

# CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE “FOSFATOS NÃO APATÍTICOS”: DADOS PRELIMINARES

**Pedro Henrique Calçada de Medeiros**

Aluno de Graduação da Geologia, 5º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: julho de 2011 a julho de 2012  
pmediros@cetem.gov.br

**Reiner Neumann**

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

**Fabiano Richard Leite Faulstich**

Coorientador, Geólogo, M.Sc.  
ffaulstich@cetem.gov.br

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um dos principais elementos macronutrientes para as plantas, sendo fundamental no processo de fotossíntese (LINS e LUZ, 2008). No Brasil, um dos maiores países do mundo em produção agrícola, há uma grande demanda por fertilizantes fosfatados devido à falta de nutrientes em seus solos. As principais jazidas brasileiras do elemento são geneticamente relacionadas a carbonatitos, onde o carreador do fósforo com interesse econômico é a fluorapatita, mas boa parte do elemento pode ser encontrada nos minerais do grupo da plumbogummita, que formam os "fosfatos não-apatíticos". A fórmula geral dos minerais do grupo é  $DAI_3(PO_4)_2(OH,H_2O)_6$ , onde o sítio D é ocupado principalmente por Ca, Ba, Sr, Th, Pb e elementos terras raras (ETR) leves.

## 2. OBJETIVOS

Amostras de minerais do grupo da plumbogummita foram estudadas visando melhor entendimento sobre a sua mineralogia, em função de sua importância para os minérios fosfáticos. Espera-se que, como consequência, se possa ter quantificação de fases mais precisa. Finalmente espera-se determinar uma assinatura espectroscópica Raman para o reconhecimento de minerais do grupo da plumbogummita.

## 3. METODOLOGIA

Foram estudadas uma amostra oriunda do carbonatito do Barreiro (Araxá – MG) e outra não relacionada a carbonatitos, proveniente de Piumhi – MG, cedida pelo Museu Nacional da UFRJ, nomeadas como GA-03 e MN-01, respectivamente. Uma pequena quantidade foi separada e pulverizada em gral de ágata. As montagens do pó foram estudadas por difração de raios-X (DRX) em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavour com radiação  $Co\ \alpha$ . Outra alíquota foi embutida em epóxi, desbastada e polida usando-se exclusivamente diamante, recoberta com carbono e analisada em microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS). Usou-se um MEV FEI Quanta 400, operado a 20 kV e spot size 5 em alto vácuo, e EDS Bruker Quantax 800 com detector SDD XFlash 4030, para obter análises químicas pontuais, recalculadas para a fração molar da ocupação do sítio D do grupo da plumbogummita, baseando-se em 2 fósforos. Visando complementar os estudos, cada ponto analisado por EDS foi estudado também por microespectroscopia Raman, após novo polimento para a remoção da camada de carbono. Uma espectro inicial, com laser a 488 nm, indicou que apenas o laser a 785 nm, entre os disponíveis, não geraria fluorescência excessiva, e os espectros foram obtidos com excitação neste comprimento de onda, em equipamento Horiba LabRam HR.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de Raios-X

Somente a amostra GA-03 foi analisada por DRX, pela quantidade insuficiente de material da MN-01. Predomina um mineral do grupo da plumbogummita, além de gibbsita (Figura 1).

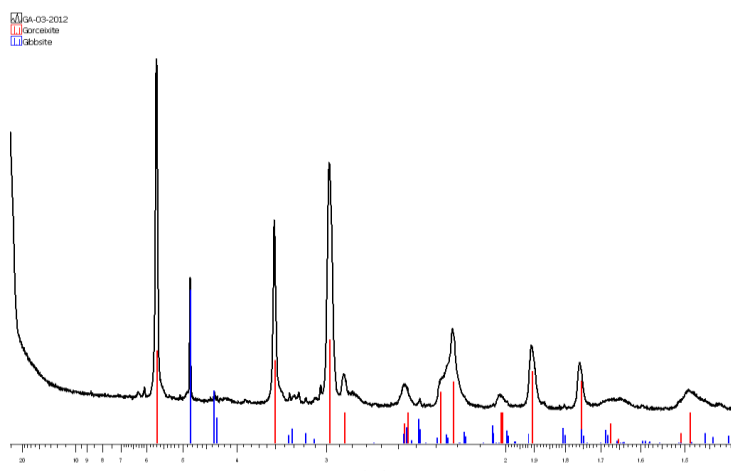


Figura 1 – DRX da amostra GA-03, com mineral do grupo da plumbogummita predominante e gibbsita como contaminante.

### 4.2 Análises químicas pontuais por MEV/EDS

As análises químicas pontuais das amostras GA-03 e MN-01, e o recálculo para frações molares considerando os termos extremos mais importantes, foram reproduzidas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Observa-se que a fração molar de gorceixita, com bário predominante no sítio D, se apresenta como o mais abundante, seguida da goyazita (Sr), e crandallita (Ca). A florencita é sempre subordinada. Entretanto, no ponto 10 da amostra GA-03 predomina goyazita, e o ponto 7 contém uma quantidade considerável de florencita (13%) se comparada às outras análises.

Tabela 1. Análises químicas pontuais da amostra GA-03, e fração molar dos principais membros do grupo da plumbogummita.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,3	27,0	27,0	28,0	28,1	27,2	30,8	26,8	27,9	30,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,9	26,9	28,1	29,0	28,9	27,6	26,2	27,6	28,9	29,8
CaO	0,7	0,8	0,8	1,1	1,2	0,7	0,7	1,1	1,7	1,0
BaO	12,8	20,2	19,7	15,5	16,2	14,3	15,0	15,7	14,7	12,2
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,9	0,2	0,8	0,7	0,5	2,4	0,1	0,0	0,2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	1,3	0,4	0,4	0,4	1,3	1,6	0,8	0,4	0,5
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
SrO	9,2	5,9	5,9	7,8	7,7	8,0	6,1	8,4	9,7	9,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	3,3	3,4	3,9	3,6	5,2	2,3	4,8	3,8	3,3
SiO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SO <sub>3</sub>	1,3	1,1	1,3	0,9	0,9	2,8	2,4	2,4	0,6	0,9
Gorceixita	<b>0,44</b>	<b>0,60</b>	<b>0,63</b>	<b>0,50</b>	<b>0,51</b>	<b>0,48</b>	<b>0,50</b>	<b>0,49</b>	<b>0,43</b>	<b>0,41</b>
Goyazita	<b>0,47</b>	<b>0,26</b>	<b>0,28</b>	<b>0,37</b>	<b>0,36</b>	<b>0,40</b>	<b>0,30</b>	<b>0,39</b>	<b>0,42</b>	<b>0,48</b>
Crandallita	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,13</b>	<b>0,09</b>
Florencita	<b>0,02</b>	<b>0,07</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,13</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>
Total	<b>0,9</b>	<b>1,15</b>	<b>1,03</b>	<b>1,00</b>	<b>1,02</b>	<b>0,99</b>	<b>1,05</b>	<b>1,08</b>	<b>1,09</b>	<b>1,92</b>

Tabela 2. Análises químicas pontuais da amostra MN-01, e fração molar dos principais membros do grupo da plumbogummita.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,4	31,1	31,8	29,1	30,6	27,2	31,2	31,3	32,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,4	20,3	20,4	19,5	20,9	19,5	20,8	22,0	21,0
CaO	1,5	1,1	1,3	1,1	1,4	1,0	1,4	1,2	1,2
BaO	12,2	14,3	12,2	11,9	12,7	14,3	12,4	11,7	11,1
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,5	0,3	0,4	0,4	0,6	0,3	0,0	0,0
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SrO	4,8	4,3	4,1	3,9	4,0	3,9	4,3	4,4	4,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	7,2	7,5	12,4	8,6	14,7	7,9	8,4	7,7
SiO <sub>2</sub>	9,1	8,9	9,8	8,8	9,2	6,4	9,3	8,6	10,1
<b>Gorceixita</b>	<b>0,52</b>	<b>0,59</b>	<b>0,54</b>	<b>0,55</b>	<b>0,55</b>	<b>0,61</b>	<b>0,54</b>	<b>0,55</b>	<b>0,53</b>
<b>Goyazita</b>	<b>0,30</b>	<b>0,26</b>	<b>0,27</b>	<b>0,27</b>	<b>0,26</b>	<b>0,25</b>	<b>0,28</b>	<b>0,31</b>	<b>0,31</b>
<b>Crandallita</b>	<b>0,17</b>	<b>0,12</b>	<b>0,16</b>	<b>0,14</b>	<b>0,17</b>	<b>0,12</b>	<b>0,16</b>	<b>0,15</b>	<b>0,16</b>
<b>Florencita</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>Total</b>	<b>0,96</b>	<b>1,10</b>	<b>1,02</b>	<b>1,02</b>	<b>1,02</b>	<b>1,12</b>	<b>1,02</b>	<b>0,90</b>	<b>0,92</b>

A Figura 2 representa a composição dos minerais do grupo da plumbogummita analisados, em frações molares dos seus constituintes principais, numa diagrama tetraédrico.

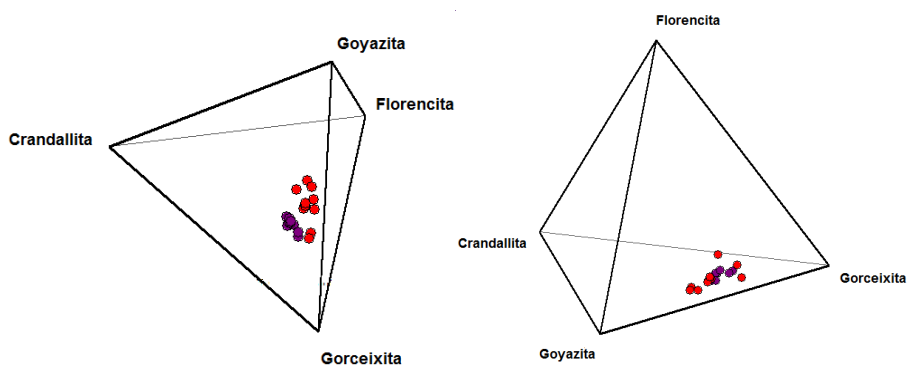


Figura 2: Composição molar dos pontos analisados (vermelho: GA-03, roxo: MN-01).

### 4.3 Microespectroscopia Raman

O espectro de emissão do ponto 01 da amostra GA-03, com excitação pelo laser azul (488 nm), mostra forte fluorescência até aproximadamente 800 nm, indicando que o único laser de excitação passível de gerar resultados, entre os disponíveis, é o de 785 nm (Figura 3). A fluorescência da amostra MN-01 foi mais intensa, e nem com excitação no infra-vermelho próximo foi possível gerar bons espectros. Os espectros da amostra GA-03 foram obtidos de 100 a 2000 cm<sup>-1</sup>, janela na qual, segundo Breitinger et al. (2006), estão marcadas as bandas dos minerais do grupo da plumbogummita.

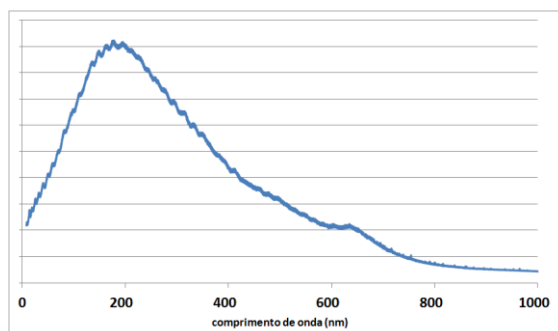


Figura 3 – Fluorescência observada com a excitação de 488 nm, ponto 01, amostra GA-03.  
2012 - XX – Jornada de Iniciação Científica-CETEM

Os espectros Raman de todos os pontos analisados foram muito similares, alguns deles reproduzidos na Figura 4. Segundo trabalhos de Frost et. al (2011), Breitinger et al. (2006) e Grey et al. (2011), todas as vibrações são relacionadas ao grupo PO<sub>4</sub>. Provavelmente a variação composicional não permite distinção clara entre os pontos analisados, apesar de pequenas diferenças entre os espectros que ainda estão sendo avaliadas.

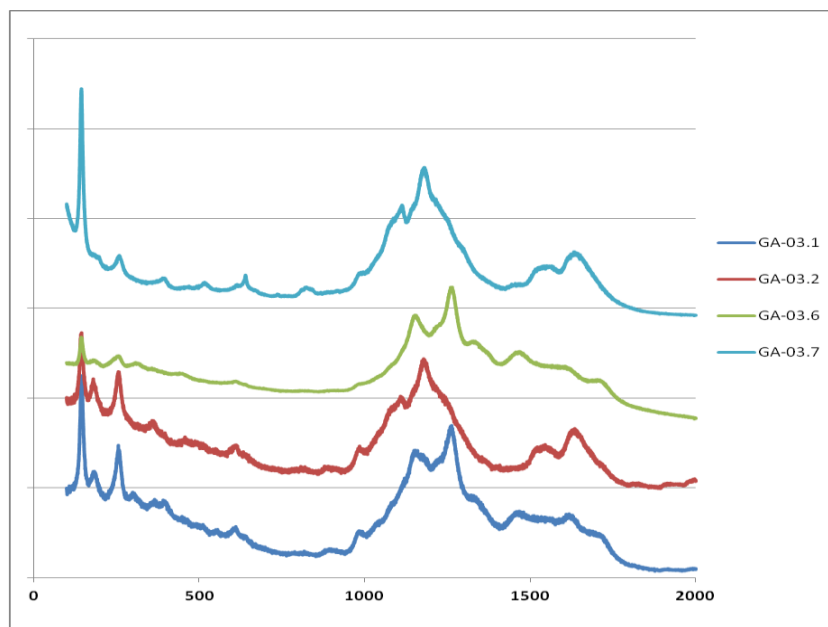


Figura 4 – Espectros Raman de alguns pontos da amostra GA-03

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM por ceder sua estrutura para realização do projeto, ao CNPq pela bolsa concedida durante a pesquisa e aos técnicos do SCT (Setor de Caracterização Tecnológica) por auxiliar na preparação das amostras. Da mesma forma, agradeço ao pesquisador Fabiano Faulstich pela supervisão durante o processo de espectrometria Raman, ao meu orientador, Dr. Reiner Neumann por todo conhecimento passado a mim, o que foi fundamental para o sucesso do trabalho, e ao amigo Héllisson Nascimento pelo auxílio incansável durante todas as etapas do projeto.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BREITINGER, D.K; BREHM, G; COLOGNESI, D.; PARKER, S.F.; STOLLE, A.; PIMPL, TH. H.; SCHWAB, R. G. Vibrational spectra of synthetic crandallite-type minerals – optical and inelastic neutron scattering spectra. **Journal of Raman Spectroscopy**, 37, p. 208 – 216, 2006.

FROST, R. L.; XI, Y.; PALMER, S. J.; POGSON, R.. Vibrational spectroscopic analysis of the mineral crandallite  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$  from the Jenolan Caves, Australia. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 82, p. 267 – 275, 2011.

GREY, I.E., SHANKS, F.L., WILSON, N.C., MUMME, W.G., AND BIRCH, W.D. Carbon incorporation in plumbogummite-group minerals. **Mineral Magazine**, 75(1), p. 145-158, 2011.

LINS, F. A.; LUZ, A. B.; **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. In: LOUREIRO, F. E. L. et al. Argilominerais – Fosfato. 2 ed. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, RJ, 2008, p.141-175.