

Revista Angolana de Geociências / v. 2 n.º 1 / Julho 2021 / p. 156-167



Artigo original

ISSN:

Caracterização mineralógica e geoquímica dos fosfatos no Noroeste de Angola (província do Zaire)

Mineralogical and geochemical characterization of phosphates in the northwest of Angola (Zaire province)

Fernando Afonso Caliki¹, Augusto Inoc¹, Kinanga Mbunga Pedro¹, Aurora Cuaiela Bambi¹

¹Faculdade de Ciências da Universidade Agostinho Neto, Avenida 4 de Fevereiro n.º 71, Número de contribuinte 7101005232, Luanda, Angola, suzanete. costa@hotmail.com.

CITAR COMO:

Caliki, F. A., A. Inoc, K. M. Pedro, A. C. Bambi. Caracterização mineralógica e geoquímica dos fosfatos no noroeste de Angola (Província do Zaire). Revista Angolana de Geociências, 2020, 2(1), p. 156-167.

INFORMAÇÂO ADICIONAL:

Recebido: 23/05/2020 Aceite: 23/01/2021 *Autor para correspondência: Fernando Afonso Caliki (e-mail: calikif@gmail.com) Licença: CC BY-NC Copyright: Centro de Investigação em Ciências Geológicas Aplicadas Conflito de interesses: Os autores declaram que não há conflitos de interesses **Resumo:** A área de estudos é prescrita ao Pré-Câmbrico pelo complexo metamórfico-intrusivo, considerando, portanto as correlações entre paragneisses e ortogneisses, sienitos e rochas ígneas, como sua fácies. O complexo metamórfico-intrusivo situa-se na região do Zaire e tem idade Proterozóica. As rochas fosfatadas da área podem ser encontradas nos vales do Quaternário situadas nas plataformas mistas de calcário do Eocénico Médio, e fundamentalmente constituído por rochas organogeno-detríticas. A espessura da camada fosfatada varia entre 0,10 - 3,40m, com um teor entre 22% - 26,9% (P₂O₃) e também são detentoras de pequenas concentrações de urânio. O minério é constituído principalmente de carbonato de fluorapatite disseminada entre os fragmentos detríticos, indicando uma génese em zonas de alta energia. A maior parte de rochas é friável com fragmentos de rocha de grãos grosseiros caracterizados por materiais fosfatados, resíduos orgânicos partidos, dentes de peixe, grãos de quartzo e cascalho coprolítico disseminados nas areias argilosas. Também, podem ser encontrados nas rochas margosas. O método mais utilizado para determinar o percentual de CO₃⁻² em apatite sedimentar foi a fluorescência de raio-X pela facilidade e rapidez. A análise química por fluorescência de raios-X permitiu caracterizar o minério fosfático de Quindonacaxa, o que por sua vez permitiu comparar este com os de outras localidades. Os fosfatos de Quindonacaxa apresentam características baseadas nos parâmetros químicos muito próximos aos melhores concentrados de rocha fosfática disponíveis na África e no mundo, em geral, com razão CaO/P₂O₅ de 1,6, baixo teor de urânio e nenhum registo da presença de teores de Pb e/ou Cd no concentrado final.

Palavras-chave: Quindonacaxa, Rochas Fosfatadas, Zaire, Composição mineralógica.

Abstract: The study area is prescribed to the Precambrian by the metamorphic-intrusive complex, considering the correlations between paragneisses and orthogneisses, syenites and igneous rocks, with its facies. The metamorphic-intrusive complex is located in the Zaire region and has the Proterozoic age. The phosphate rocks of the area can be found in the Quaternary valleys located on the mixed limestone platforms of the Middle Eocene, and it is fundamentally constituted by organogenic – detritic rocks. The thickness of the phosphatice layer varies between 0.10 - 3.40m, with a content average between 22 - 26.9% (P_2O_3) and also holds small concentrations of uranium. The ore is made up mainly of fluorapatite carbonate disseminated among the detritic fragments, indicating a content of a high energy areas genesis. Most rocks are friable with coarse grained fragments characterized by phosphate materials, broken organic residues, fish teeth, quartz grains and coprolitic gravel disseminated in the clayey sands as well, can be found in the loamy rocks. The most used method to determine the percentage of CO_3^{-2} in sedimentary apatite was the X-ray fluorescence due to its easiness and speed. The chemical analysis by X-ray fluorescence allowed to characterize the phosphates have characteristics based on the chemical parameters very close to the best phosphate rock concentrates available in Africa and in general, in the world, with CaO/ P_2O_5 ratio of 1.6, low uranium content and it none recorded presence of Pb levels and/or Cd in the final concentrate.

Key words: Quindonacaxa, Phosphate rocks, Zaire, Mineralogical composition.

INTRODUÇÃO

Fosfato é um produto químico inorgânico, um sal de ácido fosfórico, ou seja, é uma partícula carregada (ião) que contém o fósforo mineral e está subdividido em subgrupos nomeadamente fosfatos, arsenatos e vanadatos. Podemos encontrar na natureza dois tipos de fosfato orgânico e inorgânico. Os fosfatos orgânicos são importantes na bioquímica e biogeoquímica (ecologia) e os fosfatos inorgânicos são extraídos para obter fósforo para uso na agricultura e na indústria.

O fósforo é um dos elementos da matéria orgânica, sujeito a ser retido nos sedimentos. Este elemento ocorre em ambientes da superfície terrestre, principalmente na forma de ortofosfato, sendo um nutriente essencial para a síntese orgânica no ambiente marinho (Chester & Riley, 1978). O processo global do ciclo do fósforo inicia-se, principalmente, através do intemperismo sobre minerais fosfatados de rochas continentais e, também, através de fontes antropogénicas, pela lixiviação dos solos de terras cultivadas e pela emissão de esgotos, no uso de detergentes com base a fosfato e dejectos industriais. Os ião de orto-fosfato que são libertados para Tômboco meio solubilizam-se através do processo de lixiviação efectuado pela acção pluvial, atingindo posteriormente cursos fluviais. Os rios constituem-se, então, como meio predominante no mecanismo de transferência do fósforo continental para os oceanos (Chester & Riley, 1978).

Os factores que determinam a distribuição, composição e ori-

gem do fósforo sedimentar, ocorrem em função das características gerais dos sedimentos, sua génese, morfologia do meio e condições hidrodinâmicas, físico-químicas, biológicas e climáticas. A semelhança do que pode vir a acontecer na região de estudo. Ruttenberg & Goñi (1997) sugerem que a razão Carbono/ Nitrogénio, a razão Carbono/fósforo pode ser utilizada na determinação da origem da matéria orgânica presente nos sedimentos. Segundo estes mesmos autores as razões Carbono/fósforo observadas no fitoplâncton marinho, tecidos foliares e lenhosos de plantas superiores, e bactérias apresentam, respectivamente, os seguintes valores: 106, de 300 a 1300, > 1300 e de 7 a 80.

Em 1960, a companhia Inglesa Hunting Geophysics Ltd fez um estudo geológico de controlo radiométrico na superfície do solo que abrangeu a região de Quindonacaxa, situada no Municí-

pio de Tomboco, na Província do Zaire (Goveia et al., 1992).

Os depósitos de fosfatos sedimentares assumem grande importância no cenário da exploração mineral, dada a necessidade de aquisição de fertilizantes para a agricultura e outro derivado que podem constituir-se como matéria-prima para a indústria transformadora. O objectivo do presente trabalho é de contribuir com ideias adicionais sobre as características dos fosfatos da região de Quindonacaxa-Zaire. A área de trabalho localiza-se na parte norte de Angola, localizada nos Município do Tomboco na zona do Quindonacaxa, a Nordeste da cidade de Mucula a 4-5km aproximadamente do litoral do OceanoAtlântico e dista a 20 kms, ao Sul da cidade de Quinzau, a 30kms ao Norte da cidade de N'zeto (Ambrizete) e a 70 kms do Este da cidade de Tomboco, que são as povoações mais próximas da área (Figura 1).

Geologia

Geologicamente a região de estudo, é parte do escudo do Maiombe associada ao Baixo Congo, daí que a carga do rio Congo também desempenha um papel importante no equilíbrio do processo sedimentológico (Giresse et al., 1986).

As camadas fosfatadas da área do Baixo Lucunga, afloram nos vales quaternários situados nas plataformas mistas de calcário do Eoceno Médio, organógeno detrítico, calcarenitos, argila do Eoceno Suiperior e silititos argilosos (Giresse et al., 1986), numa profundidade média de 3-7m da camada fosfatada que varia entre os 0,10-5,40m, com um teor médio entre 22%-26,9% de P_2O_5 (Tabela 1).

As camadas fosfatadas podem ser encontradas geralmente em profundidade média de 6-27m, ou aflorando em pequenos morros de argila-silicificada fosfatados ligeiramente radioactivos. Apresenta-se com textura peletal ou nodular, e também pode eventualmente ocorrer com textura silticoargilosa (Cook, 1976).



FIGURA 1. Localização da área de estudo no ambiente geológico

Estão frequentemente presentes na superfície. Após depósitos relativamente quentes de matéria das interfases würmianas, o mar tornou-se mais raso com uma profundidade de aproximadamente 110m, quando ocorreu a regressão marinha do pré-holocénico (18000 M.a.). Durante esta regressão, uma sedimentação de biomassa planctônica favorecida porupwellings, permitiu o desenvolvimento de pellets fecais de invertebrados que são suportes de glauconitização, que tem lugar na área de estudo (Giresse, Pierre et al. (1986) Nesta região, afloram rochas sedimentares e ígneas. As rochas sedimentares, geralmente são pouco consolidadas, com excepção dos calcários e apresentam-se em camadas horizontais ou sub-horizontais. São de idades compreendidas entre o Holocénico e o Cretácico Superior e constituem a cobertura (Furon, 1932).

As rochas ígneas do Pré-Câmbrico, constituem o complexo do soco cristalino. Por sua vez esse complexo está composto por rochas metamórficas predominadas por gnaisses anfibolo-biotíticos. As rochas de cobertura presentes na zona estudo são divididas em séries litoestratigraficas:

a) A série de carbonato apresenta material terrígeno (Formação Ngond) atribuída ao Cretácico Superior.

b) Série terrígena siltítica da idade do Eocénico Inferior (Formação Quinzau).

c) Enquanto a série terrígeno carbonática do Eocénico Médio fazem parte da (Formação Farol de Ambrizete). A morfologia da região Baixa do Lucunga (Nzeto) está caracterizada por três zonas morfológicas com diferentes altitudes, como elementos principais do relevo: plateau, peneplanície e uma planície de inundação. O plateau, está localizado no ocidente da região (nascente do rio Coluge, na área de Quixiquilo), com uma altitude variável entre 40-200 metros.

A Planeplanície encontra-se na zona central, e oriental da região (vale do rio Mussange e área de Ngondovale) e estende-se à Este, até a região montanhosa.

A planície de inundação ocupa a zona Sul da região (Baixa do Lucunga), a sua altitude varia entre 15 e 40 metros, sendo atravessada por numerosos cursos de água (Figura 2).

Devido a factores objectivos como por exemplo, o alto grau de fechamento geológico pela densidade da flora correlaciona claramente dificuldade ao acesso e várias dificuldades em resolver os problemas relacionados com a estratigrafia.

Esta zona ocupa $18m^2$ e faz fronteira com: a Sul passa a Norte da estrada Mucula-Tomboco e a Oeste pelo Meridiano do cimo Tando. Posto que os calcários de Eocénico Médio que afloram na superfície e os leitos secos cobertos de densa vegetação tipo selva, causam certas dificuldades (Cunha Goveia et. al., 1992).

Eocénico Inferior está representado pela alteração entre diferentes tipos de grés com restos de fósseis de peixe, ainda este intervalo está representado pela alteração entre diferentes tipos de grés com calcários argilosos e mais raramente dolomitizados, conglomerados e aleuritos, muitas vezes betumizados com restos de fósseis. Os sedimentos do Eocénico Médio têm maior frequência na região e desempenha papel principal na composição geológica. Os solos na região estão desenvolvidos principalmente sobre sedimentos arenosos Pleistocénicos eólicos, Miopliocénicos arenosos, sem estruturas e em forma de pó (Cunha Goveia et al., 1992).

MATERIAIS E MÉTODOS

Trabalhos de campo

Para uma melhor compreensão a área de trabalho (Quindonacaxa) foi dividida em três (Figura 2) nomeadamente: Quindonacaxa Nordeste, Quindonacaxa Sudeste e Coco Grande. Em uma destas uma das áreas (Ouindonacaxa Nordeste, Quindonacaxa Sudeste e Coco Grande, foram colhidas três amostras numa malha de aproximadamente 100X100m. As amostras foram colectadas com a necessidade de caracterizar a radiometria, química e determinar a concentração de P₂O₅ e U₃O₈ nas litofácies da área de estudo. Para a colecta das amostras foram utilizados vários métodos ligados entre si tal como os descritivos, geofísicos, geológicos e laboratoriais para os trabalhos de prospecção e pesquisa. Em conformidade com o objectivo concreto e a tarefa para pesquisa os principais métodos geológicos utilizados foram: cartografia geológica, observações geomorfológicas e sondagem de prospecção cartográfica. Entre todos estes métodos a cartografia geológica foi o método principal, clássico para a elaboração dos principais tipos de cartas, assim como para a busca preliminar de ocorrências de todos os tipos de minérios. Este método foi precedido por percursos de reconhecimento. A cartografia abrangeu toda área. As observações geomorfológicas foram realizadas concomitantemente, com a recolha de amostras para análise laboratoriais e em estreita ligação com a cartografia geológica.



FIGURA 2. Mapa de Amostragem em Quindonacaxa, Litoral centro de Zaire

3.2 Trabalho de laboratório

O processo de preparação de amostras (britagem, quarteamento e moagem) para a Determinação dos elementos maiores com o equipamento Xpert PRO, foi realizada no Laboratório de Raio X da Faculdade de Ciências da Universidade Agostinho Neto (UAN). As amostras não intemperizadas resultantes da referida limpeza foram submetidas aos processos de cominuição (adequação), obedecendo primeiramente a um processo de redução grosseira de tamanho das amostras (britagem) seguido de um processo de redução fina (moagem).

Os processos da preparação de amostras são descritos a seguir (Figura 3): Britagem: as rochas amostradas no campo foram britadas em um britador de mandíbulas, gerando fragmentos de rocha de dimensões de aproximadamente 3 cm.
Quarteamento: as amostras britadas foram quarteadas manualmente a porções de 100 gramas. O processo de quarteamento consiste na homogeneização e na redução da quantidade de amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial. O quarteamento foi realizado segundo o trabalho de Brisola e Fernandes (2008).



FIGURA 3. Processo experimental geral

3. Moagem: as amostras previamente separadas foram moídas a 200 mesh em moinho de discos vibratórios por 1:45 minutos.

4. A homogeneização foi feita manualmente. As amostras previamente moídas (100 g) foram colocadas em sacos plásticos de volume tal que cada fracção das amostras ocupasse menos de 1/3 do volume total do saco plástico. Os sacos plásticos foram preenchidos de ar e agitados vertical e horizontalmente 10 vezes em cada direcção, repetindo 3 vezes.

O processo de preparação de amostras resultou na obtenção de alíquotas de aproximadamente 600mg utilizando-se o método de montagem back loading. O equipamento utilizado para a realização das análises foi o difratômetro X'Pert PRO da marca PANalytical com configuração θ - θ , tubo de cobre e detector a gás do tipo proporcional. Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de medida do difractômetro.

RESULTADOS

Petrografia

O estudo de laboratório permitiu as seguintes observações em lâmina delgada de amostras provenientes da zona de

estudo com intuito de fazer-se a descrição do processo de sedimentação da amostra: onde se observa fosfato oxidado e silicatado com uma matriz quartzítica onde estão disseminados fragmentos fosfatados e fragmentos de quartzo. Na mesma amostra também se destacam apatite e quartzo (Figura 4) microcristalino que preencheu as cavidades indicando a ocorrência de percolação de fluidos enriquecidos de sílica e apatite de neoformação e fracturas preenchidas por óxidos de ferro.



FIGURA 4. Fosfato em matriz quartizitica envolvida por película oxidada

Dos modelos propostos para a formação do fosforito, dois deles parecem ser mais coerentes com o depósito fosfático da região de Quindonacaxa: o de precipitação química directa e o de substituição de material carbonático, tal observou-se pela perda e ganho de elemento pelo processo de substituição.

Os baixos teores de magnésio indicam um ambiente com certa profundidade, a abundância do cálcio permite dizer que isso está associado a uma regressão marinha que tornou o meio raso e permitiu a precipitação massiva da calcite que é encontrada nas rochas fosfatadas (Sisodia e Chauhan, 1990).

Por outro lado mostraram evidência íntima da associação das apatites de Quindonacaxa com estruturas de aleurolítos e coprólitos de origem orgânica. A precipitação química da apatite poderia estar relacionada à acção de bactérias, que actuaram como agentes na decomposição da matéria orgânica, e que, através da sua actividade, produziram as condições químicas necessárias para a precipitação da apatite

Segundo Martens e Harris (1970) os altos níveis de magnésio em solução na água do mar inibem a precipitação da apatite. O efeito inibidor do magnésio, entretanto, não ocorre na bacia de Quindonacaxa pela baixa quantidade de Mg que apresenta, como mostrado pelos dados petrográficos, apesar da dolomitização (Figura 5) ser precoce na evolução diagenética, ela é posterior a fosfogénese. Lucas & Prevôt (1981, 1984) mostraram a importância da actuação dos microorganismos na formação da apatite, e que na presença destes, o efeito inibidor do magnésio cessa. Por isso, pode-se afirmar que ambos os mecanismos contribuíram para a formação do fosforito na Bacia de Quindonacaxa. A acção bacteriana seria responsável pelo enriquecimento de fosfato no ambiente marinho, seguido da formação do carbonato.

de cobertura composta por rochas sedimentares, representada por argilas silicificadas, calcários fosfatados, pelitos, grés argilosos e margosos.

> Os pellets de fosforito originam-se por acreção, geralmente ao redor de núcleos de quartzo, feldspato ou material biogénico na interface sedimento-água (Birch, 1979). Exactamente o que ocorreu, porquanto às camadas fosfatadas da área da Baixa do Lucanga são de plataformas mistas de calcário detrítico, arenitos calcários, Argilas do Eoceno Superior e siltitos

> argilosos, numa profundidade média de 3 -7m. A espessura da camada fos-

> fatada varia entre os 0,10



FIGURA 5. Rocha com cimento carbonatado com alguma dolomitização formando o esqueleto da rocha

Fluorapatite tanto por precipitação química directa como por substituição de minerais carbonáticos, mais provavelmente calcite.

Os fosfatos Eocénicos que foram redefinidos no Miocénico e no Quaternário foram descobertos na plataforma submarina do sul do Congo e sul do Gabão. Os depósitos são planos, rasos e essencialmente não consolidados, e contêm material retrabalhado sucessivamente de afloramentos fosfáticos, são uma extensão das terras no Zaire (Giresse & Cornen., 1976), facto corroborado pelos dados obtidos através de microscópio. Observações microscopica mostram fragmentos fosfatados, constituídos de material fosfatado amorfo, com inclusões finas de matéria orgânica, hidróxido de ferro e de manganês.

Mineralogia

Geralmente os fosfatos em Quindonacaxa ocorrem na camada

Tabla 1 - Análise química da fosforita de Quindonacaxa

- 3,40 metros, com um teor médio de entre 22 – 26,9% $(\rm P_2O_5)$ numa área de 16.451.250m² (Figura 1).

Mineralogicamente os fosforitos da região do Zaire são constituídos por carbonatos de fluorapatite, quartzo, Feldspatos, Turmalina, ilmenite, calcite e hidróxido de ferro associados em fragmentos finos e grosseiros com características sedimentares variadas. Esta característica é associada a um ambiente com corrente de turbidez (Baiyegunhi et al., 2017)

Geoquímica

A solidez dos resultados obtidos foi reforçada com a geoquímica. Com ela, foram analisadas 9 amostras para determinar a composição química dos teores dos elementos maiores P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaO, com fracções de 1 a 12 mm (Tabela 1). Entre os resultados mostra-se que os fosfatos da zona de estudo mostram teor médio de 20 – 50% de P_2O_5 .

	KN-1	KN-2	KS-4	KS-5	KL-7	KL-8	KN-3	KS-6	KL-9
P ₂ O ₅	16.68	25.68	12.91	22.44	8.42	16.74	34.45	33.19	22.36
SiO ₂	20.32	18.63	19.85	27.3	23.84	38.58	6.24	20.15	20.55
Al ₂ O ₃	0.76	0.26	0.6	2.19	3.78	1.74	10.62	11.74	10.58
Fe ₂ O ₃	0.7	1.74	0.24	1.1	2.7	4.68	6.25	3.15	7.43
CaO	42.95	42.98	43.33	37.17	35.71	29.07	25.93	23.23	23.92
MgO	0.1	0.19	0.09	0.13	0.1	0.24	3.45	0.27	1.33
Na ₂ O	0.5	1.1	0.1	0.28	0.2	0.29	7.81	1.01	1.06
K ₂ O	0.05	0.15	0.32	0.66	0.14	0.42	1.43	1.08	0.73
F	1.05	2.12	2.24	2	4.4	1.43	4.91	3.07	2.01
CO2	16.29	7.07	20.46	4.85	19.16	5.43	0.00	0	0
SUMA	99.40	99.92	100.14	98.12	98.45	98.62	99.69	98.47	98.97

Tabla 2 - Composição mineralógica das fosforitas determinadas a partir de seus componetes químicos.

	KN-1	KN-2	KS-4	KS-5	KL-7	KL-8	KN-3	KS-6	KL-9
APATITE	40.03	61.63	30.98	53.85	20.21	40.18	46.54	41.70	42.94
CALCITE	37.03	16.07	46.50	11.03	43.54	12.34	0	0	0
WAVELLITE	0	0	0	0	0	0	32.21	35.59	9.83
QUARTZO	20.32	18.63	19.85	27.3	23.84	38.58	6.24	18.15	19.55
HEMATITE	0.7	1.74	0.24	1.1	2.7	4.68	6.25	3.15	6.43
CAULINITE	1.92	0.65	1.52	5.54	9.56	4.40	0.00	0.00	18.57
MgO	0.1	0.19	0.09	0.13	0.1	0.24	0	0	0
Na ₂ O	0.5	1.1	0.1	0.28	0.2	0.29	7.81	1.01	1.06
K ₂ O	0.05	0.15	0.32	0.66	0.14	0.42	1.43	1.08	0.73
SOMA	100.65	100.16	99.60	99.89	100.29	101.12	100.49	100.68	99.11

Tabla 3 - Caracterização litológica das fosforites a partir de sua composição

- KN-1 FOSFORITE APATÍTICO CALCÍTICO SILICIOSO
- KN-2 FOSFORITE APATÍTICO SILICIOSO CALCÍTICO
- KS-4 FOSFORITE APATÍTICO SILICIOSO CALCÍTICO
- KS-5 FOSFORITE APATÍTICO CALCÍTICO SILICIA
- KL-7 FOSFORITE CALCÍTICA SILICIOSO APATÍTICO
- KL-8 FOSFORITE APATÍTICO SILICIOSO CALCÍTICO
- KN-3 FOSFORITE APATÍTICO WAVELÍTICA
- KS-6 FOSFORITE APATÍTICO WAVELÍTICA
- KL-9 FOSFORITE APATÍTICO WAVELÍTICA CAULINÍTICA

Tabla 4 - Matriz de correlação dos componentes químicos das fosforites

	P_2O_5	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O	F	CO ₂
P ₂ O ₅	0									
SiO ₂	-0,52	0								
Al ₂ O ₃	0,66	-0,45	0							
Fe ₂ O ₃	0,40	-0,15	0,74	0						
CaO	-0,54	0,05	-0,89	-0,85	0					
MgO	0,59	-0,67	0,63	0,70	-0,53	0				
Na ₂ O	0,65	-0,73	0,53	0,52	-0,41	0,95	0			
K ₂ O	0,81	-0,46	0,84	0,60	-0,78	0,76	0,74	0		
F	0,27	-0,57	0,52	0,33	-0,37	0,59	0,65	0,53	0	
CO2	-0,84	0,13	-0,69	-0,69	0,77	-0,52	-0,46	-0,77	-0,11	0

ANÁLISE DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

A análise da matriz de correlação mostra uma correlação inversa relativamente significativa com SiO₂, CO₂ e CaO, que está em correspondência com a posição da mineralização do fosfato no modelo conceitual adoptado. Conforme o conteúdo de sílica aumenta, o conteúdo de P₂O₅ deve necessariamente diminuir, assim como o CO₂ e CaO correspondentes aos carbonatos da rocha hospedeira. A correlação entre P₂O₅ e Al₂O₃ é directa (positiva) e significativamente alta, o que pode estar

relacionado à presença de wavelite no minério de fosfato, o que é suportado pela correlação inversa significativa entre SiO₂ e Al₂O₃, que nega a presença de minerais argilosos. Os coeficientes de correlação directa relativamente altos entre Fe₂O₃, MgO, Na₂O e K₂O em relação ao P₂O₅ podem ser indicativos de quantidades significativas de Fe, Mg, Na e K como componentes dos fosfatos. A matriz de correlação fornece informações muito importantes sobre o tipo de mineralização, mas em um sentido geral é adequada para a relação da mineralização de fosfato com a mineração do grupo de sílica e com a presença de wavelite como um fosfato importante.

pectiva das fácies de fosfato mais ricas em maior profundidade, assumindo que essas fácies representam corpos de fosforito





ANÁLISE DE DIAGRAMA DE CLUSTER (GRUPOS HOMOGÊNICOS)

A análise do diagrama de cluster obtido (Figura 6) permite definir dois grupos homogéneos para um determinado nível de similaridade (linha laranja).

Grupo 1: composto pelas amostras KL-8, KN-2, KS-5, KS-4, KN-1 e KL-7, amostras classificadas como fosforite silícica apatítica calcítica sílica e fosfotite apatítica calcítica sílica.

Grupo 2: composto pelas amostras KL-9, KS-6 e KN-3 associadas a rochas classificadas como fosforites de apatite wavelítica. cegos ou pouco aflorantes. De acordo com o modelo, surgem os fosforitos com menos prospectos, pelo que é necessário perfurar para detectar em profundidade os corpos mais importantes.

Ao observar a tabela 1 se percebe que a maioria das amostras são ricas em calcite e a calcite possui um alto teor de CO_2 , que é libertado pelo aquecimento (pirólise). É de salientar que toda amostra deve ter uma perda devido ao aquecimento. Nesse caso, o CO_2

foi determinado a partir do conteúdo de calcite. Isso é, multiplicando a percentagem de calcite por 0,44.

A percentagem de calcite foi determinada a partir do resíduo após consumir a quantidade necessária desse componente a partir do conteúdo de P_2O_5 de cada amostra, obtido pela multiplicação da percentagem de P_2O_5 por 1,32, obtendo-se o conteúdo necessário CaO para formar apatite. Em seguida, essa quantidade de CaO é subtraída da percentagem total desse componente na amostra e esse resíduo é assumido como sendo a parte da calcite. A percentagem de calcite é obtida multiplicando o resíduo de CaO por 1,77. Então, essa percentagem de calcite é alcançada e multiplicada por 0,44. Desta forma se



obteve a percentagem de CO_2 que aparece na parte superior da tabela 1, e é parte da composição da amostra analisada.

As amostras KN-3, KS-6 e KL-9 possuem muito pouco CaO, em quantidades não suficientes para formar toda a apatite dos conteúdos de P_2O_5 das respectivas amostras. Isso implica que todo o CaO foi consumido na formação da apatite e ainda restou uma quanti-

FIGURA 7. Modelo conceptual dos depósitos de fosforites da margem continental passiva de África em Angola.

Nesta figura (Figura 7), a posição ocupada pelas rochas fosfáticas dentro do modelo conceitual adoptado para o depósito é indicada por um retângulo laranja. Aprecia-se, de acordo com o modelo, que os afloramentos amostrados correspondem à interdigitação das fácies dos folhelhos fosfatados escuros, fosforitos e dolomito e da fácies silícica (chert). De acordo com este modelo, pode-se supor que dentro dos limites da área estudada, as fácies mais ricas em fosfato apresentam baixo grau de florabilidade, de forma que seguindo os critérios litológicos faciais fornecidos pelo modelo, a área estudada é muito prosdade considerável de P_2O_5 , que por lógica deve estar em outro componente fosfatado que não é cálcio. Por esse motivo, foi considerada a presença de lazulite, que é um fosfato de alumínio, magnésio e outros elementos, o que deve ser tomado com reserva, pois a lazurite é típica de rochas metamórficas, mas não há outra alternativa. Este é um caso que permanece um ponto de interrogação, porém, o P_2O_5 pode ser obsorvido pelos minerais coexistentes com minerais dos fosfatos, na ausência de CaO suficiente. Tal, faz sentido, porque as amostras têm alto conteúdo de Al_2O_3 (Tabela 1). O excesso de P_2O_5 se levou a lazurite multiplicando a percentagem que restou ao formar apatite por 2,12.

Obtida a quantidade de lazulite em cada amostra, a quantidade de Al₂O₃ consumida é determinada pela multiplicação da percentagem de lazulite por 0,3334. A quantidade de Al₂O₃ obtida é subtraída da quantidade de Al₂O₃ de cada amostra e o restante é considerado como Al₂O₃ que é incorporado à argila caulinítica.

Para converter Al_2O_3 em caulinite, multiplicou-se a sua percentagem por 2,53.

Julga-se também pertinente salientar que, no recálculo mineralógico realizado, todo o CO_2 é incorporado na calcite, todo o flúor na apatite, o MgO na lazulite, o Fe_2O_3 é considerado hematite, o SiO₂ como quartzo ou qualquer outra variedade de sílica tabela 1, parte inferior.

Os minerais que lhes são peculiares correspondem a um composto químico constituído de fosfato de cálcio, fluoreto de cálcio e carbonato de cálcio, do tipo genérico: $nCa_3(PO_4)_2 mCaF_2$ KCaCO₃, o que se denomina de fosforite (Smirnov, 1976).

Com os dados geoquímica entendeu-se que a partes médias e superiores do corte encontra-se coprólitos únicos ou camadas finas de coprólitos de alguns centímetros de espessura. Ao Nordeste da Quindonacaxa o corte do Eocénico termina em aleurilitos fosfatados nestes lugares. O teor de P_2O_5 neles chega até 13%. A região está representada pela série carbonato-terrígena (Kenov, 1980). Estes segmentos são observados na superfície quase em todos lados extremos da bacia sedimentogénica imediatamente perto do complexo intrusivo-metamórfico que o limita.

Para melhor compreensão as amostras foram agrupadas tendo como base a área litológica local (Coco Grande, Quindonacaxa Norte e Quindonacaixa Sudeste), (Figura 8). Nesta figura é possível observar que o teor de fósforo vai diminuindo nos afloramentos Quindonacaxa Norte e Quindonacaxa Sudeste.

O estudo dos parâmetros cristalográficos da apatite, assim como a análise química da zona de trabalho, permitiu a identificação que a área de estudo possui o carbonato de fluorapatite, também conhecido como francolite, segundo McClellan e Lehr (1969), é a seguinte:

Ca10 (PO₄)6 $F_2 \rightarrow$ Ca 10-x-y Na x Mg e (PO₄)6-z (CO₃)₂ F0,4 z F_2 (fluorapatite) (francolite)

As amostras de afloramentos corroboram a ideia de que, mesmo quando submetidas à acção do intemperismo, as francolites de Quindonacaxa não mudam significativamente a sua composição, já que a tendência normal das francolites é de se aproximar da composição da fluorapatite, consubstanciado pela actuação dos processos intempéricos, pois tais processos provocam a perda do CO_3^{-2} da estrutura cristalina. Na tabela 1 observa-se que as amostras de minérios de algumas amostras apresentam teores mais baixos de P_2O_5 (amostras KN-1, KS-1, BL-1, BL-2).



FIGURA 8. Distribuição dos teores de fosfatos

Segundo McClellan e Lehr (1969) todas as apatites sedimentares tinham a mesma correlação das propriedades cristalográficas com a composição química e os valores de a variam de 9,322 a 9,409å e os de c de 6,876 a 6,901. Com base aos valoresde DRX encontrados para as apatites de Quindonacaxa compatíveis aos apresentados por McClellan e Lehr (1969), permitiu ver a variação do parâmetro a em função da idade geológica dos depósitos, ou seja, viu-se que o valor de a diminui com o tempo geológico, em função da variação na composição da francolite, que tende a se transformar em fluorapatite. As variações em termos de composição das apatites, expressas em moles por peso, e que podem ser tomados como referência para outros depósitos, segundo (McClellan e Lehr, 1969).

O Bornemann-Starinkevitch (1938) propôs a substituição do $(CO_3 + F)^{-3}$ ou $(CO_3 + OH)^{-3}$, como um grupo tetraédrico distorcido, pelo PO4-3 como um método possível de preservar a eletroneutralidade da estrutura. O excesso de 4,91% de F⁻¹ que se associa ao CO_3^{-2} presente nas amostras de Quindonacaxa denuncia a existência de flancolites naturais. Estes valores são normais em carbonato-fluorapatites onde actuaram processos intempéricos. O gráfico da Figura 5 evidencia o aumento do teor de flúor com o aumento da relação CO_3/PO_4 .

O gráfico da figura 7 evidencia correlação positiva uma vez que o teor de flúor aumenta a medida que aumenta a relação CO_3/PO_4 .



FIGURA 9. Correlação do elemento CO₃/PO₄ verso F

DISCUSSÃO

A francolite caracteriza-se por apresentar uma composição química representada por uma série de substituições isomórficas, segundo, pelo apresentado por McClellan (1980) e McConnell (1973). A substituição mais significativa nas francolites é a do CO_{3}^{-2} pelo PO₄⁻³. Junto com a substituição principal, uma série de catiões e aniões entram na estrutura cristalina da apatite (neste caso tem-se como, por exemplo, o Na⁺, Mg⁺² e F⁻), (tabela 1).

No entanto a figura 6I, mostra uma correlação negativa do CaO com o MgO, denotando a perda de cálcio e ganho simultâneo de magnésio, da mesma forma ocorrendo com o sódio, para os fosfatos de Coco Grande, Quindonacaxa Nordeste e Sudeste.

As mineralizações de fosfato da região de Quindonacaxa são muito similares aos outros depósitos Proterozóicos que ocorrem em ambientes sedimentares no mundo. O teor de P_2O_5 nos fosforitos de Quindonacaxa é de 34,45 %, variando de 15,8% a 38,6 %. O valor médio para a relação F/ P_2O_5 é de 0,13%.

A projecção dos valores analíticos de P_2O_5/F , para amostras da zona de estudo mostram uma relação positiva para a amostra Quidonacaxi Nordeste e Quindonacaxa Sudeste e negativo para os de Coco Grande, com variações de 08 a 35% de P_2O_5 e 0,01 a 6.2 % de F (Figura 10a).

Outro lado a projecção do P_2O_5/K_2O , apresentam uma tendência positiva marcada por um aumento significativo do K_2O , dos fosforitos de Coco Grande, e Quindonacaxa Sudeste e Quidonacaxi Nordeste, cujos teores variam de 8% a 38% de P_2O_5 e 01% a 1.4% de K_2O (Figura 10b).

Seguidamente, é de observar a projecção do P_2O_5/Na_2O , apresenta uma tendência positiva marcada por um aumento acentuado de Na_2O , dos fosforitos de Quindonacaxa Nordeste, contrariamente, as amostras de Quindonacaxa Sudeste e Coco grande teus teores não passam de 1% (Figura 10c).

Igualmente, pode-se constatar que a projecção P_2O_5/MgO uma tendência positiva por um aumento de MgO nos fosfatos da amostra de Quindonacaxa Nordeste, o que não acontece com as amostras das outras localidades nomeadamente Quindonacaxa Sudeste e Coco grande, cuja máxima percentagem que pode alcançar é de aproximadamente 1,5% para amostra de Coco grande e uma variação de teor que vai de 0,1 a 1% para a mostra de Quindonacaxa Sudeste (Figura 10d).

Projecção apresentada pelo P_2O_5/Al exibe uma tendência correlacional quase perfeita onde com o aumento de um implica proporcional mente o aumento do outro elemento (Figura 8e). Já a projecção apresentada pelo P_2O_5/Fe_2O_3 é nitidamente positivo a sua tendência, marcada por um aumento do Fe $_2O_3$, dos fosfatos de Quindonacaxa Nordeste, Quindonacaxa Sudeste e Coco Grande, cujos teores respectivamente variam de 0,8 a 6%; de 0,3 a 3% e de 2,5 a 7,2% (Figura 10f).

Ao se observar a projecção apresentada pelo P₂O₅/Al constatou-se uma clara tendência positiva pelo aumento significativo do Al dos fosforitos de Quindonacaxa Nordeste e Sudeste e Coco grande cujas amostras têm teores que variam de 0,3 a 7%; de 0,2 a 3% e de 2,5 a 10,1% (Figura 10g).

É importante destacar a projecção observada do P_2O_5/SiO_2 pelo facto de ter uma tendência positiva motivada pelo aumento de Al dos fosforitos das três áreas de amostras Cujos teores variam, Quindonacaxa Nordeste de 0,5 a 45%, Quindonacaxa Sudeste de 0,8 a 60% e Coco Grande de 20 a 55% (Figura 10h).

Finalmente, olhando para a projecção MgO/CaO, vê-se uma tendência geral negativa, os valores do teor do MgO dos fosforitos variam, em Quindonacaxa Nordeste 0,2 a 0,3 com um valor anómalo de quase 3,5%, Quindonacaxa Sudeste de 0,1 a 0,5 e Coco Grande 0,1 a 1,5%, ver gráfico (Figura 10i).

A relação negativa evidenciada na figura 6I corrobora o facto da existência de processo de substituição do material carbonático nos materiais de Quindonacaxa, porém não esgotado. Assim sendo, tendo em conta que a transformação da francolite em fluorapatite ocorre até esgotar-se as fases carbonáticas. Este processo é característico a fosforitos altamente imtemperizadas dando lugar a formação de fosfatos secundários. Considerando que os fosforitos estudados estão disseminados em rochas friáveis e portanto intemperizados é provável que ocorra na zona do presente estudo.

Quanto maior a relação CaO/P_2O_5 , maior será o consumo de ácido na planta de fosfato. De maneira geral considera-se a reactividade muito alta, para valores superiores a 1.6; reactividade regular para valores entre 1.4 e 1.6 e reactividade muito baixa para valores inferiores a 1.4. Os fosfatos de Quindonacaxa Nordeste são de 14, de Quindonacaxa Sudeste 14 e de Coco Grande 15, em média estão nos intervalos aceitáveis, ou seja, de valores médios a baixo entre os aceitáveis.

A relação F/P_2O_5 para as rochas de Quindonacaxa são compatíveis com os valores encontrados para outros fosforitos Proterozóicos do mundo. O conteúdo médio de flúor para o fosforito em estudo é 2,8 sendo, portanto, compatíveis com os valores encontrados para a francolite e fluorapatite segundo Nriagu (1984) & Lucas (1980) - apud Nogueira (1993).

Os fosforitos de Quindonacaxa, apresentam valores de 1,41 de CaO/P_2O_5 . São, valores compatíveis com os estabelecidos por Lucas et al. (1980), para a francolite, essa razão por ser maiores que 1,31, indicam a substituição do PO_4^{-3} pelo CO_3^{-2} e/ou presença de calcite e dolomite (Gulbrandsen, 1970).

Segundo McClellan e Kauwenbergh (1990), o magnésio é necessário para a ocorrência de altos níveis de substituição do CO_3^{-2} pelo PO_4^{-3} . A presença coprólito, com textura oolíticas indica que a área de estudo é potencialmente rica em fosfato de fácil absorção pelas plantas.

Segundo Pozin, (1986) a média de flúor 3% nos fosfatos naturais. Os teores de flúor obtidos nas francolites de Quindonacaxa por análise de fluorescência de raios-X, portanto são relativamente altos, com valores médios de 4,21. Porém estes valores são normais por se tratar de carbonato-fluorapatites de região onde actuaram processos intempéricos.



FIGURA 10. Gráficos de fosfatos da região de Quindonacaxa (A, B, C, D, E, F, G, H, até I)

CONCLUSÕES

•As camadas fosfatadas da área de Quindonacaxa jazem nos vales situados nas plataformas mistas de calcário do Eocénico Médio, cuja composição litológica é geralmente organogeno-detrítico, tal como arenitos calcários, Argilas do Eoceno Superior e siltitos argilosos, numa profundidade média de 3 – 7m, a espessura das camadas fosfatadas varia entre os 0,10 – 3,40 metros de espessura;

•As formações de Quindonacaxa são depósitos secundários distinguidos pelo grau maior de erosão, pelo carácter e tipo da junta e porque estão compostas principalmente por coprólitos.

•A caracterização do minério fosfático de Quindonacaxa mostrou uma composição mineralógica simples, é dominada por grãos quase monominerálicos de apatite e quartzo, fosfatos de alumínio tipo crandalite e óxidos de ferro com inclusões de quartzo e apatite. Ocorrem também grãos de minerais de ferro (hematite);

•A petrografia evidenciou que a dolomite presente tende a truncar a massa fosfática, facto que mostra que o fosfato foi gerado primeiro que os processos diagenéticos secundários, ainda evidenciaram o carácter microcristalino do carbonato de francolite. A presença de coprólitos nas presentes amostras de rochas sedimentares da zona de estudo indicia ambiente de caverna e de geleira.

•Os parâmetros cristalográficos de Quindonacaxa permitiram classificar as suas amostras como sendo do tipo carbonatos francolite pelo baixo teor de CO₃⁻² provocado por substituição no processo diagenético e processo de intemperismo. Os valores encontrados da francolites são muito próximos aos obtidos nos depósitos flangolíticos do Brasil e Índia.

•Os fosforitos de Quindonacaxa apresentam-se como carbonato-francolite. Os valores encontrados das apatites estudadas permitem a distinção entre os fosforitos de Quindonacaxa Nordeste 34,45%, Quindonacaxa Sudeste 33,19% e Coco Grande 22,36% de P_2O_5 .

•Os maiores teores de fósforo apresentaram significativa correlação com sedimentos ricos em conteúdos de coprólitos e está distribuído ao longo a costa.

•Foi possível concluir que o F e Ca estão associados aos minerais de apatite, sendo o P tende a ser substituído pelo Mg em sua estrutura, dificultando a remoção por método físico. Os teores médios dos concentrados foram 34,45% de P_2O_5 , superior ao teor mínimo estabelecidos como meta, baixa concentração de impurezas (30,6%, SiO₂ 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃, 0,7% MgO, e 1% Na₂O), e razão CaO/P₂O₅ de 1,4, mostrando elevada selectividade de processo de tratamento desenvolvido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BARUSSEAU, J. P., FONTUGNE, M., & GIRESSE, A. P. (1993) *Holocene tectonic uplift deduced from ele-* vated shorelines, eastern Coastal Range of Taiwan. Tectonophysics, 222(1), 55-68.

- [2] BARUSSEAU, J. P., & GIRESSE, A. P. (1993) Some mineral resources of the West African continental shelves related to Holocene shorelines: phosphorite (Gabon, Congo), glauconite (Congo) and ilmenite (Senegal, Mauritania). In Marine minerals (pp. 135-155). Springer, Dordrecht.
- [3] BIRCH, G. F. (1979) Phosphorite pellets and rock from the western continental margin and adjacent coastal terrace of South Africa. Marine Geology, 33(1-2), 91-116. Brisola E Fernandes (2008) Influence of Compression on Soil Characterization by X Ray Fluorescence
- [4] CHRISTOPHER, B., LIU, K., GWAVAVA, O. (2017). Modal composition and tectonic provenance of the sandstones of Ecca Group, Karoo Supergroup in the Eastern Cape Province, South Africa
- [5] CARDOSO, J.L. (2006) The Mousterian complex in Portugal. Zephyrus, 59, pp. 21 -50.
- [6] CARDOSO, J. L., DE SOUZA, M. A., & ALMEIDA, L. B. (2006) Perfil do contador na atualidade: um estudo exploratório. Revista Base (Administração e Contabilidade) da UNISINOS, 3(3), 275-284.
- [7] CHESTER & RILEY, (1978) Academic Press, London, vol. 5, pp. 265–388. Berger W. H. Deep-sea carbonate: pteropod distribution and the aragonite compensation depth. Deep-Sea Res. 25, 447–452. Berger W. H., Adelseck C. G., Jr.
- [8] COOK, J. D. (1976). Evaluation of the iron status of a population.
- [9] CUNHA GOVEIA J. A. MONCADA P. C., MON-TEIRO J. F. A., & NETO M. G. N.M., (1992) Riquezas minerais de Angola, Instituto para a cooperação económica, Av. Da Liberdade, 192-2°. Lisboa
- [10] FURON, R. (1932) Introduction à la géologie du Soudan occidental. Imprimerie Administrative.
- [11] GIRESSE, PIERRE MALOUNGUILA-N'GANGA, D., & BARUSSEAU, J. P. (1986) Carbon isotope composition and geochemistry of particulate organic matter in the Congo River (Central Africa): Application to the study of Quaternary sediments off the mouth of the river
- [12] GIRESSE, P. (1980). The Maastrichtian phosphate sequence of the Congo.
- [13] GIRESSE P., & CORNEN, G. (1976). Distribution, nature et origine des phosphates miocènes et éocènes sous-marins des plates-formes du Congo et du Gabon. Bull. Bur. Rech. géol. Minières, 4(1), 5-15.
- [14] GIRESSE, P., MALOUNGUILA-N'GANGA, D., & BARUSSEAU, J. P. (1986). Submarine evidence of the successive shorefaces of the Holocene transgression off southern Gabon and Congo. Journal of coastal research, 61-71.
- [15] GOUVEIA, CUNHA. (1960) "Notas sobre os fosfatos sedimentares de Cabinda. Serv. Geol. y Minas Angola." Bull 1 49-65.
- [16] GULBRANDSEN, (1970) Comprecipitation of carbonate and phosphate from sea water
- [17] JONES, E. J. W., RILEY, J. P., & CHESTER, R. (1978) Sea floor spreading and the evolution of the ocean basins. Chemical oceanography, 4, 1-74.
- [18] KENOV, B. (1980) Allozymic and biological characters of Trichinella pseudospiralis isolates from free-ran-

ging animals. The Journal of parasitology, 1087-1090.

- [19] LEHR J., R., MCCLELLAN, G.H.; SMITH, J.P. E FRASIER. A.W. (1968) Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. In: Colloque International sur les Phosphate Mineraux Solides, Tolulouse 1967, 2, 29-44, Masson, Paris.
- [20] LUCAS, J. E., PRÉVÔT, L. (1984) Synthèse de l'apatite par voie bactérienne a partir de matière organique phosphorée et de divers-carbonates de calcium dans des eaux douce et m anne naturelles: Chemical Geology. 42: 101-118.
- [21] LUCAS, J. E., PRÉVÔT, L. (1981) Synthèse d'apatite à partir de matière organique phosphorie (ARN) et calcite par voie bactérienne. Académie des Sciences (Paris), Comptes Rendus, séries II, 292: 1203-1208.
- [22] LUCAS, J. (1980) Phosphate rock with farmyard manure as P fertilizer in neutral and weakly alkaline soils
- [23] LUCAS, J., FLICOTEAUX, R.; NATHAN, Y.; PRÉ-VÔT, L. E SHAHAR,Y. (1980). Different aspects of phosphorite weathering. In: SEPM Special Publication, Tulsa, n0 29: 41-51.
- [24] MARTENSEHARRIS (1970) Geochemical Aspects of Inorganic Aerosols near the Ocean—Atmosphere Interface
- [25] MCCLELLAN, G.H. E VAN KAUWENBERGH, S.J. (1990) Mineralogy of sedimentary apatites. In :notholt, a. j. g. e jarvis, i. (eds.) Phosphorite Research and Development. Geological Society, London, Special Publication, 51: 23-31.
- [26] MCCLELLAN (1980) Mineralogy of carbonate fluorapatites Journal of the Geological Society, 137, 675-681, 1 November

- [27] MCCONNELL, D. (1973) Apatite. Springer, Wien--New York, 103 p.
- [28] MCCLELLAN, G.H. E LEHR, J.R. (1969) Cristal chemical investigation of natural apatites. American Mineralogist, 54: 1374-1391.
- [29] MISI, A. (1992) Geologia e gênese da fosforita de Irecê. Rev. Bras. Geoc., 22 (4): 399-406.
- [30] NRIAGU, (1984) Formation and Stability of Base Metal Phosphates in Soils and Sediments
- [31] POZIN, (1986) Energy use and economic analysis of NPK-15:8:15 fertilizer granulation process in Iran
- [32] RUTTENBERG, K. C., & GONI, M. A. (1997) Phosphorus distribution, C: N: P ratios, and δ13Coc in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. Marine Geology, 139(1-4), 123-145.
- [33] SIMAND G.J, PARADIS S. FAJBER R. (2012) Sedimentary Phosphate Deposits Mineral Deposit Profile F07
- [34] SISODIAECHAUHAN, (1990) The influence of magnesium ions during the formation of stromatolitic phosphorites of Udaipur, Rajasthan, India
- [35] SMITH, J.P. E LEHR, J.R. (1966) An x-ray investigation of carbonate apatites. J. Agric. Food Chem., 14: 342349.
- [36] SISODIA, M.S. E CHAUHAN, D.S. (1990) The influence of magnesium ions during the formation of stromatolitic phosphorites of Udaipur, Rajasthan, India. In: Notholt, A. J. G. E Jarvis, I. (eds), 1990: Phosphorite Research and Development. Geological Society Special Publication, 52: 313-320.
- [37] SMIRNOV, V. I., CREIGHTON, H. C., & DUNHAM, K. (1976) Geology of mineral deposits. Mir.

