RAPHAEL HYPOLITO

MÉTODOS PARA IDENTIFICAÇÃO
DE CALCITA, DOLOMITA E
MAGNESITA

DEDALUS - Acervo - IGC

30900008621

Trabalho de mestrado apresentado à Cadeira de Petrologia da
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da
Universidade de São Paulo

1969

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
II. GENERALIDADES	1
II. 1. Calcita, magnesita e dolomita	1
II. 2. Solubilidade dos carbonatos	2
III. MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO	3
III. 1. Métodos para identificação de calcita, dolomita e magnesita com agentes inorgânicos	3
III. 1. 1. Identificação de calcita em presença de dolomita	3
III. 1. 2. Identificação dos minerais pela medida do pH de abrasão	3
III. 1. 3. Identificação da calcita	4
III. 1. 4. Diferenciação entre dolomita e magnesita	4
III. 1. 5. Reações características com HCl (1:1)	5
III. 1. 6. Usos de reagentes inorgânicos	5
III. 2. Métodos para identificação de calcita, dolomita e magnesita com agentes corantes orgânicos	6
III. 2. 1. Tratamento das amostras com HCl, antes da coloração	6
III. 2. 2. Coloração dos minerais	8
III. 2. 3. Reagentes	10
IV. TRABALHOS EXPERIMENTAIS	10
IV. 1. Generalidades	10
IV. 2. Métodos químicos	11
IV. 2. 1. Determinação da calcita	11
IV. 2. 2. Determinação da magnesita e dolomita	12
IV. 3. Métodos ópticos	13
IV. 4. Métodos por espectroscopia de infravermelho	13
IV. 5. Resultados obtidos	14
IV. 5. 1. Dados ópticos, absorção no infravermelho e químicos	14
IV. 5. 2. Comentários	23
V. CONCLUSÃO	23
VI. BIBLIOGRAFIA	24
VII. AGRADECIMENTOS	25

I - INTRODUÇÃO

O presente trabalho visa tornar mais clara e acessível a diferenciação entre dolomita, magnesita e calcita, tentando fornecer ao geólogo um meio rápido e prático para identificação desses três minerais em rochas. Trata-se de um trabalho preliminar que pretendemos ampliar posteriormente.

Procuramos, resumidamente, discutir os métodos encontrados na bibliografia, dando destaque aos mais eficientes, e demos ênfase aos métodos químicos.

Trabalhamos com 24 amostras aplicando técnicas colhidas no levantamento bibliográfico que realizamos, inserindo algumas modificações. Os resultados colhidos no estudo de 18 amostras foram confirmados com métodos ópticos e de absorção de infravermelho. Trabalhamos com fatias de amostras, o que nos permitiu fazer comparações entre a face atacada e a não atacada.

Foi possível também estimar as proporções dos minerais em toda a extensão da amostra de mão.

II - GENERALIDADES

II - 1. Calcita, magnesita e dolomita

Os três minerais são carbonatos pertencentes ao sistema trigonal. As colorações que apresentam são bastante variadas, indo desde o branco ao preto, dependendo do tipo e quantidade de impurezas que possam apresentar.

Vários cátions podem substituir o Ca^{2+} e Mg^{2+} nos retículos cristalinos desses minerais. (1)

Os cátions que mais comumente substituem o Ca^{2+} na calcita, em quantidades apreciáveis são Fe^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+} . Show fornece-nos um exemplo de calcita cuja composição pode ser escrita: $(\text{Ca}_0,96-0,97 \text{ Fe}_0,016-0,024 \text{ Mn}_0,003-0,015 \text{ Mg}_0,004-0,006)\text{CO}_3$.

Em pequenas quantidades, podemos encontrar, substituindo o Ca^{2+} , o Pb^{2+} , o Ag^+ e o Zn^{2+} . O Sr^{2+} raramente é encontrado na calcita (é comum na aragonita) e o Ba^{2+} pode substituir o Ca^{2+} em minerais sintetizados em laboratório.

Na dolomita o Mg^{2+} pode ser substituído por Fe^{2+} (produzindo um aumento do retículo cristalino nas direções a e c) podendo chegar até a ankerita $(Ca, Fe)(CO_3)$. Para uma relação Mg^{2+}/Fe^{2+} maior que 4 teremos ainda dolomita (1).

Na dolomita o Mn^{2+} , o Co^{2+} (raramente), Ba^{2+} (até 1%), e até Ca^{2+} podem substituir o Mg^{2+} . Assim como o Zn^{2+} e Pb^{2+} substituem o Ca^{2+} . Hurlbut apresenta a seguinte fórmula para explicar essas substituições: $(Ca, Pb)(Mg, Zn, Fe, Ca, Mn)(CO_3)_2$.

O Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} são os principais íons que podem substituir o Mg^{2+} na magnesita.

Quanto aos ânions, sabemos que a unidade essencial e estrutural dos carbonatos é o CO_3^{2-} , sendo que algumas espécies menos comuns são hidratadas, contêm OH^- , haletos ou apresentam SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} .

II - 2. Solubilidade dos carbonatos

Dos três minerais considerados, a calcita é o mais solúvel e a magnesita o menos.

A 25°C a solubilidade da dolomita em água contendo 0-2% de cloreto de sódio é sempre menor que a da calcita ou magnesita. Pequenas quantidades de cloreto de sódio e sulfato de cálcio aumentam a solubilidade (2).

A razão das velocidades de dissolução (Ferrari, A. and Sessa, L., 1937) - dos carbonatos naturais é: calcita (rodocrosita): dolomita: magnesita = 100.000 : (850) : 650 : 9. A solubilização da calcita e rodocrosita foi determinada com HCl 8% e a da rodocrosita, dolomita e magnesita com $HClO_4$ e HCl 1%.

A temperatura também influi na solubilidade. Assim, a calcita entre 0 e 40°C tem sua solubilidade dobrada para cada 12°C.

Outro dado interessante é dado por J. Rodgers, 1940 (3): uma amostra em pó, fervida com solução de $CuSO_4$ ou $Cu(NO_3)_2$ dissolve rapidamente a calcita, um pouco a dolomita e não dissolve a magnesita.

III - MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO

III - 1. Métodos para identificação de calcita, dolomita e magnesita com agentes inorgânicos.

III - 1.1. Identificação de calcita em presença de dolomita

Um dos métodos mais antigos para identificação de calcita em presença de dolomita, baseia-se no ataque da amostra com ácido acético (4).

Uma certa massa conhecida de amostra é atacada com ácido acético 0,5 N e medido o volume de CO_2 desprendido:

Verificou-se que para 0,5 g de amostra todo CO_2 da calcita foi liberado em 15 minutos e na dolomita, somente depois de 3 horas. Verificou-se ainda, que à temperatura ambiente, em 7 minutos, a maior parte da calcita foi atacada, e uma certa porção de dolomita reagiu fornecendo CO_2 que correspondia à quantidade total de calcita. Depois desta primeira fase, adicionou-se HCl 2:1 e a reação se completou em 30 minutos.

A precisão deste método depende da temperatura, pressão e concentração do ácido. Neste método foram usadas amostras contendo 6 a 30% de dolomita.

III - 1.2. Identificação dos minerais pela medida do pH de abrasão

Um método simples, e que pode ser de grande valia para o geólogo no campo, consiste na medida do pH de abrasão permitindo a identificação da calcita, dolomita e magnesita (3).

Procedimento: coloca-se em uma ou duas gotas de água destilada, uma pequena quantidade de pó do material a ser testado, obtendo-se uma suspensão do mineral. Com um pedaço de papel indicador de pH universal (ou com soluções de indicadores) mede-se o pH de abrasão. pH de abrasão da calcita é 8, da dolomita 9-10 e da magnesita 10-11.

Se o mineral é duro, deve-se triturar um pedaço do material em almofariz de ágata com algumas gotas de água, por um minuto, e medir o pH. Este método pode ser aplicado para outros minerais (5) - p. 37.

III - 1.3. Identificação da calcita

Ross, 1935, (3). Este método baseia-se na diferença de solubilidade da calcita, dolomita e magnesita em solução de sais de cobre. Foram testados clorêto, nitrato e sulfato de cobre, mas o que deu melhor resultado foi o nitrato.

Técnica padrão - Reagentes: Solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - dissolver 188 g em água e completar a 1 litro.

Solução concentrada de NH_4OH

Mergulhar a amostra na solução de nitrato de cobre por 5 a 6 horas, à temperatura ambiente (se houver muita calcita, 2, 5 a 4 horas são suficientes). Tirar a amostra, lavar com água por decantação, secar e mergulhá-la em NH_4OH por alguns segundos. Retirar a amostra e deixar secar. A coloração azul obtida sobre a calcita é permanente; trata-se de um bom método para identificação desse mineral.

Algumas considerações sobre o método: antes de mergulhar a amostra em hidróxido de amônio a calcita apresenta cor esverdeada.

Tentou-se mergulhar a amostra em polissulfeto de amônio, ao invés de hidróxido de amônio, para obter CuS , mas a dolomita apresenta coloração acinzentada diminuindo o contraste.

A dolomita que contiver Cu^{2+} como impureza tornar-se-á rosa, diminuindo também o contraste.

Em amostras com granulação menor que 1 mm não deve ser usado esse método.

III - 1.4. Diferenciação entre dolomita e magnesita

Este método também é bastante simples e se baseia na transformação de magnesita (MgCO_3) em periclásio (MgO) e identificação deste último (6).

Técnica: colocar a amostra não polida no forno a 695°C por duas horas. Tirar a amostra, esfriar e mergulhá-la em solução de nitrato de prata a 5% por dois minutos. A magnesita transformada se colore de preto, e a dolomita permanecerá inalterada. A coloração obtida sai facilmente da superfície da rocha.

NOTA: o periclásio, ao microscópio, apresenta baixa birrefringência, ao passo que a dolomita apresenta birrefringência elevada. A transformação de magnesita em periclásio se dá a 550°C .

Testamos este método com várias amostras, obtendo bons resultados.

III - 1.5. Reações características com HCl (1:1)

Finalmente, para amostras com granulações grandes o ataque com HCl (1:1) permite diferenciar os três minerais. A calcita a frio desprende CO_2 , produzindo efervescência. A dolomita normalmente não reage com ácido clorídrico (1:1) a frio, no entanto produz efervescência se sua superfície for raspada e a ela adicionado o ácido. A magnesita dificilmente é atacada pelo ácido clorídrico a frio porém, a quente, liberta CO_2 com efervescência (10) - pp 48, 70 e 72.

III - 1.6. Usos de reagentes inorgânicos

Apoiando-se nas propriedades químicas particulares de cada mineral, vários outros métodos foram tentados para identificar os diversos componentes numa mesma amostra - A seguir citamos as tentativas mais sugestivas.

a. Linck(1884) submeteu a amostra a um tratamento com hidrogênio fosfato de amônio em meio acético precipitando o NH_4MgPO_4 (fosfato duplo de amônio e magnésio) sobre a dolomita(3).

b. Lemberg mergulhando a amostra em solução de sal de Fe^{3+} , obteve um precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ somente sobre a calcita. A amostra com o precipitado foi imersa em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ (polisulfeto de amônio) e obteve-se o FeS de cor negra, que se distingue perfeitamente na amostra, limitando a calcita. O método apresenta certas desvantagens como a instabilidade do FeS e o fácil desprendimento do precipitado obtido. Lemberg executou outras experiências procurando acentuar a presença do Fe^{3+} na superfície da calcita. Tratou o precipitado com ferricianeto de potássio, para obter o "azul de Turnbull- $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: uma das desvantagens do método é a presença de Fe^{2+} na dolomita que falsearia o resultado. Tentou também, antes da redução com polissulfeto, tratar a amostra com tiocianato de potássio e a cor obtida, bastante fraca, não satisfaz.

c. O próprio Lemberg substituiu o tratamento de Fe^{3+} por Al^{3+} . Obteve o precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sobre a calcita e coloriu o precipitado com solução de logwood(haematoxilim) cristalizado. O método também deixa muito a desejar, pois os reagentes não são estáveis e o precipitado se desprende com facilidade. Ao invés de solução de logwood, Steidtmann usou extrato de logwood. Fairbanks, além do trabalho com ácido oxidante (H_2O_2) obtendo melhores resultados.

d. Baseando-se na maior facilidade de decomposição dos compostos de magnésio que os de cálcio, Lemberg tentou um outro método: aqueceu o material, esfriou e atacou com sal de prata (Ag^+). Obteve sobre os compostos de magnésio, um precipitado preto. O método, no entanto, apresentou várias dificuldades e Meyer melhorou-o conseguindo diferenciar a calcita da dolomita. Aqueceu a amostra ($60-70^\circ\text{C}$) em solução de sal de prata (2 a 5 minutos) e esta reagiu na superfície da calcita dando Ag_2CO_3 . A seguir, reduziu o Ag^+ à prata metálica para evidenciar a presença de calcita, uma vez que a dolomita não sofre modificações. O agente redutor usado foi o pirogalol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$). Ainda com a contribuição de Meyer, o método apresentou falhas. Tentou-se, ao invés de reduzir a prata, fazê-la reagir com cromato de potássio para obter o cromato de prata (Ag_2CrO_4) que é de cor vermelha. Este método pode ser aplicado para amostras com granulações relativamente grandes, pois com granulações finas, o cromato de prata se difunde para outros componentes da amostra, modificando o contorno da calcita.

III - 2. Métodos para identificação de calcita, dolomita e magnesita com agentes corantes orgânicos

Nos métodos que trataremos a seguir, as colorações são obtidas através de fenômenos de adsorção, ou seja, superfícies das amostras adsorve o agente corante num meio adequado, dando formação de uma laca colorida.

As superfícies dos carbonatos não são superfícies ideais; suas ligações iônicas não são saturadas e o fenômeno de adsorção se dá com certa facilidade.

Tomando o Na^+ como referência, a adsorção de partículas positivas segue a série: $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. A adsorção das partículas negativas tendo o Cl^- como referência dá a série: $\text{OH}^- < \text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} < (\text{PO}_4)^{3-}$. (7).

III - 2.1. Tratamento das amostras com ácidos, antes da coloração.

A amostra, antes da coloração, deve ser previamente tratada para expor os íons dos minerais para a reação química e também, aumentar a superfície de contato, a fim de facilitar o fenômeno de adsorção.

Vários ácidos foram testados, sendo os ácidos clorídrico, acético, fórmico, cítrico e perclórico os que melhores resultados deram. O agente corrosivo da amostra ideal é aquele que produz um ataque seletivo dos minerais.

Os ácidos que dão produtos pouco solúveis com os componentes dos minerais não devem ser usados, uma vez que o sólido formado impede as reações de coloração dos íons. Por exemplo, os ácidos sulfúrico e oxálico não devem ser usados para corroer calcita já que formam sulfato e oxalato de cálcio, insolúveis na superfície do mineral, impedindo as reações características do Ca^{2+} .

Os ácidos mais usados e que melhores resultados produzem são os ácidos clorídrico e acético.

Vários fatores podem influenciar o ataque do ácido sobre a rocha, tais como: porosidade, granulação, textura, temperatura na qual se opera o ataque, concentração do ácido, pressão de CO_2 , presença de eletrólitos na solução, impurezas que podem acompanhar os minerais etc. A dolomita, por exemplo, em amostras porosas pode produzir efervescência com ácido clorídrico diluído e frio, mas em amostras não porosas somente efervesce quando aquecido.

(8) O ataque deve ser lento e em condições brandas; caso contrário, pode-se destruir os contornos dos minerais da amostra. Uma boa técnica, para se obter um ataque brando e gradativo, consiste em colocar sobre a amostra uma camada de água e adicionar o ácido sobre a mesma. O ácido pode ser retirado por sifonação mas, mais prática e talvez mais conveniente é a retirada da amostra e lavagem por decantação (lavagem por decantação consiste em mergulhar a amostra no líquido). A amostra depois de atacada, não deve nunca ser esfregada durante a lavagem; duas ou três lavagens são suficientes.

Lamar (1950 de Fairbridge) recomenda o ataque com 23 ml de ácido acético em 100 ml de água ou 8 ml de ácido clorídrico em 100 ml de água. O ácido acético produz uma superfície muito rugosa na amostra, enquanto que o ácido clorídrico dá uma superfície mais lisa. O ácido acético é muito influenciado pela porosidade, fratura, contato dos grãos, tamanho e impurezas.

A dolomita sofre melhor ataque do ácido clorídrico que do ácido acético, e a ação dos ácidos orgânicos mais comuns é semelhante ao ácido acético (Lamar 1950) - cit. de (8) - p. 257.

Um dado interessante é citado por Lamar (7) - p. 662 -

a solubilidade da magnesita é maior que a da calcita em pressão de CO_2 menor que $20 \cdot 10^{-4}$ atm. Informa ainda, que nas soluções em equilíbrio com o ar a pressão de CO_2 é mais ou menos $3 \cdot 10^{-4}$ atm - próximo do valor acima.

Quanto ao tempo de ataque, para soluções de ácido clorídrico 8 a 10%, Lamar recomenda 5 minutos, Ives 8 minutos, Fridman 2 a 3 minutos e Warne 0,5 a 1 minuto (9) - p. 34. Cremos ser mais conveniente não fixar o tempo de ataque dos ácidos, porque, conforme experimentalmente, o ataque varia de amostra para amostra, principalmente quando a granulação dos minerais é variada (ver andamento que sugerimos na p. 10).

III - 2.2. Coloração dos minerais

A escolha do agente corante é de suma importância na identificação dos minerais. O corante deve apresentar um caráter seletivo e dar um bom contraste no corpo da amostra.

Um grande número de agentes corantes pode ser usado, mas apenas alguns dão bons resultados na identificação dos minerais. As soluções dos corantes, na maioria, devem ser recentemente preparadas e a rocha a ser tratada deve ser fresca.

Fridman (1959), (11) - p. 93 recomenda para a calcita, a alizarina S, haematoxilina, e tripan azul. Para a dolomita e magnesita menciona 24 corantes orgânicos (11) - p. 91.

Um fator preponderante nas colorações é o pH ou seja, o meio no qual se efetuará a coloração. Os agentes corantes específicos para a calcita atuam em meio ácido diluído e frio, devido à grande solubilidade do mineral, ao passo que esses mesmos reagentes em meio alcalino diluído colorem magnesita e concentrados, colorem magnesita e dolomita.

Dos três corantes recomendados por Fridman (11)-p. 93 o de mais simples preparação é a alizarina S.

Para coloração da magnesita e dolomita, Fridman sugere dissolver 0,2 g de corante (20 ml para o benzo purpina) em 25 ml de metanol, aquecer adicionando metanol para conservar o volume inicial.

Para a dolomita, adicionar à solução do corante uma solução de hidróxido de sódio 30% e aquecer à ebulição. Após 5 minutos a dolomita se colora.

Para a magnesita, usa-se uma solução do reagente

ALIZARINA S
(HCl 2% frio)

vermelho intenso

não colorido

SOLUÇÃO DE FEIGL

ALIZARINA S
(NaOH 30% aquec. a ebul.)

preto

não colorido

não colorido

púrpura

ARAGONITA

ALIZARINA S
(30% NaOH)

ANIDRITA

ALIZARINA S
(NaOH 5% aquec. a ebul.)

não colorido

púrpura

não colorido

púrpura

CALCITA

CALCITA COM MUITO
MAGNÉSIO

DOLOMITA

MAGNESITA OU GIBSITA

com hidróxido de sódio 5%. Aquecer à ebulição e a magnesita colorir-se-á.

Fridman (11) - p. 89 propõe um andamento para a identificação de calcita, calcita com muito magnésio, dolomita, anidrita, aragonita, magnesita e gipsita que é visto na página anterior.

III - 2.3. Reagentes

1. alizarina S - 0,1 g dissolvidos em 100 ml de água contendo 2 ml de HCl concentrado.
2. hidróxido de sódio 5% - 5 g de NaOH dissolvidos em 95 ml de água.
3. hidróxido de sódio 30% - 30 g de NaOH dissolvidos em 70 ml de água.
4. solução Feigl - em 100 ml de água juntar 1 g de Ag_2SO_4 e 11 g de $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; aquecer a mistura até a ebulição; esfriar; filtrar; e, adicionar uma ou duas gotas de NaOH. Depois de uma ou duas horas, filtrar a mistura e guardar a solução filtrada em frasco escuro.

Procedimento de coloração utilizando a solução Feigl.

O material depois de tratado com HCl diluído é mergulhado na solução de Feigl, à frio, por 10 minutos. Se a amostra contiver aragonita esta tornar-se-á preta e os outros minerais presentes não serão afetados. Este teste se baseia na diferença de solubilidade entre a calcita e aragonita.

IV - TRABALHOS EXPERIMENTAIS

IV.1 - Generalidades

Exporemos a seguir a análise de 18 amostras, de uma jazida de magnesita, sendo que a metodologia química exigiu fossem estudadas mais 6 amostras de carbonatos diferentes que serviram como teste.

Trabalhamos com fatias das amostras (4-5 mm de espessura), o que nos permitiu comparar a face do material que reagiu com a face inalterada. As amostras de mão são descritas adiante. Pode-se observar que em muitas delas os cristais de dolomita, chegavam a ser centimétricos no corpo magnésítico, permitindo estimar a porcenta -

gem do mineral na amostra. Na maioria das amostras completamos e conferimos os resultados obtidos com dados ópticos e pela absorção de infravermelho.

O material estudado na grande maioria continha magnesita com cristais de dolomita; nesse material testamos também os minerais **calcita**, ankerita, aragonita, rodocrosita e siderita - não foram encontrados. Os testes para calcita foram executados com minerais praticamente puros (impurezas de hematita) uma delas contendo veios de dolomita o que nos possibilitou introduzir algumas alterações nos métodos encontrados na bibliografia. Neste trabalho, exporemos apenas a pesquisa dos minerais calcita, magnesita e dolomita.

IV-2. - Métodos químicos

Tratamento das amostras antes da coloração

O tratamento das amostras antes da coloração é de importância fundamental. Usamos solução de ácido clorídrico diluído para preparar a superfície da amostra a ser colorida. A concentração do ácido usado foi de 10% e quanto ao tempo de ataque para obtermos resultados bem evidentes, foi necessário para cada amostra dar um tempo adequado. Em algumas, isto é, naquelas em que os cristais eram maiores, o ataque foi mais rápido e nas de granulação fina, foi preciso um ataque mais prolongado. Para a calcita não atacamos previamente as amostras antes da coloração, no entanto, para as magnesitas com dolomitas, foram necessários tratamentos prévios com ácido.

IV - 2.1. Determinação da calcita

Em placa de Petri colocamos a amostra com a face em estudo voltada para cima e solução de alizarina S, o suficiente para cobrir a amostra. Verificamos que o ácido da solução do reagente foi suficiente para atacar a calcita e ao mesmo tempo colorir a superfície da amostra. Testamos o método com 6 amostras obtendo em todas resultados positivos. Depois de usar a solução por um certo tempo, a coloração não aparecia, mas surgia imediatamente ao secar, ou ao ser lavada com solução de hidróxido de sódio diluído.

Técnica:

Procedimento: mergulhar a amostra na placa de Petri com a face em estudo voltada para cima. Se a amostra contiver calcita, pode-se observar formação de bolhas de CO_2 na superfície da

amostra e que aos poucos a calcita começa a se colorir de vermelho. A cor inicial é rosa e com um tempo mais prolongado vai se acentuando até cor de vinho.

Reagentes:

1. alizarina S - 0,1 g em 98 ml de água e 2 ml de HCl concentrado (0,1 g dissolvida em solução 2% de HCl).
2. hidróxido de sódio 0,1% para lavagem das amostras - pesar 0,1 g de NaOH (lentilhas) e dissolver em 100 ml de água.

IV-2.2. Determinação de magnesita e dolomita

Ataque com ácido antes da coloração

As amostras foram colocadas com as faces em estudo voltadas para cima em uma placa de Petri contendo ácido clorídrico 10% quente. Continuamos o aquecimento até começar a desprender CO_2 (observação nas superfícies das amostras onde estão localizados os cristais de dolomita). O tempo deste ataque, variou, mas não excedeu 5 minutos.

A seguir mergulhamos as amostras na solução de alizarina S durante 3 minutos. Quando retiradas, algumas já se mostravam coloridas, outras se coloriram em contato com o ar e outras somente ao serem lavadas com solução de hidróxido de sódio 0,1%.

Com uma mesma amostra pudemos determinar magnésio da dolomita e da magnesita. A amostra com cristais de dolomita já bem delimitados foi novamente mergulhada na solução quente de ácido clorídrico, por alguns segundos (até desaparecer a coloração avermelhada), a seguir, lavada com solução de hidróxido de sódio e mergulhada numa solução de magneson (partes de magneson para 1 de hidróxido de sódio 30%). A coloração azul intenso no cristal da dolomita aparece após alguns segundos e no corpo da amostra magnésica aparece uma coloração azul fraca. Em algumas amostras, prolongamos o ataque com ácido quente, repetimos o tratamento acima e obtivemos cor azul intensa nos cristais de dolomita que agora aparecem rebaixados por corrosão e rodeados por uma massa de azul menos intenso. Reagentes:

HCl 10% - 10 ml de HCl concentrado e 90 ml de água

HCl 2% - 2 ml de HCl concentrado em 98 ml de água

alizarina S - mesma solução usada no processo anterior.

NaOH - 0,1% - mesma solução do processo anterior
magneson (para-nitro benzoato resorcinol) - 0,5 g
em 100 ml de solução de NaOH (1%).

IV - 3. Métodos ópticos

1) Exame macroscópico - Finalidade - Descrição da cor da amostra, distinção de zonas de granulação e coloração diferentes e de estruturas macroscópicas.

2) Secções delgadas - Finalidade - Determinação da composição mineralógica, texturas existentes e do tamanho dos minerais.

3) Medida de índice de refração dos carbonatos - Finalidade - Segundo o diagrama de Ross e Kennedy (1947) transcrito por Heinrich (1965) p 87, a medida do índice N_w pode separar alguns carbonatos. Assim, o índice 1,700 separa dolomitas puras (ou com pequeno conteúdo da molécula ankerítica) da série magnesita-siderita. N_w 1,703-1,875 é o valor para siderita, e N_w 1,816 é o valor para rodocrosita. Como veremos adiante na descrição pormenorizada das amostras, todos os índices medidos situaram-se muito próximos (pouco acima ou pouco abaixo) de 1,700, o que demonstra que os carbonatos existentes ou são magnesitas, dolomitas ou dolomitas-ankeritas, dada a inexistência de calcita, constatada por meios químicos. Dêsse modo, índice N_w abaixo de 1,700 atestam a presença de dolomita, e um pouco acima de 1,700 indicam a existência de dolomita-ankerita ou magnesita. Não se observou portanto, em nenhuma amostra, siderita ou rodocrosita. Outra observação efetuada cuidadosamente foi a existência ou não de geminação nos carbonatos. Segundo Heinrich (1965, p 93) magnesita não tem geminação, feição comum em dolomitas.

IV - 4. Método por Espectroscopia de infravermelho

Por meio de espectro de absorção de raios infravermelhos pode-se obter informações diversas dependendo da gama de variação de comprimento de onda usado. No presente caso limitou-se a estudar o espectro de carbonatos entre 2,5 e 15 μ ou no intervalo de frequência compreendido entre 4.000 e 670 cm^{-1} com finalidade determinativa.

Vários trabalhos anteriores podem ser citados como suporte do método, entre eles:

- Huang e Kerr (1960) - Amer. Min. 45, p 311
Keller (1952) - Amer. J. Sci. 250, p 180
Adler e Kerr (1963) - Amer. Min. 48, p 124
Adler (1963) - Econ. Geol. 58, p 558

Do estudo bibliográfico constata-se que algumas vibrações moleculares, sobretudo as de baixa frequência, e portanto de baixa energia, são afetadas por pequenas alterações no retículo como as substituições isomorfas. Dessa maneira, é possível determinar os cátions presentes pela comparação com padrões previamente preparados.

A partir das amostras de mão, separaram-se materiais macroscopicamente homogêneos (± 1 g) que foram triturados, em geral de ágata, à granulação inferior a 270 USBS mesh (0,053mm). Parte desse material foi misturado com KBr na proporção de 1:100 afim de confeccionar a pastilha recomendada na utilização do Espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer, com prisma de NaCl.

Nos espectros, foi possível constatar: magnesita, magnesita + dolomita e impurezas não carbonáticas.

As magnesitas foram identificadas qualitativamente no espectro total, e estimada sua proporção pelo pico (V_2) que variou de 11,26-11,29. É de se notar que a presença de qualquer outro cátion tenderia a aumentar o valor de V_2 estabelecido entre 11,28-11,29 para magnesitas praticamente puras de Tulare Co., Calif. e de Oberdorf, Austria (Adler e Kerr, 1963).

As dolomitas foram detectadas e analisadas sobretudo a partir da análise da absorção de $V_4 = 13,65 \mu$, ligeiramente inferior à estipulada para dolomitas naturais (13,71-13,72 μ), o que pode ser explicado pelo excesso de Mg, Fe ou Zn na dolomita. A mistura de magnesita e dolomita pode ser detectada pelo alargamento do pico de absorção V_2 e duplicação de V_4 .

IV - 5. Resultados obtidos

IV.5.1. - Dados ópticos, absorção no infravermelho e químicos

AMOSTRA 1

Descrição macro e microscópica:

Ocorrem nesta amostra zonas de cor rosa e zonas brancas. Essas faixas mostram espessuras irregulares. A rocha é composta

sômente por carbonatos e por pigmentação de opacos. A granulação dos cristais varia de 0,5 a 4 mm. Textura granoblástica. Os carbonatos não tem geminação.

branco $N_w > 1,700$

rosa $N_w > 1,700$

Infravermelho: Examinada sômente a matriz rosa.

$V_2 = 11,24$; $V_4 = 13,31 \mu$ = magnesita pura

Química: Totalidade da amostra = magnesita, com um cristal milimétrico de dolomita.

AMOSTRA 2

Descrição macro e microscópica:

A rocha apresenta coloração rosa, ocorrendo raros cristais brancos disseminados.

Granulação média = 1 a 4 mm

Predominantemente carbonatos e opacos disseminados.

Textura granoblástica.

$N_w > 1,700$

Infravermelho: Amostra representativa do total.

$V_2 = 11,25$ largo; $V_4 = 13,30$ e $13,69 \mu$ = magnesita com menos de 5% de dolomita.

Química: Totalidade da amostra = magnesita > 95%

alguns cristais milimétricos isolados de dolomita (5%).

AMOSTRA 3

Descrição macro e microscópica:

A amostra tem cor rósea escura, ocorrendo algumas manchas brancas disseminadas. Na parte rósea ocorrem zonas grossas 1-2 mm, e zonas mais finas: 0,2-0,5 mm. A "poeira" de opacos é muito fina, rara e disseminada. Sômente alguns cristais maiores mostram sinais mal definidos de geminação.

Textura granoblástica.

Parte vermelha fina $N_w > 1,700$

Parte vermelha grossa $N_w > 1,700$

Infravermelho: Parte rosa matriz.

$V_2 = 11,25$; $V_4 = 13,32 \mu$ NB. diagrama ondulado = magnesita + impurezas (- de 5%).

Parte branca, manchas.

$V_2 = 11,30$; $V_4 = 13,33$ e $13,67 \mu$. NB. $13,67 \mu$ bem mais pronunciado que $13,33$ = dolomita(+ de 70%)+ magnesita(-de 30%).

Química: Magnesita na totalidade da amostra (matriz)

Nas manchas brancas, cristais de 5-10 mm de dolomita que perfaz mais de 80% dessas manchas.

AMOSTRA 4

Descrição macro e microscópica:

Zonas de coloração marrom-avermelhada intercalam-se com zonas brancas. Granulação: 0,3-0,7 mm. A rocha é formada por carbonatos pigmentados por opacos. Os carbonatos não têm geminação. Nota-se claramente que as zonas avermelhadas possuem muito mais pigmentação de opacos que as brancas, onde a quantidade de opacos é escassa e muito disseminada.

Textura granoblástica.

Material castanho $N_w > 1,700$

Material branco $N_w > 1,700$

Infravermelho:

Parte branca $V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,32/4$ = magnesita pura.

Parte castanha $V_2 = 11,25$; $V_4 = 13,32$ e $13,65$ = magnesita + dolomita (- de 10%).

Química:

Testamos qualitativamente as presenças de Fe^{2+} e Fe^{3+} com as amostras solubilizadas em HCl e SCN.

Parte branca = magnesita. $Fe^{2+} > Fe^{3+}$

Parte castanha = constatou-se $Fe^{3+} > Fe^{2+}$.

AMOSTRA 5

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor castanha-avermelhada. Ocorrem cristais brancos disseminados e relativamente raros. Granulação da maioria dos cristais é de 2-4,5 mm. Observou-se nesta amostra, a exemplo das demais, que a coloração deve decorrer de opacos muito finos disseminados sobre os carbonatos. Embora, por vezes esses opacos acompanhem fraturas e direções de fraqueza dos minerais, esse fato é relativamente raro. Na grande maioria das vezes o arranjo é caótico. A "poeira" de opacos espalha-se irregularmente sobre os grãos. Traços de geminação em carbonatos são muito raros, ocorrendo somente em alguns cristais. As rochas tem textura granoblástica.

Material castanho (vermelho) $N_w > 1,700$ - maioria

Material castanho (vermelho) $N_w < 1,700$ - poucos
Material branco $N_w < 1,700$

Infravermelho:

Analisado somente a parte predominante castanha
 $V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,32$ e $13,62$ (pico tênue); ondulação = magnesita + dolomita (- de 5%) + impurezas.

Química:

Magnesita em geral. Cristais isolados centimétricos de dolomita na parte castanha, não atingindo 10% do total da amostra.

Parte branca = dolomita (40%) + magnesita (60%).
 Fe^{2+} e Fe^{3+} estão presentes nas 2 frações, sendo que na parte clara tem mais Fe^{2+} e na castanha, mais Fe^{3+} .

AMOSTRA 6

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor rósea clara. Granulação informe. A maioria dos cristais medem de 2,5 a 5,5 mm. Além de carbonatos sem geminação ocorre quantidade muito pequena de opacos disseminados.

Textura granoblástica.

$N_w > 1,700$

Infravermelho:

Amostra representativa do total (rosa clara)
 $V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,31$ e $13,78$ μ (?); ondulação = magnesita + (rodocrosita?) + impurezas (- de 5%).

Química:

Magnesita $> 90\%$ + cristais milimétricos disseminados (5 - 10%).

AMOSTRA 7

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor rósea uniforme. Granulação 0,4-0,8 mm. A rocha é constituída quase que só por carbonatos. Estes exibem alguns sinais de deformação. Alguns cristais exibem geminação mal definida. Os opacos ocorrem em pequena quantidade e dispersos. São muito finos, a exemplo de todas as amostras estudadas.

Além desses minerais foram determinados raríssimos cristais de clorita magnesiana.

Textura granoblástica.

Grande maioria $N_w \geq 1,700$

Alguns $N_w < 1,700$

Infravermelho:

Amostra representativa do total.

$V_2 = 11,22$; $V_4 = 13,31 \mu$; ligeira ondulação = magnesita.

Química:

Magnesita $> 95\%$; alguns cristais de 5-10 mm de dolomita perfazendo 3%.

AMOSTRA 8

Descrição macro e microscópica:

A amostra possui cor rosa. Ocorrem disseminadas na rocha raras manchas com cristais brancos. A granulação varia de 6,4 a 7 mm. A composição mineralógica inclui carbonatos sem geminação e "poeira" de opacos raros e disseminados.

Textura granoblástica.

N_w da grande maioria dos cristais $> 1,700$

Nas manchas brancas há cristais com $N_w < 1,700$

Infravermelho:

Representativo da parte rosa.

$V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,33$; ondulação = magnesita

($> 95\%$) + impurezas (- de 5%).

Química:

Magnesita a quase totalidade da amostra + impurezas (- de 5%).

Teste negativo para dolomita.

AMOSTRA 9

Descrição macro e microscópica:

Rocha de cor rósea homogênea. A granulação dos minerais varia de 0,6 mm a 1 cm. Somente raros grãos de carbonato mostram geminação. Textura granoblástica. Os opacos estão disseminados. Quantidade pequena.

N_w de grande maioria dos cristais $> 1,700$

Alguns $N_w < 1,700$

Infravermelho:

Não efetuado.

Química:

Magnesita > 95% do total + impurezas e dolomita em cristais milimétricos isolados (- de 5%).

AMOSTRA 10

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor branca. Granulação 0, 2-2, 5mm. Além de carbonatos, ocorre quantidade muito pequena de opacos disseminados. Raros cristais de carbonatos tem geminação.

Textura granoblástica.

$N_w > 1,700$

Infravermelho:

Amostra representativa do total.

$V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,32 \mu$; ondulação. Magnesita (> 95%) + impurezas).

Química:

Magnesita na totalidade.

Teste negativo para dolomita.

AMOSTRA 11

Descrição macro e microscópica:

Zonas de cor branca predominam sobre as vermelhas. A granulação nessas faixas é diferente. A branca é usualmente mais grossa: 2, 3-4, 5 mm na maioria dos cristais. A vermelha é mais irregular; 0, 3-2mm. A zona vermelha é claramente mais pigmentada por opacos que a branca. Os carbonatos não mostram geminação.

Textura granoblástica.

Branco - grande maioria dos cristais $N_w > 1,700$

minoria $N_w < 1,700$

vermelhos $N_w > 1,700$

Infravermelho:

Parte branca - $V_2 = 11,25$; $V_4 = 13,34 \mu$ = magnesita

Parte rosa - $V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,32 \mu$ = magnesita

Química:

Parte branca = magnesita + cristal centimétrico de dolomita perfazendo 40% da superfície de uma amostra.

Em outra amostra, a parte branca é constituída somente de magnesita.

Parte rosa: só magnesita.

AMOSTRA 12

Descrição macro e microscópica:

Existem nesta amostra zonas brancas e vermelhas dispostas irregularmente. Granulação da zona branca: 1 a 4 mm em média. A zona vermelha é usualmente pouco mais fina: 0,4 a 3 mm. Na zona vermelha o recobrimento dos opacos sobre os carbonatos é nitidamente bem mais abundante. Os carbonatos não tem geminação.

Textura granoblástica.

Parte vermelha $N_w > 1.700$

Parte branca: $N_w > 1.700$

Infravermelho:

Parte branca, predominante

$V_2 = 11,27$ largo; $V_4 = 13,65$ = magnesita + dolomita (- de 10%).

Parte rosa microcristalina

$V_2 = 11,26$; $V_4 = 13,32$ = magnesita pura.

Química:

Parte branca = magnesita e cristais milimétricos de dolomita (5-10%).

Parte rosa fina - só magnesita.

AMOSTRA 13

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor cinza; granulação 0,3 a 4 mm. A rocha é formada quase só por carbonatos sobre geminação. Os opacos são muito raros e dispersos. Alguns cristais de quartzo foram identificados.

Textura granoblástica.

$N_w > 1.700$

Infravermelho:

Amostra representativa do total.

$V_2 = 11,25$; $V_4 = 13,31$; ondulação = magnesita + impureza (- de 5%).

Química:

Magnesita + um cristal não carbonático (quartzo).

Magnesita $> 95\%$.

AMOSTRA 14

Descrição macro e microscópica:

Amostra de cor rósea homogênea. Granulação 0,4 -

2, 5mm em média. É constituída exclusivamente por carbonatos sem geminação. Os opacos são muito raros e dispersos. São também muito finos, como em todas as amostras estudadas.

Textura granoblástica.

$$N_w > 1,700.$$

Infravermelho:

Amostra representativa do total.

$$V_2 = 11,25; V_4 = 13,32/\mu = \text{magnesita pura.}$$

Química:

Só magnesita.

AMOSTRA 15

Descrição macro e microscópica:

Ocorrem na amostra zonas róseo clara predominando sobre zonas avermelhadas (mais escuras). As zonas mais claras têm cristais mais grosseiros (1 a 4 mm) e as avermelhadas grãos mais finos (0,1 a 0,3 mm). No contato entre as 2 zonas carbonáticas ocorrem alguns cristais de brucita. Alguns cristais da zona clara têm geminação. Na zona vermelha os carbonatos não são geminados. Ocorrem opacos finamente disseminados em ambas as zonas.

Textura granoblástica.

Zona rosa $N_w > 1,700$ maioria

$$e N_w < 1,700$$

Zona vermelha $N_w > 1,700$

Infravermelho:

Parte macrocristalina branca

$$V_2 = 11,27 \text{ largo}; V_4 = 13,32 \text{ e } 13,65$$

Magnesita + dolomita = 60 : 40%

Química:

Parte macrocristalina branca

Numa amostra dolomita e calcita estão em proporções equivalentes 50 : 50% e em outra a dolomita é menor de 5% da fração macroscópica.

Parte rosa microcristalina = magnesita.

AMOSTRA 16

Descrição macro e microscópica:

A amostra tem cor cinza uniforme. A granulação varia em sua maioria de 2 a 5mm. Além de carbonatos ocorrem quantidades muito pequenas de opacos muito finos e dispersos. Foi obser-

vada na lâmina um cristal de brucita (?).

Textura granoblástica.

$N_w > 1,700$

Raríssimos cristais com $N_w < 1,700$.

Infravermelho:

Não efetuado.

Química:

Magnesita ~ 95%

Cristais milimétricos disseminados de dolomita.

AMOSTRA 17

Descrição macro e microcristalina:

A amostra tem cor cinza clara. A granulação é $\frac{1}{2}$ in-
forme, por volta de 2,5-6 mm. A composição mineralógica mostra
mais de 95% de carbonato. Os opacos são finíssimos e esparsos, re-
cobrindo alguns cristais de carbonato. Ocorrem raros cristais de mi-
ca (flogopita provavelmente, de rutilo e 1 de brucita (?). A granula-
ção desses três últimos minerais está por volta de 0,3 mm.

Textura granoblástica.

$N_w = 1,700$

Infravermelho:

Amostra representativa do total

$V_2 = 11,25$ largo; $V_4 = 13,30$ e $13,62$. NB: pico anô-
malo à $9,32 \mu$ = magnesita + dolomita (- de 20% do total) + impure-
zas.

Química:

Magnesita + cristais disseminados de dolomita (- de
10%).

AMOSTRA 18

Descrição macro e microscópica:

Trata-se de amostra de cor cinza. Ocorrem raras
manchas constituídas de cristais brancos de granulação mais grossei-
ra. Granulação da amostra 0,5-1,8 mm. Granulação da parte mais
grosseira 1,5 a 3,5 mm. Além de carbonatos ocorrem raríssimos
opacos disseminados e foram notados 4 cristais de mica (provável-
mente flogopita).

Branco grosso $N_w > 1,700$

Há porém quantidade razoável de cristais com N_w

$< 1,700$

Cinza fino $N_w > 1,700$

Infravermelho:

Parte predominante cinza

$V_2 = 11,27$; $V_4 = 13,33 \mu$, ligeira ondulação =
magnesita + impureza (- de 5%).

Química:

Magnesita em mais de 95% e impurezas.

IV-5.2. - Comentário:

A associação de métodos ópticos, absorção de infravermelho e químicos, no presente caso, foi muito feliz, o que pode ser constatado no exame dos resultados. Embora cada método tenha suas limitações, eles se completaram no conjunto.

As poucas discrepâncias nos resultados individuais foram devidas à natureza da amostragem e às características das amostras. Assim na microscopia, após o estudo das seções delgadas, foram trituradas certas porções da amostra para determinação de N_w ; e na análise infravermelha foram retiradas porções macroscopicamente heterogêneas em quantidades equivalentes a uma grama. Naturalmente, esses dois resultados foram completados pela parte química que mostrou as devidas proporções dos minerais em toda a extensão da amostra de mão.

V - CONCLUSÃO

Depois do levantamento bibliográfico e da parte experimental executada, podemos julgar os métodos que consideramos mais viáveis para identificação da calcita, magnesita e dolomita.

Os métodos químicos em geral são divididos em duas categorias:

a. métodos que utilizam reagentes inorgânicos.

A respeito delas a bibliografia é extensa e clara. Do seu estudo destacamos dois que julgamos os mais viáveis:

I - medida de pH de abrasão

II - transformação da magnesita em periclásio por aquecimento.

b. métodos que utilizam corantes orgânicos.

No estudo bibliográfico dos mesmos, e na sua utilização prática, encontramos algumas dificuldades que procuramos contornar

introduzindo algumas modificações.

Evidenciamos o cuidado para o tempo de ataque da amostra com ácidos diluídos e identificamos com segurança os minerais calcita, dolomita e magnesita.

VI - BIBLIOGRAFIA

- (1) Deer, W. A., et al (1962) - Rock - Forming Minerals - V. 5, John Wiley and Sons Inc. N. Y.
- (2) Graf, D. L. and Lamar (1955) - Econ. Geol. 50 th - Aniv. Vol. pp 639-663
- (3) Rodgers, J. (1940) - Amer. Journ. Sci., V. 23, p. 793.
- (4) Wolfe, J. A. and Bartlett, V. C. (1958) - Bull. Geol. Soc. Amer. V. 69, p. 1664.
- (5) Rollin, E. S. and Maxwell, K. C. (1948) - The Amer. Min., V. 33, p. 31.
- (6) George, T. F. (1944) - Econ. Geol., V. 39, p. 142.
- (7) Graf, D. L. and Lamar, J. E. (1955) - Econ. Geol. - Vol. Aniv. 1905-55 - parte 2, p. 668.
- (8) Wolf, K. H. et al (1967) - Carbonate Rocks - p. 253 - Elsevier Publishing Company Amsterdam London, N. Y.
- (9) Warne, S. S. J. (1962) - Journal of Sedimentary Petrology, v. 32, n. 1, p. 29-38.
- (10) Leinz, V. (1962) - Guia Para Determinação de Minerais - 3ª edição - São Paulo - Brasil
- (11) Friedman, G. M. (1959) - Journal of Sedimentary Petrology - V. 29, nº 1, pp 87-89.

VII - AGRADECIMENTOS

Várias pessoas contribuíram para a realização deste trabalho.

Foi nosso orientador o Prof. Dr. José Moacyr Viana Coutinho.

Recebemos valiosas sugestões e colaboração no estudo bibliográfico do Dr. Georges Raphael.

O estudo óptico das amostras foi possível graças aos préstimos do Dr. Vicente Antonio Vitorio Girardi.

As análises de espectro de absorção de infravermelho foram efetuadas pelo Dr. José Vicente Valarelli.

As amostras, em estudo, nos foram gentilmente cedidas pelo Dr. Jorge Silva Bettencourt, que também nos deu as orientações iniciais e nos incentivou na confecção deste trabalho.

Os srs. Armando Tavares Neto e Sidney Petrachon de Castro nos auxiliaram na parte técnica de laboratório.

Aos srs. Italo Bello e Deócleciano Soares de Araujo devemos a preparação, corte e polimento das amostras.

A execução datilográfica ficou a cargo do sr. José Ponchirolli.

As pessoas acima citadas e às demais que, direta ou indiretamente, colaboraram conosco, consignamos aqui os nossos melhores agradecimentos.