

ANÁLISES MINERALÓGICAS SEMI-QUANTITATIVAS  
POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Henrique Kahn \*  
e  
Lilia Ziesemer \*\*

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa da Jazida de Anitápolis está sendo realizada pelas Indústrias Lu chsinger Madörin S/A - ILM, em um estudo integrando pesquisa geológica- caracteriza ção do minério - beneficiamento mineral - plano de exploração, em trabalho bastante criterioso e detalhado visando um amplo conhecimento das características do jazimen to mineral.

A partir da verificação de possibilidade de mineralização de fosfato (pela CPRM) a pesquisa de Anitápolis foi assumida pela ILM, que, desde então, contando com uma equipe técnica própria solicitou a participação da PAA - PAULO ABIB ENGENHA RIA S/A - em apoio aos trabalhos dessa equipe. Dessa forma, a PAA tem dado todo o suporte analítico ao plano de pesquisa geológica desenvolvido pela ILM, tendo parti cipação efetiva em estudos do minério (caracterização - processamento), plano de ex ploração, estudos econômicos. Ressalta-se que os trabalhos tem sido conduzidos com a coordenação da ILM e uma ampla integração entre as equipes das duas firmas nas várias atividades envolvidas no estudo.

Análises mineralógicas quantitativas ou semi-quantitativas são extremamente úteis como apoio à pesquisa geológica de um depósito mineral, sendo importante fer ramenta para planejamento de lavra. As técnicas usuais (separações minerais e/ou pe trografia) para estas determinações são dispendiosas e morosas, não se adequando a uma campanha analítica sistemática para pesquisa de detalhe em um jazimento.

A técnica de difração de Raios-X permite identificação e quantificação mine ral com relativa rapidez. Procura-se aqui definir o procedimento adotado na implan tação dessa metodologia para análises semi-quantitativas, numa aplicação direta pa ra a jazida de Anitápolis, SC.

Trata-se de uma ocorrência alcalina - mineralizada a fosfato, constituída ' por uma zona de intemperismo de espessura variável, sobre uma rocha alcalina consti tuída por silicatos e carbonatos com tipos petrográficos bastante diversos. O capea mento (minério residual) mostra-se algo enriquecido em relação à rocha (minério de profundidade), em uma mineralogia básica: feldspatos, piroxênios, flogopita-biotita, magnetita, carbonatos, fluorapatita, vermiculita, anfibólios e zeólitas (analcima).

\* Geólogo do Departamento de Caracterização Tecnológica da Paulo Abib Engenharia S.A.  
\*\* Geólogo - Chefe do Departamento de Caracterização Tecnológica de Paulo Abib Engenharia S.A.

A fase preliminar de pesquisa indicou mineralogia bastante complexa e variada no corpo mineralizado, o que levou ao desenvolvimento da técnica analítica ora apresentada para aplicação como suporte a um programa de sondagem - poços - galerias, no detalhamento da pesquisa. A análise mineralógica permitirá verificar a distribuição na jazida de diferentes tipos de minério, isolando eventuais corpos de material com comportamento diverso em ensaios de beneficiamento, em importante guia para o plano de exploração.

O desenvolvimento da análise semi-quantitativa por difração, envolveu uma série de etapas: estudo prévio da mineralogia, preparação de amostras, testes da aparelhagem e levantamento de curvas. A precisão do método para determinação de porcentagens minerais é de 15%, valor que assimila as eventuais diferenças de cristalinidade entre minério residual e rocha; o limite inferior de detecção é 5%.

O programa analítico desenvolvido está sendo aplicado em análises sistemáticas, mostrando uma tendência a zoneamento de tipos diversos de minério:

## 2. PRINCÍPIOS DO MÉTODO E INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA

Análises quantitativas ou semi-quantitativas por difração de Raios-X seguem, como a maioria das técnicas de análise instrumental, um procedimento comparativo entre as amostras padrões conhecidas e amostras de interesse.

Os parâmetros analíticos mensuráveis que variam em função da quantidade dos minerais são as intensidades das raiais dos padrões difratométricos de cada mineral, os quais refletem estruturas cristalinas e são diretamente proporcionais às quantidades presentes.

Klug e Alexander (1.954) desenvolveram os fundamentos teóricos da análise quantitativa por difração de Raios-X. Os resultados obtidos por estes autores se resumem em tres casos analíticos distintos.

O primeiro deles é aplicado a amostras constituídas unicamente de fases alotrópicas ou polimórficas no qual a intensidade de uma dada raia é diretamente proporcional à concentração do componente que o gerou.

O segundo caso, é para amostras com dois componentes com diferentes coeficientes de absorção de massa. Neste caso é possível uma análise direta com a utilização

de uma curva de calibração a partir de misturas conhecidas destes componentes.

O terceiro caso é o mais geral, no qual a amostra é constituída de tres ou mais componentes e o coeficiente de absorção de massa dos componentes diferem do da matriz. Neste caso é feita análise indireta com adição de um padrão interno, e medida da relação de intensidades entre raias dos componentes de interesse e do padrão; outro recurso para análises semi-quantitativas seria uma análise direta, sem o uso de padrão interno. Teóricamente, adotando-se tal procedimento, assumiria-se que o coeficiente de absorção de massa da matriz é o mesmo para diferentes amostras e idêntico ao dos minerais de interesse. Esta alternativa é válida para associações mineralógicas nas quais os minerais presentes tenham coeficientes de absorção de massa semelhantes, ou no caso de associações mineralógicas complexas nas quais é difícil ou até mesmo impossível a escolha de padrão interno que satisfaça todas as exigências para desempenhar tal função. Em ambas as hipóteses mencionadas ou ainda no caso da utilização de padrão interno não inteiramente adequado, os resultados obtidos nas análises devem apresentar desvios sensivelmente superiores.

A mineralogia interfere diretamente na precisão da análise seja por tipos de associações minerais, seja pela presença de séries isomorfas. Para associações complexas há alguma interferência de padrões difratométricos, a qual se incidente nas raias mais características das espécies minerais causa bastante dificuldade analítica; o problema é tanto mais intenso quanto maior o número de componentes. A presença de séries minerais isomorfas, nas quais se espera alguma variação química e estrutural das espécies dentro de um jazimento mineral, acarreta em significativa diminuição da precisão do método.

A jazida de Anitápolis mostra grande complexidade mineralógica com acentuada interferência de padrões difratométricos, sobretudo entre os silicatos; adotou-se solução particular para cada caso de interferência, após estudos detalhados.

Em Anitápolis verifica-se, também a presença de mais uma espécie mineral dentro do mesmo grupo, como a presença de tres tipos de feldspato alcalino e dois tipos de piroxênios, nesse último caso trata-se de dois membros da mesma série isomorfa (egirina - augita).

Tal complexidade de mineralogia permitiu a previsão de desvios acentuados em quantificações minerais por difração de Raios-X, levando à opção de determinações semi-quantitativas.

### 3. SISTEMÁTICA DE TRABALHO

Fez-se necessário um levantamento preliminar da mineralogia do depósito ou jazida mineral, a partir de estudos rápidos e sistemáticos que permitiram visualização dos minerais principais presentes no depósito. Essa etapa foi desenvolvida em amostras representativas dos tipos petrográficos mais diversos verificados nas fases preliminares de pesquisa geológica, utilizando-se análises qualitativas por difração de Raios-X.

Na sequência fez-se seleção de amostras básicas, nas quais procedeu-se à determinação das proporções minerais; é fundamental que tais amostras provenham do jazimento em estudo por efeitos de cristalinidade dos minerais. O estudo prévio forneceu condições para escolha dessas amostras, as quais se constituíram na base do levantamento de curvas para quantificação de cada mineral.

A determinação da composição mineral das amostras básicas é uma das fases críticas do programa desde que sua precisão limita a das curvas de quantificação. As técnicas analíticas utilizadas foram basicamente análises químicas, análises modais em microscopia e separações minerais ( físicas e químicas ), em processos bastante elaborados que visaram minimizar o desvio nessas determinações minerais.

Obtidos tais parâmetros, fundamentais para desenvolvimento de um programa analítico visando uma ocorrência mineral específica, testou-se a influência da preparação de amostras, e as condições de aparelhagem passando-se, então, ao levantamento das curvas de quantificação.

### 4. CONDIÇÕES DO APARELHO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O aparelho utilizado foi do tipo de goniômetro horizontal onde a amostra, acondicionada em lâmina própria, é colocada verticalmente, exigindo, portanto, um acondicionamento mais eficiente com alguma prensagem.

Operou-se em condições intermediárias, pouco inferior à potência máxima, e conjunto adequado de fendas, que forneceram boa resolução de picos. Utilizou-se tubo de Cu, cuja radiação tem comprimento de onda mais adequado para análise dos minerais observados na jazida ( menores coeficientes de absorção de massa )

As análises foram realizadas por integração semi-automática, e procurou-se

realizar análises de pelo menos duas lâminas de um mesmo material

Testes sistemáticos das variáveis do aparelho permitiram o estabelecimento de condições analíticas ótimas para atendimento do compromisso rapidez de análise - precisão do método.

## 5. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de amostras é também questão crítica nas análises quantitativas ou semi-quantitativas por difração de Raios-X. Os fatores que influem diretamente nesta preparação são a granulometria do material, homogeneização e confecção da lâmina, os quais podem acarretar em maior ou menor orientação preferencial deste ou daquele mineral, limitando diretamente a precisão dos resultados obtidos.

A granulometria de uma amostra é fator de acentuada influência na intensidade de picos, estando diretamente ligada a orientação preferencial de um mineral; quanto maior for a granulometria maior será a tendência à orientação preferencial e menor será a reprodutibilidade na preparação.

Para o caso específico de Antápolis, a pulverização foi efetuada em moinho de panelas de tal modo que a dimensão média dos cristais é inferior a 10 micra.

Em testes de pulverização realizados, observou-se uma tendência diferencial de variação de intensidades de picos característicos dos diversos minerais, função dos seus hábito e estrutura cristalina; tal efeito pode ser observado nas Figuras 1 e 2. Para os minerais de hábito placóide e/ou clivagem pronunciada (silicatos) observa-se uma tendência a diminuição de intensidades de picos com uma maior pulverização, e para minerais de alta dureza e com clivagem ausente ou pouco pronunciada (magnetita) há uma tendência inicial de menor intensidade de picos por moagem seletiva e com o prosseguimento da pulverização tem-se aumento da superfície específica desse mineral em relação a amostra.

A homogeneização das amostras faz-se necessária no caso de adição de padrão interno à amostra; esta pode ser feita na pulverização das amostras ou após esta, em função da granulometria do padrão. Embora o processo de homogeneização no moinho acarrete em menor interferência, a homogeneização de produtos moídos pode ser minimizada atingindo desvios compatíveis com a precisão analítica ora desejada.

FIGURA 1 : INTENSIDADE ABSOLUTA DE PIC) EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM

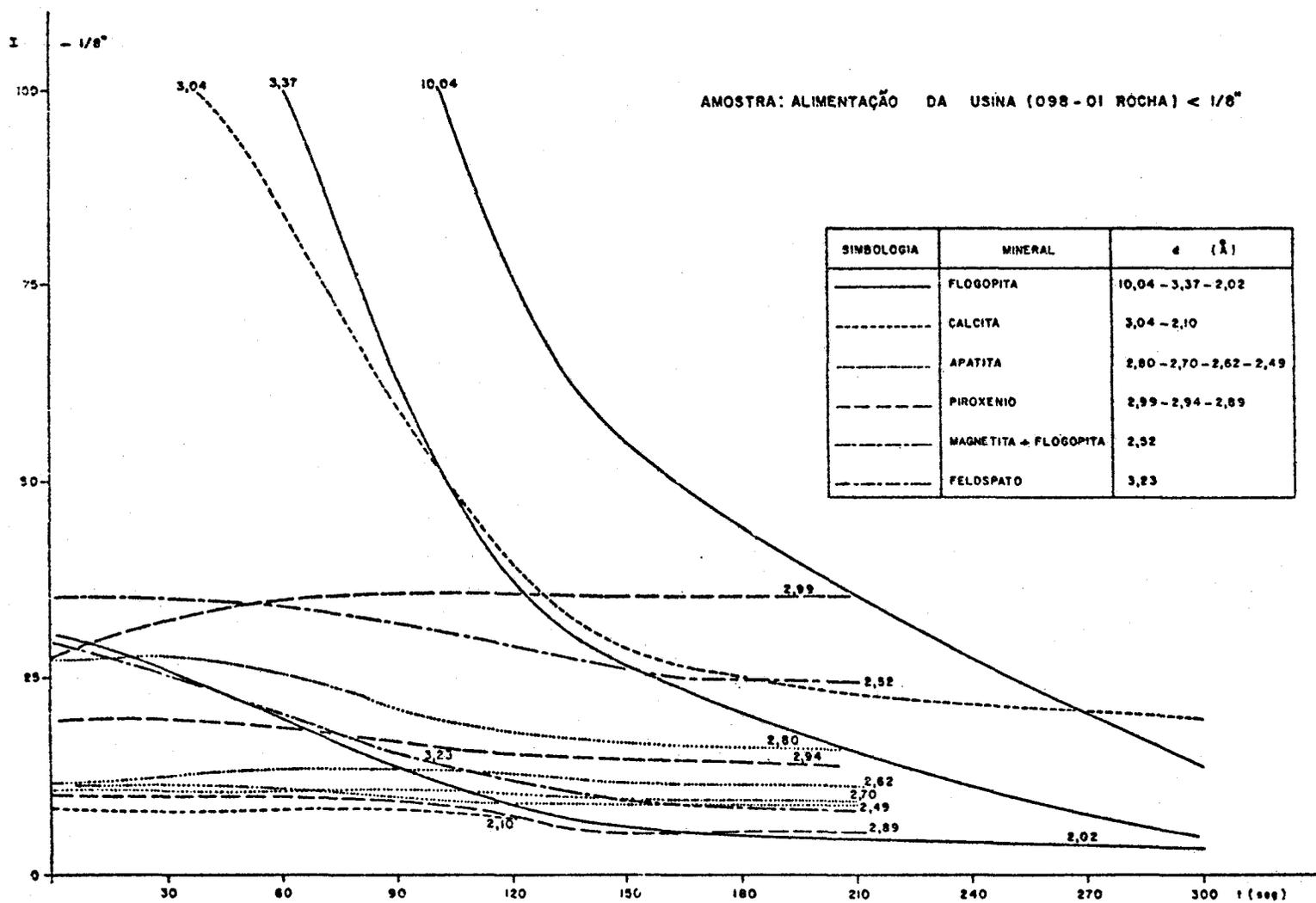
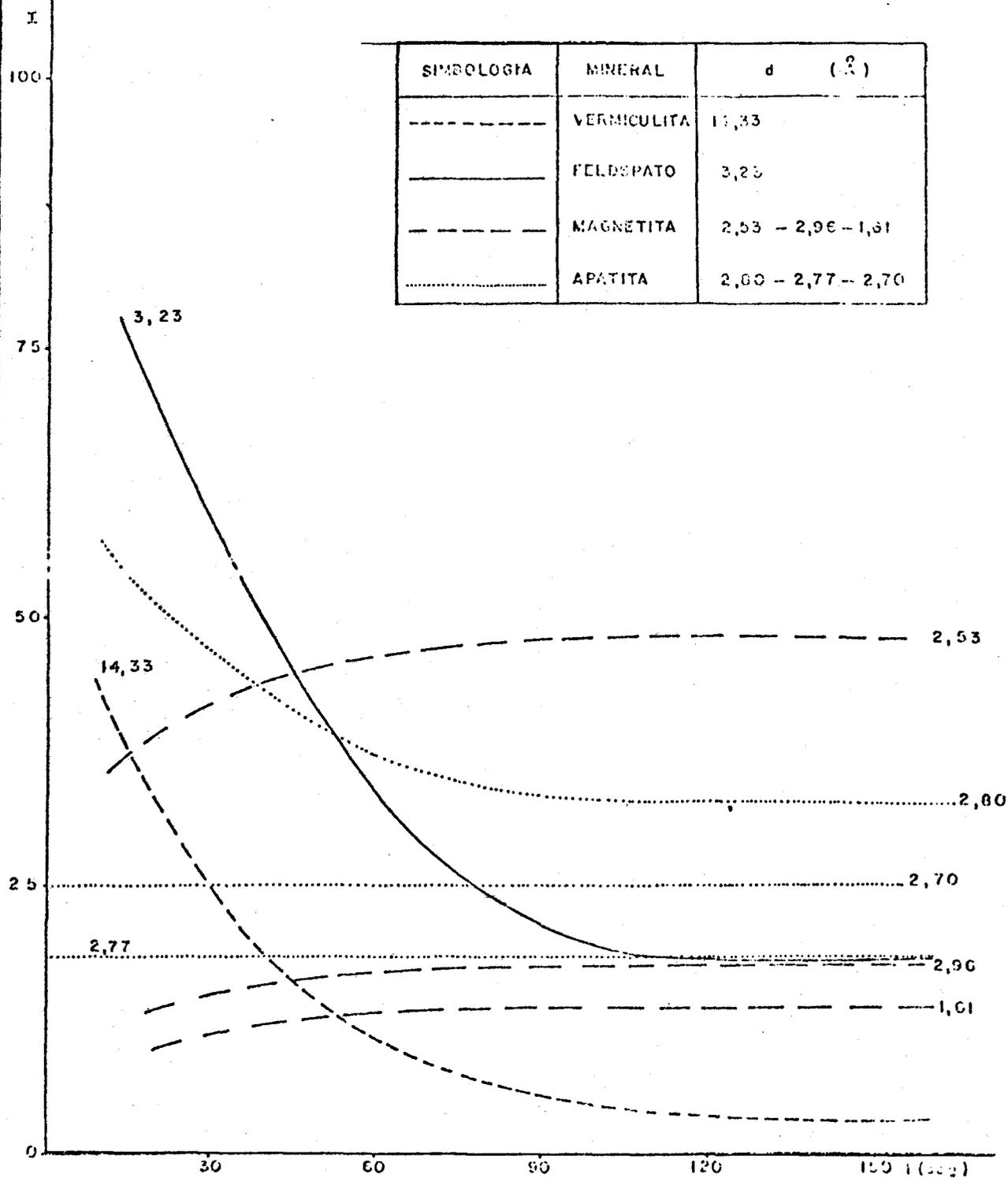


FIGURA 2 : INTENSIDADE ABSOLUTA DE PICO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE MOAGEM

AMOSTRA: POÇO 13 - 4 (03 - 0,4 m)



Quanto à prensagem, numa série de testes efetuados com material moído abaixo de 10 micra, verificou-se que os resultados obtidos são bem semelhantes independentemente do modo de confecção da lâmina; nos testes variou-se as pressões aplicadas desde uma prensagem manual até uma prensagem hidráulica superior a  $21t/cm^2$ .

## 6. LEVANTAMENTO DAS CURVAS

O procedimento adotado para a escolha das raias a serem integradas consistiu de um tabelamento no qual por um lado se configurou de tres a cinco raias características para determinado mineral e por outro todas as raias possivelmente coincidentes dos demais minerais. Selecionou-se a partir deste estudo os picos que apresentassem a menor interferência possível dos demais minerais, e nos casos mais críticos adotou-se soluções alternativas como, por exemplo, dosagem por contagem de altura e não de área de pico.

A seleção do padrão interno utilizado, adicionado em proporções constantes a todas as amostras foi realizada mediante um estudo comparativo entre uma série de compostos que pudessem satisfazer as condições de um padrão interno; dentre os possíveis padrões a que mais se adaptou as exigências necessárias foi a gibsita.

Algumas curvas de quantificação obtidas de diferentes minerais estão expostas nas Figuras de 3 a 7, os respectivos ajustes obtidos para as curvas através de regressão linear estão expostos na Tabela 1.

TABELA 1 : AJUSTES OBTIDOS PARA ALGUNS MINERAIS ATRAVÉS DA REGRESSÃO LINEAR

Equação do tipo  $y = B(0) + B(1) X$

onde  $y$  é a proporção mineral e

$x$  a relação de intensidades ou intensidade absoluta

$R$  = coeficiente de correlação

MINERAL	B (0)	B (1)	R
APATITA	- 0,5	63,398	0,96
CALCITA	0,3	179,13	0,89
MAGNETITA	- 4,0	177,64	0,97
PIROXÊNIOS	- 4,0	238,96	0,84
FELDSPATOS *	8,1	0,002655	0,79

\* = sem padrão interno

FIGURA 3 : CURVA DA APATITA

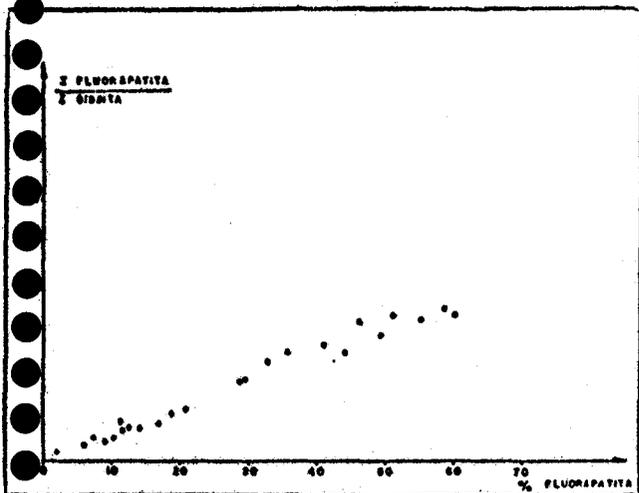


FIGURA 4 : CURVA DA CALCITA

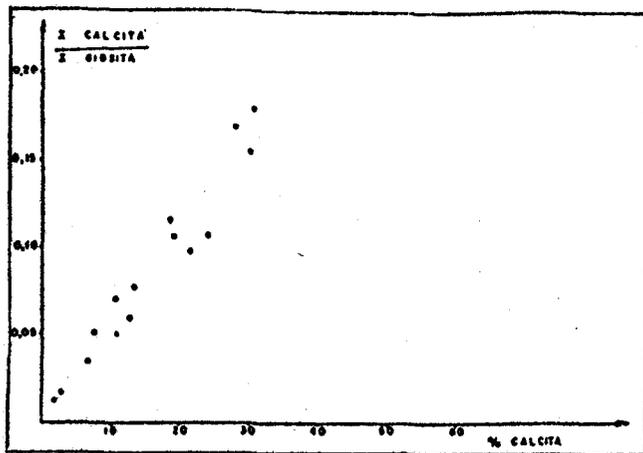


FIGURA 5 : CURVA DA MAGNETITA

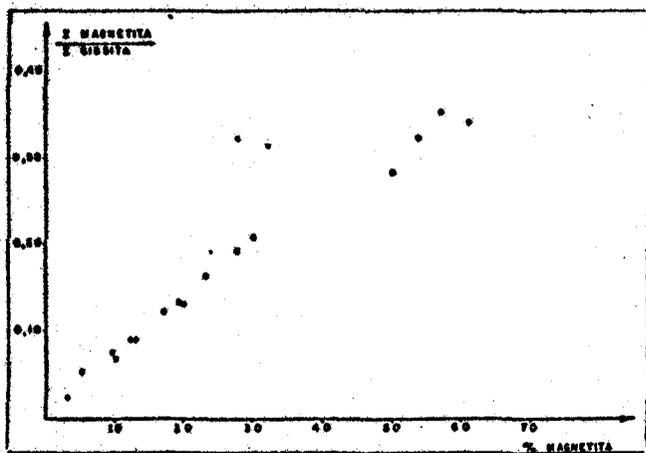


FIGURA 6 : CURVA DOS PIROXENIOS

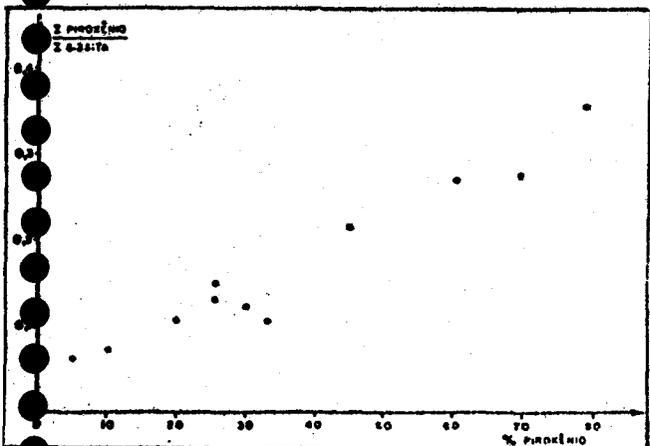


FIGURA 7 : CURVA DOS FELDSPATOS

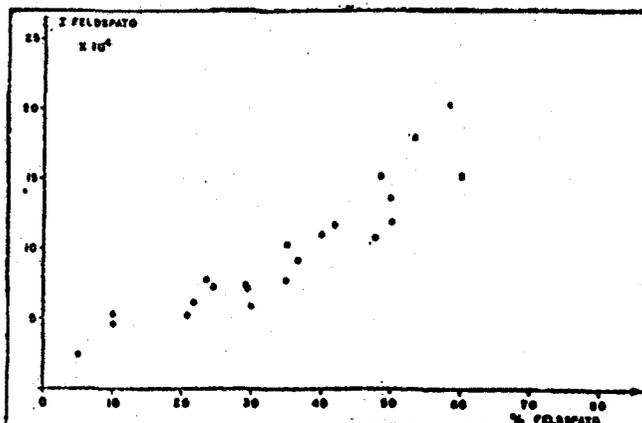
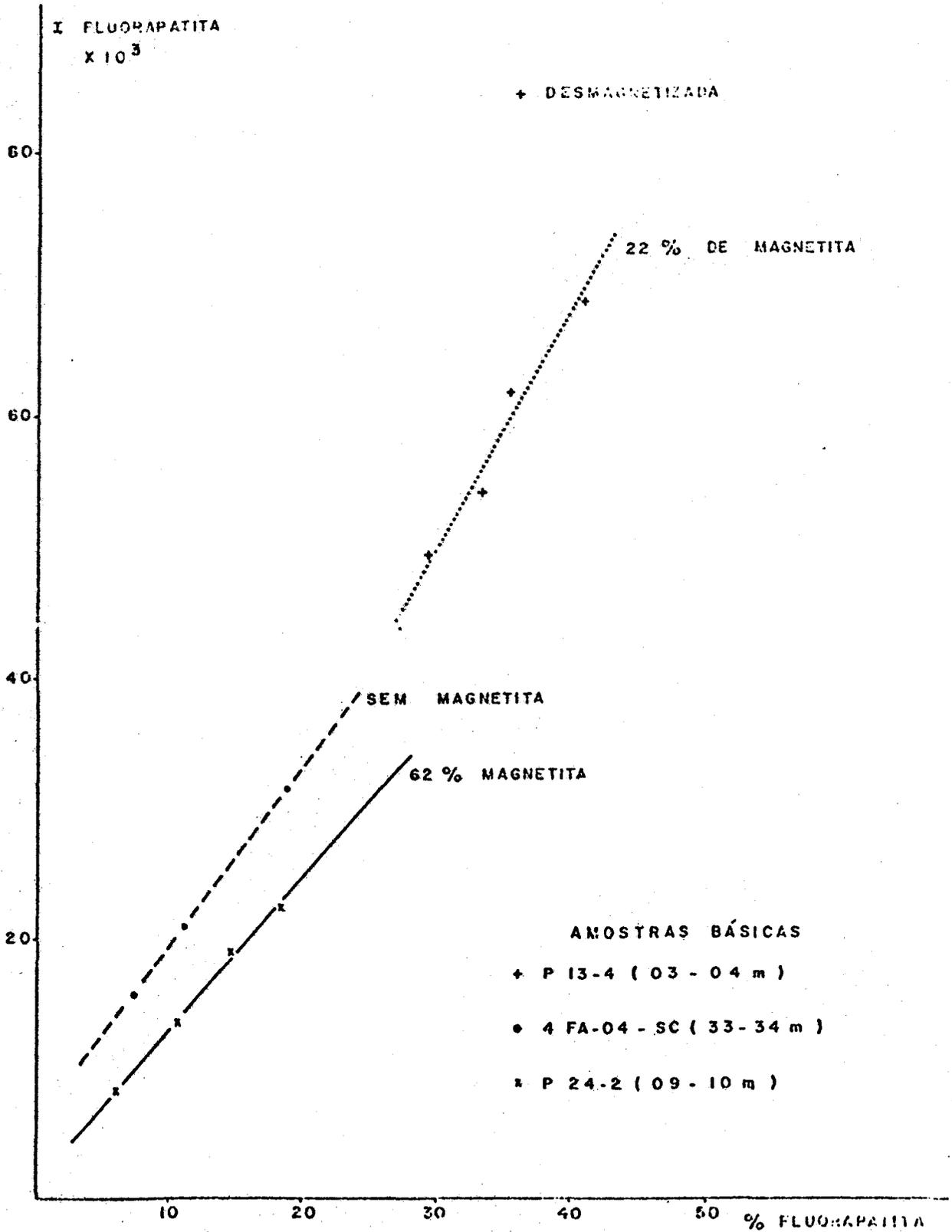


FIGURA 8 : INTENSIDADE DE RAIA EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE FLUORAPATITA EM SÉRIES DE AMOSTRAS COM VARIAÇÃO DE MATRIZ.



DATA	OPERADOR	PROJETO	DATA	PROJETO	DATA
31/06/78	...	...	...	...	...

PAULO ABIB ENGENHARIA S.A.

A interferência de absorção de radiação diferencial pela matriz foi testado para a apatita em amostras com diferentes coeficientes de absorção da matriz. Nestas amostras realizou-se uma série de adições de concentrado apatítico puro e mediu-se a intensidade da raia característica da apatita. Os resultados estão apresentados na Figura 8, nota-se, em cada série de amostras, uma tendência distinta, em função das diferenças de matriz. Tal fato pode ser sanado com a utilização do padrão interno.

## 7. APLICAÇÕES

O método ora desenvolvido para quantificação mineralógica, numa aplicação direta à ocorrência alcalina de Anitápolis, mostrou condições de determinar minerais desde 2 a 5% em peso, dentro de uma precisão de 15%.

Para atingir uma fluidez mínima de análises, necessária para o programa em questão, adotou-se um esquema de preparação de amostras em que há desvio bem maior que o observado no desenvolvimento do programa. Assumiu-se, então, uma quantificação mineral por faixas de teores (10%), resposta que atende perfeitamente um programa de exploração mineral.

Aplicou-se a técnica analítica desenvolvida em amostras de testemunhos de sondagem, definidas por descrições macroscópicas desses corpos; analisou-se amostras de minério residual e de rocha. Procura-se verificar a distribuição espacial dos diferentes tipos de minério.

Com os dados obtidos até o momento, observa-se localização bem definida de três tipos básicos de material: minério micáceo, minério carbonatado e minério feldspático; há variações e gradações dentro desses tipos que serão melhor caracterizadas no prosseguimento dos trabalhos. Piroxênio parece se distribuir aleatoriamente por todo o corpo mineralizado; há ocorrências locais de analcima, magnetita, anfibólio. No minério residual parece existir apenas material micáceo e feldspático, com igual presença dos minerais menores e ainda com alguma ocorrência de quartzo.

É problema conhecido a presença de micáceos em proporções elevadas num minério fosfático para ensaios de flotação, podendo exigir inclusive mais de um tipo de flotação; a espécie de mica também é crítico, podendo influir diretamente nas

especificações de magnésio do concentrado fosfático. Da mesma forma a presença de carbonato em minério residual complica ou mesmo inviabiliza a obtenção de concentrado apatítico dentro de especificações da indústria de fertilizantes.

Localizados corpos de minério com diferentes associações minerais, proceder-se-á à amostragem de cada tipo para estudos sistemáticos de flotação em escala piloto.