

# CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DO ZIRCÃO DOS PEGMATITOS DA REGIÃO DA MINA DO VOLTA GRANDE, VISANDO A OCORRÊNCIA DE ETR.

**Vivian Fernandes Moutinho**

Aluna de Graduação de Geologia 5º período, UFRJ

Período CNPq: Julho de 2015 a julho de 2016.

[vivianfmoutinho@gmail.com](mailto:vivianfmoutinho@gmail.com)

**Reiner Neumann**

Orientador, geólogo, D.Sc.

[rneumann@cetem.gov.br](mailto:rneumann@cetem.gov.br)

**Ciro Alexandre Ávila**

Orientador, geólogo, D.Sc.

[avila@mn.ufrj.br](mailto:avila@mn.ufrj.br)

## Resumo

O trabalho tem como objetivo realizar a caracterização mineralógica dos concentrados de minerais pesados provenientes de pegmatitos da região da Mina do Volta Grande e seus arredores, visando o estudo dos minerais de ETR e minerais com possíveis substituições catiônicas que comportam estes elementos, com ênfase no zircão. As amostras saprolíticas de 16 corpos pegmatíticos coletadas foram concentradas em bateia e, posteriormente, em meio denso (iodeto de metileno,  $d=3,32$  kg/L) e foram submetidas a separação com imã de mão e ao separador Frantz para sua melhor identificação no estereomicroscópio, onde cada fração foi caracterizada de acordo com a sua mineralogia preliminar, e foi feita a separação dos grãos de minerais que comportam ETR em sua estrutura. Também foram realizadas análises em espectroscopia Raman, para auxiliar na identificação de grupos mineralógicos. Os grãos previamente separados em estereomicroscópio foram embutidos em seções polidas e recobertos por carbono, para serem analisados quimicamente por MEV/EDS. A mineralogia preliminar dos concentrados é composta, principalmente, por ilmenita, limonita, granada, columbita-tantalita, monazita, titanita, gahnita, microlita, zircão e quartzo. Minerais de ETR apareceram em quantidades pouco significativas, porém o zircão foi encontrado abundantemente em diversos corpos. Nas análises químicas, ele apresentou inclusões de plumbo-microlita, uraninita, torianita e xenotímio, com teores de Dy e Gd entre 3,7% e 6,6% em massa. Algumas análises do zircão mostraram concentrações de Yb iguais a 0,6% e de Ce chegando até 0,1%, além da frequente substituição observada de  $Zr^{4+}$  por  $Hf^{4+}$ , com teores de Hf alcançando 13,6% em massa.

**Palavras chave:** ETR, Pegmatito, Zircão.

# MINERALOGICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE ZIRCON FROM THE PEGMATITES IN THE VOLTA GRANDE MINE REGION, AIMING THE OCCURRENCE OF RARE EARTH ELEMENTS.

## Abstract

The work aims at the mineralogical characterization of heavy minerals concentrates from the Volta Grande Mine region and surrounding pegmatites, focusing on the study of rare earth element carriers, especially zircon. The saprolitic samples collected from 16 pegmatitic bodies were concentrated to eliminate the clay and light minerals during field work and separated into light and heavy products using methylene iodide (S.G. = 3.32). The heavy products were subjected to separation using a hand magnet to remove ferromagnetic minerals, and the non-magnetic portions were processed in an electromagnetic Frantz separator, in order to allow for better identification of the minerals in the stereomicroscope. Each product of every sample was characterized according to its mineralogy, and minerals that may carry rare earth elements in their structure were separated to be analysed by Raman spectroscopy, for further identification, and by SEM/EDS, in order to study its chemical composition and the main inclusions of these minerals. The pegmatites showed preliminarily mineralogical composition including ilmenite, limonite, garnet, columbite, tantalite, monazite, titanite, gahnite, microlite, zircon and quartz. Zircon grains were abundant in many of the studied pegmatites, and some of them showed xenotime inclusions, with notable levels of Gd and Dy, varying from 3,7% to 6,6%. Some of the zircon grains showed levels of Yb corresponding to 0,6% and Ce to 0,1%, and the substitution of  $\text{Hf}^{4+}$  in the zircon structure was usual, showing grades of Hf up to 13,6% in mass.

**Keywords:** Rare earth elements, Pegmatite, Zircon.

## 1. INTRODUÇÃO

A região da Província Pegmatítica de São João del Rei apresenta um enxame de corpos pegmatíticos (LOUBACK et al., 2014) indicando uma boa condição geológica para a concentração de minerais de ETR. A Mina do Volta Grande, localizada nesta região, opera com base na exploração industrial de cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), Ta e Nb. Contudo, há a possibilidade de que outros produtos economicamente interessantes, como elementos de terras raras, estejam sendo perdidos nos rejeitos do processo de exploração, assim como em corpos pegmatíticos menores, ainda não explorados, abundantes nesta região. Estes elementos constituem um possível subproduto para a Mina do Volta Grande, visto que esta recuperação adicional representaria investimento reduzido com retorno rápido no circuito de concentração já existente na mina.

O zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ ), que está presente na mineralogia dos corpos pegmatíticos estudados, permite a entrada de elementos terras raras em sua estrutura cristalina a partir da seguinte substituição:  $(\text{ETR}, \text{Y})^{3+} (\text{SiO}_3\text{OH})^{3-} \Leftrightarrow \text{Zr}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Belousova (2002) descreveu a presença de teores elevados de Y, Dy, Er, Yb, além de Th e U, nos grãos de

zircão de pegmatitos sieníticos e nefelina-sieníticos da região de Larvik, Noruega. Este mineral também permite a entrada de Hf em sua estrutura. Zircões da Província Pegmatítica de São João del Rei apresentaram teores elevados deste elemento em sua estrutura, entrando no campo do zircão hafnífero, e registraram a terceira ocorrência de hafnã zirconífero do mundo, com teores de Hf alcançando até 48.4% em massa (PEREIRA et al., 2004).

## **2. OBJETIVOS**

O presente estudo tem como objetivo identificar e descrever, por meio da estereomicroscopia, a mineralogia dos corpos pegmatíticos da região da Mina do Volta Grande, assim como determinar a química mineral do zircão, de suas inclusões e de possíveis substituições na sua estrutura, por MEV-EDS.

Este trabalho integra o projeto “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina do Volta Grande em São João del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subprodutos” (edital MCTI/CNPq/CT-Mineral 76/2013).

## **3. METODOLOGIA**

Foram coletados aproximadamente 20 kg de material saprolítico de cada pegmatito, com o intuito de observar os minerais com seus hábitos preservados. Ainda em campo, este material passou pelo processo de deslamagem, peneiramento e concentração usando bateia. Na etapa de laboratório, estes concentrados foram processados em ultrassom, visando a eliminação de partículas finas e crostas limoníticas e separados em meio denso, sendo utilizado o iodeto de metileno ( $d=3,32$  kg/L), para eliminação dos minerais leves, que foram arquivados. O material afundado passou por separação magnética por imã de ferrite, visando eliminar a fração ferromagnética dos concentrados. A porção atraída foi arquivada. Posteriormente, foi realizada nova separação magnética das amostras no separador magnético isodinâmico Frantz, regulado com as seguintes correntes: 0,3, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5 e 2,0 A (máximo). Esta etapa gerou oito produtos de cada concentrado, sendo sete delas correspondentes à corrente na qual foram atraídas e a oitava correspondente à fração não-atraível ao separador eletromagnético. Cada fração foi analisada individualmente em microscópio estereoscópio Zeiss, e foi realizada a separação de grupos de minerais com as mesmas feições macroscópicas, descrição e registro fotográfico. Cristais anédricos ou de difícil identificação em microscópio estereoscópio foram levados ao espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon Labram HR acoplado a microscópio petrográfico Olympus, sendo utilizado o laser verde (514 nm) e vermelho (632,8 nm) para estas análises. Minerais com as mesmas feições foram agrupados para a confecção de seções polidas, que foram recobertas com carbono para serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5. Nesta etapa, foram feitas análises químicas pontuais nos grãos de zircão e em suas inclusões sólidas, além da captura de imagens de elétrons retro-espalhados.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

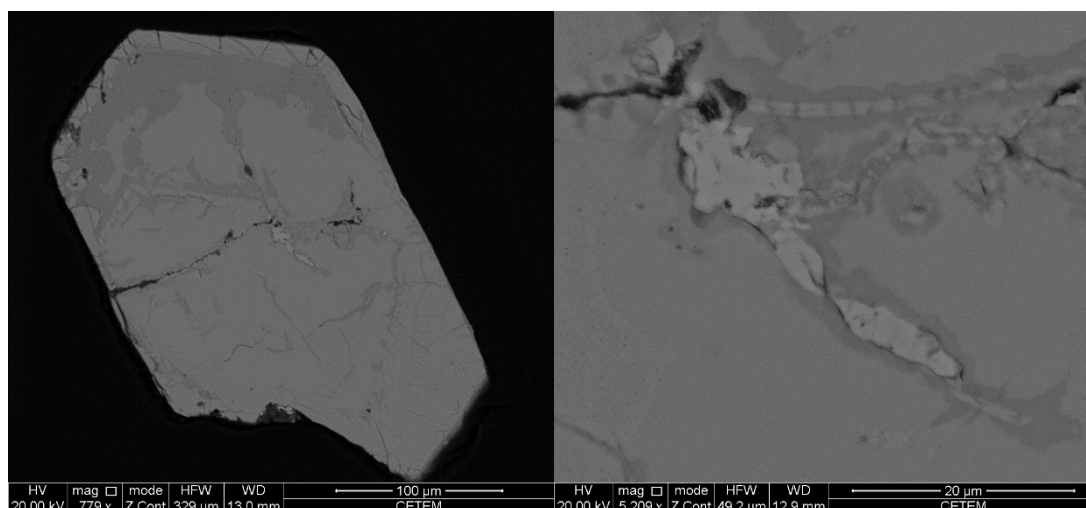
Na concentração em bateia, as massas das amostras coletadas foram reduzidas de 20 kg para, aproximadamente, 10 g por concentrado. Na separação por líquido denso, em média 35% da massa total do concentrado inicial afundou, gerando um segundo concentrado, com massa média de 3,5 g. Este segundo concentrado, após passar pela separação magnética, gerou oito frações distintas, sendo o produto atraído a 0,5 A o que apresentou maior massa, no geral, seguido pela porção não-atraível.

Em estereomicroscopia, o zircão apareceu com maior frequência nos produtos 2,0 A e não-atraível ao separador Frantz, como visto na Tabela 1. Seu hábito (prismática bipiramidal) encontrou-se preservada na maior parte dos grãos descritos. As cores do zircão nos corpos estudados variam entre marrom, laranja, vermelho, rosa e incolor. Os cristais apresentaram brilho vítreo e tamanhos entre 0,1 e 0,5 mm.

**Tabela 1** – Minerais identificados por estereomicroscopia das amostras VG-08 e VG-12

Produto	VG-08	VG-12
<b>0,3 A</b>	Ilmenita, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, clinobisvanita.	Ilmenita, limonita, zircão.
<b>0,5 A</b>	Columbita-tantalita, clinobisvanita, limonita.	Pirita, limonita, zircão, columbita-tantalita.
<b>0,6 A</b>	Columbita-tantalita, óxidos de Mn, limonita, monazita.	Limonita, columbita-tantalita, zircão, epidoto.
<b>0,8 A</b>	Columbita-tantalita, monazita, titanita, limonita.	Columbita-tantalita, monazita, zircão.
<b>1,0 A</b>	Titanita, minerais do grupo da columbita-euxenita, microlita, bismutotantalita, plumbomicrolita.	Columbita-tantalita (alterada), zircão.
<b>1,5 A</b>	Minerais do grupo da columbita-euxenita, microlita.	Columbita-tantalita (alterada), microlita, zircão.
<b>2,0 A</b>	Zircão, quartzo, clinobisvanita, rutilo, minerais do grupo da columbita-euxenita, microlita.	Microlita, columbita-tantalita (alterada), zircão.
<b>Não-atraível</b>	Zircão, quartzo, clinobisvanita, rutilo.	Zircão, microlita, quartzo.

Em MEV/EDS, foram identificadas a clinobisvanita e a bismutotantalita. Alguns grãos de zircão apresentaram inclusões de xenotímio ( $YPO_4$ ) (Figura 1) com a presença de Y, Dy e Gd, e menores teores de Th e U. Também foram encontradas, em menor quantidade, inclusões de torianita ( $ThO_2$ ), uraninita ( $UO_2$ ) e plumbomicrolita.



**Figura 1:** A) Grão de zircão com inclusão de xenotímio. B) Detalhe em inclusão de xenotímio preenchendo fratura no grão de zircão.

As análises pontuais no zircão indicaram baixos teores de ETR em sua estrutura, com valores em massa representando menos de 0,1%, na média. Foram observadas variações

na sua composição quanto ao teor de Hf (Tabela 2), com valores máximos deste elemento superando 13%. No entanto, os teores encontrados ainda são baixos para que este mineral seja incluído no campo de zircão hafnífero, como aqueles descritos por Pereira *et al*, 2004. Também foram analisados grãos com a presença de zoneamento oscilatório, apresentando variações no conteúdo de Hf e Al.

**Tabela 2** – Média das análises de zircão obtidas em MEV-EDS, dadas em porcentagem de massa normalizada de cada elemento (% massa, recalculada a 100%).

<b>Amostra (n=72)</b>	Al	Ca	Fe	Hf	Pb	Si	Sr	U	Y	Zr	O
VG-09 (17)	0,0	0,4	0,0	3,9	0,0	14,9	0,0	0,2	0,0	46,1	34,2
VG-11 (17)	0,1	0,0	0,5	0,2	2,3	14,3	0,1	0,3	0,0	48,3	33,8
VG-13 (9)	0,0	0,5	0,0	9,8	0,0	14,5	0,0	0,1	0,0	41,7	33,3
VG-14 (29)	0,3	0,1	0,1	9,3	0,0	14,2	0,2	0,2	0,8	41,7	33,1

#### 4 CONCLUSÕES

As análises mostraram que o zircão destes corpos pegmatíticos pode apresentar baixas concentrações de ETR em sua estrutura, sendo encontrados teores máximos de Yb iguais a 0,6% e de Ce chegando até 0,1%. Frequentemente, foi observada a presença de Hf<sup>4+</sup> substituindo o Zr<sup>4+</sup> na estrutura do zircão, com teores de Hf alcançando até 13,6% em massa.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Aos outros bolsistas deste projeto e aos técnicos do CETEM, pela disposição e paciência para ajudar em todas as etapas. Aos meus orientadores, Ciro Alexandre Ávila e Reiner Neumann, agradeço pela grande oportunidade e por todos os ensinamentos compartilhados.

#### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELOUSOVA, E.A.; WALTERS, S.; GRIFFIN, W.L.; O'REILLY, S.Y.; FISHER, N.I. (2002) Zircon trace-element compositions as indicators of source rock type. *In: Contributions to Mineralogy and Petrology* 143, 602–622.

LOUBACK, V.; ÁVILA, C. A.; NEUMANN, R. Inclusões Sólidas e composição química da gahnita dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. *In: XXXVI Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural (JICTAC-2014)*. Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <[https://jic.if.ufrj.br/?page\\_id=495](https://jic.if.ufrj.br/?page_id=495)> Acesso em: 29 abril 2016.

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minérios. *In: LUZ, A.B. et al. (Eds). In: Tratamento de Minérios*. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p.55-106.

PEREIRA R.M., NETTO A.M., ÁVILA C.A., BARRUETO H.R., NEUMANN R., ATENCIO D. 2004. Zirconiferous hafnon and hafniferous zircon from São João del Rei, Minas Gerais, Brazil. *In: International Congress on Applied Mineralogy*, 8, *Extend Abstract*, p. 919-921.