JCPDS mais antigas da gorceixita, 19-535 e 33-130, que a consideravam respectivamente romboédrica grupo espacial $R\text{-}3m$ e monoclínica Cm foram substituídas pela 41-1459, que a considera também monoclínica Cm .

São isoestruturais com a alunita, formando uma grande família de sulfatos, arsenatos e fosfatos de fórmula geral $A\text{B}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_6$, ou $A\text{B}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou ainda $A\text{B}_3(\text{XO}_4)(\text{XO}_3\text{OH})(\text{OH},\text{F})_6$, cuja classificação ainda está por ser completamente sistematizada, onde:

A: cátions grandes como Na^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ce^{3+} , ETR^{3+} , em coordenação 12

B: cátions como Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , em coordenação tetraédrica

XO_4 : SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SbO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ou SiO_4^{4-}

Outros elementos já foram encontrados no sítio A, como U e Th (Van Wambeke, 1972), U (Michel *et al.*, 1982), W (Nicolas & De Rosen, 1963). Podem ocorrer vacâncias estruturais; Grieffo *et al.* (1984) e McKie (1962) apontam deficiências de, respectivamente, 10 e 31% no sítio A; Lottermoser (1990) encontrou deficiências no sítio XO_4 , excessos no sítio B e comportamento irregular (deficiências e excessos) no sítio A. Apenas Taylor *et al.* (1984) encontrou fórmulas

Figura 13 - Estrutura cristalóquímica da crandallita, mostrando o plano perpendicular ao eixo c , constituído por folhas de octaedros de Al , com os tetraedros de PO_4 apontando para cima (linhas contínuas) ou para baixo (linhas pontilhadas), de acordo com Schwab *et al.*, 1990a.

estruturais próximas da fórmula da crandalita anidra $A B_3 (PO_4)_2 O_{2,5}$, sem vacâncias ou excessos.

Embora os minerais de interesse para este trabalho sejam somente os fosfatos da série crandalita, sua classificação será apresentada aqui no contexto da família alunita-jarosita, onde a série está incluída pela semelhança estrutural.

Segundo Scott (1987), na família alunita-jarosita, há freqüentes registros de soluções sólidas no sítio A, sendo que substituições nos sítios B e (XO_4) são menos documentadas. O mesmo autor, citando Palache *et al.* (1951), Strunz (1978) e Ramdohr & Strunz (1978), menciona que o grupo aniônico XO_4 tem sido usado geralmente para definir três grupos, onde se verifica a forte relação entre a ocupação A e o ânion XO_4 , em mecanismos de compensação de cargas, incluindo a protonação de um dos ânions trivalentes se necessário, como no caso da gorceixita:

- grupo da alunita, onde o ânion XO_4 é divalente e os cátions são geralmente monovalentes;
- grupo da beudantita ou woodhouseíta, onde há um ânion XO_4 divalente e outro trivalente, e cátions geralmente divalentes
- grupo da plumbogumita, crandallita ou goyazita, onde os dois ânions XO_4 são trivalentes e os cátions são di ou trivalentes

O mesmo autor já citado, Scott (1987), estudando minerais da família alunita-jarosita em gossans relacionados à mineralização em Pb-Zn do Monte Isa, na Austrália, notou que ocorre uma extensiva solução sólida entre fases com diferentes composições nos sítios A, B e (XO_4), com freqüente correlação entre os íons das posições A e XO_4 . A partir de seus dados, elaborou uma organização na classificação dos minerais da família alunita-jarosita, mantendo a nomenclatura de Palache *et al.* (1951, *apud* Scott, 1980), com ligeiras modificações. Propõe uma primeira divisão em dois super-grupos com base na ocupação predominante do sítio B (super-grupo da alunita se $Al > Fe$ e super-grupo da jarosita se $Fe > Al$) e, a partir daí, uma divisão em grupos segundo a ocupação do sítio A por cátions mono, di ou trivalentes, paralelamente à ocupação do sítio (XO_4). Em suas considerações sobre esta divisão, cita a ausência, até aquela data, de equivalentes do grupo da florencita ($A=ETR$, $B=Al$ e $XO_4=PO_4$) com Fe na posição B.

No que se refere à solução sólida no sítio A dos membros fosfáticos, há substituições documentadas envolvendo cátions de diferentes valências entre os membros extremos florencita $CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$, crandallita $CaAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$, gorceixita $BaAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$, e goiazita $SrAl_3H(PO_4)_2(OH)_6$, segundo McKie (1962) e vários outros autores. A substituição de íons divalentes pelo trivalente Ce pode ser balanceada seja pela substituição de PO_4^{3-} por SO_4^{2-} ou pela protonação do ânion fosfato. Este mecanismo modifica o comprimento das ligações P - O a ponto de modificar o grupo espacial, transformando uma estrutura $R-3m$ em Cm (Radoslovich, 1982). Por isso, na classificação adotada por Scott (1987), o grupo da florencita se distingue do grupo da plumbogumita.

Birch & Jambor (1996), em revisão da nomenclatura dos minerais tipo beudantita, mencionam que o esquema de classificação de Scott (1987) necessita de revisão. Eles sugeriram, para a nomenclatura destes minerais, a utilização de triângulos (As - P - S) para cada cátion dominante na posição A (Pb, Ba, Sr ou Ca), considerando a proporção Al/Fe na posição B (um triângulo para 100% de Al e outro paralelo para 100% de Fe, superpostos, de modo a possibilitar a visualização da proporção Fe/Al na ocupação da posição B, representada pela distância do ponto considerado em relação aos dois triângulos).

Goreaud & Raveau (1980) consideram que as estruturas da alunita e da crandallita (*R-3m*) são similares à estrutura dos pirocloros (*Fd3m*), que podem ser descritas de forma equivalente a uma cela romboédrica com as mesmas dimensões da alunita e caracterizada pelo mesmo grupo espacial *R-3m*.

Menchetti & Sabelli (1976), estudando alunitas, jarositas, natroalunitas e natrojarositas sintéticas, concluíram que as variações nos parâmetros de cela unitária dependem das substituições isomórficas; a substituição do cátion trivalente (Al^{3+} por Fe^{3+}) central dos octaedros (posição B) modifica o valor de *a*, enquanto *c* permanece constante; ao contrário, a substituição do cátion da posição A causa modificação de *c*, sem modificar *a*.

McKie (1962), estudando minerais do grupo da plumbogumita de ocorrência natural, encontrou uma relação direta entre os parâmetros *a* e *c* e a média do raio iônico dos cátions da posição A. Este autor determinou os parâmetros *a* e *c* através das reflexões (020) e (033).

$$d_{(020)} = a/4 \quad \text{e} \quad d_{(033)} = a \cdot c (9 \cdot a^2 + 12 \cdot c^2)^{-1/2}$$

Gilkes & Palmer (1983) colocaram em evidência o fato de que, não tendo McKie (1962) incluído em seu estudo membros ricos em Ca, a relação linear encontrada predizia valores muito menores que os reais para *a* e *c* de crandalitas. Em estudo de crandalitas e goiazitas sintéticas, aqueles autores calcularam os parâmetros de cela unitária a partir apenas das reflexões 303 e 220, devido à incerteza quanto à indexação de várias outras reflexões, usando o mesmo procedimento adotado por McKie (1962). Concluíram que a dimensão *c* aumenta linearmente com o aumento da proporção molar de Sr na molécula e que a dimensão *a* aumenta fracamente. Os valores por eles encontrados encontram-se na tabela a seguir. Segundo os mesmos autores, as discrepâncias encontradas entre valores obtidos para minerais naturais e seus correspondentes sintéticos podem encontrar explicação na presença de substituições isomórficas nos espécimes naturais (Gilkes & Palmer, 1983).

No mesmo estudo, combinando os estudos de ATD com os cálculos dos parâmetros de cela unitária, concluíram que a desidratação da crandallita é acompanhada por contração da dimensão *c* e por expansão na dimensão *a*. Afirmam ainda que a maior sensibilidade do parâmetro *c* com a entrada de Sr na estrutura e também com a desidroxilação ou desidratação deve ser devida à rigidez das folhas contínuas dos octaedros $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}_2$, paralelas ao plano (001); por outro lado, a ligação destas folhas na direção *c*, sendo feita através de pontes de

hidrogênio fracas entre os ânions apicais $(\text{OH})_{1/2}\text{O}_{1/2}$ de tetraedros $\text{PO}_3 1/2(\text{OH})_{1/2}$ não ligados (não formam filas nem folhas nem arcabouços tridimensionais) é mais fraca, permitindo mais facilmente alguma flexibilidade.

Scott (1987) também mencionou o problema da variação dos parâmetros, afirmando que a ocupação do sítio B pelo Fe^{3+} ou pelo Al^{3+} influencia o parâmetro a , não dando, no entanto, valores.

A estrutura da crandallita é favorecida, segundo Schwab *et al.* (1990a e 1990b), por cátions maiores que o Ca, por adaptarem-se melhor na coordenação 12 nos grandes poliedros $6(\text{OH})$ 6O que rodeiam os cátions. Assim, Sr, Pb e Ba, com seus raios iônicos respectivamente de 1,44Å, 1,49Å e 1,61Å são bem recebidos na estrutura que apresenta parâmetro c de 17,275Å para gorceixita a 16,611Å para goiazita, em correlação linear com os raios iônicos. Extrapolando-se a curva de correlação, seria obtido um valor de 16,20 Å para a crandallita puramente cálcica; embora crandalitas naturais apresentem valores de c próximos a este, não é possível sintetizar esta fase totalmente livre de cátions estranhos. O raio iônico do Ca seria muito pequeno e seu potencial iônico fraco demais para contrair a estrutura para valores de c de 16,20 Å, formando uma cavidade adequada para sua dimensão. Crandallita pura não seria, então, estável. Entretanto, se o Ca for substituído por um íon trivalente de dimensão semelhante, como o Ce^{3+} (1,34Å), então o alto potencial iônico seria suficiente para contrair e estabilizar a estrutura.

A tabela 14 mostra os parâmetros a e c para vários minerais da série da crandallita e alguns compostos sintéticos similares.

Tabela 14 – Parâmetros de cela unitária de minerais da série da crandallita e compostos similares de origem sintética, apresentados por vários autores.

Material	Referência	a (Å)	c (Å)
Crandallita sintética	Slade (1974)	6.989	16.159
	Gilkes & Palmer (1983)	7.007	16.216
Crandallita natural	Fransolet & Deliens (1997)	6.999	16.671
	Blount (1974)	7.005	16.192
	Radoslovich (1969) *	7.003	16.166
	Blanchard (1971)	7.013	16.196
	Mitchell & Knowlton (1971) *	7.000	16.194
	Palmer (1979) *	7.005	16.192
Goiazita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990a)	7.024	16.611
	Gilkes & Palmer (1983)	7.013	16.650
Goiazita natural	Kato & Radoslovich (1968) **	7.021	16.505
	Guilleman (1955) *	6.981	16.487
	McKie (1962) (Goiáz. com Ce)	6.982	16.540
	Palache <i>et al.</i> (1951) ***	6.97	16.51
Gorceixita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990a)	7.059	17.275
Gorceixita natural	Kato & Radoslovich (1968)	7.017	16.696
	Radoslovich & Slade (1980) (1)	7.0363	17.2819
	Kresten & Chyssler (1978) ****	7.017	16.744
	Taylor <i>et al.</i> (1984)	7.02	17.29
	McKie (1962)	6.999	16.540
	McKie (1962) (Mrima Hill)	7.022	17.030
	McKie (1962) (Serra Leão)	7.028	17.030
Plumboquimita sintética	Schwab <i>et al.</i> 1990 ^a	7.033	16.789
	Baker (<i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)	7.01	16.74
Plumboquimita natural	Slanskv (1977)	7.017	16.75
	Försch (1968)	7.018	16.784
Florencita sintética	Schwab <i>et al.</i> (1990b) La	6.994	16.331
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Ce	6.965	16.227
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Pr	6.970	16.185
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Nd	6.972	16.116
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sm	6.947	15.982
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Eu	6.948	15.934
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Gd	6.938	15.898
	" com Sr		
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr _{0.3} Dy _{0.7}	7.019	16.601
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr _{0.5} Er _{0.5}	7.019	16.591
	Schwab <i>et al.</i> (1990b) Sr _{0.75} Lu _{0.25}	7.015	16.594
Florencita natural	Pouliot & Hofmann (1981)	6.99	16.25
	McKie (1962)	6.949	16.233
" com Sr	McKie (1962)	6.971	16.420

		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°
(1)Gorceixita natural calculada como monoclinica	Radoslovich & Slade (1980)	12,1892	7,0306	7,0364	125,30
(1)Gorceixita natural calculada como ortorrômbica	Radoslovich & Slade (1980)	7,0333	7,0478	9,9465	-

*: *apud* Gilkes & Palmer, 1983.

** : *apud* Kato (1971) ***: *apud* Scott, 1987 ****: *apud* Schwab *et al.* (1990a)

Características físicas e ópticas

Os fosfatos crandalíticos descritos na literatura apresentam-se com morfologia variada, tendo sido citadas a existência de cristais romboédricos, aciculares, tetraédricos ou hexagonais, geralmente submilimétricos a criptocristalinos, sendo raras as menções a cristais maiores, como em Goldbery & Loughnan (1977), onde ocorrem cristais quase milimétricos até cerca de 2mm, subeuédricos a euédricos, de pureza incomum. Sua associação freqüentemente resulta em glóbulos ou camadas botrioidais. A coloração varia bastante, tanto em função da composição dos fosfatos, como em função de sua possível estreita associação com outras fases, notadamente produtos ferruginosos.

Existe uma considerável dificuldade na determinação das características ópticas destes minerais, devido à sua ocorrência predominantemente em cristais de dimensões reduzidas e a suas associações a outras fases. Muitas vezes, não são nem mesmo diferenciados opticamente dos outros produtos co-existent. Alguns autores chegaram a definir as seguintes características:

- birrefringência baixa e não pleocróico, índices de refração variando de 1,605 a 1,620, para Sr-crandallita (Loughlin & Schaller, 1917),
- birrefringência baixa para gorceixita (Taylor *et al.*, 1984),
- uniaxial positivo, para crandallita (Larsen & Shannon, 1930), para goiazita (Silva & Villarroel, 1986) e para florencita, além de birrefringência baixa (McKie, 1962),
- caráter isotrópico, ou quase, relevo moderado, índice de refração 1,596 para Sr-crandallita (Blanchard, 1972) e
- índices de refração de 1,719 a 1,713 para florencita (Pogrebnoy *et al.*, 1977) e 1,62 para gorceixita (Coetze & Edwards, 1959).

Segundo Nriagu (1984), os valores de densidade encontrados pelos diversos autores variam de 2,78 a 2,92 para crandalita, 3,46 a 3,71 para florencita, 3,26 para goiazita e 4,01 para plumbogumita.

Outra característica importante dos minerais desta série é a alta insolubilidade (Loughnan & Ward, 1970, Bain, 1970 e Young, 1958). Wilson (1984) recomenda a utilização de ácido fluorídrico para sua purificação.

Ocorrência e origem

Os fosfatos aluminosos da série da crandallita ocorrem comumente em perfis de intemperismo sobre materiais originais com disponibilidade em P, principalmente rochas sedimentares tipo fosforitos marinhos e também outros depósitos sob influência de guano ou ainda outros materiais orgânicos, rochas ígneas em que se destacam as alcalinas, carbonatíticas e pegmatíticas, havendo ainda alguns exemplos sobre rochas metamórficas (Schwab *et al.*, 1989). Também ocorrem como resultado de alteração hidrotermal (Nicolas & De Rosen, 1963, Pogrebnoy *et al.*, 1977).

Estes minerais têm sido mencionados como uma das principais fontes de P em solos (Norrish, 1968) e o reconhecimento de sua ampla distribuição tem crescido. Rasmussen (1996) adverte para o fato de que, dada sua ampla ocorrência

em arenitos marinhos australianos, devem constituir um reservatório importante de P no ambiente marinho, não reconhecido antes provavelmente devido à sua ocorrência em baixas concentrações e em cristais diminutos. Suas estimativas indicam que o P removido do oceano pela precipitação destes minerais pode ser tão importante como outros reservatórios como a carbonatofluorapatita e o fósforo orgânico, o que apontaria para a necessidade de revisão dos cálculos de balanço geoquímico do P, incluindo seu tempo de residência nos oceanos.

Particularmente nos mantos de alteração laterítica sobre complexos carbonatíticos, ricos em fosfatos primários e onde todos os cátions indicados na fórmula geral estão potencialmente presentes, aqueles fosfatos supérgenos são abundantes e distribuem-se nos perfis evidenciando as características de disponibilidades geoquímicas e mobilidade dos elementos envolvidos (por exemplo McKie, 1962, na África e Lottermoser, 1990, na Austrália, entre outros).

No Brasil, têm sido descritos como resultado de neoformações durante os ciclos de desestabilização e reprecipitação de fosfatos em perfis lateríticos sobre rochas ígneas em complexos alcalino-carbonatíticos (Soubiès *et al.*, 1991 e 1992, Melfi *et al.*, 1991, Lemos, 1994, Correia, 1996, Alcover Neto & Toledo, 1993 e Toledo *et al.* 1997), pegmatitos (Svisero *et al.*, 1984, Cassedane & Nen, 1991), rochas metamórficas (Costa, 1984, Oliveira & Costa, 1984, Visser *et al.*, 1997) e materiais sedimentares como fosforitos ou outros materiais de origem orgânica (Costa, 1984, Oliveira & Costa, 1984). Ocorrem também como mineral detrítico em aluviões no estado de Minas Gerais, como citado por Devismes *et al.* (1963), comparando com ocorrências semelhantes no Gabão e na França e também por Palache *et al.* (1951, *apud* Michel *et al.*, 1982). Particularmente para os fosfatos da série da crandallita existentes em Tapira, Soubiès *et al.* (1991) destacou seu importante papel como fase portadora dos ETR liberados no perfil pela alteração da apatita primária.

Quanto à origem, serão tratados aqui predominantemente os fenômenos relativos à alteração supérgena sobre rochas de complexos alcalino-carbonatíticos, materiais objeto do presente estudo. A alteração intempérica da apatita, principal fosfato primário presente nestes complexos, é geralmente o primeiro passo para a formação de fosfatos supérgenos nos perfis. Esta alteração causa inicialmente modificações internas à sua estrutura e termina por promover sua dissolução. Os valores de pH geralmente admitidos como apropriados para a dissolução da apatita são moderadamente ácidos (Lucas *et al.*, 1980, Flicoteaux & Lucas, 1984, Zanin, 1989 e Lottermoser, 1990, entre outros), da ordem de 5,5 a 6,5.

Segundo The British Sulfur Corporation Limited (1980), o comportamento do fósforo em depósitos sedimentares associados a calcários e margas, que pode ser adaptado para o fósforo associado a carbonatitos, seria: num estágio inicial de alteração, soluções levemente ácidas permitiriam a dissolução dos carbonatos, originando um meio ligeiramente alcalino. A apatita, pouco solúvel neste meio, seria mantida estável. Nos níveis onde os carbonatos já foram totalmente solubilizados, um meio levemente ácido favoreceria a dissolução da apatita.

São liberados então os íons constituintes, que não são prontamente lixiviados, sofrendo etapas de reciclagem, formando novas estruturas fosfáticas que se sucedem no tempo e no espaço, refletindo não só a evolução das condições com o aprofundamento do perfil, mas também possíveis variações nos controles da alteração ao longo do tempo. Outros fosfatos originais podem também sofrer a alteração que leva à formação dos fosfatos luminosos da série da crandallita, destacando-se a monazita.

A evolução supérgena dos fosfatos primários, com lixiviação ou fixação do fósforo, e a formação dos fosfatos dependem de parâmetros como pH, atividade do H_3PO_4 e dos cátions envolvidos nas novas fases (Na, Ca, Sr, Ba, Al, Fe, ETR, Pb e ainda outros), segundo Vieillard *et al.* (1979) e Schwab *et al.* (1989). Estes parâmetros são função dos aspectos petrográficos, mineralógicos, geoquímicos e texturais das rochas envolvidas; os aspectos morfológicos e climáticos da área em questão também têm sua influência na determinação das condições físico-químicas dos meios e, conseqüentemente, do comportamento dinâmico do fósforo.

Após a dissolução dos fosfatos primários, que necessita de condições específicas, o fósforo liberado, nas diferentes formas dissociadas do ácido fosfórico (Vieillard, 1978 e Vieillard *et al.*, 1979) pode recristalizar-se dando origem predominantemente a dois tipos de estruturas: apatíticas e não apatíticas (onde se destacam os fosfatos do grupo das crandalitas). O fósforo seria assim em parte fixado com outros cátions em fases secundárias, caracterizando um retardamento na eliminação de vários elementos classicamente considerados como móveis no ambiente superficial, e em parte migraria para níveis inferiores do perfil, eventualmente formando apatita secundária ao atingir horizontes levemente alcalinos. Desta forma seria explicado o ciclo do fósforo no intemperismo, elemento considerado residual em escala de perfil, mas com sucessivas reciclagens e mudanças de nível determinadas pelas variações das condições físico-químicas dos meios, resultando na zonalidade vertical comumente observada nos mantos de alteração laterítica, em termos de minerais fosfáticos secundários presentes.

Nas alterações sobre materiais sedimentares portadores de argilominerais homogeneamente distribuídos (Flicoteaux, 1980), fornecedores de Al, em geral não se forma apatita secundária, o que somente ocorre quando os sedimentos não contêm Al ou o contêm em repartição heterogênea. Nestes locais, grande variedade de fosfatos aluminosos podem se formar, além dos pertencentes à série da crandallita.

Considerando os estudos geoquímicos efetuados por vários autores (Altschuler, 1973, Vieillard *et al.*, 1979, Lucas *et al.*, 1980, Slansky, 1980 e Flicoteaux & Lucas, 1984, entre outros) em perfis de alteração laterítica sobre materiais com fosfatos que são progressivamente desestabilizados e reprecipitados, com mudanças na sua composição química, respondendo às condições físico-químicas do meio em cada etapa, pode-se admitir uma sequência típica de zonalidade vertical no perfil, quanto à formação de fosfatos secundários, normalmente na seguinte ordem, da base para o topo:

$Fosf_1Ca \rightarrow Fosf_2Ca \rightarrow Fosf_3Ca,Al,Fe \rightarrow Fosf_4Al,Fe \rightarrow Fosf_5Al + Fosf_6Fe$, onde:
Fosf₁Ca e *Fosf₂Ca*: apatita primária e secundária, respectivamente
Fosf₃Ca,Al,Fe: palita, crandalita e wardita
Fosf₄Al,Fe: leucofilita e barrandita
Fosf₅Al: variscita, wavelita, augelita e senegalita
Fosf₆Fe: strengita

As principais tendências observadas nesta evolução da composição dos fosfatos são: decréscimo em álcalis e hidratação, acréscimo da razão Al+Fe/P e aumento no grau de oxidação do ferro.

O cálcio, que é um elemento normalmente solúvel, vai sendo fixado na estrutura de fosfatos supérgenos, o que retarda sua lixiviação. À medida que vai sendo lentamente eliminado, são possíveis substituições deste elemento por outros disponíveis, como Al, ETR, Pb, Sr, Ba e outros, formando novas fases fosfáticas. Há, na literatura, menções de reconhecimento da assinatura geoquímica da apatita original nos fosfatos supérgenos neoformados da série da crandalita, em relação aos elementos acima citados e ainda outros, como U, Y, Mn, Zr, Nb e Sc (Costa & Siqueira, 1988, entre outros).

Condições específicas de intemperismo e as disponibilidades geoquímicas particulares podem omitir algumas fases intermediárias na sequência acima referida, como é o caso dos depósitos da região de Altay-Sayan, estudada por Zanin (1968), onde a wavelita é encontrada com frequência diretamente sobre a fase rica em fluorcarbonato apatita. Caso semelhante ocorre na Mina Gonzaga de Campos (Ipanema, SP), onde wavelita forma-se diretamente a partir da alteração da apatita primária (Florêncio, 1995 e Florêncio & Toledo, 1997)).

Banfield & Eggleton (1989), estudando a alteração intempérica de granito (com acumulação de ETR) na Austrália (New South Wales) encontraram produtos de alteração de apatita I em composições e morfologias diversas, constituindo florencita (dois tipos) e rhabdofânio, além de outras fases portadoras de ETR, não identificadas, em associações espacialmente muito próximas. Esta alteração parece ocorrer precocemente no perfil, sendo os ETR provenientes da alteração de alanita. Estas fases minerais II apresentam diferenciação química, em termos de ETR, que foram relacionadas a variações geoquímicas do meio e às suas fases de formação: um tipo de florencita teria sido formado com os ETR liberados da alteração *in situ*, enquanto outro teria sido formado a partir de soluções que teriam introduzido ETR de lixiviação de níveis superiores.

Os perfis de alteração sobre rochas carbonatíticas com fosfatos

Em função da heterogeneidade litológica e da própria evolução do intemperismo, seguindo os controles determinantes específicos de cada local e de cada período, os mantos de alteração laterítica gerados sobre estes complexos apresentam-se muito heterogêneos. Exemplificando, os carbonatitos podem apresentar-se bem individualizados (exemplos brasileiros: Juquiá e Jacupiranga) ou não; os filossilicatos podem ser muito abundantes, determinando uma alteração em geral mais lenta (Ipanema) ou não; os fosfatos primários podem estar associados às fácies carbonatíticas (Jacupiranga e Juquiá) ou às fácies silicáticas (Ipanema,

Catalão, Araxá, Anitápolis e Tapira), o que muda o meio geoquímico onde ocorre a alteração das apatitas. Todos estes fatores, entre outros, desempenham seu papel na determinação da evolução supérgena dos fosfatos.

Sobre o comportamento médio do fósforo, Zanin (1989) distinguiu dois estágios ou situações na lateritização apresentada pelos complexos alcalino-carbonatíticos soviéticos em relação ao comportamento do fósforo: intemperismo pré-laterítico e intemperismo laterítico. No primeiro caso, a concentração em fósforo no manto de intemperismo está principalmente relacionada à apatita residual, sendo a apatita secundária raramente formada diretamente nos perfis de intemperismo e usualmente formada fora do perfil (por exemplo, em cavidades cársticas). No segundo caso, segundo a distinção deste autor, o processo de intemperismo laterítico conduz à formação dos fosfatos de alumínio e, em alguns casos, fosfatos de ferro, a partir do fósforo liberado pela lenta desestabilização da apatita. Esta retenção do fósforo liberado nos perfis lateríticos tem uma grande influência na dinâmica de diversos elementos, já que os minerais fosfáticos, em particular os minerais da família alunita-jarosita (Kato & Radoslovish, 1968, *apud* Schwab et al. 1990a, Bottinelly, 1976 e Scott, 1987, Schwab *et al.*, 1990), são estruturas favoráveis à fixação de elementos variados como U, Th, V, Sr, Ba, ETR etc.. O mesmo foi demonstrado em materiais brasileiros por Costa & Siqueira (1988). Além disso, a presença dos íons PO_4^{3-} no perfil inibe a cristalização da gibbsita, já que o alumínio tende a participar da estrutura dos fosfatos secundários. Fosfatos de ferro são mais raros na natureza que os fosfatos de alumínio, e isto seria explicado pelo fato de que as reações dos íons fosfatos com hidróxidos de ferro são muito mais lentas e ocorrem somente em ausência de material argiloso ou em condições muito redutoras, assim, o ferro permanece predominantemente como oxihidróxidos livres, ao contrário do alumínio, que forma gibbsita quando está em excesso em relação ao fósforo. Nestes meios, carbonatos e silicatos vão sendo desestabilizados com lixiviação total ou parcial de seus elementos constituintes, resultando em enriquecimento relativo do fósforo.

Síntese de compostos de estrutura crandallítica

Os estudos de síntese geralmente visam à determinação das características dos termos extremos e intermediários da série, de composição controlada e homogênea, e servem de referência às discussões sobre os efeitos das várias substituições nas características das fases naturais, principalmente propriedades térmicas e parâmetros de cela unitária.

Gilkes & Palmer (1983), com o objetivo de determinar o efeito da composição química nos parâmetros de cela e no comportamento térmico, estudaram apenas a parte cálcica-estrôncica da série, já que, segundo estes autores, citando Gilkes & Palmer (1979) e Hoare (1980), apenas estas fases são utilizadas para a produção comercial de fertilizantes. Através de ATD-TG, DRX, MET e MEV sobre amostras sintéticas das fases crandallita pura, goiazita pura e os membros intermediários 95:5, 90:10, 80:20 e 50:50 (proporção molar Ca:Sr na molécula), os autores chegaram às seguintes conclusões:

- os parâmetros de cela unitária dos membros da série crandalita-goiazita variam linearmente com a composição entre os membros extremos; o parâmetro c é muito mais sensível tanto à entrada do Sr na posição do Ca como à desidratação, o que, segundo os autores, deve ser devido à rigidez das folhas contínuas de octaedros $\text{Al}(\text{OH})_4\text{O}_2$, paralelas ao plano (001)
- com o aumento da participação do Sr no sítio A, a temperatura de desidratação diminui de 475°C para a crandallita a 420°C para crandallita com 20% molar de Sr e volta a aumentar para 440°C para a goiazita;
- a desidratação parcial da crandallita é acompanhada por contração do parâmetro c e expansão de a , sem alteração do volume unitário.

Schwab *et al.* (1990a), em estudo de síntese dos termos puros goiazita, plumbogumita e gorceixita, em condições hidrotermais (200°C e 15 bar), concluíram ser impossível sintetizar o termo puramente cálcico, que se formaria apenas na presença de íons estranhos; no sistema cálcico puro, segundo aqueles autores, formam-se preferencialmente hidroxiapatita, augelita e bohemita, indicando que a crandallita pura não teria estabilidade ou teria um domínio de estabilidade muito restrito, precisando de uma certa quantidade de íons maiores para estabilizar a estrutura. Em seu estudo, os autores determinaram as características mineralógicas e físico-químicas das fases sintetizadas, incluindo os parâmetros de cela unitária e as temperaturas de desidratação. Concluíram que crandalitas com cátions bivalentes apresentam desidratação em duas etapas; ao contrário, crandalitas com cátions trivalentes teriam tendência a apresentar desidratação em uma única etapa.

Schwab *et al.* (1990b) sintetizaram termos extremos da série, com apenas ETR na posição A (florencita), também em condições hidrotermais, a 200°C e 15 bar. Concluíram que florencitas de ETR leves como La, Ce e Pr são mais facilmente formadas que as de ETR pesados, sendo que para ETR além do Gd, não ocorre a síntese. Destacaram o fato de que este comportamento é refletido na estabilidade térmica, com a temperatura de desidratação caindo continuamente desde florencitas de Ce, La e Pr (cerca de 650°C) até as fases com Nd a Gd (640°C a 600°C). Lantanídeos mais pesados que Gd somente podem ser admitidos na estrutura até uma certa concentração, desde que haja a participação de outros íons maiores estabilizadores como Sr ou Ce. A contração lantanídea deve ser responsável por este comportamento, com os ETR mais pesados e menores não se adaptando bem à posição A. Destacam ainda que, em função deste comportamento, três grupos de crandalitas de ETR podem ser distintos: um grupo com extremo enriquecimento em La, Ce e Pr, outro moderadamente enriquecido em Nd a Gd, e outro grupo com Tb a Lu apenas admitidos na estrutura. A tabela 15 reúne os dados apresentados na bibliografia consultada sobre o comportamento térmico dos minerais da série da crandallita.

É difícil correlacionar estas conclusões com os sistemas naturais. De qualquer forma, este estudo serve para demonstrar a diferença de habilidade dos diferentes cátions em participar das neoformações crandalíticas. Estas considerações são particularmente interessantes no estudo dos fosfatos aluminosos

de Catalão I apresentado a seguir, onde, apesar de haver grande disponibilidade de Ca, ETR e Sr, além de Ba, é este último que dá conta da maior parte da ocupação do sítio A, formando predominantemente gorceixitas em várias partes do perfil sobre o maciço.

Tabela 15 - Características térmicas de minerais da série da crandalita, segundo a literatura consultada.

<i>Mineral (referência)</i>	<i>efeitos endotérmicos (°C)</i>	<i>efeitos exotérmicos (°C)</i>	<i>perda de massa</i>
Minerais da série da crandalita com ETR (sintéticos, Schwab <i>et al.</i> , 1990a):			
La Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	640		
Ce Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	650		
Pr Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	640		
Nd Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	630		
Sm Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	620		
Eu Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	610		
Gd Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₆	600		
Goiazita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	520 - 560 - 690	860	
Gorceixita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	560	870	
Crandalita sintética Cr ₈₀ Go ₂₀ (Gilkes & Palmer, 1983)	420		
Goiazita sintética (Gilkes & Palmer, 1983)	440 (320)		15% a 320°C
Gorceixita natural (Kresten & Chissler, 1978)	569 - 602		
Gorceixita natural (Nicolas & De Rosen, 1963)	580		
Gorceixita natural (Rao, 1966)	(110) - 520		
Gorceixita natural (Ankinowitch & Silantjeva, 1959) *	495 - 550		
Gorceixita natural (Povondra & Slansky, 1966) *	500 - 700		
Crandalita (Hill <i>et al.</i> , 1950) **	400		
Crandalita (Gilkes & Palmer, 1979) **	475		
Crandalita (Doak <i>et al.</i> , 1965) **	475		
Crandalita (Cowgill <i>et al.</i> , 1963) *	512		
Crandalita (Blanchard, 1972)	530		
Florencitas naturais (McKie, 1962):			
Sr ₄₂ Ce ₅₂ Ca ₁₄ Al _{2.83} (PO ₄) _{21.77} (SO ₄) _{1F.41} (OH) _{5.24} (H ₂ O) _{0.85}	628		
Ba ₅ Sr ₅ Ce ₄₁ Ca _{0.08} Al _{2.78} (PO ₄) _{1.62} (SO ₄) _{1.19} F ₃ (OH) _{5.3} (H ₂ O) _{1.18}	636 - 655		
Plumbogumita sintética (Schwab <i>et al.</i> , 1990b)	510 - 870	650 - 670	
Plumbogumita sintética (Baker, 1963 <i>apud</i> Schwab <i>et al.</i> 1990a)	(140) - 500		
Plumbogumita natural (Rao, 1966)	520		
Plumbogumita (Slansky, 1977)	(120) - 510		

*: *apud* Schwab *et al.* (1990a)

** : *apud* Gilkes & Palmer (1983)

VI.2. OS FOSFATOS DA SÉRIE DA CRANDALLITA DE CATALÃO I

Características morfológicas e modo de ocorrência

Em Catalão I, os fosfatos aluminosos secundários da série da crandallita estão associados aos volumes ricos em pseudomorfoses de flogopita, que representam meios originalmente mais ricos em alumínio, e ainda aos plasmas de alteração relacionados a material original com misturas mais íntimas entre as rochas carbonatíticas, sem alumínio, e rochas silicáticas alcalinas aluminosas; fora destes casos, a apatita secundária domina a fosfatogênese no manto de alteração.

Estes plasmas de alteração onde encontram-se os minerais da série da crandallita em Catalão I são mal cristalizados e apresentam composição geralmente complexa, onde a individualização dos minerais supérgenos ainda está em curso, e contêm a maior parte dos elementos químicos envolvidos nas rochas sãs, como Fe, Mn, Ti, Si, Al, Mg, P, Ca e Ba, liberados durante a hidrólise dos minerais primários. Os fosfatos aluminosos encontram-se localizadamente bem individualizados, conforme observação ao MEV-EDS e ao MO, nas pseudomorfoses de flogopita, tanto no perfil de alteração amostrado na área da Ultrafértil, como nos furos de sondagem amostrados para o estudo sobre a monazita (fotos 35 e 36). Podem apresentar-se em associações de glóbulos ou cristais romboédricos a tetraédricos, com dimensões geralmente de poucos micrômetros, agregados e alternados aos planos goethíticos que sublinham os espaços interlamelares da flogopita inicial. Também ocorrem, de forma não generalizada, em películas recobrendo grãos de apatita (foto 37) ou associados a volumes de monazita (foto 38).

Composição química

Foram analisados à ME os fosfatos aluminosos associados a três situações: pseudomorfoses flogopíticas, produto de alteração de monazita (ambas do perfil de alteração da mina de fosfato da Ultrafértil) e de uma amostra da mina de Nb (Mineração Catalão). A tabela 16 mostra as melhores análises à ME, tendo sido desprezados os pontos de análise que apresentaram fechamento muito baixo (< 70%) e destruição do ponto de análise. Os totais encontrados situam-se na faixa entre 71 e 87%, sendo que os valores mais baixos devem representar pontos com alta porosidade e os valores mais altos de total, pontos menos porosos, onde a diferença para 100% corresponde apenas ao grau de hidratação do mineral. Já nestes dados pode-se notar a predominância do BaO e a pobreza em CaO e TR_2O_3 em todas as análises, e em SrO na maioria delas, além da presença de Fe_2O_3 em teores elevados em relação às análises apresentadas pela literatura.

As fórmulas estruturais foram calculadas na base 10,5 oxigênios, referente à crandallita anidra $A B_3 (PO_4)_2 O_{2,5}$ como apresentado por Taylor *et al.* (1984) e Lottermoser (1990). Este cálculo (tabela 17) apresentou a melhor distribuição dos íons presentes nos três sítios cristalquímicos, em

Tabela 16 - Composição química dos minerais da série da crandallita em Catalão I, em porcentagem em peso dos óxidos obtida à ME, e algumas razões e soma dos óxidos de ETR (1 – gorceixitas associadas à alteração de flogopitas, perfil da Ultrafértil; 2 – gorceixitas associadas à alteração de monazita, perfil da Ultrafértil; 3 – gorceixitas e goiazitas associadas ao perfil da Mineração Catalão).

Amostra	Nº	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	SrO	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Th ₂ O ₃	UO ₂	MgO	CuO	Y ₂ O ₃	Total
1 CAF 42 pl6	1	25.804	0.275	26.969	2.482	0.002	6.353	1.280	22.473	0.028	0.002								85.667
CAF 42 pl6	2	25.050	0.219	26.717	2.163	0.002	4.377	1.398	23.697	0.002	0.002								83.625
CAF 42 pl6	3	24.110	0.363	26.245	2.229	0.051	8.242	0.931	22.755	0.002	0.002								84.929
CAF 42 pl6	4	24.478	0.437	26.858	1.903	0.002	6.421	1.284	23.752	0.002	0.002								85.139
CAF 42 pl6	5	25.994	0.301	27.065	2.849	0.002	6.691	1.887	21.414	0.002	0.002								86.207
CAF 42 pl6	6	27.181	0.368	26.972	2.027	0.002	3.900	1.966	22.774	0.032	0.168								85.390
CAF 42 pl6	7	25.248	0.142	27.068	2.664	0.017	5.176	1.711	20.451	0.002	0.002								82.482
CAF 42 pl7	8	27.387	0.258	27.447	1.895	0.002	3.170	1.343	23.646	0.002	0.002								85.151
CAF 42 pl7	9	28.430	0.239	27.878	2.617	0.002	1.571	1.453	21.903	0.002	0.267								84.361
CAF 42 pl7	10	27.336	0.352	27.605	2.556	0.002	3.987	1.371	23.957	0.046	0.002								87.213
CAF 42 pl7	11	24.783	0.510	26.604	2.027	0.002	6.351	1.483	23.098	0.002	0.002								84.860
CAF 42 pl7	12	26.629	0.287	27.549	2.376	0.063	4.557	2.189	22.503	0.002	0.002								86.156
CAF 42 pl9	14	26.641	0.350	26.848	1.687	0.046	4.195	1.775	22.012	0.005	0.002								83.561
CAF 42 pl9	15	26.343	0.285	26.725	2.265	0.016	4.720	1.471	22.131	0.002	0.002								83.960
CAF 42 pl9	16	25.797	0.351	26.907	2.262	0.002	5.550	1.315	23.498	0.002	0.002								85.683
CAF42 f II	2	23.462	0.099	25.758	1.862	0.002	11.199	2.008	21.084	0.002	0.308								85.782
Média (n=16)		25.917	0.302	26.951	2.241	0.013	5.404	1.554	22.572	0.008	0.048								85.010
2 gorc. mon.	12	26.789	0.112	22.287	1.514	0.000	2.455	3.122	18.522	1.570	1.529								77.901
gorc. mon.	13	26.442	0.069	23.165	1.554	0.017	2.387	3.407	18.050	1.390	1.288								77.768
gorc. mon.	14	26.144	0.105	24.006	1.583	0.000	2.289	3.507	17.563	1.914	2.068								79.177
gorc. mon.	15	24.494	0.144	22.281	1.464	0.001	2.377	3.705	17.321	1.893	1.951								75.632
gorc. mon.	16	27.372	0.097	24.757	1.788	0.090	2.538	3.981	16.382	1.803	1.798								80.605
gorc. mon.	17	27.131	0.146	23.505	1.554	0.000	2.715	3.756	19.160	1.414	1.273								80.653
Média (n=6)		26.395	0.112	23.334	1.576	0.018	2.460	3.580	17.833	1.664	1.651								78.623
3 Aut. Cat.	10	25.094	0.171	25.478	0.722	0.036	5.758	10.123	10.530	0.002	0.002	0.002	0.205	0.002	0.002	0.037	0.139	0.002	78.304
Aut. Cat.	11	28.884	0.317	28.027	1.012	0.040	1.495	13.581	12.115	0.014	0.002	0.303	0.044	0.002	0.002	0.072	0.009	0.002	85.919
Aut. Cat.	12	27.180	0.221	26.832	1.052	0.034	4.746	8.914	13.110	0.079	0.002	0.002	0.039	0.264	0.002	0.006	0.002	0.002	82.485
Aut. Cat.	13	26.327	0.445	26.663	1.222	0.002	2.942	10.311	13.988	0.033	0.002	0.151	0.105	0.002	0.002	0.139	0.002	0.002	82.335
Aut. Cat.	14	27.014	0.296	25.606	1.192	0.002	2.617	6.837	16.967	0.002	0.002	0.121	0.002	0.065	0.002	0.115	0.094	0.002	80.933
Média (n=5)		26.900	0.290	26.521	1.040	0.022	3.512	9.953	13.342	0.026	0.002	0.116	0.079	0.067	0.002	0.074	0.049	0.002	81.995

Tabela 16 – (continuação)

Amostra	Nº	TR2O3	BaO/Al2O3	BaO/P2O5	CaO/P2O5	SrO/BaO
1 CAF 42 pl6	1	0.029	0.871	0.833	0.092	0.057
CAF 42 pl6	2	0.003	0.946	0.887	0.081	0.059
CAF 42 pl6	3	0.003	0.944	0.867	0.085	0.041
CAF 42 pl6	4	0.003	0.970	0.884	0.071	0.054
CAF 42 pl6	5	0.003	0.824	0.791	0.105	0.088
CAF 42 pl6	6	0.200	0.838	0.844	0.075	0.086
CAF 42 pl6	7	0.003	0.810	0.756	0.098	0.084
CAF 42 pl7	8	0.003	0.863	0.862	0.069	0.057
CAF 42 pl7	9	0.269	0.770	0.786	0.094	0.066
CAF 42 pl7	10	0.048	0.876	0.868	0.093	0.057
CAF 42 pl7	11	0.003	0.932	0.868	0.076	0.064
CAF 42 pl7	12	0.003	0.845	0.817	0.086	0.097
CAF 42 pl9	14	0.006	0.826	0.820	0.063	0.081
CAF 42 pl9	15	0.003	0.840	0.828	0.085	0.066
CAF 42 pl9	16	0.003	0.911	0.873	0.084	0.056
CAF42 f II	2	0.310	0.899	0.819	0.072	0.095
Média (n=15)		0.056	0.873	0.838	0.083	0.069
2 gorc. mon.	12	3.099	0.691	0.831	0.068	0.169
gorc. mon.	13	2.678	0.683	0.779	0.067	0.189
gorc. mon.	14	3.982	0.672	0.732	0.066	0.200
gorc. mon.	15	3.844	0.707	0.777	0.066	0.214
gorc. mon.	16	3.601	0.598	0.662	0.072	0.243
gorc. mon.	17	2.687	0.706	0.815	0.066	0.196
Média (n=6)		3.315	0.676	0.766	0.067	0.202
3 Aut. Cat.	10	0.210	0.420	0.413	0.028	0.961
Aut. Cat.	11	0.363	0.419	0.432	0.036	1.121
Aut. Cat.	12	0.121	0.482	0.489	0.039	0.680
Aut. Cat.	13	0.290	0.531	0.525	0.046	0.737
Aut. Cat.	14	0.126	0.628	0.663	0.047	0.403
Média (n=5)		0.222	0.496	0.503	0.039	0.780

Tabela 17 - Composição química dos minerais da série da crandallita dos perfis de alteração em Catalão I, expressa em número de átomos por fórmula unitária na base 10,5 oxigênios, correspondente à crandallita anidra, calculada a partir dos dados da tabela 16. 1 - gorceixita de alteração de flogopita; 2 - gorceixita de alteração de monazita (1 e 2: perfil da Ultrafértil); 3 - gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.

Amostra	Nº	Ca	Sr	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Ca+Sr+Ba	ETR	sítioA	Al	Fe3+	sítioB	Si	P	sítioX
1	CAF 42 pl6	1	0.228	0.064	0.754	0.001	0.000		1.045	0.001	1.046	2.604	0.409	3.013	0.024	1.955	1.978
	CAF 42 pl6	2	0.205	0.072	0.822	0.000	0.000		1.099	0.000	1.099	2.614	0.292	2.905	0.019	2.002	2.021
	CAF 42 pl6	3	0.209	0.047	0.780	0.000	0.000		1.036	0.000	1.036	2.486	0.542	3.028	0.032	1.943	1.975
	CAF 42 pl6	4	0.178	0.065	0.812	0.000	0.000		1.055	0.000	1.055	2.518	0.422	2.939	0.038	1.984	2.022
	CAF 42 pl6	5	0.259	0.093	0.711	0.000	0.000		1.062	0.000	1.062	2.596	0.427	3.023	0.025	1.941	1.967
	CAF 42 pl6	6	0.186	0.098	0.764	0.001	0.005		1.048	0.006	1.054	2.744	0.251	2.995	0.032	1.955	1.987
	CAF 42 pl6	7	0.250	0.087	0.702	0.000	0.000		1.038	0.000	1.038	2.606	0.341	2.947	0.012	2.006	2.019
	CAF 42 pl7	8	0.174	0.067	0.793	0.000	0.000		1.033	0.000	1.033	2.763	0.204	2.967	0.022	1.989	2.011
	CAF 42 pl7	9	0.238	0.071	0.727	0.000	0.008		1.036	0.008	1.045	2.840	0.100	2.940	0.020	2.000	2.020
	CAF 42 pl7	10	0.230	0.067	0.789	0.001	0.000		1.086	0.001	1.088	2.709	0.252	2.961	0.030	1.964	1.994
	CAF 42 pl7	11	0.189	0.075	0.789	0.000	0.000		1.054	0.000	1.054	2.548	0.417	2.965	0.045	1.964	2.009
	CAF 42 pl7	12	0.216	0.108	0.748	0.000	0.000		1.072	0.000	1.072	2.664	0.291	2.955	0.024	1.979	2.003
	CAF 42 pl9	14	0.157	0.089	0.749	0.000	0.000		0.996	0.000	0.996	2.729	0.274	3.003	0.030	1.975	2.005
	CAF 42 pl9	15	0.211	0.074	0.752	0.000	0.000		1.037	0.000	1.037	2.695	0.308	3.003	0.025	1.963	1.988
	CAF 42 pl9	16	0.209	0.066	0.793	0.000	0.000		1.067	0.000	1.067	2.619	0.360	2.979	0.030	1.962	1.992
	CAF42 f II	2	0.174	0.101	0.720	0.000	0.010		0.996	0.010	1.006	2.411	0.735	3.146	0.009	1.901	1.910
	Média (n=16)		0.207	0.078	0.763	0.000	0.002		1.047	0.002	1.049	2.634	0.352	2.986	0.026	1.968	1.994
2	gorc. mon.	12	0.155	0.173	0.693	0.055	0.053		1.021	0.109	1.130	3.016	0.176	3.193	0.011	1.802	1.813
	gorc. mon.	13	0.158	0.187	0.670	0.049	0.045		1.015	0.093	1.108	2.954	0.170	3.124	0.006	1.858	1.865
	gorc. mon.	14	0.158	0.190	0.641	0.066	0.071		0.989	0.136	1.125	2.873	0.161	3.034	0.010	1.895	1.904
	gorc. mon.	15	0.155	0.213	0.672	0.069	0.071		1.040	0.140	1.180	2.859	0.177	3.036	0.014	1.867	1.882
	gorc. mon.	16	0.173	0.208	0.579	0.060	0.059		0.959	0.119	1.079	2.909	0.172	3.081	0.009	1.889	1.898
	gorc. mon.	17	0.153	0.201	0.692	0.048	0.043		1.046	0.091	1.137	2.948	0.188	3.136	0.013	1.834	1.848
	Média (n=6)		0.159	0.195	0.658	0.058	0.057		1.012	0.115	1.126	2.926	0.174	3.101	0.011	1.858	1.868
3	Aut Cat	10	0.070	0.531	0.373	0.000	0.000	0.000	0.975	0.007	0.981	2.677	0.392	3.070	0.015	1.952	1.968
	Aut Cat	11	0.090	0.653	0.394	0.000	0.000	0.009	1.137	0.011	1.147	2.824	0.093	2.917	0.026	1.968	1.994
	Aut Cat	12	0.097	0.444	0.442	0.003	0.000	0.000	0.983	0.004	0.986	2.754	0.307	3.061	0.019	1.953	1.972
	Aut Cat	13	0.114	0.523	0.479	0.001	0.000	0.005	1.116	0.009	1.125	2.713	0.193	2.906	0.039	1.973	2.012
	Aut Cat	14	0.114	0.354	0.594	0.000	0.000	0.004	1.063	0.004	1.067	2.847	0.176	3.023	0.026	1.938	1.964
	Média (n=5)		0.097	0.501	0.456	0.001	0.000	0.004	1.055	0.007	1.061	2.763	0.232	2.995	0.025	1.957	1.982

comparação com outros tipos de cálculos. Não há consenso com relação ao conteúdo em OH⁻ e em H₂O nestes minerais; estamos considerando aqui a fórmula $\text{Ca Al}_3 (\text{PO}_4) (\text{PO}_3\text{OH}) (\text{OH})_6$, adotada por vários autores, como Blount (1974), Goreaud & Raveau (1980), Jambor & Birch (1996) e Fransolet & Deliens (1997). Praticamente todos os artigos consultados, com exceção de Taylor *et al.* (1984), apontaram problemas na estequiometria dos minerais analisados desta série, às vezes explicados com base em possível hidratação, substituições e vacâncias estruturais. As gorceixitas-goiazitas de Catalão I não fogem à regra, também apresentando o mesmo problema.

Conforme pode ser visto nas tabelas 16 e 17, a maior diferença entre os três grupos de análise está na presença mais importante de Sr nos aluminofosfatos do perfil da Mineração Catalão, onde, em média, ultrapassa a importância do Ba, constituindo um membro da solução sólida na região limite entre goiazita e gorceixita. Já nos outros locais, a composição é predominantemente gorceixítica, com Ba ocupando cerca de 76% do sítio A para as análises das pseudomorfoses de mica (perfil da Ultrafértil) e 66% para as análises da gorceixita de alteração de monazita.

Os gráficos da figura 14 evidenciam as características dos grupos de análises representando as três ocorrências aqui estudadas, mostrando as diferentes ocupações dos três sítios cristaloquímicos A, B e X.

CONTEÚDO CATIONICO DO SÍTIO A

A ocupação catiônica deste sítio, quando considerada a base escolhida para o cálculo, é em geral levemente excessiva para os três grupos analisados, como ocorre em parte dos minerais desta série analisados por Lottermoser (1990) no perfil de Mt. Weld.

Comparando a presença dos elementos alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba neste sítio, verifica-se que há uma tendência para correlação negativa entre eles, quando comparados dois a dois, conforme mostram os gráficos da figura 15. Sendo elementos que ocupam a mesma posição na estrutura, esta correlação negativa é esperada, ainda mais que o outro grupo de elementos que ocupa esta posição (ETR) está aí presente em fracas quantidades. Ba e Sr apresentam correlação nitidamente negativa; Sr e Ca apresentam correlação apenas parcialmente negativa, na parte referente aos teores mais altos em Sr, ou seja, onde o comportamento se expressa melhor. Ba e Ca teriam um comportamento mais paralelo, com correlação em parte positiva, como mostra o gráfico correspondente. Talvez os baixos teores em Ca nestes minerais limitem uma melhor interpretação de seu comportamento. Os gráficos Ca+Ba X Sr e Ca+Sr X Ba mostraram correlação negativa muito boa, enquanto que o gráfico Sr+Ba X Ca apresentou correlação negativa menos clara, talvez por evidenciar aí o comportamento relativamente paralelo entre Ca e Ba.

As correlações com os ETR ficam prejudicadas pelos baixos teores na maioria das análises. No entanto, o gráfico alcalino-terrosos *versus*

ETR indica uma correlação ligeiramente negativa no conjunto de análises com conteúdos mais significativos em ETR (gorceixita alteração da monazita).

Os gráficos tipo aranhograma da figura 14 mostram as proporções relativas dos cátions alcalino-terrosos e ETR ocupantes do sítio A e a variação de ocupação global nos três sítios cristaloquímicos da estrutura, evidenciando os excessos e as vacâncias.

Apesar de não terem sido efetuadas análises quantitativas dos fosfatos aluminosos nos plasmas onde sua individualização é mais pobre, as análises qualitativas ao MEV-EDS sobre estes materiais mostraram sempre o pico do Ba acompanhando o P e Al, sem sinal de pico de Sr, e eventualmente pico muito pequeno de Ca e de ETR. Assim, verifica-se que composições próximas do pólo gorceixita são as predominantes entre os minerais da série da crandallita, em Catalão I, analogamente ao que foi encontrado nos mantos de alteração sobre as rochas de Juquiá (Toledo *et al.*, 1997) e Chiriguelo (Alcover Neto, 1997).

Coetzee & Edwards (1976), encontraram também composições mais ricas em Ba que nos outros elementos em questão no carbonatito de Mrima Hill, no Quênia. Lottermoser (1990), em análises de minerais da mesma série no perfil laterítico sobre complexo carbonatítico similar (Mt. Weld, Austrália), encontrou composições mais variadas, com Sr, Ca e Ce alternando-se na posição de cátion principal na ocupação do sítio A; Ba nunca apresentou-se como principal. Soubières *et al.* (1991) encontraram, em minerais desta série formados na manto de alteração do complexo de Tapira, muito semelhante ao de Catalão I, composições onde a ocupação do sítio A é predominantemente feita pelo Ca, seguido pelos ETR e subordinadamente pelo Sr, sendo que o Ba está presente em teores muito baixos. Lemos & Costa (1987), encontraram, no perfil de alteração sobre as rochas do complexo carbonatítico de Maicuru, fosfatos com composições semelhantes às referidas por Soubières *et al.* (1991).

A explicação para a forte predominância de Ba na ocupação do sítio A destes minerais em Catalão I deve ser buscada nas propriedades geoquímicas dos elementos envolvidos e nas características da estrutura crandalítica em vias de formação, bem como nas disponibilidades geoquímicas do meio/micromeio de formação dos fosfatos.

Schwab *et al.* (1990a e b), em estudos de síntese de aluminofosfatos desta série, chamam a atenção para a importância do raio e do potencial iônicos na estabilização da estrutura crandalítica. Estes autores concluíram não ser possível sintetizar crandallita pura devido ao pequeno raio iônico do Ca^{2+} , que não seria adequado às grandes cavidades de coordenação 12, enquanto que seu baixo potencial iônico seria fraco demais para contrair a estrutura. Assim, íons bivalentes maiores que Ca^{2+} seriam favorecidos nesta estrutura (tabela 18). Por outro lado, com íons trivalentes no sítio A, mesmo com mesma dimensão, como o Ce^{3+} , a ocupação é viável pois neste caso o potencial iônico é suficiente para contrair e estabilizar a estrutura. Assim, os

Figura 14 - Gráficos da variação dos teores em ETR e alcalino-terrosos e das ocupações dos sítios A, B e X, em número de átomos pfu (dados da tabela 17) mostrando as variações de composição dos minerais crandallíticos estudados, e evidenciando os problemas de vacâncias e excessos nas ocupações dos sítios cristalquímicos dos minerais da série da crandallita de Catalão I.

- 1: gorceixita principalmente associada à alteração de flogopitas (perfil da Ultrafértil);
- 2: gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita (perfil da Ultrafértil);
- 3: gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.

Figura 15 - Diagramas binários mostrando as relações entre os vários constituintes dos minerais da série da crandallita estudados, em número de átomos pfu (dados da tabela 17), evidenciando algumas diferenças de composição entre os tipos 1, 2 e 3.

- 1: gorceixita principalmente associada à alteração de flogopitas (perfil da Ultrafertil);
- 2: gorceixita rica em ETR associada à alteração da monazita (perfil da Ultrafertil);
- 3: gorceixita e goiazita do perfil da Mineração Catalão.

Figura 15 – (continuação)

minerais de Catalão I parecem ilustrar bem este favorecimento de composições onde os cátions maiores (no caso, o Ba^{2+}) predominam na posição A. A ocupação deste sítio por outros íons, quando não predominante, é viável e, neste caso, dependeria das disponibilidades geoquímicas dos meios/micromeios onde se processam as neoformações.

Tabela 18 - Raios iônicos dos elementos envolvidos na ocupação do sítio A dos minerais da série da crandallita, segundo Shannon, 1976 (*) e segundo Brownlow, 1996 (**).

coord. IV	coord. XII	
Al^{3+} - 0,39Å (*) ou 0,47Å (**)	Ba^{2+} - 1,61 Å (*)	Pb^{2+} - 1,49 Å (*) ou 1,75 Å (**)
Fe^{3+} - 0,49Å (*) ou 0,57Å (**)	Ca^{2+} - 1,34 Å (*)	La^{3+} - 1,36 Å (*)
	Ce^{3+} - 1,34 Å (*)	Sr^{2+} - 1,44 Å (*)

Nos diversos níveis do perfil de alteração de Catalão I, CaO varia de 5 a 40% em peso, TR_2O_3 de 0,12 a 1,92% em peso, SrO situa-se entre 0,012 e 0,65% e BaO entre 0,11 e 2,34% (Oliveira & Imbernon, 1998). Dentre os cátions envolvidos na ocupação do sítio A destes minerais, apenas Sr não constitui mineral próprio nos materiais parentais do manto de alteração. Mesmo assim, participa como cátion dominante nos aluminofosfatos analisados da área da Mineração Catalão. Ca seria o elemento mais abundante no perfil, dentre os considerados, e está presente essencialmente na apatita, que sofre alteração e reprecipitação, como já foi visto nos capítulos anteriores, além dos carbonatos, que são rapidamente dissolvidos no perfil de alteração. No entanto, nenhuma análise efetuada sobre os fosfatos aluminosos mostrou composição rica em Ca . Também não foram reconhecidas composições ricas em ETR apesar da riqueza do maciço nestes elementos e mesmo os fosfatos aluminosos intimamente associados à monazita não contêm ETR em teores maiores do que o correspondente a 14% da ocupação do sítio A (tabela 17). Ba é o elemento que mais facilmente se aloja na estrutura dos fosfatos aluminosos da série da crandallita neste perfil de alteração, sendo proveniente da alteração da barita, relativamente abundante nas rochas do maciço.

Os locais, em Catalão I, onde a neoformação de fosfato aluminoso favoreceu composições mais ricas em Sr que aquelas mais comuns no perfil de alteração, podem ser relacionados a locais onde as soluções de alteração estiveram mais enriquecidas neste elemento, proveniente tanto da dissolução dos carbonatos, como de certas gerações de apatita que, conforme já foi visto em capítulo anterior, podem conter até 11% em peso de SrO . Além disso, convém lembrar que a amostra onde o aluminofosfato da série da crandallita mostrou composição entr goiazita e gorceixita foi coletada no perfil da Mineração Catalão (concentração de pirocloro), de composição diferenciada em relação ao perfil da maioria de nossas amostras, da Ultrafértil (mina de fosfato), e que o pirocloro pode conter uma certa quantidade em Sr .

CONTEÚDO DO SÍTIO B

As análises à microsonda eletrônica sobre as gorceixitas de Catalão I mostraram ocupação em geral incompleta deste sítio (perfis da Ultrafértil e da Mineração Catalão) e um leve excesso para as análises relativas à gorceixita de alteração de monazita. Mostraram também a presença de teores variáveis e não desprezíveis em ferro (1 a 8% em peso de Fe_2O_3 , significando de 3 a 20% da ocupação do sítio B, conforme os cálculos de fórmula estrutural indicados na tabela 17). Fe e Al estão em geral negativamente correlacionados, como evidenciam ainda os gráficos da figura 15, o que concorda com sua presença no mesmo sítio cristaloquímico; apenas nas análises relativas à gorceixita de alteração de monazita, com os teores mais baixos em Fe, esta correlação negativa não se manifesta.

Apesar da íntima associação destes fosfatos com oxihidróxidos de Fe, os teores encontrados neste elemento estão sendo considerados como realmente incluídos em sua estrutura devido à sua presença sistemática nas análises à ME com o controle ao MO e também à execução de análises por espectroscopia Mössbauer sobre amostras destes fosfatos que sofreram prévia deferrificação pelo método de TAMM, com controle à DRX. A deferrificação não foi completa, mas as análises mostraram a presença de picos de Fe não relacionados aos oxihidróxidos, em duas posições cristaloquímicas equivalentes a orientações diferentes na posição B, já que a dimensão do íon Fe^{3+} não seria compatível com as dimensões dos cátions que normalmente ocupam a posição A. Uma destas orientações seria tomada preferencialmente pelo ferro (80%).

O registro de fosfatos da série crandallita com ferro na literatura é muito pobre, havendo algumas menções à possibilidade de entrada do Fe em fosfatos desta série, mas nenhum estudo específico sobre esta questão foi encontrado. A afinidade geoquímica entre alumínio e ferro nos ambientes lateríticos encontra, neste caso, mais um exemplo.

Sabe-se que a reação entre os íons fosfato e ferro é muito mais lenta que entre os íons fosfato e alumínio, o que justifica a menor quantidade de fosfatos de ferro em relação aos fosfatos de alumínio nas zonas mais evoluídas dos perfis lateríticos, onde o ferro ocorre quase que exclusivamente na forma de oxihidróxidos livres. Na neoformação fosfática, o alumínio disponível é fixado, impedindo a formação de hidróxidos de alumínio até que haja condições de lixiviação do P, enquanto que o ferro disponível tende a formar seus próprios oxihidróxidos desde o início da reciclagem do P. Outros exemplos em vias de estudo são as gorceixitas igualmente ricas em ferro de perfis sobre outros maciços sulamericanos (Ferrari, em preparação, para Juquiá e Alcover Neto & Toledo, em preparação, para Chiriguelo).

Dos minerais de estrutura similar à gorceixita-goiazita aqui encontrada, vários contêm ferro em substituição total ou parcial ao alumínio, na posição B, mas poucos deles são fosfatos. Dentro da família alunita - woodhouseíta - crandallita (classificação de Jambor & Birch 1996), vários

sulfatos, sulfo-fosfatos e arsenatos contêm Fe na posição B, e também alguns fosfatos, como a lusungita (com Sr e Pb na posição A) com somente Fe na posição B, a zairita (com Bi e vacâncias na posição A) com Fe e Al na posição B e a kintoreita (com Pb na posição A) com somente Fe na posição B. Na compilação destes autores, nenhum membro da série da crandallita foi considerado como portador de Fe na posição B.

Na classificação de Scott (1987) para a família alunita-jarosita, os minerais são separados em dois grandes grupos, com $Al > Fe$ ou $Fe > Al$ no sítio B, considerando, portanto, a possibilidade da presença de Fe em qualquer dos membros da família.

Além do aparecimento de picos no espectro Mössbauer, a entrada de ferro na estrutura do fosfato aluminoso poderia modificar o parâmetro c e a temperatura de desidratação.

Segundo Menchetti & Sabelli (1976), substituições no sítio B para alunitas, jarositas, natroalunitas e natrojarositas causam modificações no parâmetro a (c permaneceria constante).

PARÂMETROS DE CELA UNITÁRIA

Os parâmetros de cela unitária foram calculados para a gorceixita do perfil da Ultrafértil, pelo método dos mínimos quadrados, considerando-a do sistema romboédrico grupo espacial R-3m e também considerando-a do sistema monoclinico grupo espacial Cm, como indicam as referências mais recentes (ASTM e Blackburn & Dennen, 1987), resultando nos valores constante da tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros de cela unitária da gorceixita associada à alteração de flogopita de Catalão I, calculados pelo método dos mínimos quadrados, considerando diferentes sistemas cristalinos e grupos espaciais, conforme a bibliografia consultada; são repetidos, para comparação, os valores para gorceixita constantes da tabela 14.

Sistema Romboédrico Grupo espacial R-3m			Sistema Monoclinico Grupo espacial Cm				
a	C	V (Å ³)	A	b	c	β	V (Å ³)
7,0541	17,2054	741,4453	12,25097	7,07553	7,03720	125,4334	497,0215

	Referência	a (Å)	c (Å)
Gorceixita sintética	Schwab <i>et al.</i> 1990 ^a	7,059	17,275
Gorceixita natural	Kato & Radoslovich (1968)	7,017	16,696
	Radoslovich & Slade (1980) (*)	7,0363	17,2819
	Kresten & Chyessler (1978)	7,017	16,744
	Taylor <i>et al.</i> (1984)	7,02	17,29
	McKie (1962)	6,999	16,540
	McKie (1962) (Mrima Hill)	7,022	17,030
	McKie (1962) (Serra Leão)	7,028	17,030

		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°
(*)Gorceixita natural calc. como monoclinica	Radoslovich & Slade (1980)	12,1892	7,0306	7,0364	125,30
(*)Gorceixita natural calc. como ortorrômbica	Radoslovich & Slade (1980)	7,0333	7,0478	9,9465	-

A tabela 14 mostrou valores de a e c calculados para vários minerais; Os parâmetros aqui calculados estão bastante próximos dos valores apresentados pela bibliografia para o termo gorceixita da série, principalmente por Radoslovitch & Slade (1980) para gorceixita natural e por Schwab *et al.* (1990a) para gorceixita sintética.

CONTEÚDO DO SÍTIO X

O sítio X apresenta ocupação ligeiramente incompleta para quase todas as análises, sendo que os pequenos teores encontrados em Si não estão inversamente relacionados aos de P, como seria de se esperar, já que ocupariam a mesma posição. Isto pode ser fruto da perturbação causada por eventuais vacâncias neste sítio, e ainda por uma possível hidratação maior que a considerada nas fórmulas estruturais teóricas. Lottermoser (1990) também encontrou deficiências neste sítio cristalquímico nos minerais similares de Mt. Weld. Este autor considerou que desvios na fórmula ideal podem ser resultado, além de hidratação, também de substituição de PO_4^{3-} por SO_4^{2-} , o que não é o caso em Catalão I.

Características Térmicas

Amostras de gorceixita provenientes da alteração de flogopitas de Catalão I foram analisadas por ATD-TG, resultando em valores de efeitos endotérmicos e exotérmicos e de perda de massa que podem ser vistos na tabela 20. Segundo a bibliografia consultada, os valores das reações endotérmicas variam razoavelmente em função da composição dentro da série crandallita (Ca), gorceixita (Ba), florencita (ETR) e goiazita (Sr), em geral dentro do intervalo 400 a 700°C. As diferenças encontradas entre os termogramas de minerais naturais e materiais sintéticos podem ser atribuídas à presença de outras fases como oxihidróxidos e argilominerais e à água adsorvida ou de incorporação em substituição aos cátions normais. Por isso torna-se difícil uma comparação estrita entre os diversos valores encontrados na literatura correspondente.

Segundo Schwab *et al.* (1990a), crandallitas com cátions bivalentes apresentam desidratação em duas etapas (conforme seus resultados para goiazita sintética); por outro lado, crandallitas com cátions trivalentes teriam tendência a apresentar desidratação em uma única etapa.

As análises feitas até o momento apresentam valores compatíveis com os apresentados na literatura para gorceixitas naturais e sintéticas, cuja síntese encontra-se na tabela 15. No entanto, não foi observado o efeito de desidratação em duas etapas, citado por Schwab *et al.* (1990a), apesar dos minerais crandallíticos aqui estudados serem constituídos predominantemente por cátions bivalentes no sítio A. Os valores de perda de massa são compatíveis com a ordem de grandeza da quantidade de OH^- e H_2O na molécula.

Tabela 20 - Comportamento térmico das gorceixitas analisadas de Catalão I e dados da literatura para comparação, constantes da tabela 15.

	efeitos endotérmicos (°C)	efeitos exotérmicos (°C)	perda de massa
Gorceixita Catalão I (CAF42 deferrificada)	550	870	13%
Gorceixita Catalão I (FLViv - c/ goethita)	330 (goeth.) 568	810	15.7%
Gorceixita Catalão I (CAFsilte/traços de goethita)	545	820 - 940	9.5%
Gorceixita natural (Kresten & Chissler, 1978)	569 - 602		
Gorceixita natural (Nicolas & De Rosen, 1963)	580		
Gorceixita natural (Rao, 1966)	(110) - 520		
Gorceixita natural (Ankinowitch & Silantjeva, 1959)	495 - 550		
Gorceixita natural (Povondra & Slansky, 1966)	500 - 700		

Trabalhos anteriores

Valarelli (1971) cita a ocorrência de inúmeros fosfatos secundários em Catalão I, em estreita associação com limonita e leucoxênio, descrevendo-os como de hábito terroso ou argiloso, por vezes formando concreções esféricas, agregados microcristalinos, agregados fibrosos e películas finas impregnando outros minerais. O autor considera-os originários da dissolução dos fosfatos primários apatita e monazita e menciona que sua identificação é problemática. Em seu estudo, encontrou fosfatos-sulfatos, além de fosfatos hidratados; o autor conclui que a florencita parece ser o principal constituinte das misturas de fosfatos nas frações entre 100 e 200 *mesh*, em agregados terrosos extremamente frágeis, translúcidos ao MO, com índice de refração 1,67 a 1,69. Os parâmetros de cela unitária foram calculados, resultando em 6,96Å para *a* e 16,34Å para *c*. A goiazita foi identificada também neste trabalho, por DRX e MO (*n* = 1,64), em fração abaixo de 400 *mesh*. Considerando a grande heterogeneidade do perfil de alteração, imagina-se que a amostragem feita por este autor possa ter atingido porções onde o fosfato aluminoso predominantemente formado era realmente a florencita; contudo, os trabalhos mais recentes não encontraram este membro da série (Imbernon, 1993, Oliveira & Imbernon, 1997) mas sim gorceixita predominante e goiazita-gorceixita subordinada, em acordo com o trabalho ora apresentado.

Valarelli (1971) encontrou ainda svenbergita, vivianita e rabdofânio; outros fosfatos também foram detectados por DRX, mas a identificação foi precária, segundo o autor; são eles: hinsdalita, osarizawaíta, monetita, lusungita, colofânio, hidalgoíta e monazita. Destes, apenas monazita e vivianita foram encontradas no trabalho aqui apresentado.

Pereira (1995), além de gorceixita, identificada por DRX, menciona a presença de goiazita e florencita em amostras dos mesmos perfis estudados de Catalão I. Suas análises, no entanto, mostram composições de membros tipo gorceixita-goiazita com cerca de 5% em peso em Fe₂O₃; as análises ricas em ETR são desprovidas praticamente de alumínio, devendo corresponder, portanto, a monazita e não a florencita. Este autor encontrou ainda torbenita e barioautunita em amostras da área da Mineração Catalão.

Conclusões

Os fosfatos aluminosos da série da crandallita formados durante o processo de alteração intempérica sobre as rochas ricas em apatita do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I são essencialmente de composição gorceixítica, na área da Ultrafértil, com pequenas quantidades de substituintes do Ba. Na área da Mineração Catalão, foram encontrados fosfatos aluminosos de composição goiazita-gorceixita.

Sua ocorrência está estreitamente associada à presença de alumínio, uma vez que a mobilidade do fósforo e do bário permite que estes elementos distribuam-se por praticamente todo o perfil de alteração, ao contrário do alumínio; assim, quando são atingidas as condições para precipitação do fosfato, a gorceixita é formada, fixando P e Ba que podem ser provenientes de zonas mais altas no perfil, e Al, proveniente daquele mesmo sítio (mobilidade muito baixa). Nos locais originalmente desprovidos de Al, o fosfato precipitará sob a forma de apatita secundária, fixando o cálcio ao invés do bário e seus substituintes no sítio A.

Chama a atenção a pobreza em ETR e em Ca destes minerais, elementos estes presentes em abundância nos perfis. Apenas os fosfatos aluminosos associados à alteração de monazita apresentaram teores um pouco mais expressivos em ETR, de cerca de 3% em TR_2O_3 , significando aproximadamente 12% da ocupação do sítio A; em outros locais, estes fosfatos apresentaram teores não ultrapassando 0,36% em TR_2O_3 em peso, equivalente a 1% da ocupação do sítio A. Quanto ao Ca, os teores máximos não alcançam 3%, em CaO, significando menos de 26% da ocupação neste sítio. Sr desempenha um papel mais importante nestas estruturas, chegando a predominar no sítio A (35 a 65% da ocupação) dos fosfatos aluminosos do perfil da Mineração Catalão. Nos outros locais, Ba predomina, ocupando de 58 a 82% desta posição cristaloquímica. A preferência por Ba nestas estruturas parece ser devida ao seu raio iônico de 1,61Å, que se adapta bem melhor que os outros elementos aqui considerados nas cavidades deste sítio, conforme discutido anteriormente (Schwab *et al.* 1990a e b) e está de acordo com o observado em outros mantos de alteração similares no Brasil.

A presença de teores significativos em Fe nestas estruturas é uma característica incomum. Os teores chegam a praticamente 12% em Fe_2O_3 , significando até 10% da ocupação do sítio B, normalmente ocupado pelo Al^{3+} .

O ânion PO_4^{3-} praticamente não apresenta substituintes, apenas pequenas quantidades de SiO_4^{4-} , não ultrapassando 2% da ocupação deste sítio.

As características térmicas e estruturais dos fosfatos aluminosos da série da crandallita de Catalão I são condizentes com sua composição, conforme a comparação feita com os dados apresentados pela bibliografia. A possível presença do Fe na estrutura da gorceixita não teve seus efeitos discutidos na literatura. A presença do Ba como cátion predominante é refletida tanto nos valores dos parâmetros de cela unitária como nos valores de temperatura de desidratação, concordando bem com os valores apresentados pela literatura, tanto sobre materiais sintéticos como naturais.

FOTOS FOSFATOS CRANDALÍTICOS

Foto 34 - Fosfato de ETR (monazita ou rabdofânio), em cristais prismáticos muito finos, praticamente aciculares, em cavidades de quartzo (CAF 5a) (MEV, SEI).

Foto 35 - Pseudomorfose de flogopita em goethita, com linhas que sublinham os antigos espaços interlamelares, e gorceixita, formando glóbulos entre as linhas ferruginizadas (perfil da Ultrafértil) (MO, LP).

Foto 36 - Mesma amostra, em imagem ao MEV (SEI), mostrando o hábito dos cristais de gorceixita.

Foto 37 – Gorceixita também em pseudomorfose de flogopita, em amostra do furo de sondagem F56/07, a 81m de profundidade (MEV, BEI).

Foto 38 - Gorceixita (3) em córtex de alteração sobre grão de apatita (1), com material de composição intermediária (2) entre estes dois minerais, conforme mostram os espectros EDS 1, 2 e 3 associados (MEV, BEI) (foto de Alcover Neto & Neuman, 1999, em concentrado fosfático área da Ultrafertil).

(ponto 1)

(ponto 2)

(ponto 3)

VII - CONSIDERAÇÕES FINAIS

"Nenhum problema pode ser resolvido pelo mesmo estado de consciência que o criou."

Albert Einstein

VII - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho permitiu evidenciar a variabilidade das formas de ocorrência e da composição dos fosfatos de interesse econômico existentes no maciço ultramáfico-alcalino-carbonatítico de Catalão I. Esta variabilidade, importante do ponto de vista mineralógico e tecnológico, foi comparada à bibliografia, percebendo-se alguns traços comuns e alguns traços peculiares dos materiais de Catalão. Por outro lado, a evolução das fases fosfáticas no perfil de alteração laterítica demonstrou mais uma vez o papel determinante desempenhado pelo elemento P, que influencia na mobilidade dos outros elementos presentes no perfil, notadamente os alcalino-terrosos e os elementos Terras Raras, além de sua interação com o Al, que comanda a fosfatogênese supérgena.

A variabilidade de composição dos fosfatos

Apatita

Os estudos micromorfológicos permitiram identificar três grandes tipos de apatita (magmática, de alteração profunda anterior à laterização ou pré-meteórica, e supérgena), perfazendo ao menos sete gerações distintas morfológica e quimicamente. Existem diferenças significativas entre os diversos tipos e foram evidenciadas modificações texturais e químicas das apatitas primárias em vias de alteração em relação à apatita completamente sã.

A apatita primária é normalmente uma fluorapatita com estrôncio. O F^- é o ânion dominante no sítio aniônico monovalente e a presença de CO_3^{2-} em substituição ao PO_4^{3-} é inexistente ou muito discreta. A presença de OH^- foi qualitativamente demonstrada anteriormente por Lenharo (1994).

Antes da alteração intempérica, as modificações pós-magmáticas/hidrotermais promoveram uma evolução da apatita primária inicial (FAp ou OHFAp) em carbonatoapatita, com remobilização parcial dos cátions substituintes do cálcio (ETR e às vezes Sr). Esta alteração formou pelo menos quatro morfologias distintas. Estas apatitas pré-meteóricas são mais solúveis que as apatitas primárias, por serem mais carbonatadas, e praticamente não participam do conjunto de apatitas residuais encontrado no perfil laterítico.

No âmbito da alteração meteórica, a apatita primária sofre modificações internas que antecipam as tendências geoquímicas da apatita supérgena mais comum: perda dos cátions de substituição do cálcio (total para os ETR e parcial para Sr), perda de PO_4^{3-} substituído por CO_3^{2-} e aumento do F^- . Este conjunto de modificações pode ser visto como uma dissolução incongruente, antes da dissolução total, mecanismo já conhecido no intemperismo de silicatos. A apatita supérgena possui, em relação aos tipos precedentes, um sítio catiônico mais puro e é mais carbonatada, com um aumento em flúor, provavelmente fora dos canais, acompanhando esta carbonatação, como mecanismo de compensação de cargas. A apatita supérgena globular, menos comum que a fibrosa, apresenta como peculiaridade a presença de Mg e Ba em sua estrutura, em teores maiores que as apatitas primárias, que são praticamente isentas destes elementos; no entanto, esta substituição catiônica, em número de átomos pfu, não chega a atingir o nível de substituição do cálcio apresentado pela apatita primária. Esta

composição está estreitamente ligada às rochas de origem do perfil no local de sua ocorrência: carbonatitos ricos em magnésio e barita (além de ETR, que não participam desta estrutura supérgena).

Em função das composições observadas e de sua correlação com o tipo morfológico/genético de apatita, os seguintes parâmetros puderam ser usados como indicativos do grau de evolução das apatitas, ou seja, como índices de alteração: total das análises à ME em porcentagem em peso dos óxidos, teor em F^- , quantidade de cátions substituintes do cálcio, principalmente ETR e Na e ainda a relação CaO/P_2O_5 .

Também em função dos resultados obtidos, ficou clara a dificuldade em classificar as apatitas, em função da localização do F^- e de seu aumento de teor acompanhando a substituição do ânion fosfato pelo ânion carbonato. Estas questões não são abordadas por grande parte dos artigos sobre apatitas e o uso da razão $F/P_2O_5 = 0,089$ para definir fluorapatita parece ser inadequado para certas variedades onde a carbonatação aumenta F^- e diminui PO_4^{3-} . Além disso, não se encontram ainda estabelecidos os limites para as denominações que adicionam os prefixos flúor, hidróxi e carbonato ao nome apatita. A classificação com base na estrutura definida a partir dos dados de Difractometria de Raios-X não parece totalmente satisfatória pois substituições simultâneas em diferentes sítios cristalquímicos podem levar a efeitos antagônicos, limitando a interpretação das causas individuais dos efeitos modificadores da estrutura.

Monazita

A monazita de Catalão I ocorre em diferentes modos, associada aos carbonatitos e aos silexitos, nas rochas, ou como fase residual no perfil de alteração, constituindo predominantemente material criptocristalino. Os cristais ou agregados de monazita formam massas com alta porosidade e os volumes contínuos são micrométricos, dificultando sua separação e análise. A associação tanto com rochas carbonatíticas como com rochas intensamente silicificadas, e ainda a ocorrência no manto laterítico, constituem-se em dificuldades no desenvolvimento de processos de beneficiamento.

O estudo micromorfológico mostrou que boa parte da monazita provém de uma alteração pseudomórfica da apatita; quanto às formas globulares/concrecionares, não foi possível definir sua origem na maior parte dos casos, parecendo em parte relacionada a sucessivas dissoluções e reprecipitações do fosfato de ETR.

As análises químicas evidenciaram a pobreza em Th e em U, e a presença de Sr e Ba em todos os tipos de monazita, sendo que não há registro na literatura de teores em Ba nos níveis existentes em Catalão. Sendo os parâmetros de cela unitária das monazitas de Catalão I são compatíveis com monazitas normais apresentadas pela bibliografia, não devem haver, portanto, deformações causadas pela possível presença em teores significativos de um íon relativamente grande como o Ba. Devido a isso, foi aventada a hipótese da existência de uma segunda fase associada à monazita; esta fase deveria ser muito fina e rica em alcalino-terrosos, principalmente Ba. No entanto, as análises ao MEV com grande aumento e à DRX não confirmaram esta hipótese. Parece, pois, enquanto não se obtém outros dados elucidativos, que a estrutura da monazita permitiria a entrada de Ba no sítio catiônico sem perturbar as dimensões da cela unitária.

A variação da abundância relativa entre os ETR, que se apresentam na ordem $Ce > La > Nd$ ou $Ce > Nd > La$, é outra peculiaridade de Catalão I, sendo que a segunda seqüência ocorre em parte das monazitas de carbonatito.

Os cálculos de fórmula estrutural das monazitas permitiram verificar a existência de problemas na sua estequiometria, com vacâncias aniônicas que devem ter efeitos passíveis de estudo no caso do uso de suas propriedades físicas e químicas em processos de beneficiamento. Estas vacâncias podem corresponder à entrada de pequenas quantidades de CO_3^{2-} ou OH^- na estrutura, o que não é comum; picos modestos correspondentes ao ânion carbonato foram identificados por IV nas monazitas de silexito.

Tendo em vista a maior variabilidade morfológica encontrada entre as monazitas associadas aos carbonatitos, foi feito um detalhamento em seu estudo. A dificuldade em estabelecer-se uma cronologia relativa entre os quatro tipos morfológicos encontrados e o caráter sutil da maior parte das diferenças químicas entre os tipos não permitem ainda conclusões claras a respeito da origem das diferenças químicas encontradas, cujo destaque é a existência de dois grupos de composição com respeito à ordem de abundância dos ETR mais importantes ($Ce > La > Nd$ e $Ce > Nd > La$), parcialmente relacionados aos tipos morfológicos reconhecidos.

Série Crandalita

Em Catalão I, os fosfatos aluminosos secundários da série da crandalita estão associados aos volumes ricos em pseudomorfoses de flogopita, que representam meios originalmente mais ricos em alumínio, e também aos plasmas de alteração relacionados a material original com misturas mais íntimas entre as rochas carbonatíticas, pobres em alumínio, e rochas silicáticas alcalinas aluminosas; fora destes casos, a apatita secundária domina a fosfatogênese no manto de alteração.

Sua ocorrência, com composição principalmente gorceixítica e eventualmente goiazítica, está estreitamente associada à presença de alumínio, uma vez que a mobilidade do bário e do estrôncio, no ambiente laterítico, permite que estes elementos distribuam-se por praticamente todo o perfil de alteração, ao contrário do alumínio; assim, quando são atingidas as condições para precipitação do fosfato, a gorceixita é formada, fixando P e Ba que podem ser provenientes de zonas mais altas no perfil, e Al, proveniente daquele mesmo sítio. Nos locais originalmente desprovidos de Al, o fosfato precipita sob forma de apatita secundária, e entre os alcalino-terrosos presentes no perfil, é principalmente o cálcio que é fixado.

É destaque entre suas características a pobreza em ETR e em Ca, embora estes elementos sejam abundantes nos perfis. Apenas os fosfatos aluminosos associados à alteração de monazita apresentaram teores um pouco mais expressivos em ETR. Sr desempenha um papel mais importante que Ca e ETR nestas estruturas, chegando a predominar no sítio A de parte dos fosfatos aluminosos do perfil da área da Mineração Catalão; nos outros locais destes perfis e nos perfis da Ultrafértil, Ba predomina nesta posição cristaloquímica. A preferência por Ba nestas estruturas, além dos problemas de solubilidade e mobilidade dos alcalino-terrosos nos perfis, é devida ao seu raio iônico de 1,61Å, que se adapta bem melhor que os outros elementos aqui considerados nas cavidades deste sítio, conforme discutido anteriormente (Schwab *et al.*, 1990a e b) e está de acordo com o observado em outros mantos de alteração

similares. A presença de teores significativos em Fe^{3+} nestas estruturas, substituindo o Al^{3+} , é uma característica incomum, de acordo com a bibliografia consultada.

A distribuição e composição dos fosfatos supérgenos permite estabelecer as seguintes seqüências simplificadas de mobilidade entre os cátions principais envolvidos: Ca, ETR > Sr > Ba (onde há Al disponível) e Ba, Sr, ETR > Ca (onde não há Al disponível).

Todas as características destacadas para os três grupos de fosfatos aqui apresentados, apatita, monazita e série da crandallita, apresentam interesse devendo ser levadas em consideração durante os procedimentos industriais visando seja à sua concentração para aproveitamento econômico, seja à sua separação do mineral de interesse, já que suas propriedades físicas e químicas dependem daquelas características. A variabilidade destas características, também aqui demonstrada, que significa uma importante heterogeneidade morfológica e química dos materiais, aponta para a necessidade de constantes estudos de caracterização dos materiais de interesse, principalmente aplicando técnicas de microescala sobre amostras indeformadas.

Os efeitos da alteração laterítica sobre o minério fosfático (apatítico)

No Brasil, quase todo o minério fosfático produzido provém de jazidas associadas a complexos ígneos carbonatíticos, sendo que apenas uma mina em operação aproveita a rocha sã; nos demais casos, o minério é residual laterítico. A *origem ígnea* (com a presença de muitas gerações de apatita, com distintas características) e a *influência da laterização* (com a formação de fosfatos apatíticos e não apatíticos supérgenos e modificações importantes na morfologia dos grãos e nas texturas) são duas grandes diferenças com relação aos minérios fosfáticos normalmente explotados no mundo.

O conhecimento detalhado da variedade de composição, textura e morfologia apresentadas pelos minérios fosfáticos brasileiros podem contribuir para a otimização dos processos industriais pois, em função de características peculiares, os materiais apresentam freqüentemente problemas de recuperação e concentração durante os processos de beneficiamento. Tais processos, desenvolvidos para materiais dentro de uma faixa de composição e características de densidade e comportamento na flotação, nem sempre são adequados a materiais heterogêneos como os de Catalão I. A comparação com o minério fosfático associado ao complexo alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP) (Born, 1971, Alcover Neto & Toledo, 1993 e Toledo *et al.*, 1997) pode ilustrar os efeitos da alteração intempérica tropical sobre este tipo de material.

Estes dois complexos, Juquiá e Catalão I, têm idades semelhantes, localizam-se nas bordas da Bacia do Paraná e apresentam litologias também semelhantes (rochas alcalinas silicáticas félsicas e máficas e carbonatitos), com a apatita predominantemente associada aos carbonatitos, mas com a diferença básica do grau de individualização do corpo carbonatítico. Enquanto Juquiá apresenta, no nível atual de exposição (na superfície de erosão, nas frentes de lavra e nos testemunhos de sondagem), um corpo carbonatítico bem individualizado, com quase dois quilômetros de extensão lateral (semi circular), o que não é comum nos complexos deste tipo, Catalão I

apresenta um carbonatito que ocorre em veios de espessuras reduzidas, da ordem de mm ou cm, raramente maiores; a apatita também pode ocorrer, em Catalão I, concentrada em bolsões métricos (apatititos) e, subordinadamente, associada às outras rochas alcalinas.

Durante a alteração laterítica, esta situação representa um fator determinante na fosfatogênese secundária. A neoformação de fosfatos em ambiente sem Al (caso do perfil sobre a parte carbonatítica de Juquiá), leva a fases apatíticas supérgenas com composições, morfologias e texturas muito diferentes daquelas apresentadas pelas apatitas originais das rochas sãs. Por outro lado, casos como o de Catalão I, onde o carbonatito com apatita está intimamente associado a rochas alcalinas silicáticas, com Al, a fosfatogênese secundária levará à formação de fases de fosfatos aluminosos (predominantemente da série da crandalita), e fases apatíticas supérgenas somente em locais sem Al. Esta propriedade do Al em determinar a fase fosfática a ser neoformada é produto de sua mobilidade reduzida no ambiente laterítico.

O manto de alteração sobre o carbonatito de Juquiá apresenta as gerações de apatitas primárias preservadas, nas partes basais dos perfis, além de várias gerações de apatitas supérgenas, a partir dos níveis intermediários de alteração. Fosfatos aluminosos ocorrem apenas na periferia do corpo carbonatítico, ou em pequenos volumes produzidos pela alteração de xenólitos das rochas alcalinas silicáticas ou de micas dentro do carbonatítico. Sendo extremamente rico em P_2O_5 (teores garantidos atualmente de 28%) e livre de fosfatos não apatíticos, o minério residual, correspondente ao manto de alteração sobre o carbonatito, é aproveitado diretamente, sem passar por processos de concentração.

Em Catalão I, os horizontes de minério em que as apatitas primárias preservam suas características representam a maior parte do depósito; contudo, passa a apresentar problemas na usina de concentração quando são atingidos volumes de material onde as apatitas já foram modificadas pela alteração ou onde já houve a formação de fosfatos supérgenos (apatíticos e aluminosos). Nestes casos, apesar das características químicas verificadas em amostras globais serem próximas do normal, os estudos micromorfológicos e microgeoquímicos evidenciaram composições, morfologias e texturas que prenunciam um comportamento muito diferente das apatitas originais durante os processos industriais.

Juquiá representa um caso de extremo favorecimento natural, pela sua homogeneidade litológica (continuidade do corpo carbonatítico) e, principalmente, pelos altos teores iniciais em apatita. Estas características determinam a superação dos inconvenientes causados pela laterização que, se por um lado enriquece relativamente os perfis em apatita, por outro lado, forma novas gerações de apatitas, aumentando a variedade composicional e morfológica dos minerais desta espécie.

Em Catalão I, a heterogeneidade textural, morfológica e química dos perfis leva a uma busca constante de soluções para os problemas surgidos durante o tratamento do minério. A concentração é feita por deslamagem, desmagnetização e flotação. Esta última é baseada nas propriedades de superfície dos grãos primários, que, atingidos pela alteração, passam a apresentar irregularidades superficiais, desenvolvimento de porosidades e revestimentos diversos, além dos grãos supérgenos de apatita, com hábitos totalmente distintos e composições diferenciadas. Além disso,

processos como desmagnetização e deslamagem também podem ter sua eficácia atingidas pelos efeitos do intemperismo, já que tanto os grãos magnéticos como as partículas finas são também freqüentemente afetados por recobrimentos, impregnações e alterações diversas. Após o beneficiamento na usina da mina, o tratamento para produção de ácido fosfórico requer a solubilização do concentrado fosfático. As variedades de apatita têm diferenças químicas que resultam em comportamento diferenciado também frente a esta etapa, dificultando o alcance definitivo de um processo adequado. Assim, quanto mais heterogêneo for um minério e o concentrado a partir dele produzido, mais difícil será seu beneficiamento.

O quadro a seguir ilustra a situação de alguns dos depósitos fosfáticos brasileiros em relação à interação entre origem, existência de corpo carbonatítico individualizado (resultando em menor influência do Al) e efeitos do intemperismo.

Minério fosfático	<u>origem ígne</u>	Rocha sã	<ul style="list-style-type: none"> • mantos de alteração mais ricos em P_2O_5 • enriquecimento residual maior, pela ausência dos aluminossilicatos • sem influência importante do Al • fases secundárias apatíticas • Juquiá⁽¹⁾, Jacupiranga⁽¹⁾
		<u>Carbonatito individualizado</u> (efeitos da laterização não chegam a prejudicar o minério)	
	<u>origem sedimentar</u>	Rocha laterizada	<ul style="list-style-type: none"> • mantos de alteração mais pobres em P_2O_5 • formação de fosfatos aluminosos • enriquecimento residual menor • Catalão I⁽¹⁾, Tapira⁽²⁾, Ipanema⁽²⁾, Anitápolis⁽²⁾
		<u>Carbonatito descontínuo</u> (efeitos da laterização prejudiciais ao minério)	

(1): Apatita principalmente no carbonatito (pobreza em Al)
(2): Apatita principalmente nas silicáticas (presença significativa de Al)

O comportamento geoquímico dos elementos envolvidos na alteração

As modificações observadas no estudo das apatitas e sua evolução no perfil de alteração estão em acordo com as tendências geoquímicas da laterização, com exceção de particularidades devidas ao comportamento do fósforo (retendo elementos potencialmente móveis neste ambiente), às particularidades do meio e a problemas cristaloquímicos da estrutura apatítica.

A formação destas fases fosfáticas no perfil obriga a uma fixação (transitória) do Ca (onde há Al, o fosfato supérgeno formado não é apatítico, e sim da série da crandallita, mas sem Ca, que é, neste caso, lixiviado) e em parte do Sr; estes dois elementos seriam normalmente solubilizados e eliminados em perfis lateríticos sem a presença de P. Somente em estágios mais avançados da alteração, quando a apatita supérgena se desestabiliza e parte do P se perde, estes alcalino-terrosos podem seguir

seu caminho natural na laterização: a eliminação do perfil. Já os outros substituintes do Ca, como Na, Mg e ETR, são logo lixiviados quando da formação da apatita supérgena mais comum, a fibrosa.

Onde o fosfato supérgeno formado é aluminoso, em Catalão I ocorre apenas a série da crandallita; nela, o pólo gorceixítico é privilegiado, o que pode ser compreendido pelos trabalhos de síntese de Schwab *et al.* (1990a e b) que concluiu que, entre os cátions bivalentes, os maiores (caso do Ba^{2+} , em detrimento do Ca^{2+} e Sr^{2+}) são alojados com mais facilidade. Ainda assim, é notável que mesmo o fosfato aluminoso crandallítico formado totalmente em meio à monazita, às custas de sua alteração, não tenha grande participação dos ETR na sua estrutura. Fica assim demonstrada a preferência marcante da estrutura crandallítica pelo Ba^{2+} , que, embora menos disponível que Ca^{2+} e ETR^{3+} nas rochas como um todo e na apatita e monazita primárias, se faz presente na estrutura crandallítica em quantidades muito maiores que aqueles cátions.

Além das questões evidenciadas até aqui, cabe ainda ressaltar a importância do método de estudo neste tipo de material, em função do fato de que as observações em microescala sobre amostras não totalmente destruídas informam sobre as características físicas e químicas dos minerais e sua evolução muito mais do que as técnicas globais. Neste contexto, merece destaque a aplicação pioneira da microespectrometria Raman na determinação do grau de carbonatação de apatitas minerais, com bons resultados, graças à colaboração de pesquisadores envolvidos com a mesma questão em materiais apatíticos de origem biológica e sintética.

Prosseguimento

Os resultados obtidos e interpretações já formuladas levantam algumas questões e apontam para uma direção de trabalho que sofrerá continuidade, com a obtenção de alguns dados considerados importantes, para permitir um avanço maior no conhecimento dos materiais em questão. São citados a seguir uma série de procedimentos neste sentido.

Apatita

- refinamento da estrutura pelo método de Rietveld para cálculos dos parâmetros de cela unitária (comparação com os já calculados pelo método dos mínimos quadrados) e para avaliação das substituições catiônicas e aniônicas indicadas pelas análises microlocalizadas e cálculos de fórmula estrutural e análises por microespectrometria Raman;

- estudo por Catodo Luminescência, já iniciado, que poderá fornecer imagens a serem relacionadas com as composições conhecidas das diferentes gerações e, assim, constituir em ferramenta rápida para indicação da composição da apatita. Em breve o IG contará com equipamento completo em operação, inclusive espectrômetro.

Monazita

- refinamento da estrutura pelo método de Rietveld, com os mesmos objetivos indicados para a apatita, destacando-se a questão da possível entrada de Ba no sítio A;

- mais análises de monazitas do perfil laterítico, buscando a existência de possível diferenciação ao longo do aprofundamento do perfil de alteração;

- utilização da Microscopia Eletrônica de Transmissão, para investigação em escala mais detalhada de seu grau de individualização;

- maior utilização do MEV-EDS para avançar na exploração da associação textural entre apatitas e monazitas e na identificação da cerianita.

Série da Crandallita

- refinamento da estrutura pelo método de Rietveld, com os mesmos objetivos indicados acima, destacando-se a entrada do Fe no sítio B;

- utilização mais criteriosa da espectrometria Mössbauer, com a finalidade de investigar mais profundamente a presença do Fe nestes fosfatos supérgenos;

- maior utilização do MEV-EDS para continuar a exploração da associação textural entre apatitas, monazitas e os fosfatos supérgenos da série da crandallita, além dos produtos de composição intermediária entre apatita e o fosfato aluminoso da série da crandallita;

- mais análises sobre os minerais da série da crandallita ao longo do perfil de alteração, tentando estabelecer a existência ou não de diferenciações relacionadas à profundidade, o que foi encontrado, por exemplo, por Lottermoser (1990) no perfil laterítico de Mt. Weld.

Quanto ao tratamento dos dados, pretende-se ainda aplicar um estudo estatístico no conjunto de dados de análises à ME, que poderá fornecer maiores esclarecimentos sobre as correlações existentes entre os vários elementos presentes nos minerais aqui tratados. Além disso, poderão ser abordados aspectos termodinâmicos das associações minerais encontradas, o que contribuirá na investigação dos meios físico-químicos onde ocorreram as evoluções fosfáticas observadas.

Pretende-se ainda traçar um esquema da repartição dos fosfatos nos materiais de Catalão I, levando em conta não apenas os três grupos de fosfatos apresentados neste trabalho, mas ainda outros de ocorrência restrita e sem importância econômica atual, em função da distribuição dos tipos litológicos e dos fenômenos de alteração laterítica e ainda relacionados a meios particulares dentro do perfil de alteração, como o que originou a vivianita. Para isso, é ainda necessária uma maior integração com as informações existentes nas companhias de mineração que operam no maciço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS (e bibliografia complementar)

- ALCOVER NETO, A.** - 1997 - Contribuição ao conhecimento sobre o Complexo Alcalino-carbonatítico de Chiriguelo (Paraguai Oriental) . Aspectos geoquímicos e de alteração intempérica. Tese de Doutorado, IG-USP, São Paulo, 256p.
- ALCOVER NETO, A. & NEUMANN, R.** - 1997 - Caracterização mineralógica de concentrado fosfático de Catalão I (Goiásfértil). Relatório Interno, DME, CETEM, RJ, 12p.
- ALCOVER NETO, A. & TOLEDO, M.C.M.** - 1993 - Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP) . Rev. IG, São Paulo, 14(1): 31-43.
- ALTSCHULER, Z.S.** - 1973 - The weathering of fosfate deposits - Geochemical and environmental aspects. Environmental Phosphorus Handbook. Ed Griffith, E.J., Beeton, A. Spencer, J.M. and Mitchell, D.T. - John Wiley & Sons, 715p., chap. 3, p. 33-95.
- ALTSCHULER, Z.S.** - 1980 - The geochemistry of trace elements in marine phosphorites. Part 1: Characteristics abundances and enrichment. SEPM. Special Publication, 29, 19-30.
- AMARAL, G., BUSHEE, J., CORDANI, U.G., KAWASHITA, K & REYNOLDS, J.H.** - 1967 - Potassium-argon ages of alkaline rocks from southern Brazil. Geoch. Cosmoch. Acta, 31: 117-142.
- AMES Jr., L.L.** - 1959 - The genesis of carbonate apatite. Econ. Geol. 54: 829-841.
- ANDERSON, W.R., STRINGHAM, B. & WHELAN, J.A.** - 1962 - Secondary phosphates from Bingham, Utah. Am. Miner. 47:1303-1309.
- ARAÚJO, D. & GASPARGASPAR, J.C.** - 1992 - Química Mineral dos carbonatitos e rochas associadas de Catalão I (GO). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37, São Paulo, 1992. Boletim de Resumos expandidos, SBG, v. 2:90-91.
- ARENDS, J. & DAVIDSON, C.L.** - 1975 - HPO_4^{2-} content in enamel and artificial carious lesions. Calcif. Tiss. Res. 18: 65-79.
- ARVIEU, J.C.** - 1969 - Les minéraux phosphatés du sol. Bull. de l'Assoc. Franç. pour l'étude du sol, 4:5-16.
- AISSAOUI, M. & DEVISMES, P.** - 1977 - Monazite grise à europium de la région d'Oulmès (Maroc Central). Notes Serv. Géol. Maroc, t. 38, 268:237-239.
- ATENCIO, D. & CLARK, A.M.** - 1996 - Ferrazite is identical to gorceixite. Min. Mag. 60:841-842.
- BACQUET, G., TRUONG, V.Q., BONEL, G. & VIGNOLES, M.** - 1980 - Résonance paramagnétique électronique du centre F dans les fluorapatites carbonatées de type B. Journal of Solid State Chem. 33:189-195.
- BAECKER, M.L.** - 1983 - A mineralização de nióbio do solo residual laterítico e a petrografia das rochas ultramáficas alcalinas do domo de Catalão I, Goiás. Diss. de Mestrado, I. Geoc., UnB, 113p.
- BANFIELD, J.F. & EGGLETON, R.A.** - 1989 - Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. Clays and Clay Minerals, 37(2): 113-127.
- BARROS, L.A.F. de** - 1997 - Flotação da apatita da jazida de Tapira (MG). Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP, 106p.

- BAIN, D.C.** - 1970 - Plumbogummite group minerals from Mull and Morvern. *Min. Mag.* 37(292):934-938.
- BAUMER, A., CARUBA, R. & GANTEAUME, M.** - 1990 - Carbonate-fluor-apatite: mise-en-evidence de la substitution $2\text{PO}_4^{3-} - \text{SiO}_4^{4-} + \text{SO}_4^{2-}$ par spectrometrie infrarouge. *Eur. J. Minéral.*, 2:297-304.
- BAUMER, A., GANTEAUME, M. & KLEE, W.E.** - 1985 - Determination of OH ions in hydroxy-fluor-apatites by infraredspectroscopy. *Bull. Minér.*, 108:145-152.
- BAYLISS, P. & LEVINSON, A.A.** - 1988 - A system of nomenclature for rare-earth mineral species: revision and extension. *Am. Miner.* 73:422-423.
- BEGUN, G.M., BEALL, G.W., BOATNER, L.A. & GREGOR, W.J.** - 1981 - Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. of Raman Spectroscopy*, 11(4): 273-278.
- BENY, C., BOULINGUI, B. & PIANTONE, P.** - 1996 - Application de la spectrometrie Raman à la caractérisation des apatites du gisement de Mabounié (Gabon), Abstract, Sup. Terra Nova 8:C1.
- BILAL, E., MARCIANO, V., NEVES, J.M.C., FUZIKAWA, K., RIFFEL, B.F., NALINI, H.A., FERNANDES, M.L. & NASROUI, M.** - 1998 - Altération hydrothermale des monazites-(Ce) des pegmatites du district de Santa Maria de Itabira (Minas Gerais, Brésil). *C.R. Acad. Sci. de Paris, Sciences de la Terre et des planètes*, 326:693-700.
- BILLAUD, y. & BOUELLE, M.** - 1983 - The phosphatic paragenesis in the paleokarst of "Phosphorites du Quercy" (France). *Mineralogy and evolution. Crystal Chemistry of minerals*, p. 821-838.
- BINDER, G. & TROLL, G.** - 1989 - Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. *Contr. Miner. and Petrol.*, 101:394-401.
- BLACKBURN & DENNEN** - 1987 -
- BLANC, P., BAUMER, A., CESBRON, F. & OHNENSTETTER, D.** - 1995 - Les activateurs de cathodoluminescence dans les chloroapatites préparées par synthèse hydrothermale. *C. R. Acad. Sci. Paris, sér. IIA*, 321:119-126.
- BLANCHARD, F.N.** - 1971 - Thermal analysis of crandallite. *Quart. J. of the Florida Acad. Of Sci.* 34(1): 1-9.
- BLANCHARD, F.N.** - 1972 - Physical and Chemical data for crandallite from Alachua County, Florida. *Am. Miner.*, 57: 473 - 484.
- BLOUNT, A.M.** - 1974 - The crystal structure of crandallite. *Am. Miner.*, 59: 41-47.
- BOCQUIER, G.** - 1979 - Importance des microsystemes dans les évolutions supergènes. Introduction. *Bull. AFES, Sémin. Alt. de Roches Cristallines*, 1978, Versailles, n° 2 e 3:191-193.
- BORN, H.** - 1971 - O complexo alcalino de Juquiá, São Paulo. Tese. Dout. IG, USP, 180 p., São Paulo.
- BORN, H. & KAHN, H.** - 1990 - Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimentos fosfáticos. V Encontro Nacional de Rocha Fosfática. IBRAFOS. São Paulo.
- BOTINELLY, T.** - 1976 - A review of the minerals of the alunite-jarosite, beudantite, and plumbogummite groups. *J. Res. USA Geol. Surv.* 4(2): 213-216.
- BOUDREAU, A.E. & McCALLUM, I.S.** - 1990 - Low temperature alteration of REE-rich chlorapatite from the Stillwater Complex, Montana. *Am. Miner.*, 75:687-693.

- BOUJO, A., TROMPETTE, R., FLICOTEAUX, R. & MELFI, A.J.** - 1994 - Fosfatos Sedimentares Marinhos do Proterozóico Médio e Superior e do Cambriano da África e do Brasil: Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Importância Econômica. An. Acad. Bras. Ci., 66 (3): 293-318.
- BOULINGUI, B.** -1997 - Minéralogie et géochimie du gisement résiduel de phosphore et niobium de Mabounié (Moyen-Ogooue, Gabon). Thèse Docteur, Institut National Polytechnique de Lorraine, 134p.
- BOWIE, S.H.U. & HORNE, J.E.T.** - 1953 - Cheralite, a new mineral of the monazite group. The Min. Magaz. 221:93-99.
- BRAGG, L.B. & CLARINGBULL, G.F.** - 1965 - Crystal structures of minerals, 409p., G. Bell & sons, London.
- BRASS, G.W.** - 1975 - The effect of weathering on the distribution of strontium isotopes in the weathering profiles. Geochem. and Cosmoch. Acta. 39:1647-1653.
- BROPHY, G.P. & NASH, T.J.** - 1968 - Composicional, infrared and X-ray analysis of fossil bone. Am. Miner. 53:445-454.
- BROWN, G.M. & PECKETT, A.** - 1977 - Fluorapatites from the Skaergaard intrusion, East Greenland. Min. Mag., 41:227-232.
- BROWNLOW, A. A.** - 1996 - Geochemistry. Prentice Hall, Inc., N. Jersey, 489p.
- BURNOTTE, E., PIRARD, E. & MICHEL, G.** - 1989 - Genesis of gray monazites: evidence from the Paleozoic of Belgium. Economic Geology 84: 1417-1429.
- CAMPBELL, S. & HENDERSON, P.** - 1997 - Apatite paragenesis in the Bayan Obo REE-Nb-Fe ore deposit, Inner Mongolia, China. Lithos 42: 89-103.
- CAPDECOME, L. & ORLIAC, M.** - 1968 - Sur les caractères chimiques et thermiques des phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal). Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p.45-55.
- CAPDECOMME L. & ORLIAC, M.** - 1967 - Sur certains phosphates alumineux d'un îlot de la côte nord du Brésil. Actes Société Linnéenne de Bordeaux, vol. Special, Congrès AFAS, 31-37.
- CARLSTROM, D. & GLASS, J.E.** - 1963 - Ultrastructure of dental enamel: V. The state of water in human enamel. J. Ultrastructure Res., 8: 24-29.
- CARVALHO, W.T.** - 1974a - Aspectos geológicos e petrográficos do Complexo Ultramáfico-alcalino de Catalão I, GO. In: Cong. Bras. Geol., 28. Porto Alegre, 1974. Anais. Porto Alegre, SBG. V. 5: 107-123.
- CARVALHO, W.T.** - 1974b - Recursos minerais do Complexo Ultramáfico-alcalino de Catalão I, GO. In: Cong. Bras. Geol., 28. Porto Alegre, 1974. Anais. Porto Alegre, SBG. V. 5: 165-183.
- CASSEDANNE, J.P., & NEN, L.B.S.** - 1991 - Strontian crandallite from the Alto Benedito pegmatite, Paraíba, Brazil. The Mineralogical Record, vol. 22: 183-185.
- CASSEDANNE, J.P., CASSEDANNE, J.O. & CARVALHO, H.F.** - 1989 - Les cristaux de crandallite strontianique du Alto Benedito (Paraíba, Brésil). Propriétés physiques, analyses et contexte. An. Academ. Bras. Ciên., 61 (4): 431-437.

- CHAKHMOURADIAN A.R. & MITCHELL, R.H.** - 1998 - Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia. *Min. Mag.* 62:769-782.
- CHIEN, S.H. & BLACK, C.A.** - 1976 - Free energy of formation of carbonate apatite in some phosphate rocks. *J. Soil Sci. Soc. Amer.* 40: 234-239.
- COCKBAIN, A.G.** - 1968a - Lead apatite solid-solution series. *Mineralogical Magazine*, 36(284):1171-1173.
- COCKBAIN, A.G.** - 1968b - The crystal chemistry of the apatites. *Mineralogical Magazine*, 36(281):654-660.
- COCKBAIN, A.G. & SMITH, G.V.** - 1968 - Dielectric properties of hydroxiapatites - a replay. *Mineralogical Magazine*, 36(284):1171.
- COETZE & EDWARDS** - 1959 - The Mrima Hill Carbonatite, Coast Province, Kenya. *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 62:373-395.
- COOK, P.J.** - 1972 - Petrology and geochemistry of the phosphate deposits of northwest Queensland, Australia. *Economic Geology*, 67:1193-1213.
- CORREIA, S.L.A.** - 1996 - Evolução geoquímica das crostas lateríticas e dos sedimentos sobrepostos na estrutura de Seis Lagos (Amazonas). Tese Doutorado, UFPA, inédito.
- COSTA, M.L.** - 1984 - A dinâmica de formação de lateritas: o exemplo do NE do Pará e NW do Maranhão. In: *Cong. Bras. Geol.*, 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais ... Rio de Janeiro, SBG*, p. 4823-4837.
- COSTA, M.L. & SIQUEIRA, N.V.M.** - 1988 - Correlações geoquímicas entre apatita e crandalita. *Revista da Escola de Minas, UFOP. II Simpósio brasileiro de Geoquímica. Ano LII*, 41(1-4 - 231-239.
- COURET, H.** - 1998 - Interaction in vitro d'un composite modifié et d'un ciment verre ionomère modifié avec le tissu dentinaire. DEA, Fac. D'odontologie, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 31p.
- CRUZ, F.F. & CHENEY, T.M.** - 1976 - Recursos de fosfato no complexo carbonatítico de Tapira, Minas Gerais. In: *Cong. Bras. Geol*, 29, Ouro Preto, 1976. *Anais ... Ouro Preto, SBG. V.1*, p.89-107.
- DANNI, J.C.M., BAECKER, M.L. & RIBEIRO, C.C.** - 1991 - The geology of the Catalão I carbonatite complex. In: *Intern. Kimberlite Conference*, 5, Araxá, Field Guide Book, Araxá, CPRM, p. 25-29.
- DAWSON, J.B., STEELE, I.M. SMITH, J.V. & RIVERS, M.L.** - 1996 - Minor and trace element chemistry of carbonates, apatites and magnetites in some African carbonatites. *Miner. Magaz.*, 60:415-425.
- DE BOO, W.** - 1990 - Cadmium in agriculture. *Toxicological and environmental Chemistry*, 27: 55-63.
- DEER, W.A., ZUSSMAN, J. & HOWIE, R.A.** - 1971 - Rock-forming minerals, vol. 5: non silicates. Longman, London.
- DEL BLANCO, M., COSTAS ULBRICH, M., ECHEVESTE, H. & VLACH, S.R.F.** - (1998) - Las monacitas-(Nd) con samario de los diques carbonatíticos del sector nororiental de la Sierra de Cobres, Salta, Argentina. *IV Reunion de Miner. y Metalogenia, Univ. Nac del Sur, Bahia Blanca, Argentina*, p.63-69.
- DELMAS, A.B.** - 1979 - Apport de la cinétique dans la connaissance des phénomènes d'altération. *Bull. AFES, Sémin. Alt. de Roches Cristallines*, 1978,

Versailles, n° 2 e 3:125-136.

- DEMARTIN, F., PILATI, T., DIELLA, V., DONZELLI, S. & GRAMACCIOLI, C.M.** - 1991 - Alpine monazite: further data. *Canadian Mineralogist* 29: 61-67.
- DEVISMES, P., GUIGUES, J., LAURENT, Y. & PARFENOFF, A.** - 1968 - Première découverte de florencite en France. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, vol. 91: 500-502.
- DONNOT, M., GUIGUES, J., LULZAC, Y., MAGNIEN, A., PARFENOFF, & PICOT, P.** - 1973 - Un nouveau type de gisement d'euporium: la monazite grise à europium en nodules dans les schistes paléozoïques de Bretagne. *Miner. Deposita*, 8:7-18.
- DRINKWATER, J.L., CZAMANSKE, G.K. & FORD, A.B.** - 1990 - Apatite of the Dufek intrusion: distribution, paragenesis, and chemistry. *Canadian Mineralogist*, 28:835-855.
- DUNN, P.J., CABRI, A., CLARK & FLEISCHER, M.** - 1983 - New mineral names: monazite-(Nd). *Am. Miner.* 68:849.
- DUTRA, C.V. & FORMOSO, M.L.L.** - 1991 - Algumas considerações sobre a distribuição de ETR em apatitas. III Cong. Bras. de Geoquímica e I Cong. de Geoq. dos Países de língua portuguesa, São Paulo, Boletim de Resumos, 2:640-646.
- EFIMOV, A.S., KRAVCHENKO, S.M. & VASIL'EVA, Z.V.** - 1962 - Strontium apatite, a new mineral. *Am. Min.* 47:808.
- EL FEKI, H., REY, C. & VIGNOLES, M.** - 1991 - Carbonate ions in apatites: Infrared investigations in the ν_4 CO₃ domain. *Calcif. Tissue Int.*, 49: 269-274.
- ELLIOT, J.C. & YOUNG, R.A.** - 1968 - Dielectric measurements on single crystals of synthetic chlorapatite. *Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides*, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p. 1763-1765
- ELLIOT, J.C., HOLCOMB, D.W. & YOUNG, R.A.** - 1985 - Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. *Calcif. Tissue Int.* 37: 372-375.
- ELLIOT, J.C., MCKIE, P.E. & YOUNG, R.A.** - 1973 - Monoclinic hydroxyapatite. :1055-1057.
- ELTON, N.J.** - 1997 - Hydroxyl-chlorapatite from the St Austell Granite, Cornwall, England. *Min. Mag.* 61: 719-720.
- EMDEM, B. V., THORNER, M. R., GRAHAM, J. & LINCOLN, F. J.** - 1997 - The incorporation of actinides in monazite and xenotime from placer deposits in western australia. *The Canadian Mineralogist*. 35: 95-104.
- FEATHERSTONE, J.D.B., PEARSON, S. & LEGEROS, R.Z.** - 1984 - An infrared method for quantification of carbonate in carbonated apatites. *Caries Res.* 18: 63-66.
- FERRARI, V.C.** - 1999 - Fosfatos de Anitápolis (SC), Tapira (MG) e Juquiá (SP). Exame de Qualificação, nível Doutorado, IG - USP, inédito.
- FIORÉ, S. & LAVIANO, R.** - 1991 - Brushite, hydroxylapatite, and taranakite from Apulian caves (southern Italy): new mineralogical data. *Am. Miner.* 76:1722-1727.
- FISCHER, D.J. & MCCONNELL, D.** - 1969 - Aluminum-Rich Apatite. *Science*, 164: 551-553.

- FISHER J.** - 1973 - Geochemistry of minerals containing phosphorus. In: Environmental phosphorus handbook, ed. by Griffith, Beeton, Spencer & Mitchell, p. 141-152.
- FISHER J.** - 1973 - Identification of phosphorus-bearing minerals. In: Environmental phosphorus handbook, ed. by Griffith, Beeton, Spencer & Mitchell, p. 153-168.
- FLEET, M.E. & PAN, Y.** - 1995a - Crystal chemistry of rare-earth elements in fluorapatite and some calc-silicates. *Eur. J. Mineral.* 7:591-605.
- FLEET, M.E. & PAN, Y.** - 1995b - Site preference of rare earth elements in fluorapatite. *Am. Miner.* 80:329-335.
- FLEET, M.E. & PAN, Y.** - 1997 - Site preference of rare earth elements in fluorapatite: binary (LREE+HREE)-substituted crystals. *Am. Miner.* 82:870-877.
- FLEISCHER, M., ROSENBLUM, S. & WOODRUFF, M.** - 1990 - The distribution of lanthanides and yttrium in the minerals of the monazite family. U.S. Geol. Survey. Open-File Report 91-580, 125p.
- FLICOTEAUX, R.** - 1980 - Caractérisation minéralogique et chimique des phosphates. In: *Genèse des phosphates alumineux du Sénégal Occidental. Étapes et guides d'altération*, chap. II: 9-43. Thèse soutenue en 1980.
- FLICOTEAUX, R. & LUCAS, J.** - 1984 - Weathering of phosphate minerals. *Phosphate minerals*. J.B. Nriagu e P.B. Moore (eds.), Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo. Springer-Verlag, 292-317.
- FLICOTEAUX, R. WALTER, A.-V., BONNOT, COURTOIS, C. & TOLEDGROKE, M.C.** - 1990 - Transformation and precipitation of phosphates during weathering: characterization by REE distributions. *Chem. Geol.*, 84: 365-367.
- FLORÊNCIO, R.V. DE S.** - 1995 - Estudo da alteração intempérica das rochas ricas em apatita da Mina Gonzaga de campos, associadas ao Maciço alcalino-carbonatítico de Ipanema, SP. Dissert. Mestrado, IG - USP, 90 p., São Paulo.
- FLORÊNCIO, R.V. de S. & TOLEDO, M.C.M. de** (1997) Estudo da alteração intempérica sobre rochas ricas em apatita no maciço Alcalino-carbonatítico de Ipanema, SP. *Geochimica Brasiliensis*, 11(3):.
- FÖRTSCH** - 1968 - Plumbogummite from Roughten Gill, Cumberland. *Miner. Mag.* 36:530-538.
- FRANSOLET, A.M. & DELIENS, M.** - 1997 - Crandallite et wardite dans les filons de quartz du Massif de Stavelot, Belgique. *Bull. de l'Inst. Royal des Sci. Nat. de Belgique. Sci. de la Terre* 67: 189-194.
- FRANSOLET, A.M. & SCHREYER, W.** - 1981 - Unusual, iron-bearing apatite from a garnetiferous pegmatoid, Northampton Block, Western Australia. *N. Jb. Miner. Mh.*, H7:317-327.
- FREUND, F.** - 1977 - Ordering of F⁻ along the OH⁻ - chains in apatite. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 13: 57-61.
- FRONDEL, C.** - 1958 - Geochemical scavenging of strontium. *Science*, 128: 1623-1624.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L.** - 1965 - *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row Ed., N. York, 450p.
- GASPAR, J.C., SILVA, A.J.G.C. & ARAÚJO, D.P.** - 1994 - Composition of priderite in phlogopites from the Catalão I carbonatite complex, Brazil.

- GIERTH, E., LEONARDOS Jr., O. & BAEKER, M.L.** - 1985 - Some mineralogical characteristics of the main constituents of the unweathered section of the carbonatite complex Catalão I, Goiás, Brasil. In: "Contribuição à Geologia e à Petrologia", S.B.G., Núcleo de Minas Gerais, Belo Horizonte, p.45-48.
- GILKES, R.J. & PALMER, B.** - 1983 - Synthesis, properties and dehydroxylation of members of the crandallite-goyazite series. *Min. Mag.* 47: 221-227.
- GIRARD, J.P., FLICOTEAUX, R., WALTER, A.V., SAVIN, S. & NAHON, D.** - 1993 - Oxygen and carbon isotope composition of structural carbonate in weathering apatites from laterites, southern Brazil and western Senegal. *Applied Geoch.* 8:617-632.
- GIRAULT, J.** - 1966 - Sur la genèse des cristaux d'apatite des carbonatites d'Oka (Canada) et sur celle de leurs inclusions de calcite. *C. R. Acad. Sc. Paris* 263: 97-100, série D.
- GOLDBERY & LOUGHNAN, F.C.** - 1977 - Dawsonite, alumohydrocalcite, nordstrandite and gorceixite in Permian marine strata of the Sydney Basin, Australia. *Sedimentology*, 24:565-579.
- GOMES, C.B., RUBERTI, E. & MORBIDELLI, L.** - 1990 - Carbonatite complex from Brazil: A Review. *Journal of South American Earth Sciences*, 3(1) 51-63.
- GOREAUD, M. & RAVEAU, B.** - 1980 - Alunite and crandallite: a structure derived from that of pyrochlore. *Am. Min.* 65: 953-956.
- GRAMACCIOLI, C.M. & SEGALSTAD, T.V.** - 1978 - A uranium- and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy. *Am. Miner.* 63:757-761.
- GRANDJEAN-LECUYER, P., FEIST, R. & ALBAREDE, F.** - 1993 - Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:2507-2514.
- GREENBERG, S. S.; ELBERTY, W. T.** - 1958 - Crandallite (pseudowavellite) from Gardner Mine Ridge, Lawrence County, Indiana. *American Mineralogist*, v.43, n. 9-10, p.983-985.
- GREIFFO, W.; HERMANN, K.; MÜLLER, G.; STRAUSS, W.** - 1984 - Sr-gorceixite, a weathering product in rich iron ores from the Córrego do Feijão, Minas Gerais, Brazil. *Contributions Mineralogy Petrology*, v.87, n. 4, p. 418-419.
- GULBRANDSEN, R.A.** - 1966 - Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geoch. Cosmoch. Acta* 30:769-778.
- GULBRANDSEN, R.A., KRAMER, J.R., BEATTY, L.B. & MAYS, U.S.** - 1966 - Carbonate-bearing apatite from Faraday Township, Ontario, Canada. *Am. Min.*, 51:819-824.
- GULBRANDSEN, R.A.** - 1970 - Relation of carbon dioxide content of apatite of the Phosphoria Formation to regional facies. *US Geol. Surv. Prof. Paper* 700B:B9-B13.
- GUSEV, G.M., ZANIN, YU.N., KRIVOLUTSKAYA, L.M., LEMINA, N.M. & YUSUPOV, T.S.** - 1976 - Transformation of apatite during weathering and leaching. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 229:146-148.
- HATA, M., OKADA, K., IWAI, S., AKAO, M. & AOKI, H.** - 1978 - Cadmium hydroxyapatite. *Acta Cryst. B* 34: 3062-3064.
- HELGESON, H.C.** - 1968 - "Evaluation of irreversible reactions in geochemical process involving minerals and aqueous solutions - I. thermodynamic relation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32:853-877.

- HENDRICKS, S.B.** - 1937 - The crystal structure of alunite and the jarosites. *Amer. Miner.* 22:773-784.
- HERZ, N.** - 1977 - Timing spreading in the South Atlantic: information from Brazilian alkaline rocks. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88:101-112.
- HOGGARTH, D.D.** - 1989 - Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. p. 105-148. In: Bell, K. (ed.) *Carbonatites - Genesis and evolution*. Unwin Hyman Ltd., London, 618p.
- HUGHES, J.M. & YUNXIANG, N.** - 1994 - A high precision crystal refinement of daqingshanite-(Ce) in the Nkombwa Hill carbonatite, Zambia. *Min. Mag.* 58: 493-496.
- HUGHES, J.M., CAMEROUN, M. & CROWLEY, K.D.** - 1989 - Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *Am. Miner.*, 74: 870-876.
- HUGHES, J.M., CAMEROUN, M. & CROWLEY, K.D.** - 1991a - Ordering of divalent cations in the apatite structure: crystal structure refinements of natural Mn- and Sr-bearing apatites. *Am. Miner.*, 76: 1857-1862.
- HUGHES, J.M., CAMEROUN, M. & MARIANO, A.N.** - 1991b - Rare-earth element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatites. *Am. Miner.*, 76: 1165-1173.
- HUSSAK, E. & PRIOR, G.T.** - 1900 - Florencite, a new hydrated phosphate of aluminium and cerium earths, from Brazil. *Min. Mag.* 12(57): 244-248.
- ILDEFONSE, PH., PROUST, D., MEUNIER, A. & VELDE, B.** - 1979 - Rôle de la structure dans l'altération des roches cristallines au sein des microsystemes. *Bull. AFES, Sémin. Alt. de Roches Cristallines*, 1978, Versailles, n° 2 e 3:239-258.
- IMBERNON, R.A.L.** - 1993 - Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do Complexo Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO - . Dissertação de Mestrado, I.G. USP, 131p.
- ITO, J.** - 1968 - Silicate apatites and oxyapatites. *Am. Miner.*, 53:890-907.
- JAFFE, A.W.** - 1955 - Precambrian monazite and zircon from the Mountain Pass rare-earth district, San Bernardino, California. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 66:1247.
- JAHNKE, R.A.** - 1984 - The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite. *Am. J. of Sci.*, 284:58-78.
- JAMBOR, J. & BIRCH, B.** - 1993 - Nomenclature in "Beudantite-group" minerals and related alunite-type species. *CNMMN/IMA*, 6p. (relatório interno).
- JEANJEAN, J., VINCENT, U. & FEDOROFF, M.** - 1994 - Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions. *Journal of Solid State Chemistry* 108: 68-72.
- JONASSON, R.G., BANCROFT, G.M. & NESBITT, H.W.** - 1985 - Solubilities of some REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49:2133-2139.
- KALSBECK, N. & LARSEN, S.** - 1990 - Crystal structures of rare-earth elements rich apatite analogues. *Zeitschrift für Kristallographie* 191:249-263.
- KAMINENI, D. C., RAO, A. T. & BONARDI, M.** - 1991 - The geochemistry of monazite types from the eastern ghats granulite terrain, India. *Miner. and. Petr.* 45: 119-130.
- KATO, T.** - 1971 - The crystal structures of goyasite and woodhouseite. *N. Jb. Min.*

Mh., H.6:241-246.

- KELLEY, S.P.** - 1996 - Ar-Ar dating by laser microprobe. In: Microprobe technics in Earth Sciences. The Mineralogical Society Series, 6. Cap. 8:327-358.
- KEMPE, D.R.C.** - 1968 - A magnesioriebeckite-gorceixite schist from south-west Tanzania. Min. Mag., vol. 36 (n.284): 1167-1169.
- KASTNER, M., GARRISON, R.E., KOLODNY, Y., REIMER, C.E. & SHEMESH, A.** - 1990 - Coupled changes of oxygen isotopes in PO_4^{3-} and CO_3^{2-} in apatite, with emphasis on the Monterey Formation, California. In: Phosphate deposits of the world, vol. 3, Neogene to modern phosphorites (eds. W.C.Burnett & S.R.Riggs), p.312-324, Cambridge Univ. Press.
- KITAJIMA, L.F.W. & GASPAR, J.C.** - 1998 - A monazita do Complexo do Peixe (TO). XL Cong. Bras. de Geologia, B. Horizonte, Anais.
- KNUSTON, C., PEACOR, D.R. & KELLY, W.C.** - 1985 - Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tin-tungsten deposit, Beira-Baixa, Portugal. Am. Miner., 70:829-837.
- KUCHA, H.** - 1980 - Continuity in the monazite-huttonite series. Min. Mag. 43:1031-1034.
- LABARTHE, J.C., BONEL, G. & MONTEL, G.** - 1973 - Ann. Chim., 8:289-301.
- LACOMME, A. & FONTAN, F.** - 1971 - Sur la présence de la monazite dans les Pyrénées. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 272:1193-1194.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. de V.** - 1994 - Terras-Raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas. MCT, CNPq, CETEM, Série Estudos e Documentos, 21, 183p.
- LAPIDO-LOUREIRO, F.E. de V.** - 1995 - A mega província carbonatítica Brasil-Angola e seus recursos minerais - Geologia, Petrografia, Geoquímica, Geologia Econômica. Tese Doutorado, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, 305p., Lisboa.
- LARSEN, E.S. & SHANNON, E.V.** - 1930 - Two phosphates from Dehrn: dehernite and crandallite. Amer. Miner. 15:303-306.
- LARSEN Jr., E.S., FLETCHER, M.H. & CISNEY, E.A.** - 1952 - Strontium apatite. Am. Min., 37:656-658.
- LATIL, C. & MAURY, R.** - 1977 - Contribution à l'étude des échanges d'ions OH^- , Cl^- et F^- et de leur fixation dans les apatites hydrothermales. Bull. Soc. Fr. Miner. et Cristallogr. 100:246-250.
- LE BAS, M.J. & HANDLEY, C.D.** - 1979 - Variation in apatite composition in ijolitic and carbonatitic igneous rocks. Nature, 279: 54-56.
- LE BAS, M.J., KELLER, J. & KEIJE, T.** - 1992 - Carbonatite dykes at Bayan Obo, Inner Mongolia, China. Miner. Petrol. 46:195-228.
- LEFEBVRE, J.J. & GASPARRINI, C.** - 1980 - Florencite, an occurrence in the zairian copperbelt. Can. Min., vol. 18: 301-311.
- LEGEROS, R. & LEGEROS, J.P.** - 1984 - Phosphate minerals in human tissues. In Nriagu & Moore eds., Phosphate Minerals, Springer Verlag p. 351-385.
- LEGEROS, R., TRAUTZ, LEGEROS, J.P. & KLEIN** - 1968 - Carbonate substitution in the apatite structure. Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p. 1712-1718.

- LEHR, J.R.** - 1967 - Variations in composition of phosphate ores and related reactivity. Proc. 17th Annual Meeting of the Fertilizer Industry, Washington, nov. 1967, p.61-67.
- LEHR, J.R., McCLELLAN, G.H., SMITH, J.P. & FRASIER, A.W.** - 1968 - Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p.29-44.
- LE MOS, V.P. & COSTA, M.L.** - 1987 - Partição dos terras-raras nos lateritos fosfáticos de Maicuru. I Cong. Bras. de Geoquímica, Porto Alegre, Anais vol.1:83-102.
- LE MOS, V.P.** - 1994 - Evolução mineralógica e geoquímica de lateritos sobre rochas do complexo de Maicuru - Pará. Tese Doutorado, UFPA, inédito.
- LENHARO, S.L.R.** - 1994 - Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. São Paulo. Dissert. Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 131 p., São Paulo.
- LEONARDOS Jr., O.H.** - 1974 - Origin and provenance of fossil and recent Monazite deposits in Brasil. Econ. Geol. 69:1126-1128.
- LEROY, G.** - 1997 - Microcaracterisation de la phase mineral osseuse. Innov. Tech. Biol. Med., vol. 18, num. special GRIBO, 97:151-165.
- LEVINSON, A.A.** - 1966 - A system of nomenclature for rare-earth minerals. Am. Miner. 51: 152-158.
- LIMA, W.N. & REYMÃO, M.F.F.** - 1983 - Estudo termodinâmico teórico aplicado à gênese e às alterações de hidroxifosfatos naturais: fosfatos lateríticos de Jandiá (PA) e Pirocaua (MA). Rev. Bras. de Geociências, vol. 13(1): 41-51.
- LIU, Y. & COMODI, P.** - 1993 - Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. Mineralogical Magazine, 57:709-719.
- LIVI, R.P., PEREIRA, V.P. & FORMOSO, M.L.L.** - 1989 - Determinação da concentração de fluor em apatitas por reação nuclear ressonante. II Congr. Bras. de Geol., RJ, Bol. Resumos, 427-430.
- LOTTERMOSER, B.G.** - 1988 - Supergene, secondary monazite from the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, 2:67-70.
- LOTTERMOSER, B.G.** - 1990 - Rare-Earth element mineralization within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western, Australia. Lithos, 24:151-67.
- LOUGHLIN, G.F. & SCHALLER, W.T.** - 1917 - Crandallite, a new mineral. Amer. J. Of Sci. 43:69-74.
- LOUGHNAN, F.C. & WARD, C.R.** - 1970 - Gorceixite-goyazite in kaolinite rocks of the Sydney Basin. J. and Proc. of Royal Soc. of New South Wales, 103:77-80.
- LUCAS, J., FLICOTEAUX, R., NATHAN, Y., PRÉVÔT, L. & SHAHAT, Y.** - 1980 - Different aspects of phosphorite weathering. SEPM Special Publication No. 29, p. 41-51.
- MACIOTTA, G., BARBIERI, M., BECALUVA, L., BORN, H., BROTZU, P., CONTE, A., GARBARINO, C., GOMES, C.B., MORBIDELI, L., RUBERTI, E., SCIENA, F., TRAVERSA, G.** - 1988 - Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. The Juquiá intrusive alkaline-carbonatite complex state of São Paulo. In: International Conference "Geochemical evolution of the continental crust". Poços de Caldas, 1988. Abstracts. Poços de Caldas, p. 92-

- MACKIE, P.E. & YOUNG, R.A.** - 1973 - Location of Nd dopant in fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F:Nd}$. *J. Appl. Cryst.* 6, 26-31.
- MAKSIMOVIC, Z. & PANTÓ, Gy.** - 1985 - Neodymian goyazite in the bauxite deposit of Vlasenica, Yugoslavia. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, vol. 34: 159-165.
- MANNUCCI, G., DIELLA, V., GRAMACCIOLI, C.M. & PILATI, T.** - 1986 - A comparative study of some pegmatitic and fissure monazite from the Alps. *Canadian Mineralogist*, 24: 469-474.
- MARIANO, A.N.** - 1976 - The application of cathodoluminescence for carbonate exploration and characterization. ! Simp. Intern. de Carbonatitos, Poços de Caldas, 1976, Anais, p. 39-57.
- MARIANO, A.N.** - 1988 - Some further geological applications of cathodoluminescence. In: *Cathodoluminescence of geological materials*. D.J.Marshall ed., Unwin Hyman, Boston, Massachusetts, p. 94-123.
- MARIANO, A.N.** - 1989a - Economic Geology of Rare Earth minerals. Cap.11 In: Lipin & McKay eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements*, *Reviews in Mineralogy* 21: 309-337.
- MARIANO, A.N.** - 1989b - Cathodoluminescence emission spectra of rare earth element activators in minerals. Cap.12 In: Lipin & McKay eds. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth elements*, *Reviews in Mineralogy* 21: 339-348.
- MARIANO, A.N. & RING, P.I.** - 1975 - European activated cathodoluminescence in minerals. *Geoch. and Cosmoch. Acta* 39:649-660.
- MASSUYES, M., TROMBE, J.C., BONEL, G. & MONTEL, G.** - 1969 - Étude par spectrometrie d'absorption dans l'infrarouge de l'ion carbonate dans quelques apatites calciques préparées à haute temperature. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 268C:941-944.
- MARSHALL, D.J.** - 1988 - *Cathodoluminescence of geological materials*. Unwin Hyman, Boston, Massachusetts.
- MATHEWS, A. & NATHAN, Y.** - 1977 - The decarbonation of carbonate-fluorapatite (francolite). *Am. Miner.* 62: 565-573.
- MAYER, I., VOGEL, J.C., BRES, E.F. & FRANK, R.M.** - 1988 - The release of carbonate during the dissolution of synthetic apatites and dental enamel. *J. of Crystal Growth* 87:129-136.
- McARTHUR, J.M.** - 1978 - Systematic variations in the contents of Na, Sr, CO_3 and SO_4 in marine carbonate-fluorapatite and their relation to weathering. *Chemical Geology* 21(1-2):89-112.
- McARTHUR, J.M.** - 1985 - Francolite geochemistry – compositional controls during formation, diagenesis metamorphism and weathering. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, 49:23-45.
- McARTHUR, J.M.** - 1990 - Fluorine deficient apatite. *Min. Mag.*, 54: 508-510.
- MCCARTHY, G.J., WHITE, W.B. & PFOERTSCH, D.E.** - 1978 - Synthesis of nuclear waste monazites, ideal actinide hosts for geological disposal. *Mat. Res. Bull.* 13: 1239-1245.
- McCLELLAN, G & LEHR, J.R.** - 1969 - Crystal chemical investigation of natural apatites. *Am. Min.*, 54:1374-1391.

- McCLELLAN, G.** - 1980 - Mineralogy of carbonate fluorapatites. J. Geol. Soc., London, 137:675-681.
- McCONNELL, D.** - 1938 - A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. Am. Miner. 23:1-19.
- McCONNELL, D.** - 1962 - The birefringence of carbonate apatites. Mineralogical Magazine, 33:65-66.
- McCONNELL, D.** - 1965a - Precipitation of phosphates in sea water. Econ. Geol. 60: 1059-1062.
- McCONNELL, D.** - 1965b - Crystal chemistry of hydroxyapatite: its relation to bone mineral. Arch. Oral Biol. 10: 421-431.
- McCONNELL, D.** - 1965c - Deficiency of phosphate ions in apatite. Sonderdruck aus der Zeitschrift die Naturwissenschaften.
- McCONNELL, D.** - 1970 - Crystal chemistry of bone mineral: hydrated carbonate apatites. Am. Miner., 55:1659-1669.
- McCONNELL, D.** - 1973 - Apatite - its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien, New York, Springer Verlag, 111p.
- McCONNELL, D.** - 1974 - The crystal chemistry of apatite. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 97:237-240.
- MCKIE, D.** - 1962 - Goyazite and florencite from two African carbonatites. Min. Mag., vol. 33: 281-297.
- MELFI, A.J., SOUBIES, F. & TOLEDO-GROKE, M.C.** - 1991 - Comportamento do nióbio nas alterações das rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Tapira, Minas Gerais. In: Cong. Bras. Geoq., 3., São Paulo, 1991. Anais ... São Paulo, SBGq, V.1, p. 85-87.
- MENCHETTI, S. & SABELLI, C.** - 1976 - Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. N. Jb. Min. Mh. H9: 406-417.
- MEUNIER, A.** - 1977 - Les mecanismes de l'altération des granites et le rôle des microssystèmes. Thèse Doc., Univ. Poitiers, 248p.
- MICHEL, J., COLE, K.H. & MOORE, W.S.** - 1982 - Uraniferous gorceixite in the South Carolina coastal plain (U.S.A.). Chem. Geol., 35: 227-245.
- MICHEL, V., ILDEFONSE, Ph. & MORIN, G.** - 1995 - Chemical and structural changes in Cervus elaphus tooth enamels during fossilization (Lazaret cave): a combined IR and XRD Rietveld analysis. Applied Geoch. 10:145-159.
- MILTON, C.; AXELROLD, J. M.; CARRON, M. K.; MacNEIL, F. S.** - 1958 - Gorcexite from Dale County, Alabama. *American Mineralogist*, v. 43,n. 7-8, p.688-694.
- MILTON, D.J. & BRASTON, H.** - 1971 - Churchite and florencite (Nd) from Sausalito, California. The Mineralogical Record, vol. 2: 166-168.
- MITCHELL, R.H., XIONG, J., MARIANO, A.N. & FLEET, M.E.** - 1997 - Rare-earth-element-activated cathodoluminescence in apatite. Can. Miner. 35: 979-998.
- MIYAWAKI, R. & NAKAI, I.** - 1996 - Crystal chemical aspects of rare earth minerals. In: Rare Earth minerals, ed. by Jones, Wall & Williams, The Mineralogical Society, chap. 2.

- MOHAMUD, A.H.** - 1997 - Alteration of primary monazite and its effect on whole-rock REE distribution in Cadalso-Casillas de Flores granitic complex (NW Spain). *Bol. de la Soc. Esp. De Miner.*, 20: 57-69.
- MOLLOY, M.W.** - 1959 - A comparative study of ten monazites. *Amer. Miner.*, 44: 510.
- MONTEL, G.** - 1968 - Conceptions nouvelles sur la physico-chimie des phosphates de structure apatitique. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1968, numero special, p. 1693-1700.
- MONTEL, J.M., LHOTE, F. & CLAUDE, J.M.** - 1989 - Monazite end members and solid solutions: synthesis, unit-cell characteristics, and utilization as microprobe standards. *Min. Mag.*, 53: 120-123.
- MOORE, P.B. & ARAKI, T.** - 1977 - Samuelsonite: its crystal structure and relation to apatite and octacalcium phosphate. *Am. Min.*, 62:229-245.
- MORTEANI, G. & PREINFALK, C.** - 1996 - REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brasil). Cap. 9 In: Jones, Wall & Williams eds., *Rare Earth Minerals - Chemistry, origin and ore deposits*. Mineralogical Society Series, 7.
- MORTVEDT, J.J. & OSBORN, G.** - 1982 - Studies on the chemical form of cadmium contaminants in phosphate fertilizers. *Soil Science* 134(3): 185-192.
- MUKWAJANGA, M.** - 1997 - A mineralogical study of the Busumbu Ridge phosphate deposit (Eastern Uganda). *Maitrise de Sciences de la Terre*. Univ. Claude Bernard, Lyon 1 (inédito), 36p.
- MUL, F.F.M., HOTTENHUIS, M.H.J., BOUTER, B., GREVE, J., ARENDS, J. & TEN BOSCH, J.J.** - 1986 - Micro Raman line broadening in synthetic carbonated hydroxyapatite, *Journal of Dental Research*, 437-440.
- MUL, F.F.M., OTTO, C., GREVE, J., ARENDS, J. & BOSCH, J.J.** - 1988 - Calculation of Raman line broadening on carbonatation in synthetic hydroxyapatite, *J. Raman Spectroscopy*, 19:13-21.
- MURRAY, J.R. & ORESKES, N.** - 1997 - Uses and limitations of cathodoluminescence in the study of apatite paragenesis. *Econ. Geol.* 92, 368-376.
- NASRAOUI, M.** - 1996 - Le gisement de niobium de Lueshe (nord est de Zaïre): évolutions géochimique et minéralogique d'un complexe carbonatitique en contextes hydrothermal et supergène. Thèse Docteur, École Nat. des Mines de Paris et École Nat. Sup. des Mines de St. Etienne, 230p.
- NATHAN, Y.** - 1984 - The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Nriagu & Moore eds., *Phosphate Minerals*, p. 275-291.
- NELSON, D.G.A. & WILLIAMSON, B.E.** - 1982 - Low-temperature laser Raman spectroscopy of synthetic carbonated apatites and dental enamel. *Austr. J. Chem.*, 35:715-727.
- NEUMAN, R., ALMEIDA, S.L.M. & DASSIÉ, M.V.C.** - 1994 - Technological characterization of the Córrego do Garimpo rare earth ore, Catalão I (GO), Brasil. Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Processing 1 (Mineral Processing and Environment): 259-268. Concepción, Chile, 1994, Universidade de Concepción.

- NEUMAN, R.** - 1999 - Caracterização tecnológica dos potenciais minérios de Terras-Raras de Catalão I, GO. Tese de Doutorado, IG, USP, 204p.
- NGWENYA, B.T.** - 1994 - Hydrothermal rare earth mineralization in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: process at the fluid/rock interface. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 58:2061-2072.
- NI, Y., HUGHES, J.M. & MARIANO, A.N.** - 1995 - Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Miner.* 80: 21-26.
- NICOLAS, J. & DE ROSEN, A.** - 1963 - Phosphates hydrothermaux de basse température et kaolinisation: la gorceixite du massif des colletes (Allier) et les minéraux associés (hinsdalite). *Bulletin Societe Française Minéralogie Cristallographie*, v. 86, n. 4, p. 379-385.
- NORRISH, K.** - 1968 - Some phosphate minerals of soils. *Int. Congr. Soil Sci., Trans.* 9th II: 713-723.
- NOUNAH, A., LACOUT, J.L. & SAVARIAULT, J.M.** - 1992 - La substitution calcium-cadmium dans les hydroxyapatites. *Ann. Chim. Fr.* 15: 409-419.
- NOUNAH, A., SZILAGYI, J. & LACOUT, J.L.** - 1990 - La substitution calcium-cadmium dans les hydroxyapatites. *Ann. Chim. Fr.* 15:409-419.
- NRIAGU, J.O.** - 1984 - Phosphate Minerals, their properties and general modes of occurrence. chap. 1:1-136. *In: Phosphate Minerals.* Springer, NRIAGU & MOORE eds., 442 p.
- OKAZAKI, M.** - 1983 - $\text{F}^-\text{CO}_3^{2-}$ interaction in IR spectra of fluoridated CO_3^{2-} apatites. *Calcified Tissue International* 35:78-81.
- OLIVEIRA, N.P. & COSTA, M.L.** - 1984 - Os fosfatos aluminosos do Pará e do Maranhão: estágio atual de conhecimentos e estratégia para o aproveitamento econômico. *Ciências da Terra*, n. 10: 16-19.
- OLIVEIRA, S.M.B. de & IMBERNON, R.A.L.** - 1998 - Weathering and REE concentration in the Catalão I carbonatitic complex, Central Brazil. *J. South Amer. Earth Sci.*, 11(4):379-388.
- OVERSTREET, W.C.** - 1967 - The geological occurrence of monazite. *Geol. Surv. Prof. Paper* 530, 327p.
- PAN, Y., FLEET, M.E. & MACRAE, N.D.** - 1993 - Oriented monazite inclusions in apatite porphyroblasts from the Hemlo Gold deposit, Ontario, Canada. *Min. Mag.* 57:697-707.
- PEARSON, M.J.** - 1977 - Francolite from Yorkshire. *Mineralogical Magazine*, 41(320):M4.
- PEDRO** - 1964 - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération chimique des roches cristallines. Thèse Doc., Fac. Sci. Paris.
- PENEL, G., LEROY, G., REY, C., SOMBRET, B., HUVENNE, J.P. & BRES, E.** - 1997 - Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxyapatite powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 8:271-276.
- PENEL, G., LEROY, G., REY, C. & BRES, E.** - 1998 - MicroRaman spectral study of carbonated apatites, enamel, dentine and bone. *Calc. Tis. Intern.*, 63:475-481.

- PEREIRA, V.P.** - 1995 - Alteração no Maciço Alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO, Brasil. Evolução mineralógica. Porto Alegre, Curso de Pós-Graduação em Geociências. 279 p. Tese (Doutorado em Geociências - IG, UFRGS, Porto Alegre).
- PEREIRA, V.P., FORMOSO, M.L.L. & DECARREAU, A.** - 1997 - "O maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I - seqüência evolutiva, mineralógica e produtos de alteração". VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, Ba, out. 97, Resumos, p.438-441.
- PODOR, R.** - 1995 - Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *Eur. J. Miner.* 7:1353-1360.
- PODOR, R., CUNEY, M. & TRUNG, C.N.** - 1995 - Experimental study of the solid solution between monazite-(La) and $(\text{Ca}_{0.5}\text{U}_{0.5})\text{PO}_4$ at 780 °C and 200 MPa. *Am. Miner.* 80:1261-1268.
- POGREBNOI, V.T., TIMOCHENKO, I.L. & KASPOUTINE, I.L.** - 1977 - Crandallite à strontium et à terres rares des croûtes d'altération des carbonatites. *Minéralogie des dépôts sédimentaires*, n. 4: 74-79.
- POLLARD Jr., C.O.** - 1968 - Dielectric properties of hydroxyapatites. *Min. Mag.*, 36(284):1169-1170.
- POSNER, A.S., PERLOFF, A. & DIORIO, A.F.** - 1958 - Refinement of the hydroxyapatite structure. *Acta Cryst.* 11: 308-309.
- POULIOT, G. & HOFMAN, H.J.** - 1981 - Florencite: a first occurrence in Canada. *Can. Min.*, vol. 19: 535-540.
- PRING, A., BIRCH, W.D., DAWE, J., TAYLOR, M., DELIENS, M. & WALENTA, K.** - 1995 - Kintoreite, $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$, a new mineral of the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. *Min. Mag.*, vol. 59: 143-148.
- PRINS, P.** - 1973 - Apatite from african carbonatites. *Lithos* 6:133-144.
- PRIOR, G.T.** - 1900 - Hamlinite, florentine, plumbogummite (hitchcockite), beudantite and svanbergite, as members of a natural group of minerals. 249-257.
- PROUST, D.** - 1976 - Mécanismes de l'altération supergène des roches basiques. Etude des srènes d'orthoamphibolite du Limousin et de glaucophanite de l'île de Groix (Morbihan). Thèse Doc., Univ. Poitiers, 197p.
- RADOSLOVICH, E. W.** - 1982 - Refinement of gorceixite strcture in Cm. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, v.10, p. 446-464.
- RADOSLOVICH, E. W.; SLADE, P. G.** - 1980 - Pseudo-trigonal symmetry and the structure of gorceixite. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, v. 4, p.157-170.
- RAE, D., COULSON, I.M., & CHAMBERS, A.D.** - 1996 - Metasomatism in the north Qoroc centre, South Greenland: apatite chemistry and rare-earth element transport. *Min. Mag.* 60:207-220.
- RAO, A. B.** - 1965 - Note on the d.t.a. study of some rare Brazilian phosphate minerals. *Mineralogical Magazine*, v.35, n. 270, p. 427-429.
- RASMUSSEN, B.** - 1996 - Early-diagenetic REE-phosphates minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones. A major sink for oceanic phosphorous. *American Journal of Science*, 296, i6:601-632.

- READ, D., COOPER, D.C. & MCARTHUR, J.M.** - 1987 - The composition and distribution of nodular monazite in the Lower Palaeozoic rocks of Great Britain. *Min. Mag.* 51: 271-280.
- REGNIER, P., LASAGA, A.C., BERNER, R.A., HAN, O.H. & ZILM, K.W.** - 1994 - Mechanism of CO_3^{2-} substitution in carbonate fluorapatite: evidence from FTIR spectroscopy, ^{13}C NMR and quantum mechanical calculations. *Am. Min.*, 79: 809-818.
- RIBEIRO, C.C.** - 1998 - Maciço de Catalão I, GO. Relatório interno, Ultrafértil.
- RIBEIRO, C.C.** - em preparação - Tese de Doutorado. IG - UnB.
- RICHARDSON, J.M., ROBERTS, A.C., GRICE, J.D. & RAMIK, R.A.** - 1988 - Mcauslanite, a supergene hydrated iron aluminum fluorophosphate from the east Kemptville tin mine, Yarmouth county, Nova Scotia. *Can. Min.*, vol. 26: 917-921.
- RODRIGUES, C.S. & LIMA, P.R.A.S.L.** - 1984 - Complexos carbonatíticos do Brasil. In: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Complexos carbonatíticos do Brasil: geologia. São Paulo, CBMM. Departamento de Geologia, p. 3-17.
- ROEDER, P.L., MACARTHUR, D., MA, X.P., PALMER, G.R. & MARIANO, A.N.** - 1987 - Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Am. Miner.*, 72:801-811.
- RONSBØ, J.G.** - 1989 - Coupled substitution involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. *Am. Miner.*, 74:896-901.
- ROSE, H.J., BLADE, L.V. & ROSS, M.** - 1958 - Earthy monazite at Magnet Cove, Arkansas. *Amer. Miner.* 43:995.
- ROSENBLUM, S. & MOSIER, E.L.** - 1983 - Mineralogy and occurrence of europium-rich dark monazite. *U. S. Geol. Prof. Paper* 1181:1-67.
- RULLMONT, A., CAHAY, R., LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M. & TARTE, P.** - 1990 - Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 28: 207-219.
- SANT'AGOSTINO, L.M.** - 1996 - Caracterização tecnológica de um depósito mineral - um estudo de caso: o nióbio de Catalão I, Goiás. Tese de Doutorado, Escola Politécnica, USP, inédito.
- SANTOS, C.N. dos** - 1998 - Estudo mineralógico e micromorfológico das apatitas da jazida de Tapira (MG) - Correlação com o processo de beneficiamento. Monografia Trabalho de Formatura. IG - USP, inédito, 50p.
- SANTOS, R.V. & CLAYTON, R.N.** - 1995 - The carbonate content in high temperature apatite: an analytical method applied to apatite from the Jacupiranga alkaline complex. *Am. Miner.* 80:336-344.
- SAWKA, W.N., BANFIELD, J.F. & CHAPPELL, B.W.** - 1986 - A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 50:171-175.
- SCHEIB, R.M., THRASHER, R.D. & LEHR, J.R.** - 1984 - Chemical composition determination of francolite apatites by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. *SPIE*, 1981, vol. 289: 289-291.

- SCHUFFERT, J.D., KASTNER, M., EMANUELE, G. & JAHNKE, R.A.** - 1990 - Carbonate ion substitution in francolite: a new equation. *Geochim. Cosmoch. Acta*, 54:2323-2328.
- SCHWAB, R.G., HEROLD, H., COSTA, M.L. & OLIVEIRA, N.P.** - 1989 - The formation of aluminous phosphates through lateritic weathering of rocks. In: Balasubramanian, K.S. & Evangelov, V.P. (Eds. - *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus. v. 2, p. 369-386.
- SCHWAB, R.G., HEROLD, H., GÖTZ, C. & OLIVEIRA, N.P.** - 1990a - Compounds of the crandallite type: Synthesis and properties of pure goyazite, gorceixite and plumbogummite. *N. Jb. Miner. Mh., Jg.* 1990, H.3:113-126.
- SCHWAB, R.G., HEROLD, H., GÖTZ, C. & OLIVEIRA, N.P.** - 1990b - Compounds of the crandallite type: Synthesis and properties of pure Rare Earth Element-phosphates. *N. Jb. Miner. Mh., Jg.* 1990, H.6: 241-254.
- SCOTT, K.M.** - 1987 - Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Am. Min.*, vol. 72: 178-187.
- SERY, A., MANCEAU, A & GREAVES, G.N.** - 1996 - Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. *Am. Miner.*, 81:864-873.
- SHANNON, R.D.** - 1976 - Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32:751-767.
- SHEMESH, A., KOLODNY, Y. & LUZ, B.** - 1983 - Oxygen isotope variations in phosphate in biogenic apatites. II - Phosphoritic rocks. *Earth Plan. Sci. Letters* 64:405-416.
- SHEMESH, A., KOLODNY, Y. & LUZ, B.** - 1988 - Isotope geochemistry of oxygen and carbon in phosphate and carbonate of phosphorite francolite. *Geochim. Cosmoch. Acta* 52:2565-2572.
- SHEMESH, A.** - 1990 - Crystallinity and diagenesis of sedimentary apatites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54:2433-2438.
- SILVA, R.R. & VILLARROEL, H.S.** - 1986 - Etude cristallographique de herderite et de goyazite de Frei Martinho, état de Paraíba, Brasil. *Anais da Acad. Bras. de Ciências*, 58(1):121-124.
- SILVERMAN, S.R., FUYAT, R.K. & WEISER, J.D.** - 1952 - Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. *Am. Mineral.*, 37:211-222.
- SKINNER, C. & BURNHAM, C.W.** - 1966 - Hydroxyapatite. *Carnegie Inst. Wash., Year book*, 65:293-294.
- SLADE, P.** - 1974 - The synthesis of crandallite. *N. Jb. Miner. Mh.*, 22-27.
- SLANSKY, E.** - 1977 - Plumbogummite from Ivanhoe mine, Northern territory, Australia. *N. Jb. Miner. Mh.*, 45-53.
- SLANSKY, M.** - 1980 - Géologie des phosphates sédimentaires. *Mém. BRGM*, n° 114, 92p.
- SLUKIN, A.D., ARAPOVA, G.A., ZVEZDINSKAYA, L.V., TZVETKOVA, M.V. & LAPIN, A.V.** - 1989 - Mineralogy and geochemistry of laterized carbonatites of the U.R.S.S.. In: Balasubramanian, K.S. (Ed. - *Weathering: its products and deposits*. Athens, Theophrastus. v.2, p. 179-189.

- SMITH, J.P. & LEHR, J.R.** - 1966 - An x-ray investigation of carbonate apatite. *J. Agric. Food. Chem.*, 14:342-349.
- SOMMERAUER, J. & KATZ-LEHNERT** - 1985 - A new partial substitution mechanism of $\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}_3\text{OH}^-$ and SiO_4^{4-} for the PO_4^{3-} group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany). *Contr. to Miner. And Petrol.* 91: 360-368.
- SONOKI, I.K. & GARDA, G.M.** - 1988 - Idades K-Ar de rochas alcalinas do Brasil Meridional e Paraguai Oriental. Compilação e adaptação às novas constantes de decaimento. *Bol. IG - USP série cient.*, 19:63-85.
- SOUBIES, F., MELFI, A.J. & AUTEFAGE, F.** - 1991 - Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. *Rev. Bras. de Geociências* 21: 3-16.
- SOUBIÈS, F., MELFI, A.J., AUTEFAGE, F.** - 1992 - Le comportement des Terres-Rares dans les altérites du gite de Tapira (M.G., Brésil - mise en évidence du rôle des phosphates. In: Séminaire Orstom, 1990: Organization et fonctionnement des altérites et des sols, p. 241-73. Ed. Orstom, Paris, 334 p.
- STORMER, J.C. & CARMICHAEL, S.E.** - 1971 - Fluorine-hydroxyl exchange in apatite and biotite: a potential igneous geothermometer. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 31:121-131.
- STORMER, J.C., PIERSON, M.L. & TACKER, R.C.** - 1993 - Variation of F and Cl X-ray intensities due to anisotropic diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *Amer. Miner.* 78:641-648.
- SVISERO, D.P., MASCARENHAS, Y.P., SIMONE, C.A. & FRANCESCONI, R.** - 1984 - Mineralogia da ocorrência de florencita do município de Bicas (MG). *Anais do XXXIII Congr. Bras. de Geol.*, Rio de Janeiro, RJ, p.4434-4441.
- TARDY, Y.** - 1969 - Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, 31, 199p.
- TASSEL, R.** - 1985 - Minéraux phosphatés secondaires (vashegyite, destinezite, wavelite, crandallite, phosphate de fer) à Haut-le-Wastia, province de Namur (Belgique). *Bull. de l'Assoc. Belge de Géol.*, 94(1): 19-27.
- TASSINARI, M.M.M.L., KAHN, H., SANT'AGOSTINO, L.M., RATTI, G. & BARROS, L.A.F.** - 1998 - Caracterização tecnológica preliminar do saprolito mineralizado a terras raras associado ao domo alcalino de Catalão I, GO. *Encontro Nacional de Tratamento de Minérios*, 17, 1: 419-432. ABM, Águas de São Pedro, SP.
- TAYLOR, M., SMITH, R.W. & AHLER, B.A.** - 1984 - Gorceixite in topaz greisen assemblage, Silvermine area, Missouri. *Amer. Miner.* 69:984-986.
- TAZAKI, K.; FYFE, W. S.; DISSANAYAKE, C. B.** - 1987 - Weathering of apatite under extreme conditions of leaching. *Chemical Geology*, v.60, n. 1-4, p.151-162.
- THE BRITISH SULFUR CORPORATION LIMITED** - 1980 - World survey of phosphate deposits. London, 237 p.
- TOLEDO, M.C.M. de, FERRARI, V.C., SANTOS, C.N. dos & ALCOVER NETO, A** - 1997 - "Aspectos geoquímicos da gênese dos fosfatos secundários associados ao Maciço Alcalino-carbonatítico de Juquiá (SP)". *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Salvador, Ba, out. 97.

- TOLEDO, M.C.M. de, DE PARSEVAL, Ph., FONTAN, F., LEROY, G. & RIBEIRO, C.C.** - 1998 - "Caractérisation des apatites de différentes générations du Massif Alcalin-carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil)". Bol. Soc. Esp. de Mineralogia, vol. 21-A, p. 202-203.
- TORRES, M.G.** - 1996 - Caracterização mineralógica do minério fosfático da Arafertil S.^a, no Complexo carbonatítico do Barreiro, Araxá, MG. Dissertação de Mestrado 112, UnB, 149p.
- TRELOAR, P.P.J & COLLEY, H.** - 1996 - Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications. Mineralogical Magazine, 60:285-301.
- TROMBE, J.C. & MONTEL, G.** - 1960 - Sur l'introduction d'ions sulfate dans les tunnels ou réseau des apatites phosphocalciques. Ann. Chim. Fr. 5:443-459.
- TROMBE, J.C., BONEL & MONTEL, G.** - 1968 - Sur les apatites carbonatées préparées à haute température. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p. 1708-1712.
- TSUDA, H. & ARENDS, J.** - 1994 - Orientational micro-Raman Spectroscopy on hydroxyapatite single crystals and human enamel crystallites. J. Dent. Res. 73(11): 1703-1710.
- ULBRICH, H. H. G.J., GOMES, C.B.** - 1981 - Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Science Reviews*, v.17, p.135-54.
- VALARELLI, J.V.** - 1971 - O minério de nióbio, titânio e terras raras de Catalão, GO. Tese de Livre-Docência. IG-USP, 104p. (inédito).
- VAN WAMBEKE, L.** - 1972 - Eyletterdite, un nouveau phosphate de thorium appartenant à la série de la crandallite. Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr., 95: 98-105.
- VAQUERO NAZABAL, V.** - 1979 - Descubrimiento, por primera vez en España, de una monacita de facies aberrante portadora de Europio. Boletín Geológico y Minero, T. XC-IV, p. 374-379.
- VENTURA, G.D., MOTTANA, A., PARODI, G.C., RAUDSEPP, M., BELLATRECCIA, F., CAPRILLI, E. ROSSI, P. & FIORI, S.** - 1996 - Monazite-huttonite solid-solutions from the Vico Volcanic Complex, Latium, Italy. Min. Mag. 60:751-758.
- VIEILLARD, Ph.** - 1978 - Géochimie des phosphates: Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'altération des apatites. Sciences Géologiques: Mémoires (Strasbourg), 51, 181p.
- VIEILLARD, P., TARDY, Y. & NAHON, D.** - 1979 - Stability fields and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. Am. Mineral., 64:626-634.
- VIGNOLES, M. & BONEL, G.** - 1978 - Sur la localisation des ions fluorure dans les carbonato-apatites de type B. C. R. Acad. Sc. Paris, t. 287, série C-321, 4p.
- VIGNOLES, M., BACQUET, G. & BONEL, G.** - 1980 - Etude physico-chimique des fluorapatites carbonatées phosphocalciques semblables à la francolite. Réunion Groupe d'études des systèmes carbonatés, Univ. Bordeaux III, nov. 1980, p. 461-475.

- VISSER, D., FELIUS, R.O. & MOREE, M.** - 1997 - Augelite and cerian crandallite in dumortierite quartzites, Vaca Morta quarry, Vereda range, Macaúbas, Bahia, Brasil. *Min. Mag.* 61: 607-609.
- WALENTA, K., BIRCH, W.D. & DUNN, P.J.** - 1996 - Benauite, a new mineral of the crandallite group from the Clara Mine in the Central Black Forest, Germany. *Chem. Erde* 56:171-176.
- WALL, F. & MARIANO, A.N.** - 1996 - Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, malawi. In: *Rare Earth Minerals. Chemistry, origin and ore deposits.* Ed. by Jones, Wall & Williams, Chapman and Hall, London. Chapter 8, p.193-226.
- WALTER, A.V.** - 1991 - Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du Complexe Alcalin de Juquiá (Brésil - - Compartement des Terres Rares dans les minéraux phosphatés. Thèse, Univ. d'Aix Marseille, 247 p.
- WALTER, A.V., FLICOTEAUX, R., PARRON, C., LOUBET, M. & NAHON, D.** - 1995 - Rare-earth elements and isotopes (Sr, Nd, O, C) in minerals from the Juquiá carbonatite (Brasil): tracers of a multistage evolution. *Chem. Geol.* 120:27-44.
- WANMAKER, W.L. & RADIELOVIC, D.** - 1968 - Luminescence of phosphates. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special , p.1785-1791.
- WATSON, E.B. & GREEN, T.H.** - 1981 - Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth Planet. Sci. Letters*, 56:405-421.
- WILLIAMS, C.H. & DAVID, D.J.** - 1976 - The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Science* 121(2):86-93.
- WILSON, J.A.** - 1984 - Crandallite-group minerals in the Helikian Athabasca Group in Alberta, Canada. *Canadian Journal Earth Science*, 22:637-641.
- WINAND** - 1968 - Étude physico-chimique de diverses carbonatapatites. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p.1718-1721.
- WRIGHT, I.P.** - 1996 - Stable isotope ratio measurement using a laser microprobe. In: *Microprobe technics in Earth Sciences. The Mineralogical Society Series*, 6. Cap. 8:
- YOUNG, E.J.** - 1958 - An occurrence of gorceixite in Arkansas. *Amer. Miner.* 43(7-8):762-765.
- YOUNG, E.J., MYERS, A.T., MUNSON, W.L. & CONKLIN, N.M.** - 1969 - Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cero de Mercado, Durango, Mexico. U.S.Geological Survey of Professional Paper 650-D:D84-D93.
- YOUNG, R.A. & ELLIOT, J.C.** - 1966 - Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Arch. Oral Biol.*, 11: 699-707.
- YOUNG, R.A. & HOLCOMB,** - 1982 - Variability of hydroxyapatite preparations. *Calcif. Tissue Int.* 34: S17-S32.

- YOUNG, R.A., SUDARSANAN, K. & MACKIE, P.E.** - 1968 - Structural origin of some physical property differences of three apatites. Colloque Intern. sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, numero special, p.1760-1763.
- YOUNG, R.A., VAN DER LUGT, W. & ELLIOT, J.C.** - 1969 - Mechanism for fluorine inhibition of diffusion in hydroxyapatite. Nature, 223: 729-730.
- ZANIN, YU. N.** - 1968 - Zones of lateritic weathering of secondary phosphorites of Altay-Sayan region. Internat. Geology Rev. v.10, no.10, pp. 1119-1127.
- ZANIN, YU.N.** - 1989 - Phosphate-bearing weathering crusts and their related deposits. Weathering: its products and deposits. vol. II. Products - Deposits - Geotechnics, p. 321-367, Theophrastus Publications, S.A.. Zographon, Athens, Greece.

ANEXO 1

Fórmulas estruturais das monazitas de Catalão I, calculadas a partir dos dados da tabela 9, com diferentes critérios:

A – base 1 ânion ($P + Si = 1$)

B – base 1 cátion, excluindo o Ba

C – Base 1 cátion, excluindo Ba e Sr

D – base 1 cátion, excluindo Ba, Sr e Ca

A - Fórmula estrutural na base um ânion (P + Si = 1)

	Amostra	No	IndSi	IndP	ânions	Ind Al	IndCa	IndFe	IndSr	IndBa	IndLa	IndCe	IndPr	IndNd	IndSm	IndEu	IndGd	IndDy	cations
sillexito	sil1 mon	13	0,008	0,992	1,000	0,023	0,113	0,002	0,102	0,049	0,397	0,441	0,027	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	1,217
	sil1 mon	18	0,000	1,000	1,000	0,013	0,128	0,001	0,093	0,041	0,385	0,441	0,026	0,076	0,004	0,000	0,002	0,002	1,213
	sil1 mon	19	0,005	0,995	1,000	0,011	0,127	0,003	0,097	0,041	0,393	0,437	0,021	0,077	0,000	0,000	0,001	0,000	1,208
	sil2 mon	26	0,013	0,987	1,000	0,002	0,095	0,003	0,107	0,024	0,335	0,444	0,032	0,081	0,004	0,000	0,004	0,000	1,132
	sil2 mon	32	0,004	0,996	1,000	0,000	0,095	0,009	0,099	0,026	0,347	0,436	0,028	0,085	0,000	0,000	0,002	0,001	1,129
	sil2 mon	34	0,004	0,996	1,000	0,000	0,140	0,056	0,108	0,032	0,329	0,454	0,032	0,088	0,009	0,000	0,000	0,000	1,248
	AM1Bmon	10	0,008	0,992	1,000	0,000	0,125	0,001	0,088	0,038	0,360	0,460	0,028	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	1,178
	AM1Bmon	11	0,010	0,990	1,000	0,002	0,122	0,002	0,073	0,026	0,346	0,468	0,035	0,103	0,009	0,000	0,003	0,001	1,189
	ETRVitor	20	0,005	0,995	1,000	0,000	0,125	0,005	0,124	0,005	0,452	0,506	0,033	0,084	0,000	0,000	0,005	0,000	1,339
carbonatito	F56/07.186	26	0,009	0,991	1,000	0,000	0,098	0,004	0,084	0,036	0,294	0,479	0,042	0,173	0,010	0,006	0,003	0,001	1,229
	F56/07.186	29	0,010	0,990	1,000	0,000	0,104	0,003	0,087	0,041	0,289	0,475	0,046	0,162	0,008	0,008	0,000	0,001	1,224
	F56/07.186	32	0,008	0,992	1,000	0,000	0,090	0,000	0,122	0,017	0,357	0,510	0,038	0,115	0,004	0,001	0,003	0,000	1,258
	F56/07.227b	39	0,007	0,993	1,000	0,000	0,115	0,001	0,085	0,016	0,193	0,531	0,059	0,217	0,015	0,010	0,000	0,000	1,244
	F56/07.227b	45	0,007	0,993	1,000	0,000	0,077	0,005	0,082	0,017	0,202	0,532	0,062	0,222	0,015	0,007	0,000	0,000	1,222
	F56/07.227b	46	0,005	0,995	1,000	0,000	0,076	0,001	0,082	0,014	0,197	0,514	0,054	0,223	0,018	0,011	0,003	0,000	1,194
perfil	CAF42	1	0,034	0,966	1,000	0,000	0,125	0,007	0,067	0,025	0,189	0,423	0,040	0,163	0,016	0,009	0,004	0,004	1,072
	CAF42	4	0,065	0,935	1,000	0,001	0,119	0,012	0,059	0,026	0,181	0,416	0,038	0,128	0,005	0,007	0,004	0,000	0,994
	CAF42	5	0,019	0,981	1,000	0,001	0,129	0,007	0,066	0,032	0,195	0,466	0,046	0,153	0,013	0,007	0,002	0,003	1,118
Cargas:																			
	Amostra	No	c.pos.	c.neg.	c.total	OHnec.	OH%peso												
sillexito	sil1 mon	13	3,385	3,008	0,377	0,377	6,416												
	sil1 mon	18	3,375	3,000	0,375	0,375	6,380												
	sil1 mon	19	3,356	3,005	0,351	0,351	5,972												
	sil2 mon	26	3,167	3,013	0,154	0,154	2,624												
	sil2 mon	32	3,158	3,004	0,154	0,154	2,622												
	sil2 mon	34	3,409	3,004	0,405	0,405	6,886												
	AM1Bmon	10	3,281	3,008	0,273	0,273	4,641												
	AM1Bmon	11	3,344	3,010	0,335	0,335	5,691												
	ETRVitor	20	3,759	3,005	0,754	0,754	12,817												
carbonatito	F56/07.186	26	3,466	3,009	0,458	0,458	7,781												
	F56/07.186	29	3,438	3,010	0,428	0,428	7,268												
	F56/07.186	32	3,545	3,008	0,537	0,537	9,128												
	F56/07.227b	39	3,513	3,007	0,506	0,506	8,607												
	F56/07.227b	45	3,484	3,007	0,477	0,477	8,108												
	F56/07.227b	46	3,410	3,005	0,405	0,405	6,877												
perfil	CAF42	1	2,992	3,034	-0,042														
	CAF42	4	2,767	3,065	-0,299														
	CAF42	5	3,120	3,019	0,101	0,101	1,714												

B - Fórmula estrutural na base um cátion, excluindo Ba

	Amostra	No	IndSi	IndP	ânions	Ind Al	IndCa	IndFe	IndSr	IndLa	IndCe	IndPr	IndNd	IndSm	IndEu	IndGd	IndDy	cat
silexito	sil1 mon	13	0,006	0,850	0,856	0,020	0,097	0,002	0,088	0,340	0,378	0,023	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	sil1 mon	18	0,000	0,853	0,853	0,011	0,110	0,000	0,080	0,329	0,377	0,022	0,065	0,004	0,000	0,002	0,002	1,000
	sil1 mon	19	0,004	0,853	0,857	0,009	0,109	0,003	0,083	0,337	0,375	0,018	0,066	0,000	0,000	0,001	0,000	1,000
	sil2 mon	26	0,012	0,890	0,902	0,002	0,086	0,003	0,097	0,302	0,401	0,029	0,073	0,004	0,000	0,004	0,000	1,000
	sil2 mon	32	0,003	0,903	0,907	0,000	0,086	0,008	0,089	0,315	0,396	0,026	0,077	0,000	0,000	0,002	0,001	1,000
	sil2 mon	34	0,003	0,819	0,822	0,000	0,115	0,046	0,089	0,270	0,374	0,026	0,072	0,007	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	10	0,007	0,870	0,877	0,000	0,110	0,001	0,077	0,316	0,404	0,025	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	11	0,008	0,851	0,859	0,001	0,105	0,002	0,063	0,297	0,402	0,030	0,089	0,008	0,000	0,002	0,001	1,000
	ETRVitor	20	0,004	0,746	0,750	0,000	0,094	0,003	0,093	0,339	0,379	0,025	0,063	0,000	0,000	0,004	0,000	1,000
carbonatito	F56/07.186	26	0,007	0,830	0,838	0,000	0,082	0,004	0,070	0,246	0,401	0,035	0,145	0,009	0,005	0,002	0,001	1,000
	F56/07.186	29	0,009	0,837	0,845	0,000	0,088	0,002	0,073	0,244	0,402	0,039	0,137	0,007	0,007	0,000	0,001	1,000
	F56/07.186	32	0,007	0,799	0,806	0,000	0,073	0,000	0,098	0,288	0,411	0,030	0,093	0,003	0,001	0,003	0,000	1,000
	F56/07.227b	39	0,006	0,809	0,815	0,000	0,094	0,001	0,069	0,157	0,432	0,048	0,177	0,013	0,009	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	45	0,006	0,824	0,830	0,000	0,064	0,004	0,068	0,167	0,442	0,051	0,184	0,013	0,006	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	46	0,004	0,843	0,847	0,000	0,065	0,001	0,069	0,167	0,436	0,046	0,189	0,015	0,009	0,003	0,000	1,000
perfil	CAF42	1	0,032	0,923	0,955	0,000	0,120	0,006	0,064	0,181	0,404	0,038	0,156	0,015	0,009	0,004	0,004	1,000
	CAF42	4	0,067	0,965	1,033	0,001	0,123	0,012	0,061	0,187	0,430	0,039	0,133	0,005	0,007	0,004	0,000	1,000
	CAF42	5	0,018	0,903	0,921	0,001	0,119	0,007	0,060	0,180	0,429	0,042	0,140	0,012	0,006	0,002	0,003	1,000

Cargas:

	Amostra	No	c.pos.	c.neg.	c.total	OHnec.	OH%peso
silexito	sil1 mon	13	2,813	-2,575	0,238	0,238	4,053
	sil1 mon	18	2,810	-2,560	0,250	0,250	4,250
	sil1 mon	19	2,806	-2,575	0,231	0,231	3,927
	sil2 mon	26	2,814	-2,719	0,096	0,096	1,631
	sil2 mon	32	2,817	-2,723	0,093	0,093	1,585
	sil2 mon	34	2,750	-2,470	0,280	0,280	4,762
	AM1Bmon	10	2,812	-2,639	0,172	0,172	2,930
	AM1Bmon	11	2,830	-2,587	0,244	0,244	4,141
	ETRVitor	20	2,810	-2,253	0,557	0,557	9,470
carbonatito	F56/07.186	26	2,844	-2,520	0,324	0,324	5,507
	F56/07.186	29	2,837	-2,545	0,292	0,292	4,963
	F56/07.186	32	2,829	-2,424	0,405	0,405	6,890
	F56/07.227b	39	2,836	-2,449	0,386	0,386	6,568
	F56/07.227b	45	2,863	-2,496	0,368	0,368	6,250
	F56/07.227b	46	2,865	-2,546	0,319	0,319	5,424
perfil	CAF42	1	2,810	-2,899	-0,088		0,000
	CAF42	4	2,804	-3,165	-0,361		0,000
	CAF42	5	2,814	-2,779	0,035	0,035	0,589

C - Fórmula estrutural na base um cátion, excluindo Ba e Sr

	Amostra	No	IndSI	IndP	Anions	Ind Al	IndCa	IndFe	IndLa	IndCe	IndPr	IndNd	IndSm	IndEu	IndGd	IndDy	cat
silexito	sil1 mon	13	0,007	0,931	0,938	0,021	0,106	0,002	0,373	0,414	0,025	0,058	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	sil1 mon	18	0,000	0,927	0,927	0,012	0,119	0,001	0,357	0,409	0,024	0,071	0,004	0,000	0,002	0,002	1,000
	sil1 mon	19	0,005	0,929	0,934	0,010	0,119	0,003	0,367	0,409	0,020	0,072	0,000	0,000	0,001	0,000	1,000
	sil2 mon	26	0,013	0,986	0,999	0,002	0,095	0,003	0,335	0,444	0,032	0,081	0,004	0,000	0,004	0,000	1,000
	sil2 mon	32	0,004	0,992	0,996	0,000	0,094	0,009	0,346	0,434	0,028	0,085	0,000	0,000	0,002	0,001	1,000
	sil2 mon	34	0,003	0,899	0,903	0,000	0,127	0,050	0,297	0,410	0,029	0,079	0,008	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	10	0,008	0,943	0,951	0,000	0,119	0,001	0,342	0,438	0,027	0,073	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	11	0,009	0,908	0,917	0,001	0,112	0,002	0,317	0,429	0,032	0,095	0,008	0,000	0,003	0,001	1,000
	ETRVitor	20	0,004	0,823	0,827	0,000	0,103	0,004	0,374	0,418	0,027	0,069	0,000	0,000	0,004	0,000	1,000
carbonatito	F56/07.186	26	0,008	0,893	0,901	0,000	0,088	0,004	0,265	0,431	0,038	0,156	0,009	0,005	0,002	0,001	1,000
	F56/07.186	29	0,009	0,903	0,912	0,000	0,094	0,002	0,264	0,434	0,042	0,148	0,007	0,008	0,000	0,001	1,000
	F56/07.186	32	0,007	0,886	0,894	0,000	0,081	0,000	0,319	0,456	0,034	0,103	0,003	0,001	0,003	0,000	1,000
	F56/07.227b	39	0,006	0,869	0,875	0,000	0,101	0,001	0,169	0,465	0,051	0,190	0,014	0,009	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	45	0,007	0,884	0,890	0,000	0,069	0,005	0,179	0,474	0,055	0,198	0,014	0,007	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	46	0,005	0,906	0,910	0,000	0,069	0,001	0,180	0,468	0,049	0,203	0,017	0,010	0,003	0,000	1,000
perfil	CAF42	1	0,035	0,986	1,020	0,000	0,128	0,007	0,193	0,431	0,041	0,167	0,016	0,009	0,004	0,004	1,000
	CAF42	4	0,072	1,028	1,099	0,001	0,131	0,013	0,199	0,458	0,041	0,141	0,005	0,007	0,004	0,000	1,000
	CAF42	5	0,019	0,961	0,980	0,001	0,127	0,007	0,191	0,456	0,045	0,149	0,012	0,007	0,002	0,003	1,000

Cargas:

	Amostra	No	c.pos.	c.neg.	c.total	OHnec.	OH%peso
silexito	sil1 mon	13	2,892	-2,822	0,069	0,069	1,177
	sil1 mon	18	2,881	-2,782	0,099	0,099	1,680
	sil1 mon	19	2,879	-2,807	0,071	0,071	1,215
	sil2 mon	26	2,902	-3,011	-0,109		0,000
	sil2 mon	32	2,897	-2,991	-0,094		0,000
	sil2 mon	34	2,823	-2,711	0,112	0,112	1,908
	AM1Bmon	10	2,880	-2,861	0,019	0,019	0,322
	AM1Bmon	11	2,886	-2,761	0,125	0,125	2,132
	ETRVitor	20	2,893	-2,484	0,409	0,409	6,949
carbonatito	F56/07.186	26	2,908	-2,711	0,197	0,197	3,354
	F56/07.186	29	2,903	-2,746	0,157	0,157	2,666
	F56/07.186	32	2,919	-2,688	0,231	0,231	3,931
	F56/07.227b	39	2,898	-2,632	0,266	0,266	4,527
	F56/07.227b	45	2,926	-2,678	0,249	0,249	4,227
	F56/07.227b	46	2,930	-2,735	0,194	0,194	3,300
perfil	CAF42	1	2,865	-3,096	-0,231		0,000
	CAF42	4	2,856	-3,370	-0,514		0,000
	CAF42	5	2,866	-2,958	-0,092		0,000

D - Fórmula estrutural na base um cátion, excluindo Ba, Sr e Ca.

	Amostra	No	IndSI	IndP	ânions	Ind Al	IndFe	IndLa	IndCe	IndPr	IndNd	IndSm	IndEu	IndGd	IndDy	cations
sillexito	sil1 mon	13	0,008	1,042	1,050	0,024	0,003	0,417	0,463	0,028	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	sil1 mon	18	0,000	1,052	1,052	0,013	0,001	0,405	0,464	0,027	0,080	0,004	0,000	0,002	0,002	1,000
	sil1 mon	19	0,005	1,054	1,060	0,011	0,003	0,416	0,464	0,023	0,082	0,000	0,000	0,001	0,000	1,000
	sil2 mon	26	0,014	1,089	1,104	0,002	0,004	0,370	0,491	0,035	0,089	0,005	0,000	0,005	0,000	1,000
	sil2 mon	32	0,004	1,095	1,099	0,000	0,010	0,382	0,480	0,031	0,094	0,000	0,000	0,003	0,001	1,000
	sil2 mon	34	0,004	1,030	1,033	0,000	0,058	0,340	0,470	0,033	0,091	0,009	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	10	0,009	1,071	1,080	0,000	0,001	0,389	0,497	0,030	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
	AM1Bmon	11	0,010	1,023	1,032	0,002	0,003	0,357	0,483	0,036	0,107	0,009	0,000	0,003	0,001	1,000
	ETRVitor	20	0,005	0,917	0,922	0,000	0,004	0,417	0,467	0,030	0,077	0,000	0,000	0,005	0,000	1,000
carbonatito	F56/07.186	26	0,009	0,979	0,988	0,000	0,004	0,291	0,473	0,042	0,171	0,010	0,006	0,003	0,001	1,000
	F56/07.186	29	0,010	0,997	1,008	0,000	0,003	0,291	0,479	0,047	0,163	0,008	0,008	0,000	0,001	1,000
	F56/07.186	32	0,008	0,964	0,972	0,000	0,000	0,347	0,496	0,036	0,112	0,003	0,001	0,003	0,000	1,000
	F56/07.227b	39	0,007	0,967	0,973	0,000	0,001	0,188	0,517	0,057	0,211	0,015	0,010	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	45	0,007	0,949	0,956	0,000	0,005	0,193	0,509	0,059	0,212	0,015	0,007	0,000	0,000	1,000
	F56/07.227b	46	0,005	0,973	0,978	0,000	0,001	0,193	0,503	0,053	0,218	0,018	0,011	0,003	0,000	1,000
perfil	CAF42	1	0,040	1,130	1,170	0,000	0,008	0,221	0,494	0,046	0,191	0,018	0,011	0,005	0,005	1,000
	CAF42	4	0,083	1,183	1,265	0,001	0,015	0,229	0,527	0,047	0,163	0,006	0,008	0,005	0,000	1,000
	CAF42	5	0,022	1,100	1,122	0,001	0,008	0,219	0,522	0,052	0,171	0,014	0,007	0,003	0,003	1,000

Cargas:

	Amostra	No	c.pos.	c.neg.	c.total	OHnec.	OH%peso
sillexito	sil1 mon	13	2,997	3,158	-0,160		0,000
	sil1 mon	18	2,999	3,157	-0,158		0,000
	sil1 mon	19	2,997	3,185	-0,188		0,000
	sil2 mon	26	2,996	3,326	-0,329		0,000
	sil2 mon	32	2,990	3,302	-0,312		0,000
	sil2 mon	34	2,942	3,104	-0,161		0,000
	AM1Bmon	10	2,999	3,248	-0,249		0,000
	AM1Bmon	11	2,997	3,107	-0,110		0,000
	ETRVitor	20	2,996	2,770	0,225	0,225	3,833
carbonatito	F56/07.186	26	2,996	2,973	0,023	0,023	0,394
	F56/07.186	29	2,997	3,033	-0,035		0,000
	F56/07.186	32	3,000	2,924	0,076	0,076	1,296
	F56/07.227b	39	2,999	2,927	0,071	0,071	1,215
	F56/07.227b	45	2,995	2,876	0,119	0,119	2,023
	F56/07.227b	46	2,999	2,939	0,059	0,059	1,009
perfil	CAF42	1	2,992	3,549	-0,557		0,000
	CAF42	4	2,985	3,878	-0,893		0,000
	CAF42	5	2,992	3,386	-0,395		0,000