

TEORES DE TÂNTALO E NIÓBIO E VARIAÇÕES NOS PARÂMETROS DE CELA EM MINERAIS DO SUBGRUPO DA COLUMBITA

TANTALUM AND NIOBIUM CONTENT AND CELL PARAMETER VARIATIONS IN COLUMBITE GROUP MINERALS

Vivian Fernandes Moutinho

Aluna de Graduação em Geologia, 9º período, UFRJ

Período PIBIC: agosto de 2015 a julho de 2018

vivianfmoutinho@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Felipe Emerson André Alves

Orientador, Geólogo, M.Sc.

fealves@cetem.gov.br

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e os parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita. O objetivo final é encontrar uma equação que permita o refinamento da substituição isomórfica de Nb por Ta na estrutura destes minerais, pelo método de Rietveld. Foram utilizadas sete amostras de minerais do subgrupo da columbita: cinco grãos monominerálicos e dois concentrados de minerais pesados. Nos concentrados de minerais pesados, os minerais de interesse foram coletados manualmente em estereomicroscópio óptico. Cada uma das amostras foi subdividida em três alíquotas, para análise por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS), difratometria de raios X (DRX) e espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). As análises por FRX indicaram a presença dos membros tantalita-(Mn) e columbita-(Fe), pertencentes ao subgrupo da columbita. Os teores de Ta variam entre 0,17 e 1,01 *apfu* e de Nb entre 0,97 e 1,82 *apfu*. Variações no tamanho dos eixos cristalográficos *a* (14,19-14,34 Å), *b* (5,72-5,75 Å) e *c* (5,08-5,12 Å) foram obtidas a partir do refinamento dos difratogramas obtidos por DRX. As composições químicas medidas por FRX e os parâmetros de cela refinados para os minerais do subgrupo da columbita foram plotados em gráficos de dispersão. A melhor relação encontrada ($R^2 = 0,88$) se deu entre os tamanhos do eixo *a* e o número de átomos de Ta e é descrita pela seguinte equação linear: $nTa = 5.5148a - 78.133$.

Palavras chave: subgrupo da columbita, Ta-Nb, difração de raios X.

Abstract

This work aims to establish a relation between Ta and Nb contents and cell parameters of columbite subgroup minerals, in order to refine, by Rietveld method, the isomorphic substitution of Nb and Ta in these minerals structure. Seven samples were used: five monomineralic grains and two heavy mineral concentrates, in which columbite group minerals were manually collected in a stereomicroscope. Each sample was divided in three aliquots, to be analyzed by scanning electron microscopy and X-ray fluorescence microanalysis (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Members of the columbite subgroup minerals were identified as tantalite-(Mn) and columbite-(Fe) by XRF analysis. The data acquired by XRF showed Ta contents between 0.17 and 1.01 *apfu* and Nb between 0.97 and 1.82 *apfu*. Refinement of X-ray diffraction patterns showed size ranges for the crystallographic

axis a (14,19-14,34 Å), b (5,72-5,75 Å) and c (5,08-5,12 Å). Scatterplots of Ta content versus crystallographic axis dimensions revealed that higher levels of Ta in columbite group minerals cause increase on their cell parameters. Linear trend lines were adjusted to each scatterplot, and the best relationship was observed between axis a dimensions and Ta contents, described in the following equation: $n\text{Ta} = 5.5148a - 78.133$.

Keywords: columbite group minerals, Ta-Nb, X-ray diffraction.

1. INTRODUÇÃO

O subgrupo da columbita compreende os minerais mais importantes de tântalo, assim como minérios relevantes na produção comercial de nióbio. Apresenta fórmula geral AB_2O_6 e seus membros são classificados de acordo com a ocupação dos sítios A e B. Esses minerais possuem estrutura cristalográfica ortorrômbica e são estimados parâmetros de cela aproximados de $a \approx 14.27$, $b \approx 5.73$, $c \approx 5.06$ Å e $V = 412.8$ Å³. Sítios de coordenação octaédrica (B) são ocupados principalmente por Ta^{5+} e Nb^{5+} , e camadas duplas de octaedros de BO_6 se unem pelas arestas paralelamente ao eixo b . Octaedros de AO_6 , coordenados predominantemente por Fe^{2+} e Mn^{2+} , são empilhados, ao longo do eixo a , a camadas duplas de BO_6 , conectando-se a partir dos vértices (Balassone *et al.*, 2015).

A substituição de Nb por Ta resulta em uma expansão dos eixos cristalográficos a e b (Ericit, 1995). A variação dos parâmetros de cela pode ser explicada pela diferença de tamanho do raio iônico destes elementos em coordenação octaédrica ($\text{Nb}^{5+} = 0,62$ Å e $\text{Ta}^{5+} = 0,78$ Å) (Shannon, 1976). Como esses elementos apresentam raios iônicos muito diferentes, a variação de seus teores na estrutura dos minerais do subgrupo da columbita provoca contrações no retículo cristalino, que levam a variações nas dimensões dos seus parâmetros de cela.

A determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e dimensões dos parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita pode viabilizar a elaboração de um método de quantificação destes elementos nesses minerais, em uma rotina de quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld. Procedimentos similares já foram implementados e testados com sucesso por Neumann *et al.* (2014) e Santos *et al.* (2017) para substituições isomórficas em outros minerais.

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e dimensões dos parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita. O objetivo final é refinar, pelo método de Rietveld, a substituição isomórfica de Nb por Ta na estrutura destes minerais.

3. METODOLOGIA

Foram utilizadas sete amostras de minerais do subgrupo da columbita, sendo cinco grãos monominerálicos e dois concentrados de minerais pesados, nos quais grãos de minerais do subgrupo da columbita foram manualmente coletados em estereomicroscópio Zeiss. Cada amostra foi então dividida em três alíquotas, para análise por MEV/EDS, DRX e FRX.

Os fragmentos e grãos destinados à análise por difração de raios X foram reduzidos abaixo de 10 µm em um moinho micronizador McCrone, em jarro plástico com meio moedor de ágata e adição de 15 ml de água deionizada. As amostras moídas foram secas em estufa a 40°C, desagregadas e homogeneizadas em grau de ágata, para serem preparadas em suporte *backload* ou suporte de silício clivado (*zero background*), de acordo com o volume de amostra disponível. As análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 Endeavour e os difratogramas obtidos foram interpretados em software Bruker Diffraction EVA 4.1. Os difratogramas interpretados foram refinados pelo método de Rietveld em software Topas versão 5.0.

As alíquotas destinadas à análise por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) foram embutidas em resina epóxi, polidas e

recobertas por carbono. As seções polidas foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5.

As análises químicas semiquantitativas de amostras bulk foram realizadas utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo *standardless*. A preparação das amostras envolveu mistura com fundente Maxxflux D (em uma proporção de 1 g de amostra para 6,25 g de fundente) e esta mistura foi, posteriormente, fundida em um equipamento Fluxana-Vulcan.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise por estereomicroscópio óptico, foram coletados aproximadamente 0,5g de minerais do subgrupo da columbita nos concentrados de minerais pesados, e nos grãos monominerálicos foram observados minerais de alteração e incrustação de minerais da matriz pegmatítica, como quartzo, muscovita e pirocloro.

Em MEV/EDS foram reconhecidos grãos homogêneos na imagem de elétrons retroespalhados, sem variações relevantes na composição química, representativos da maioria das amostras, e grãos heterogêneos e zonados, com variações expressivas nos teores de Fe, Mn, Nb e Ta e grande número de inclusões. Também foi observada a presença de Ti, Y, W, Sn, Sr e Yb como elementos traço, ocorrendo de forma relativamente constante em diferentes segmentos da mesma amostra, porém em proporções muito distintas entre as diversas amostras.

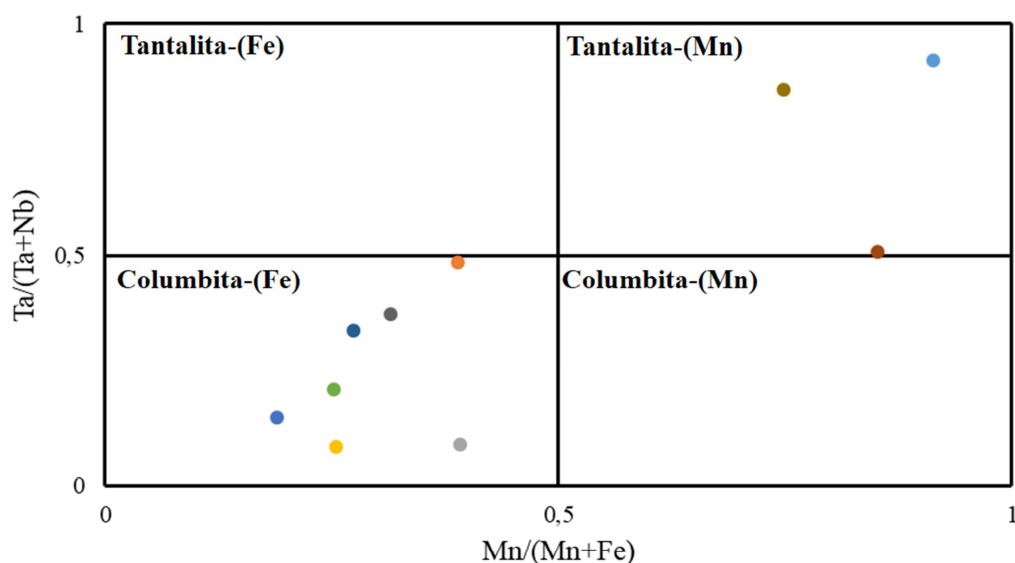
Nas análises por FRX foram quantificados os elementos que definem os membros tantalita-(Mn) e columbita-(Fe) do subgrupo da columbita (Figura 1), e foi observada a presença de elementos traço, assim como elementos pertencentes a inclusões e minerais de alteração, corroborando as análises pontuais obtidas em MEV/EDS. Como as análises obtidas em MEV/EDS apresentam maior variação composicional, por serem análises pontuais, foram utilizados os dados obtidos em FRX (Tabela 1) para determinar a composição química média das amostras, visto que neste método é possível obter análises químicas de amostras *bulk*.

A interpretação qualitativa dos difratogramas de raios X das diferentes amostras mostrou que os minerais do subgrupo da columbita predominam, enquanto quartzo, biotita, muscovita, zircão, caulinita, rutilo e microlita ocorrem em teores menores.

Tabela 1: Análises químicas obtidas por FRX, em porcentagem de massa de óxidos.

	R-1348	R-3246	F-165	F-32	FUMAL	VG-01	CA7
Al ₂ O ₃	0,37	0,12	0,14	0,42	0,19	0,50	0,37
CaO	0,00	0,06	0,13	0,00	0,17	0,17	0,63
Fe ₂ O ₃	10,91	12,82	15,72	17,27	15,82	14,73	2,67
K ₂ O	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,53	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	6,18	7,33	4,78	3,60	4,72	4,93	13,60
Na ₂ O	1,45	0,00	4,24	0,37	0,00	0,00	1,13
Nb ₂ O ₅	29,04	60,10	55,29	55,36	50,45	39,47	29,01
PbO	0,17	0,07	0,00	0,00	0,12	0,25	0,22
SiO ₂	4,67	2,90	5,52	3,62	1,54	3,35	1,18
SnO ₂	0,50	0,00	0,12	0,19	1,70	0,41	0,59
Ta ₂ O ₅	45,97	10,26	8,83	16,20	22,56	33,66	50,16
TiO ₂	0,16	2,90	1,19	1,43	0,56	0,79	0,49
U	0,00	0,27	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00
WO ₃	0,69	0,87	0,87	0,85	0,55	0,57	0,77
Y ₂ O ₃	0,40	0,71	0,78	0,29	0,28	0,24	0,11
Yb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,08	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03	0,03
ZrO ₂	0,12	0,50	0,45	0,28	0,18	0,13	0,14

Soma	99,42	99,51	98,37	100,22	98,91	99,24	101,11
------	-------	-------	-------	--------	-------	-------	--------



● R-1348 ● R-3246 ● F-165 ● F-32 ● FUMAL ● VG-01 ● CA7 ● R2-2819 ● R-3239 ● R2-3253

Figura 1: Classificação das amostras de minerais do subgrupo da columbita, a partir dos dados obtidos por FRX, calculados para números de átomos por unidade de fórmula (*apfu*).

A composição química média de cada uma das amostras obtida por FRX foi convertida para números de átomos em uma base de seis átomos de O, e estes valores foram utilizados para estabelecer a correlação entre teores de Ta e Nb e dimensões dos eixos cristalográficos (Tabela 2), obtidos a partir do refinamento por Rietveld dos difratogramas obtidos por DRX. O eixo *a* varia entre 14,19 e 14,34 Å, enquanto o eixo *b* apresentou menores variações (5,72-5,75 Å) e possui dimensões oscilando entre 5,08 e 5,12 Å.

Tabela 2: Composição química dos minerais do subgrupo da columbita (FRX) e dimensões dos seus parâmetros de cela (refinamento pelo método de Rietveld).

	R-1348	R-3246	F-165	F-32	FUMAL	VG-01	CA7
Óxidos (wt%)							
Fe ₂ O ₃	10,91	12,82	15,72	17,27	15,82	14,73	2,67
MnO	6,18	7,33	4,78	3,60	4,72	4,93	13,60
Nb ₂ O ₅	29,04	60,10	55,29	55,36	50,45	39,47	29,01
Ta ₂ O ₅	45,97	10,26	8,83	16,20	22,56	33,66	50,16
TiO ₂	0,16	2,90	1,19	1,43	0,56	0,79	0,49
UO ₂	0,00	0,27	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00
WO ₃	0,69	0,87	0,87	0,85	0,55	0,57	0,77
Y ₂ O ₃	0,40	0,71	0,78	0,29	0,28	0,24	0,11
Yb ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00
Átomos por unidade de fórmula (com base de 6 átomos de O)							
Fe	0,69	0,66	0,89	0,92	0,87	0,86	0,16
Mn	0,39	0,38	0,27	0,19	0,26	0,29	0,84
Nb	0,99	1,67	1,69	1,59	1,50	1,25	0,96
Ta	0,94	0,17	0,16	0,28	0,40	0,64	1,00
Ti	0,01	0,13	0,06	0,07	0,03	0,04	0,03
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Y	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Dimensões dos parâmetros de cela							
<i>a</i> (Å)	14,31	14,19	14,2	14,22	14,28	14,29	14,34
<i>b</i> (Å)	5,74	5,72	5,73	5,73	5,74	5,74	5,75
<i>c</i> (Å)	5,08	5,11	5,12	5,1	5,08	5,08	5,12

Foram construídos gráficos de dispersão correlacionando os teores de Ta e Nb de cada amostra e suas respectivas dimensões para os eixos cristalográficos *a*, *b* e *c*. Para cada gráfico foi ajustada uma linha de tendência linear, na qual é possível obter o coeficiente de determinação (R^2), que permite a avaliação da qualidade do ajuste da reta, indicando o grau de correspondência entre os dados correlacionados. Foi observado um coeficiente de determinação muito baixo para o eixo *c* ($R^2 = 0,06$) e relativamente alto para o eixo *b* ($R^2 = 0,86$), como previsto por Ercit(1995). A melhor relação encontrada ($R^2 = 0,88$), no entanto, se deu entre os teores de Ta e as dimensões do eixo cristalográfico *a* (Figura 4), e é descrita pela equação $nTa = 5,5148a - 78,133$.

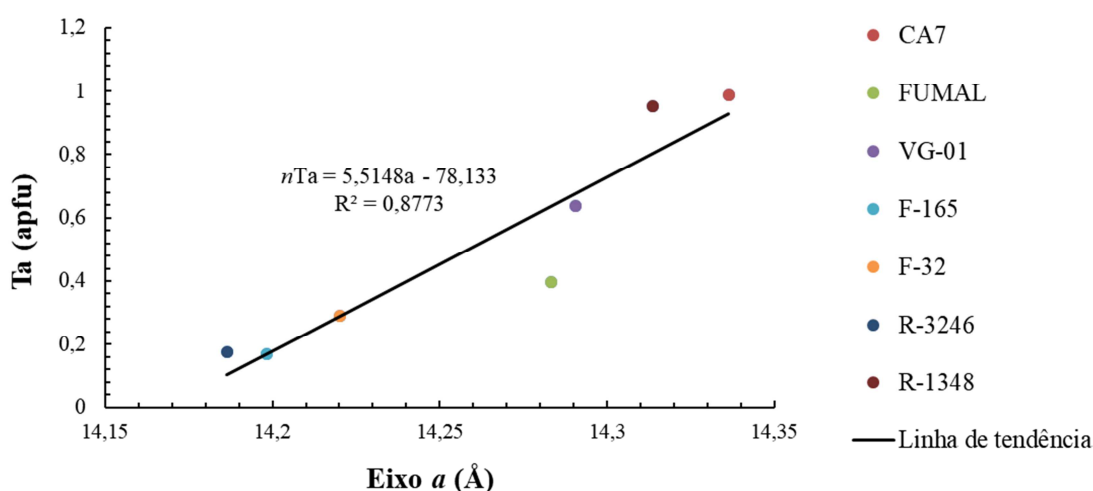


Figura 4: Gráfico de dispersão correlacionando as dimensões de eixo *a* e os teores de Ta das amostras analisadas, para o qual foi ajustada uma linha de tendência linear.

4 CONCLUSÕES

Os dados obtidos comprovaram a existência de uma relação linear entre os teores de Ta e Nb e as dimensões dos eixos cristalográficos *a* e *b*, e a melhor relação encontrada se deu entre o eixo *a* e os teores de Ta, com $R^2 = 0,88$ e descrita pela equação $nTa = 5.5148a - 78.133$.

5 AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Aos meus orientadores Reiner Neumann e Felipe Alves pelos conhecimentos, entusiasmo e tempo dedicado. Ao CETEM pela excelente infraestrutura e aos técnicos e colegas do SCT pela convivência e assistência oferecida em diversas etapas do trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALASSONE, Giuseppina; DANISI, Rosa Micaela; ARMBRUSTER, Thomas; *et al.* An insight into crystal chemistry and cation order of columbite-(Fe) and columbite-(Mn) from worldwide occurrences. **Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen**, p. 275–287, 2015.
- SANTOS, Héllisson Nascimento dos; NEUMANN, Reiner; ÁVILA, Ciro Alexandre. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. **Minerals**, v. 7, n. 9, p. 164, 2017.
- ERCIT, T. Scott; WISE, Michael A.; CERNY, Petr. Compositional and structural systematics of the columbite group. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5–6, p. 613–619, 1995.
- NEUMANN, Reiner; AVELAR, Angela Nair; DA COSTA, Geraldo Magela. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. **Minerals Engineering**, v. 55, p. 80–86, 2014.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.