

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE PIROCLORO RELACIONADO A CARBONATITOS

HÉLISSON NASCIMENTO DOS SANTOS

Aluno de Graduação de Geologia 7º período, UFRJ
Período estágio/CETEM: julho de 2012 a julho de 2013,
helissonnsantos@gmail.com

REINER NEUMANN

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

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de nióbio derivado de depósitos de lateritização de complexos carbonatíticos, a exemplo das minas de Araxá e de Catalão, correspondendo a mais de 85% das reservas mundiais. Nesse mesmo contexto, há necessidade de definir melhor os minerais carreadores do nióbio por meio de análises no microscópio eletrônico ou por refinamento da estrutura cristalina (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Os principais carreadores de Nb em Catalão (e Araxá) pertencem ao supergrupo do pirocloro, de fórmula geral $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$, e quando $Nb + Ta > 2Ti$ e $Nb > Ta$, compõe o grupo do pirocloro. Conforme Atencio *et al.* (2010) o sítio A (coordenação 8) pode conter os elementos Na, Ca, Sr, Pb, Ba, U e ETR (Elemento de Terras Raras), o sítio B (coordenação 6) Nb, Ta, Ti, Fe^{+3} , Mg, Al e Si. O sítio X é preenchido por O e F, e o sítio Y por O, F e K. Nos sítios A e Y pode ocorrer vacância pela migração ou difusão de íons (SUBRAMANIAN *et al.*, 1983).

Complexos de óxidos contendo ETR e metais de transição podem formar estruturas cristalinas com supercondutividade, semicondutividade (DEEPA *et al.*, 2009), e ainda, propriedades elétrica e magnética, utilizados em tecnologia de ponta (ISTOMIN *et al.*, 1997).

A amostra estudada neste trabalho é um concentrado de pirocloro derivado do carbonatito de Catalão I, em Goiás. Adotamos como técnicas de análise: a espectroscopia Raman, por ser um método rápido e não destrutivo, o microscópio eletrônico de varredura para determinação de composição química pontual, e a difração de raio X para determinação da estrutura cristalina.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho consistem em definir melhor a cristalquímica e identificar as diferentes estruturas cristalinas dos minerais do grupo pirocloro que ocorrem em Catalão. Concomitantemente, registrar a composição química para propor uma fórmula geral de alguns minerais do grupo, assim como revisar a nomenclatura do grupo pirocloro (Atencio *et al.*, 2010), gerar espectros de difração de raio X e espectros Raman, pontualmente em diversos grãos do concentrado.

3. METODOLOGIA

Foi utilizado uma amostra do concentrado de pirocloro (75x53 μm), a qual uma parte foi cominuído em gral de ágata, obtendo-se um difratograma de raio X (DRX) pelo método do pó no suporte de silício monocristalino clivado na face 510 (com ruído zero), coletado em um equipamento Bruker-AXS 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 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a $105^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição LynxEye.

Análises quantitativas, a partir dos dados de raio X, foram calculadas pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld), com software Bruker AXS Topas, v. 4.2. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da

Bruker AXS ou acessadas através do site do ICSD (<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>), de onde provêm as estruturas dos minerais do grupo do pirocloro.

O material restante do concentrado foi embutido em resina epóxi e recoberto com carbono. As análises foram efetuadas num microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax800 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 5.

As análises químicas por EDS foram normalizadas para 2 átomos ocupando o sítio B (Nb, Ta, Ti, Al, Si, Fe) (NEUMANN *et al.*, 2011). Então calculou-se a proporção de cada uma das 4 fases minerais, baseando-se na ocupação do sítio A pelos elementos Ca+Na, determinando o pirocloro, Ba+Sr, o bariopirocloro e Pb+U+ETR representando os outros minerais do grupo que estão em baixa proporção, além da vacância, não ocupação do sítio, de acordo com Atencio *et al.* (2010).

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

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

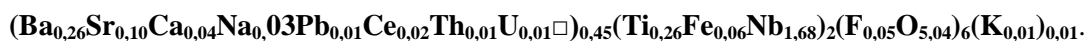
A partir das análises químicas pontuais do EDS é sugerida uma fórmula estrutural do mineral pirocloro:



□ = vacância

Sugerimos que a vacância de 1,59 que ocorre no sítio Y pode ser associada a presença de H₂O ou mesmo em parte a vacância. Ressalva a adaptação imposta ao nome por falta de dados para determinar a ocupação do sítio Y, este mineral é denominado **Calciopirocloro** (neste trabalho chamado de pirocloro), de acordo com Atencio *et al.* (2010).

As composições mais ricas em bariopirocloro sugeriram a fórmula estrutural:



Sugerimos que a vacância de 1,99 ocorrida no sítio Y esteja associada a H₂O e a própria vacância. Ressalva a adaptação já mencionada anteriormente, este mineral é denominado **Kenopirocloro** (neste trabalho chamado de bariopirocloro), segundo Atencio *et al.* (2010).

A vacância ainda é um problema no grupo do pirocloro, como pode ser visto na Figura 1. Quando colocamos esta em proporção, há uma divisão da ocupação do sítio A com os elementos Ca+Na que definem a fase pirocloro, em vez de este dividir o sítio com os elementos Ba+Sr, como pode ser visto no tetraedro composicional da direita.

A quantificação por difração de raio X/método de Rietveld (Figura 2) mostra a predominância de pirocloro no concentrado gerado, e mais de 93% de pirocloro + bariopirocloro, além de fluorapatita e um pouco de barita. Foram calculados no refinamento que o concentrado possui 0,85% de Barita, 5,47% de Fluorapatita, 24,30% de Bariopirocloro e 69,37% de Pirocloro. O refinamento pelo método de Rietveld ficou melhor ajustado, logo as estruturas cristalinas dos minerais utilizados podem servir para futuros refinamentos dos minerais do grupo pirocloro ocorridos em Catalão.

A espectroscopia Raman do concentrado analisado apresentou diversos espectros com pequenas alternâncias na ocorrência das bandas observadas. O espectro apresentado na Figura 3 foi escolhido por ser o mais representativo dos grãos analisados e onde é possível correlacionar as bandas observadas com as descritas na literatura (Tabela 1).

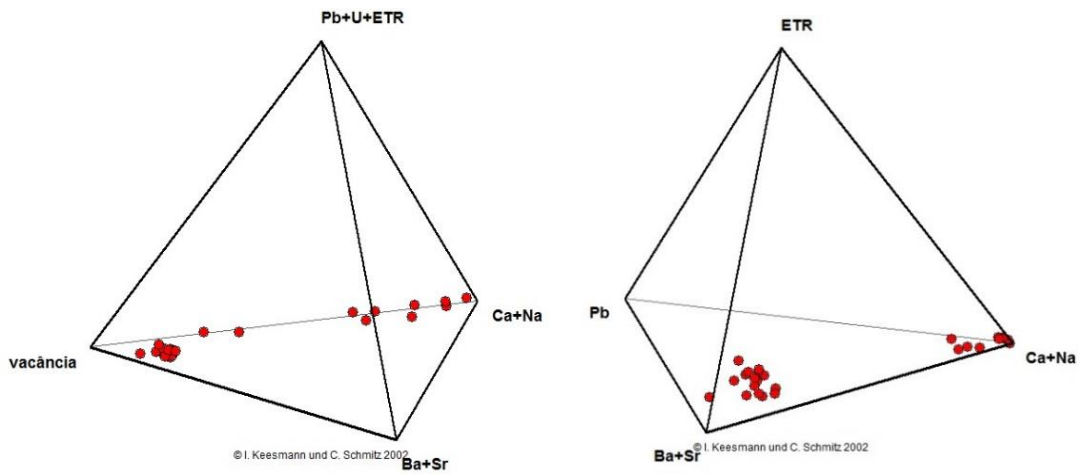


Figura 1. Análises químicas pontuais plotadas baseadas na ocupação do sítio A.

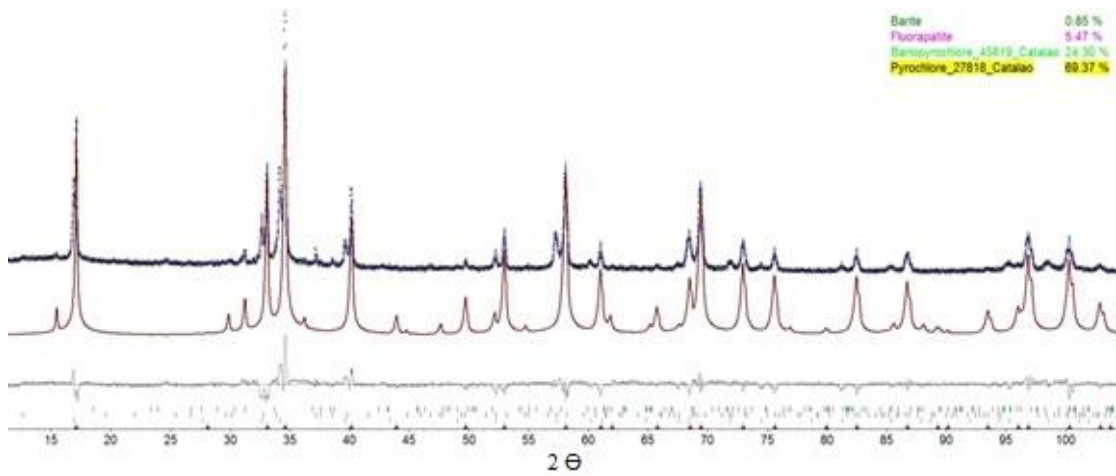


Figura 2. Resultado da quantificação Rietveld, composta por uma curva superior e contínua, mostrando o DRX medido e uma descontínua, mostrando o calculado. A curva em destaque representa o pirocloro, fração predominante no concentrado.

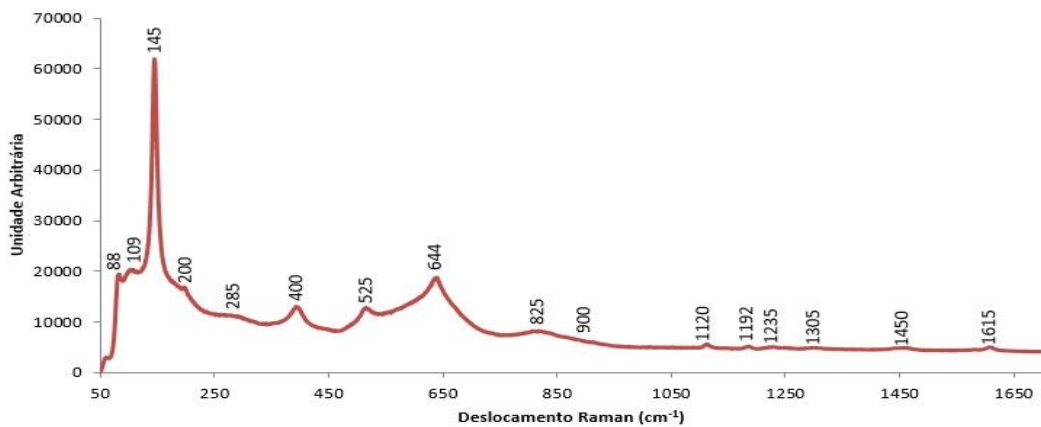


Figura 3. Espectro Raman representativo dos pirocloros estudados. Excitação 632,8 nm, objetiva 100x, tempo de exposição 7 segundos e 2 repetições.

Tabela 1. Correlação de bandas Raman observadas com outros trabalhos publicados. 1) Wang *et al.* (1996), 2) Este trabalho. Vibração em cm^{-1} . Acima de 868 cm^{-1} somente bandas deste trabalho.

Vibração	Interp.	Fonte	Vibração	Interp.	Fonte	Vibração	Interp.	Fonte
64,3	Na ⁺	1	179,9	v6	1	400	-	2
76,9	Na ⁺	1	187,5	-	1	438,3	-	1
88	-	2	200	-	1; 2	525	-	2
94	-	1	223,2	v5	1	564,6	v2	1
109	-	2	258,7	-	1	607,7	v1	1
125,1	-	1	280,2	-	1	642	-	2
145	-	2	285	-	2	674,4	-	1
147,7	-	1	294,2	-	1	825	-	2
157,1	-	1	374,8	v4	1	868	v5+v1	1

4 AGRADECIMENTOS

Agradeço aos técnicos do SCT do CETEM, ao CETEM por proporcionar a realização dessa pesquisa, assim como pelo suporte financeiro com o MCTI. Ao meu orientador Reiner e ao meu co-orientador Fabiano pelo apoio e ensinamentos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATENCIO, D.; ANDRADE, M.B.; CHRISTY, A.G.; GIERÉ, R.; KARTASHOV, P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **The Canadian Mineralogist**, v.48, p.673-698, 2010.

CORDEIRO, P.F.O.; BROD, J.F.; PALMIERI, M.; OLIVEIRA, C.G.; BARBOSA, E.S.R.; SANTOS, R.V.; GASPAR, J.C.; ASSIS, L.C. The Catalão I niobium deposit, central Brazil: Resources, geology and pyrochlore chemistry. **Ore Geology Reviews**, v.41, p.112-121, 2011.

DEEPA, M.; PRABHAKAR RAO, P.; RADHAKRISHNAN, A.N.; SIBI, K.S.; PETER KOSHY Pyrochlore type semiconducting ceramic oxides in Ca–Ce–Ti–M–O system (M = Nb or Ta)—Structure, microstructure and electrical properties. **Materials Research Bulletin**, v.44, p.1481-1488, 2009.

ISTOMIN, S.Ya.; D'YACHENKO, O.G.; ANTIPOV, E.V. Synthesis and characterization of reduced niobates $\text{CaLnNb}_2\text{O}_7$, Ln = Y, Nd with a pyrochlore structure. **Materials Research Bulletin**, v.32, n.º.04, p.421-430, 1997.

NEUMANN, R.; COSTA, G.E.L.; GASPAR, J.C.; PALMIERI, M.; SILVA, S.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, p.1323-1334, 2011.

SUBRAMANIAN, M.A.; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G.V. Oxides pyrochlores – a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v.15, p.55-143, 1983.

WANG, X.B.; SHEN, Z.X.; HU, Z.P.; QIN, L.; TANG, S.H.; KUOK, M.H. High temperature Raman study of phase transitions in antiferroelectric NaNbO_3 . **Journal of Molecular Structure**, v.385, p.1-6, 1996.