

# NOVO MÉTODO PARA DIFERENCIAR CALCITA DE DOLOMITA

Por

JUAN C. GOÑI (\*)

## A B S T R A C T

The purpose of this work is to describe a new method for the differentiation of calcite from dolomite; this method is based on the concept that the calcite acquires an intense fluorescence when attacked by a solution of uranium salts afterwards by ammonium phosphate. The author discusses the sensitivity of the method in comparison with the silver chromate method.

## S U M Á R I O

O propósito deste trabalho é descrever um novo método para diferenciar calcita de dolomita, método este, baseado unicamente no fato de que a calcita adquire uma viva fluorescência quando é atacada com uma solução de sais de urânio e posteriormente com uma de fosfato de amônio. O autor discute a sensibilidade do método com respeito ao método do cromato de prata.

## I N T R O D U Ç Ã O

Constitui um problema de grande interesse mineralógico e litológico a diferenciação entre calcita e dolomita. A distribuição destas duas espécies na crosta terrestre, comumente em íntima associação, e a dificuldade de diferenciação ótica, fazem com que diversos autores tenham proposto métodos de diferenciação por coloração, mais ou menos válidos, que, com ligeiras variações, são os empregados atualmente. O objeto deste trabalho é descrever um novo método, no qual o autor afasta-se dos métodos clássicos, pois que não opera por coloração, e sim por fluorescência, aumentando a sensibilidade e nitidez na distinção macro e micro daqueles carbonatos.

Os métodos térmicos, em geral, podem bem detectar e dosar pequeníssimas quantidades daqueles minerais [Cuthbert-Rowland (1947), Rowland-Beck (1951), Schwob (1950), etc...], não evidenciando entre outras propriedades o modo de associação e arranjo recíproco, que é uma observação litológica e geoquímica fundamental.

Os métodos de coloração seletiva, muito empregados nos minerais argilosos, não evoluíram no problema dos carbonatos, sendo ainda de atualidade

---

(\*) Escola de Geologia — U.R.G.S. — Pôrto Alegre — Brasil.

o trabalho compilatório de Rodgers (1940). Teodorovich (1955) menciona as contribuições soviéticas (às quais não temos podido ter acesso) de diferenciação baseadas na identificação da calcita nas rochas dolomíticas por corrosão de secções polidas, com solução de HCl a 2% (Belyankin-Lapin-Ostvosky). Últimamente Megnien (1957) efetuou uma breve revisão dos métodos existentes, propondo uma modificação de sensibilidade no antigo método de Mahler do nitrato de cobre, não mencionando o método do cromato de prata. São nestes trabalhos, bem como no clássico de Holmes (1921), onde se encontra citada a bibliografia existente sobre este problema.

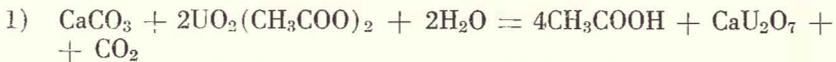
### PRINCÍPIO DO MÉTODO

O método da fluorescência baseia-se no fato que, pondo em contato uma solução saturada de acetato de uranila  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  sobre cristais de calcita e dolomita, se forma um precipitado amarelo unicamente sobre a calcita, provavelmente de cálcio ( $CaU_2O_7$ ).

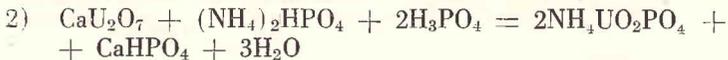
Este precipitado, frente a uma solução diluída de fosfato ácido de amônio  $(NH_4)_2HPO_4$ , transforma-se num depósito amarelo esverdeado, que uma vez seco é fortemente fluorescente, sendo semelhante à fluorescência da autunita. São unicamente os cristais de calcita, os que adquirem essa intensa fluorescência, havendo dado resultados negativos os ensaios realizados sobre amostras puramente dolomíticas.

É notável observar como são detectados pequeníssimos cristais de calcita disseminados numa massa dolomítica.

Os mecanismos químicos possíveis deste método, seriam:



e ao submergir numa solução diluída de fosfato ácido de amônio:



Durante as operações mencionadas, é claramente visível a formação no seio dos reativos, de produtos microcristalinos, que pensamos atribuir na etapa (1) ao acetato de cálcio  $Ca(CH_3COO)_2$ , resultante da neutralização do ácido correspondente com a calcita, e na etapa (2), provavelmente é o fosfato ácido de cálcio ( $CaHPO_4$ ), o responsável pela formação de um precipitado esbranquiçado, que aumenta à medida que se utiliza a solução de  $PO_4^{3-}$ , até exigir num dado momento sua renovação.

Por falta de reativos não pudemos ensaiar a utilização direta de uma solução de  $UO_2HPO_4$ , que talvez substituísse numa só etapa, a ação sucessiva das duas soluções por nós empregadas,  $UO_2(CH_3COO)_2$  e  $(NH_4)_2HPO_4$ .

Os mecanismos esquematizados não pretendem simplificar este fenômeno até circunscreve-lo numa série de reações químicas, mas explica uma grande ativação na superfície livre da calcita pela micro-corrosão provocada, uma

mudança local (sobre esta mesma superfície) das condições de acidez do meio e também intensos fenômenos de adsorção por exemplo de radicais  $UO_2^{2+}$ , como consequência da reatividade introduzida (Gregg, 1951).

### TÉCNICA UTILIZADA

Para lâminas delgadas, próximo à espessura standard (15—20 $\mu$ ), e antes de colocar-se a lamínula, limpa-se cuidadosamente a superfície com água e após com álcool etílico, deixando-se evaporar por alguns instantes a película. Submerge-se após a lâmina problema numa solução saturada de acetato de uranila. Esta solução é colocada numa estufa constantemente mantida a 50° C (esta temperatura não afeta o grau de cozimento do bálsamo de Canadá).

Mantém-se em contáto a superfície do material com a solução de acetato de uranila durante 15 minutos, agitando-se suavemente para logo submergi-la em água destilada, também mantida à temperatura de 50° C, por tempo aproximado de dois minutos, eliminando-se assim o excesso de reativo.

Finalmente faz-se atuar durante 15 minutos uma solução de fosfato-ácido de amônio a 10%, agitando-se suavemente.

Transcorrido êste tempo lava-se várias vêzes com água destilada para logo secar-se, também a 50° C, tendo-se dêste modo, preparada a superfície para estudo. Durante tôdas as operações descritas deve-se tomar a precaução de evitar o contáto da superfície do material com os dedos.

Para êstes ensaios utilizou-se uma lâmpada ultravioleta, de tipo "Quarzlampen" Ges. m. b. H. Hanau. 110 v., 0,24-0,12A de uso alternado tanto para laboratório como para campo.

No caso de seções polidas, a técnica é a mesma, não necessitando-se um grau de acabamento maior do que para a observação comum em reflexão.

Seja em lâminas delgadas, ou em seções polidas, operando-se com luz fluorescente por reflexão é perfeitamente possível utilizar-se a platina integradora e realizar as contagens habituais.

A absorção pelo microscópio não impede estas observações (embora atenua a intensidade da fluorescência), e deste modo temos podido efetuar medidas comparativas entre o novo método e o de cromato de prata, assim como os resultados químicos quantitativos, todos efetuados da mesma amostra e em cortes realizados sobre a mesma superfície.

A técnica do cromato de prata por nós utilizada foi, com ligeiras variações, a descrita por Winchell (1939).

### CONCLUSÕES

O método proposto, cremos, possui vantagens com respeito ao do cromato:

- a) Com o passar do tempo não existe enegrecimento como no caso do cromato, devido aos sais de prata.

- b) Se o calcário, como é freqüente, possui minerais do grupo das serpentinas, estes adsorvem (?) parcialmente os sais de prata, ficando com uma coloração marrom, fácil de confundir-se, no fim de pouco tempo, com o produzido pelo  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sobre a calcita. Por outro lado a fluorescência dos minerais do grupo das serpentinas é nula, após tratar-se o calcário com o novo método.
- c) Nos calcários dolomíticos escuros, distinção macro e microscópica entre os cristais de calcita coloridos pelo método do cromato, e os de dolomita, é difícil.
- d) A estimação (qualitativa) do teor em calcita e sua forma de distribuição na dolomita, é muito mais claramente visível trabalhando por fluorescência que por pigmentação. O mesmo cabe indicar na contagem microscópica.
- e) Ambos os métodos são igualmente seletivos na detecção da calcita dando resultados negativos para dolomita. São também independentes do tamanho do grão, observando-se nitidamente a calcita, ainda quando apareça como micro-veias na dolomita.

Estas conclusões derivam de um estudo comparativo realizado em 15 amostras de rochas calcárias (sedimentares e de variado grau de metamorfismo) escolhidas de modo que representassem as variações texturais e estruturais mais freqüentes (mármore sacaróides, a antigorita e crisotilo, calcários oolíticos, "cone in cone", concreções, etc...), de tamanho de grão, bem como de teor relativo de calcita a dolomita muito variado (50% até 95,8% de calcita).

Consideramos inútil descrever cada uma das amostras ensaiadas, por sair fora do escopo desta comunicação.

## A G R A D E C I M E N T O S

O autor deseja registrar aqui seus agradecimentos aos alunos R. Mossmann, G. Toniatti, H. Jost, C. Gouvêa e R. Lowtzki da 1.ª série desta Escola que tiveram a seu cargo a realização experimental de tôdas as amostras estudadas.

## B I B L I O G R A F I A

- CUTHBERT, F., ROWLAND, R. (1947). *The Am. Min.* 32, 111-116.
- GREGG, S. J. (1951). *The surface Chemistry of solids*. Chapman and Hall. Londres.
- HOLMES, A. (1921). *Petrographic methods and calculations*. Th. Murby. Londres.
- LEROY, L. (1951). *Subsurface Geology Methods*. Colorado School of Mines Publ.
- MEGNIEN, Cl. (1957). *Bull. Soc. Geol. France*. 6.ª série, 7, 27-30.
- RODGERS, J. (1940). *Amer. Jour. of Sci.* 238, 788-798.
- ROWLAND, R., BECK, C. (1951). *Shell Oil Co. Expl. Research Div. Publ. n.º 13*.
- SCHWOB, Y. (1950). *Rev. Materiaux Constr.* Publ. n.º 22, 1-105.
- TEODOROVICH, C. (1955). *Trans. Petrol. Inst. Acad. Sc. U.R.S.S.* (citado em *Int. Geol. Review*, 1, n.º 3, 50-74.
- WINCHELL, A. (1939). *Elements of Optical Mineralogy*. Tomo I. J. W. and Sons, N. Y.