

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE Li DA MINA DA VOLTA GRANDE, NAZARENO, MG

Carolina Dantas Cardoso

Aluna de Graduação de Geologia, 10º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2015 a julho de 2016,
caroldantasc@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

Resumo

Este trabalho visa caracterizar os minerais carreadores de lítio provenientes dos pegmatitos da Mina da Volta Grande (MG). Dentre esses minerais estão incluídas, além do espodumênio, micas com substituições de Li e minerais metassomáticos contendo o elemento, como é o caso do anfibólio relativamente raro holmquistita, os quais devem ser levados em consideração nos processos de beneficiamento e para o balanço metalúrgico de lítio. Foram identificadas as amostras de maior teor de Li para uso nas análises e os seus dados de difratometria de raios X revelaram suas associações minerais, identificando os alvos de separação como sendo espodumênio, holmquistita e mica. Espectroscopia Raman confirmou a presença de espodumênio, identificou o anfibólio de Li como ferroholmquistita e a mica como sendo muscovita. MEV/EDS foi empregado para obter imagens das inclusões e composição química dos minerais, excetuando-se o Li, que foi quantificado utilizando LA-ICP-MS. O estudo estequiométrico a partir dos dados de química confirmou o piroxênio de Li como sendo puramente espodumênio e o anfibólio de Li como de composição limítrofe entre holmquistita e ferroholmquistita. A mica seria classificada como muscovita com substituição de Fe-Li, sendo possivelmente um membro intermediário do plano de substituição muscovita-trilitionita-annita, o que só pode ser confirmado através de estudo mais detalhado. O anfibólio possui teores relativamente altos de Li, em torno de 1,8 wt%, o que mostra a importância de caracterizar minerais menos conhecidos de lítio.

Palavras chave: lítio, espodumênio, holmquistita, ferroholmquistita, Mina da Volta Grande

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF Li ORE FROM MINA DA VOLTA GRANDE, NAZARENO, MG

Abstract

This work aims to characterize lithium-bearing minerals from Mina da Volta Grande (MG) pegmatites. Besides spodumene, micas with Li substitutions and metassomatic minerals containing this element, such as the relatively rare amphibole holmquistite, should be considered in lithium beneficiation processes and in metallurgical balance for the element. The samples with major Li content were identified, and their X-ray diffractometry data determined their mineral association, identifying the separation targets as spodumene, holmquistite, and mica. Raman spectroscopy confirmed

spodumene, identified the Li amphibole as ferroholmquistite, and the mica as muscovite. Images of the inclusions and mineral chemical compositions were obtained by SEM/EDS, except for Li which was quantified by LA-ICP-MS. Stoichiometry of the chemical data confirmed the Li pyroxene as pure spodumene, and the amphibole as between ferroholmquistite and holmquistite. The mica would be classified as muscovite with Fe-Li substitution, possibly an intermediary member of the substitution plan muscovite-trilithionite-annite, which can only be confirmed by a more detailed study. The amphibole contains relatively high Li content, around 1.8wt%, which shows the importance of characterizing less common lithium minerals.

Keywords: Lithium, spodumene, ferroholmquistite, holmquistite, Mina da Volta Grande

1 INTRODUÇÃO

A Mina do Volta Grande está localizada no município de Nazareno (MG) e compreende um enxame de pegmatitos, de mesmo nome, mineralizados em Li. Estes corpos são enriquecidos em Li e Rb, refletindo sua associação mineral — espodumênio, lepidolita, K-feldspato e mica rica em Rb; encontram-se alongados paralelamente à foliação das rochas encaixantes sob a forma de grandes corpos lenticulares. A holmquistita, um anfibólio contendo Li, também ocorre, restrito à auréola metassomática (Lagache e Quéménéur, 1997).

O espodumênio segue a fórmula geral dos piroxênios XYZ_2O_6 , no qual X é ocupado por Li. As micas possuem fórmula mineral $IM_{2-3}\square_{1-0}T_4O_{10}A_2$, sendo o sítio I geralmente ocupado por Cs, K, Na, NH₄, Rb, Ba, Ca; M por Li, Fe, Mg, Mn, Zn, Al, Cr, V, Ti; \square representa vacância; T por Be, Al, B, Fe, Si; e A é ocupado por Cl, F, OH, O, S (RIEDER *et al.* 1998). A holmquistita é um anfibólio relativamente raro com a seguinte fórmula geral $A^{\square}Li_2^C[(Mg, Fe^{2+})_3(Al, Fe^{3+})_2]^T Si_8O_{22}(OH)_2$ (Cámara e Oberti, 2005).

O estudo desses minerais é importante pois o lítio não é exclusivo de fases onde são elemento essencial, como espodumênio e lepidolita, podendo ser encontrado na forma de substituições e alterações, sendo o caso das micas e holmquistita, respectivamente. Nesse sentido, é fundamental a caracterização individual desses minerais, a fim de comparar com os valores de Li de rocha total obtidos nas plantas industriais e aplicar nos processos de beneficiamento de lítio (Sweetapple e Tassios, 2015).

2 OBJETIVOS

Identificar os minerais provenientes dos pegmatitos da Mina da Volta Grande (MG) carreadores de lítio e caracterizá-los através de técnicas analíticas.

3 METODOLOGIA

O estudo foi realizado a partir de amostras que já se encontravam moídas e classificadas. Utilizando dados de ICP-OES foi estabelecido que as amostras da fração de maior densidade, da segunda coleta de campo, dos corpos C e A (NCC1 e NCA1) eram as de maior teor de Li e, portanto foram utilizadas nas análises. A partir de difratometria de raios X foi obtida a associação mineral das mesmas, identificando os alvos de separação como sendo espodumênio, holmquistita e mica.

3.1 Preparação Prévia da Amostra

Considerando a densidade dos minerais de interesse na faixa entre 2,6 e 3,3 kg/L foi feita a separação em líquido denso de densidade 3,31 kg/L (iodeto de metileno),

obtendo-se o fluviado. Utilizando-se microscópio estereoscópio foram selecionados grãos dos minerais, para cada uma das amostras, os quais tiveram sua mineralogia confirmada com auxílio de espectrômetro μ Raman. Esses grãos foram então embutidos em seções polidas monominerálicas.

3.2 Espectroscopia Raman

Realizou-se análise por espectro Raman em seção polida. Foi utilizado equipamento Horiba Jobin-Yvon LabRam HR acoplado a um microscópio petrográfico, com laser He(Ne) com comprimento de onda 632,8 nm. Após a aquisição dos espectros, estes foram interpretados comparando-os aos padrões do site ruff (ruff.info).

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Foi utilizado equipamento de modelo FEI Quanta 400 com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado de modelo Bruker Quantax 800. As análises foram feitas usando voltagem de 20 kV, *spot size* 5. Imagens dos minerais e de suas inclusões foram obtidas, bem como sua química por EDS, excetuando-se o Li.

3.4 Laser Ablation Inductively Coupled Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)

Foram obtidas as concentrações, por elemento, dos minerais de interesse utilizando análise localizada em equipamento Agilent Technologies 7700x e laser New Wave Research 213 nm. O laser foi utilizado em 100% de energia, com *spot size* 50 μ m, resultando em 0,390 mJ de potência, velocidade 250 m/s e frequência de 50 tiros por segundo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando as seções polidas com espectroscopia Raman foram gerados espectros consistentes com os de espodumênio, ferroholmquistita e muscovita, quando comparados aos modelos do banco de dados do site Ruff. Utilizando MEV foram obtidas imagens (Figura 1) dos minerais de interesse, com foco em suas inclusões. Em grãos de espodumênio foram identificadas inclusões de allanita e cassiterita. Na ferroholmquistita há inclusões de ilmenita, titanita, zircão e apatita. Não foram encontradas inclusões nas micas. Com uso de EDS foram geradas tabelas de composição por elemento, exceto Li, e sua média é representada na Tabela 1.

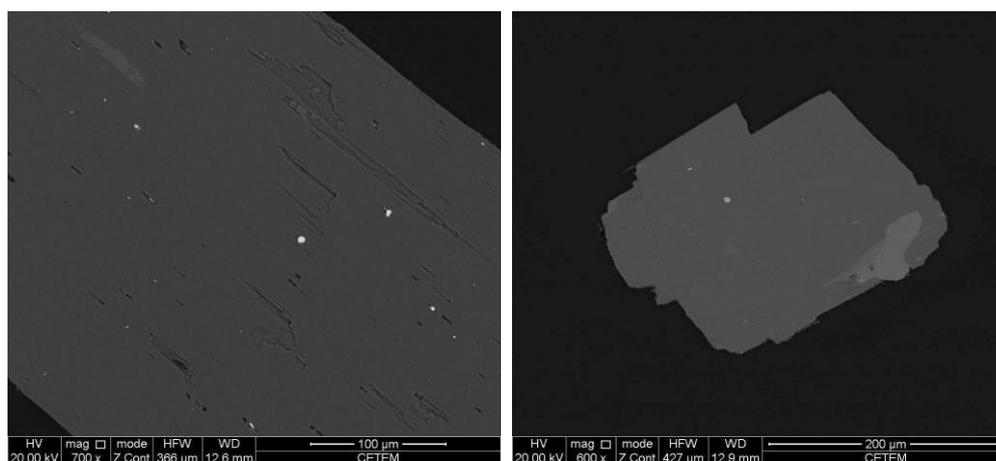


Figura 1: À esquerda, grão de espodumênio com inclusões de cassiterita. À direita, grão de ferroholmquistita com inclusões de apatita e zircão

Tabela 1: Composição média de elementos para as amostras de espodumênio, mica e holmquistita/ferroholmquistita (% massa, n= número de análises), obtida em EDS

Elemento (n=)	Na	Mg	Al	Si	K	Mn	Fe	F	O	Total
Espodumênio (20)	0,06	-	14,55	28,00	-	0,09	-	0,14	51,23	94,07
Mica (8)	0,14	0,08	17,60	21,11	7,99	0,49	2,62	-	45,48	95,50
(Ferro)holmquistita (12)	0,10	4,76	6,71	26,36	-	0,16	10,67	-	48,86	97,62

O LA-ICP-MS obteve a composição das amostras para os seguintes elementos: Li, Na, Mg, Al, Si, K, Mn e Fe. Considerando que os dados de EDS apresentaram melhores resultados quando realizada a estequiometria, foram usados apenas os dados de Li (Tabela 2).

Tabela 2: Composição média de Li para as amostras de espodumênio, mica e holmquistita/ferroholmquistita (% massa), obtida em LA-ICP-MS

Mineral	Li
Espodumênio	4,5643
Mica	0,3732
(Ferro)holmquistita	1,8065

A partir das fórmulas químicas dos minerais foi feito estudo estequimétrico utilizando os dados da Tabela 1 e Tabela 2. Estes foram normalizados para 6 oxigênios no caso do espodumênio, 12 oxigênios para a mica e 24 oxigênios para a holmquistita. Cada mineral foi então classificado de acordo com a ocupação de seus sítios. O piroxênio de lítio não possui outro elemento ocupando o sítio X, sendo ocupado 100% por Li. O anfibólio de Li foi classificado baseado na razão $Mg/(Fe^{2+}+Mg)$, classificando os grãos por vezes como holmquistita (razão $\geq 0,50$) e por outras como ferroholmquistita (razão $< 0,50$) (Leake *et al.*, 1997). A mica é classificada como muscovita de acordo com Rieder *et al.* (1998) mas seu conteúdo de Li e Fe aponta para um membro intermediário do plano de substituição muscovita-trilitionita-annita (Shihua & Jie, 1999), porém só se pode afirmar através de mais detalhado do mineral.

5 CONCLUSÕES

O estudo de caracterização dos minerais de lítio nas amostras selecionadas oriundas da Mina da Volta Grande (MG) apontou a presença de muscovita contendo Li, resultado de substituições, e de homquistita e ferroholmquistita resultantes de metassomatismo, além de espodumênio, mineral comum de lítio. O teor relativamente alto de Li no anfibólio (1,8 wt%) confirma a importância do estudo de tais minerais associado aos processos de beneficiamento.

6 AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela estrutura e condições de trabalho e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida. Ao meu orientador, Reiner Neumann, pelo conhecimento passado, paciência e auxílio na execução das análises. Ao mestrando Felipe Alves por disponibilizar os dados de DRX e pela ajuda em algumas análises. Sou grata aos técnicos do SCT pela ajuda na preparação das amostras e ao Dr. Manuel Carneiro e sua equipe pelas análises de LA-ICP-MS.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CÁMARA, F.; OBERTI, R. The crystal-chemistry of holmquistites: Ferroholmquistite from Greenbushes (Western Australia) and hints for compositional constraints in ^BLi amphiboles. **American Mineralogist**, v.90, n.7, p.1167-1176, 2005.

LAGACHE, M.; QUÉMÉNEUR, J. The Volta Grande Pegmatites, Minas Gerais, Brazil; an example of rare-element granitic pegmatites exceptionally enriched in lithium and rubidium. **Canadian Mineralogist**, v.35, n.1, p.153-165, 1997.

LEAKE, B.E. et al. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. **Canadian Mineralogist**, v.35, p.219-246, 1997.

QUÉMÉNEUR, J.; LAGACHE, M. La holmquistite des pegmatites de Volta Grande pres de São João Del Rei, Minas Gerais, Bresil: Caracteristiques chimiques et mineralogiques. **Revista Geonomos**, v.2, n.2, 1994.

RIEDER, M. et al. Nomenclature of the micas. **Canadian Mineralogist**, v.36, p.905-912, 1998.

SHIHUA, Sun; JIE, Yu. Fe-Li micas: a new approach to the substitution series. **Mineralogical Magazine**, v. 63, n. 6, p. 933-933, 1999.

SWEETAPPLE, M. T.; TASSIOS, S. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals. **American Mineralogist**, v.100, n.10, p.2141-2151, 2015.