

# REFINAMENTO DAS SUBSTITUIÇÕES ISOMÓRFICAS EM CALCITA E DOLOMITA, E APLICAÇÕES EM TECNOLOGIA MINERAL E SISTEMAS PETROLÍFEROS

**Héllisson Nascimento Dos Santos**

Aluno de Graduação de Geologia, 9º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: julho de 2013 a julho de 2014,

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

**Reiner Neumann**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

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

## 1. INTRODUÇÃO

Na mineração brasileira, calcita e dolomita são minerais de ganga comuns, e que assumem um papel progressivamente mais importante à medida que minérios alterados são minerados. Em jazidas geneticamente relacionadas a carbonatitos, a exploração do minério de transição para a rocha fresca, sílico-carbonatado, já é penalizada pela presença de calcita e dolomita, que representam um problema à recuperação comercial de apatita (Paiva *et al.*, 2011).

Os carbonatos, principalmente calcários calcínicos biogênicos, seus cimentos e produtos da diagênese, (Terra *et al.*, 2010), passaram a ser dominantes nos sistemas petrolíferos, com enfoque, hoje, nas reservas de óleo e gás do pré-sal. A composição e o quimismo dos carbonatos são elementos-chave para a compreensão da evolução geoquímica dos reservatórios.

## 2. OBJETIVOS

Neste trabalho, o foco principal é desenvolver e implantar métodos para quantificação de fases por difração de raios X, método de Rietveld, dos carbonatos, tanto como minerais predominantes como no caso dos calcários, quanto como minerais de ganga em processamento mineral. A partir de grandes avanços instrumentais e novos protocolos desenvolvidos recentemente, (Knorr e Kelaart, 2009; Neumann *et al.*, 2011; Taylor *et al.*, 2000), pretende-se também implantar o refinamento da substituição isomórfica de Mg no lugar de Ca em calcitas magnesianas. As análises quantitativas por DRX/Rietveld serão comparadas às análises químicas pontuais por dispersão de energia, e também aos resultados de espectroscopia Raman.

## 3. METODOLOGIA

Difratogramas das amostras foram gerados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K $\alpha$ ,  $\lambda= 0.179021$  nm, gerador operado a 40 kV e 40 mA; velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $4$  a  $105^\circ 2\theta$ , com detector sensível à posição LynxEye.

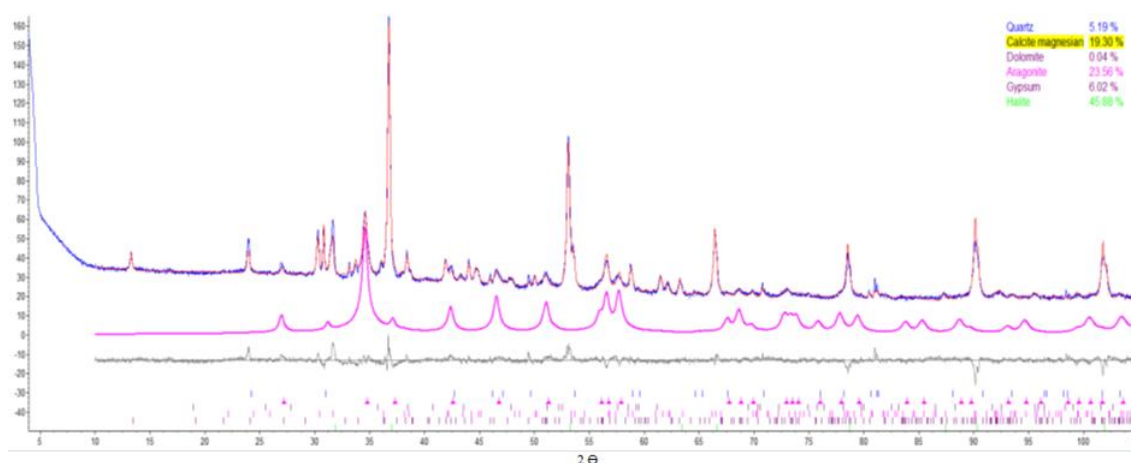
O refinamento condicionado da substituição isomórfica de Ca por Mg em calcita foi implementado no software TOPAS (Bruker-AXS) de refinamento pelo método de Rietveld por parâmetros fundamentais, seguindo os dados do trabalho de síntese de Zhang *et al.* (2010).

Uma parte de cada amostra foi embutida em resina epóxi e recoberto com carbono. As análises foram efetuadas em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva Bruker XFlash 4030. O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 15 kV e spot size 6.

A análise por espectroscopia Raman foi efetuada após a amostra ser repolida com suspensão de diamante de 1  $\mu$ m, para retirar o recobrimento de carbono. Utilizou-se um espectrômetro da Horiba Jobin-Yvon LabRam HR adaptado a um microscópio petrográfico, excitação com laser de HeNe ( $\lambda= 632,8$  nm), objetiva de 50x e 100x e área de análise aproximada de 1  $\mu$ m de raio.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas análises em diversas amostras de carbonatos de origem biogênica, química e metamórfica. A Figura 1 mostra o difratograma de uma amostra da Lagoa Vermelha, norte do estado do Rio de Janeiro, já com o refinamento de substituição isomórfica de Ca por Mg. As amostras com prefixo “Lithot” são provenientes de algas marinhas calcáreas utilizadas como corretivo de solo, fertilizante, suplemento de ração animal, e, ainda, filtro para tratamento de água (Alfertil, fornecido por Algarea Mineração Ltda.). Amostra Can\_01 é proveniente da foz do rio Doce e as amostras com prefixo “Cav\_” são estalactites ou estalagmites de cavernas, a Cav\_Santana é do Vale do Ribeira no estado de São Paulo e a Cav\_São\_Mateus é de São Domingues no estado de Goiás. Já a Pedra\_Port é uma lasca de pedra portuguesa, rocha usada para ornamentação e construção civil. Os resultados do refinamento para as diversas amostras são apresentados na Tabela 1.

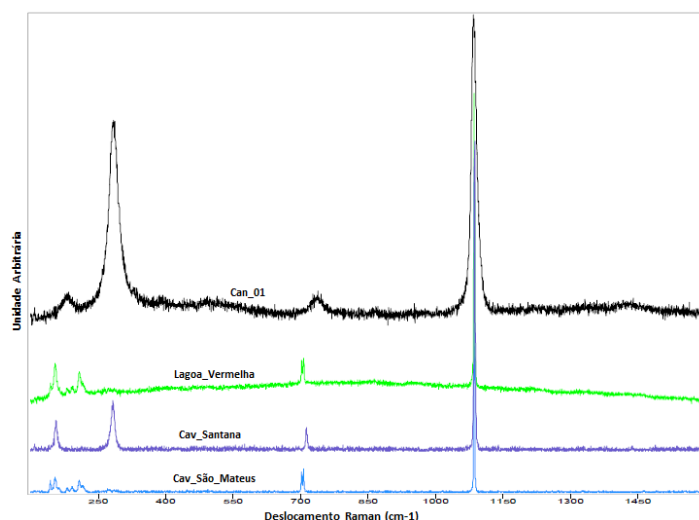


**Figura 1:** Resultado do refinamento da amostra Lagoa Vermelha. As curvas azul e vermelha são espectro medido e calculado, respectivamente, a rosa abaixo é da calcita magnesiana calculada, em cinza o resíduo do refinamento, seguido pela posição das reflexões de cada mineral, acompanhando de suas cores e a ordem do canto superior direito, onde estão as respectivas porcentagens.

**Tabela 1:** Quantificação em porcentagem pelo método de Rietveld com a porcentagem de Mg que substitui isomorficamente o Ca na calcita magnesiana. Os campos sem valor significam que o mineral não foi usado no refinamento.

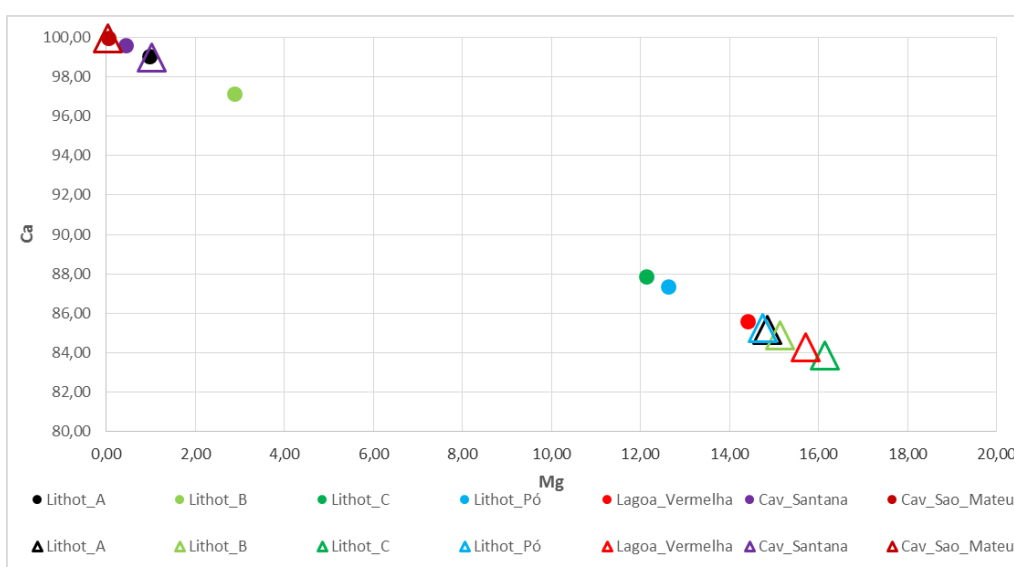
	Lagoa_Vermelha	Lithot_A	Lithot_B	Lithot_C	Lithot_Pó	Cav_Santana	Cav_São_Mateus	Can_01	Pedra_Port
Quartzo	5,19	1,58	2,26	1,73	0,93	0,17	0,00	70,13	7,53
Calcita				5,67					
Calcita magnesiana	19,30	18,00	26,99	67,80	62,07	99,58	2,96	0,11	59,42
Aragonita	23,56	80,42	70,75	25,39	31,33	0,00	97,04	7,28	0,24
Dolomita	0,04			0,00	0,00	0,24	0,00	0,37	25,12
Kaolinita				5,09					
Gipso	6,02								
Halita	45,89								
Siderita								19,72	
Barita								0,25	
Titanita								2,12	
Chamosita									2,35
Muscovita									5,34
<b>Mg%</b>	<b>15,70%</b>	<b>14,84%</b>	<b>15,13%</b>	<b>16,14%</b>	<b>14,74%</b>	<b>1,03%</b>	<b>0,04%</b>	<b>0,00%</b>	<b>1,01%</b>

Os espectros Raman (Figura 2) identificam os carbonatos predominantes nas amostras. Alguns carbonatos apresentam fluorescência alta, não sendo possível identificar minerais. Na Figura 2 estão representados os espectros Raman para quatro amostras.



**Figura 2:** Espectros Raman das amostras mais representativas. Amostra Can\_01 predomina Siderita, Lagoa\_Vermelha predomina Aragonita, Cav\_Santana predomina Calcita magnesiana e Cav\_São\_Mateus predomina Aragonita.

O gráfico binário da Figura 3 apresenta os resultados do EDS e Rietveld da proporção atômica (em %) de Ca e Mg nas calcitas. Nem sempre os valores calculados pelos dois métodos coincidem; para a amostra Lithot\_A, o EDS mostrou 99,03% de Ca, enquanto o Rietveld mostrou 85,16% de Ca, e para Lithot\_B, o EDS mostrou 97,12% de Ca, mas 84,87% por Rietveld. Essas diferenças podem estar associadas a um número de análises pontuais por EDS insuficiente, e possivelmente pela seleção equivocada dos locais de análise; a análise de aragonita ao invés de calcita em muitas das amostras não pode ser descartada, e é provável naquelas em que aragonita predomina sobre calcita. A determinação da substituição por DRX e método Rietveld, por outro lado, refere-se à amostra como um todo, sendo muito mais representativa.



**Figura 3:** Ca-Mg (em % atômica) em calcita, medidos por EDS, marcados na legenda por círculos, e análises de Rietveld, marcados na legenda por triângulos.

## 5. CONCLUSÕES

A quantificação dos carbonatos calcita, aragonita, dolomita e siderita por DRX e método de Rietveld é viável, e precisa. A implementação do refinamento da substituição isomórfica do Mg no lugar de Ca em calcitas pelo método de Rietveld permitiu quantificar o Mg na estrutura do mineral, com vantagens em relação às análises químicas pontuais em relação à representatividade da análise, uma vez que a separação de calcita da aragonita por EDS não é possível. Essa separação é possível, no entanto, pela espectroscopia Raman, de maneira rápida e pontual através das diferentes posições das vibrações Raman características para cada mineral. O EDS nos permite confirmar pontualmente junto aos outros métodos se a química está correta e quantificá-la precisamente. No entanto, confirmou discordâncias de alguns resultados que podem ter sido ocasionadas pelo método pontual do EDS ou por falta de um número maior de análises para melhorar a estatística. Esse método é relativamente novo e está sendo aprimorado, então espera-se que com a aquisição de novas amostras e um número maior de análises a resposta no gráfico binário Ca-Mg seja totalmente concordante para todas as amostras analisadas. E ainda que seja feito a implementação do refinamento de substituição para outras fases minerais e a aplicação com novos métodos em sistemas petrolíferos.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos técnicos do SCT do CETEM pela ajuda na preparação das amostras, ao CETEM por proporcionar a realização dessa pesquisa e ao CNPq pelo suporte financeiro. Ao meu orientador Reiner e ao geólogo Fernando Vasques pelo apoio e ensinamentos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KNORR, K., e Kelaart, C. Automated analysis of aluminium bath electrolytes by the Rietveld method. **Minerals Engineering**, v.22 (5), 434-439p, 2009.
- NEUMANN, R., Costa, G.E.L., Gaspar, J.C., Palmieri, M., e Silva, S.E.e. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange. **Minerals Engineering**, v.24(12), 1323-1334p, 2011.
- PAIVA, P.R.P., Monte, M.B.d.M., e Gaspar, J.C. Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica. **Rem: Revista Escola de Minas**, v.64 (1), 111-116p, 2011.
- TAYLOR, J.C., Hinczak, I., e Matulis, C.E. Rietveld full-profile quantification of Portland cement clinker: The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs. **Powder Diffraction**, v.15 (1), 7-18p, 2000.
- TERRA, G.J.S., Spadini, A.R., França, A.B., Sombra, C.L., Zambonato, E.E., Juschaks, L.C.d.S., Arienti, L.M., Erthal, M.M., Blauth, M., Franco, M.P., Matsuda, N.S., Silva, N.G.C.d., Moretti Junior, P.A., D'Avila, R.S.F., Souza, R.S.d., Tonietto, S.N., Anjos, S.M.C.d., Campinho, V.S., e Winter, W.R. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v,18 (1), 9-29p, 2010.
- ZHANG, F., Xu, H., Konishi, H., Roden, E.E. A relationship between d104 value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series. **American Mineralogist**, v.95, 1650-1656p, 2010.