

# EXTRAÇÃO SELETIVA DE CO<sub>2</sub> DE DOLOMITAS E MAGNESITAS COEXISTENTES PARA ANÁLISE DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO EM ROCHA

M.Z. Moreira<sup>1</sup> & T.I.R. Almeida<sup>2</sup>

**PALAVRAS-CHAVE:** isótopos estáveis, ataque ácido, magnesita, dolomita.

MOREIRA, M.Z., ALMEIDA, T.I.R. (1993) Extração seletiva de CO<sub>2</sub> de dolomitas e magnesitas coexistentes para análise dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio em rocha. *Bol. IG-USP, Sér. Cient.*, 24:59-65.

## RESUMO

A extração química seletiva de CO<sub>2</sub> em amostras multicarbonatos é essencial para determinar corretamente as razões isotópicas de carbono e oxigênio. Em trabalho recente, com numerosos dados experimentais sobre carbonatos puros, precipitados em laboratório, questiona-se os procedimentos laboratoriais tradicionais, sugerindo baixa eficiência na extração de gás e alto risco de contaminação entre as extrações das várias fases carbonáticas. O presente trabalho apresenta dados isotópicos obtidos segundo os procedimentos tradicionais em amostras de um depósito de magnesita proterozóico do tipo Veitsch, situado nas proximidades de Brumado, Bahia. Estes dados são compatíveis com os disponíveis na literatura para depósitos semelhantes. Uma das amostras estudadas, de elevada razão Mg/Ca (223) e virtualmente composta por magnesita, como confirmado por espectrometria de raio X, foi considerada como "padrão natural" de magnesita. Esta amostra foi submetida a experimentos destinados a testar a velocidade e eficiência de reação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 100% a 25 e 50° C. Um padrão de calcário dolomítico natural foi também estudado segundo os procedimentos tradicionais, visando verificar o risco de contaminação de gás extraído de magnesita pela fração dolomítica não aberta. Os resultados obtidos mostram, por um lado, a eficiência do ataque de magnesita pelo método tradicional mas, por outro, confirmam o risco de contaminação entre fases minerais, principalmente em amostras ricas em dolomita e pobres em magnesita.

## ABSTRACT

The selective chemical extraction of CO<sub>2</sub> is essential for correct measurements of isotopic compositions in rocks containing multiple carbonates. Recent experimental work with pure and artificial samples by Al-Aasm on acid attack for isotopic analysis suggests that traditional laboratory procedures are not efficient and that there is a real danger of contamination of the gases extracted from different coexisting carbonates. The present paper discusses data obtained by traditional methods on the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of a Proterozoic Veitsch-type magnesite deposit near Brumado, southern Bahia, Brazil. The new data are compatible with those

<sup>1</sup>Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP, Piracicaba, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada, Instituto de Geociências/USP, São Paulo, Brasil.

reported in the literature for similar rocks. One of the studied samples exhibited a very high Mg/Ca ratio (223) and was virtually all magnesite, as confirmed by X-ray spectrometry. This sample was considered a "natural standard" of magnesite for several laboratory experiments to test the speed of reaction of dolomite and magnesite with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 25 and 50°C in order to verify the best analytical procedures for obtaining carbon and oxygen isotopic ratios in magnesite ores. The problem of contamination is investigated in this same sample, with complementary studies with a dolostone sample. The results with the magnesite sample point to the application of traditional procedures but the dolostone data confirms the danger of contamination, principally in samples rich in dolomite and poor in magnesite.

## INTRODUÇÃO

A obtenção de medidas precisas da composição isotópica de carbono e oxigênio de diferentes carbonatos coexistentes é essencial para a correta interpretação deste tipo de dados. Na maior parte dos casos, a separação física de diferentes carbonatos coexistentes é difícil ou improvável, justificando a tendência generalizada de se aplicar a extração química seletiva do CO<sub>2</sub>. Assim, desde McCrea (1950), muitos autores vem seguindo e desenvolvendo este método, como Friedman & O'Neil (1977), que apresentaram uma revisão dos procedimentos laboratoriais para ataques ácidos dos carbonatos naturais mais comuns (calcita-dolomita-magnesita-siderita). Recentemente, dentro desta linha de pesquisa, Al-Aasm et al. (1990) apresentaram dados experimentais obtidos em carbonatos puros, precipitados em laboratório. A interpretação feita por aqueles autores conduz a concluir pela necessidade de ataques ácidos notadamente mais vigorosos que os habitualmente aplicados, muito contrastantes, portanto, com os presentes na literatura, obtidos em carbonatos naturais. Os dados apresentados naquele trabalho, se por um lado sugerem a adoção de procedimentos muitas vezes incompatíveis com a rotina laboratorial, por outro mostram o perigo de contaminação inter-carbonatos, devido à abertura parcial das várias fases carbonáticas presentes.

Este trabalho apresenta, como referência, razões isotópicas de carbono e

oxigênio de 8 amostras de razão Mg/Ca muito variada, compostas basicamente por dolomita e magnesita, com traços de calcita e siderita. As amostras foram coletadas no depósito de magnesita do tipo Veitsch de Campo de Dentro, na Serra das Éguas, Bahia, de idade proterozóica. Os procedimentos referidos por Friedman & O'Neil (1977) foram adotados para a extração de gás de dolomita e magnesita destas amostras e os resultados são compatíveis com os dados da literatura para este tipo de rocha. Uma destas amostras, altamente magnésiana (razão Mg/Ca=223) e composta virtualmente por magnesita, foi selecionada como *padrão natural*. Esta amostra foi submetida a ensaios para verificar a replicação de dados de Al-Aasm et al. (1990) bem como a eficiência dos procedimentos tradicionais e a possibilidade de contaminação em ataques ácidos à temperatura ambiente. Um padrão de calcário dolomítico foi também estudado pelos procedimentos tradicionais, confirmando os riscos de contaminação por abertura parcial de carbonatos, como sugeridos por aqueles autores.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Almeida (1990) originalmente coletou e estudou oito amostras de magnesititos em testemunhos de sondagem rotativa executados no Depósito de Campo de Dentro. Este depósito de idade proterozóica

foi metamorfisado no fácies anfibolito alto, como indicam as paragêneses das encaixantes. Foram selecionadas amostras com razões Mg/Ca variando de 23,4 a 223, moídas a 150# e parcialmente analisadas por difratometria de raio X, para verificação de sua mineralogia. As análises isotópicas foram feitas em espectrômetro de massas Mat Delta E Finnegan com precisão de 0,1‰ contra padrão PDB (*Belemnitella americana*, Peedee Formation). Os resultados em ‰ estão expressos para oxigênio em SMOW para melhor comparação com dados da literatura e a transformação foi feita segundo a equação de Friedman & O'Neil (1977):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} \times 1,03086 + 30,86$$

e os resultados estão apresentados como ‰ por mil para carbono e SMOW para oxigênio. Os fatores utilizados para correção do fracionamento nas reações ácido-carbonato foram as seguintes: 1,0125 (calcita, 25 °C); 1,01108 (dolomita, 25°C) e 1,01160 (magnesita, 50°C), sempre de acordo com Friedman & O'Neil (1977). Para correção do fracionamento cinético dependente da temperatura, foram subtraídos 0,83‰ e 1,28‰ dos  $\delta^{18}\text{O}$  respectivamente das razões referentes a dolomitas e magnesitas (Aharon, 1988).

Para a extração de  $\text{CO}_2$  de calcita e dolomita, foi pesada uma alíquota de 50 mg, atacada, em vácuo, por 5 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 100% e a uma temperatura de 25°C, com extração de gás após uma hora (representando, em princípio, gás de calcita), continuando a reação por 72 horas, sendo então extraído o gás considerado como referente à dolomita (McCrea, 1950). Para atacar a magnesita, foi utilizado o procedimento proposto por Perry & Tan (1972), com a reação persistindo por 72 horas adicionais, a uma temperatura de 50°C.

Os ensaios feitos sobre a amostra de

elevada razão Mg/Ca, assumida como padrão natural de magnesita após a extração de dolomita, se iniciaram com exame por difratometria de raio X, que confirmou a análise química, indicando apenas a presença de magnesita. A amostra foi atacada por  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 50°C, com extrações após 24, 96 e 196 horas. Para examinar a presença e intensidade de reação a 25°C, cinco outras alíquotas desta amostra foram atacadas a esta temperatura, com extrações sendo feitas a, respectivamente, 4 - 12 - 22,5 horas; 24 - 360 e 769 horas; 48 e 1144 horas; 72 horas e 144 horas. Finalmente, para testar a contaminação entre as fases carbonáticas, uma amostra padrão de calcário dolomítico (IPT 248) foi moída a 150# e analisada pelo procedimento de McCrea (1950) anteriormente descrito.

## RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

As razões isotópicas de carbono e oxigênio das amostras de magnesititos do Depósito de Campo de Dentro estão apresentadas como referência na Tabela 1, bem como as dosagens em Ca e Mg, obtidas por ICP-AES no CENA. Estes resultados isotópicos mostraram-se compatíveis com os dados disponíveis na literatura e obtidos para rochas similares a partir dos mesmos procedimentos laboratoriais, como exposto na Figura 1.

O diagrama da Figura 1 mostra que os resultados produzidos pelos laboratórios do CENA replicam os presentes na literatura para depósitos semelhantes. Por outro lado, os resultados obtidos com o *padrão natural de magnesita*, não replicam os dados de Al-Aasm et al. (1990), como apresentado na Tabela 2. Em ataque a 50°C, foi obtido gás já a 24 horas, sem atingir a estabilidade isotópica para o carbono, indicando eventual contaminação, embora a estabilidade do oxigênio tenha sido atingida

Tabela 1 - Composição em Mg e Ca em %, razões Mg/Ca e  $\delta^{13}\text{C}_{\text{(PDB)}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{(SMOW)}}$  em permil das amostras de magnesititos do Depósito de Campo de Dentro.

Ca (%)	Mg (%)	Mg/Ca	dolomita $\delta^{13}\text{C}_{\text{(PDB)}}$	dolomita $\delta^{18}\text{O}_{\text{(SMOW)}}$	magnesita $\delta^{13}\text{C}_{\text{(PDB)}}$	magnesita $\delta^{18}\text{O}_{\text{(SMOW)}}$
1,73	23,4	14	-0,71	11,61	-0,36	10,05
1,42	22,7	16	-0,66	12,23	-0,30	10,85
0,73	22,9	31	-0,57	12,08	-0,29	10,65
0,46	24,4	53	-0,86	12,42	-0,62	11,09
0,23	26,0	113	-0,90	12,53	-0,23	10,40
0,21	26,2	125	-0,87	12,66	-0,54	10,33
0,19	24,3	128	-1,41	11,56	-0,54	10,32
0,12	26,7	223	-0,48	12,86	-0,32	11,00

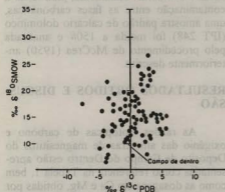


Figura 1 - Diagrama  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \times \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  de magnesitas de magnesititos. Dados disponíveis na literatura e a composição média do Depósito de Campo de Dentro:  $\delta^{13}\text{C} = -0,38$  e  $\delta^{18}\text{O} = 10,52$  (Modificado de Kralik et al., 1989).

já a esse tempo. Na extração feita após 96 horas, verifica-se estabilidade isotópica de ambos os elementos, sem evidências de contaminação, o que implica em abertura inequívoca de magnesita, o que pode ser comprovado pelas razões isotópicas da extração feita a 196 horas, enquanto os dados de Al-Aasm et al. (1990) indicam um mínimo de 240 horas a essa temperatura para análises isotópicas acuradas deste mineral. A maior vulnerabilidade da amostra natural ao ataque ácido, se comparada à

Tabela 2 - Produção de CO<sub>2</sub> (µmoles) e composição isotópica de carbono (PDB) e oxigênio (SMOW) a partir de amostra natural de magnesita moída abaixo de 150#. Ataque por H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 100% e a 50° C.

TEMPO (horas)	PRODUÇÃO CO <sub>2</sub> (µmoles CO <sub>2</sub> )	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
24	59	-0,63	10,85
96	164	-0,35	10,31
169	230	-0,30	10,32

das amostras puras, estudadas por Al-Aasm et al. (1990), deve-se, possivelmente, à inevitável presença de microcomponentes em carbonatos naturais (Kolthoff et al., 1989), introduzindo distorções nas celas unitárias e as tornando menos resistentes a ataques ácidos.

Em estudo semelhante, para obter as composições isotópicas de dolomitas e magnesitas, Aharon (1988) verificou que os procedimentos tradicionais mostravam-se adequados, observando variações de 0,15‰ nas razões isotópicas de carbono e oxigênio em extrações feitas a 48, 72 e 96 horas, com abertura de apenas 19 a 73% da amostra. Os dados ora apresentados replicam os daquele autor, uma vez que verificaram-se pequenas diferenças (0,35‰) ou variações abaixo do erro analítico, entre extrações feitas entre 24 e 169 horas.

Verificou-se, entretanto, uma liberação de gás mais lenta que a encontrada por Aharon (1988), com apenas 42% da amostra sendo aberta após 169 horas de ataque ácido. Pela curva da Figura 2, apenas 26% da amostra teria sido atacada após 72 horas, tempo para extração adotado internacionalmente. Observe-se que Al-Aasm et al. (1990) mostram a abertura de cerca de 12% após 72 horas para amostras moídas a <200# e apenas 6% para granulometria entre 100 e 140#.

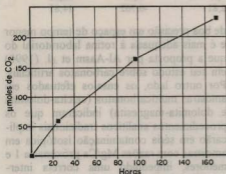


Figura 2 - Produção parcial de CO<sub>2</sub> na reação de magnesita com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em função do tempo. Temperatura de reação: 50°C. Granulometria de moagem a 150#

Os ensaios desenvolvidos sobre a amostra considerada como padrão natural de magnesita, em reação a 25°C em cinco sub-amostras iguais, geraram os dados expostos na Tabela 3.

Os resultados mostram um ataque muito lento da magnesita, com evidências de contaminação, na primeira extração, por traços de calcita e/ou dolomita de inevitável presença em carbonatos de origem natural. A estabilidade isotópica foi relativamente atingida após 144 horas e, mesmo após 1174 horas de reação a 25°C, apenas 15% da amostra foi aberta. Os dados demonstram assim a pequena importância da contaminação por extração involuntária de

CO<sub>2</sub> de magnesita, durante a extração de gás de dolomita e calcita, pelo procedimento de McCrea (1950).

A aparente estabilidade na produção de gás a 25°C pode dever-se ao aumento da pressão no tubo de reação, sugerindo a necessidade de remoção simultânea de CO<sub>2</sub>, para completar a reação e atingir a estabilidade isotópica (Fig. 3). A necessidade de temperaturas mais elevadas para um ataque ácido eficiente de magnesita fica evidente, corroborando procedimentos como os adotados por Cornides & Kusakabe (1977), que fizeram a reação a 95°C.

O padrão de calcário dolomítico IPT 248 sofreu ataque ácido segundo os procedimentos tradicionais de McCrea, verificando-se, após 72 horas de reação, abertura de 81% da amostra. Embora o resíduo sólido não tenha sido estudado, é evidente que mais de 20% da dolomita presente não foi aberta em 72 horas a 25°C, tendo em vista que a calcita presente foi prioritariamente digerida no ataque. Isto implica em obter-se razões isotópicas de carbonatos menos solúveis (siderita, magnesita) com erros proporcionais ao teor de dolomita que é apenas parcialmente extraída. Nos dados de Almeida (1990) esta contaminação certamente ocorreu, porém não de forma a prejudicar seriamente o conjunto de dados, uma vez que a dolomita ocorria em baixas porcentagens na maior parte das amostras. Verifica-se na Tabela 1, entretanto, que a diferença entre as composições isotópicas de carbono e oxigênio de dolomitas e magnesitas é menor nas amostras mais dolomíticas do que naquelas de elevada razão Mg/Ca, o que pode dever-se à contaminação. Recomenda-se, portanto, para amostras de multicarbonatos calcita-dolomita-magnesita, um ataque ácido adicional (desprezando-se o gás extraído), de 2 horas a 25°C para eliminar resíduos de calcita e 2 horas a 50°C para dolomita.

Tabela 3 - Tempo de reação (horas) com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 100% a 25°C, produção de CO<sub>2</sub> (µmoles) e δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> e δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub>. (\* = dados inexistentes). Amostras moídas a 150#.

Sub-amostra	tempo de reação (horas)	produção de CO <sub>2</sub> (µmoles)	δ <sup>13</sup> C	δ <sup>18</sup> O
1	4	1,79	-3,71	21,17
1	12	5,35	*	18,08
1	22,5	9,09	-1,60	16,36
2	24	7,42	-1,66	16,22
2	360	50,58	-0,612	14,36
2	769	82,35	-0,306	*
3	48	11,49	-1,92	16,50
3	1174	83,17	*	*
4	72	18,73	-1,37	15,31
5	144	32,81	-0,762	14,81

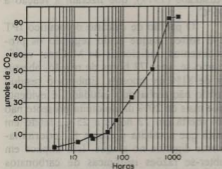


Figura 3 - Produção de CO<sub>2</sub> (µmoles) em função do tempo. Dados da Tabela 3.

Outra importante variável é a granulometria das amostras após a moagem, aspecto também considerado por Al-Aasm et al. (1990) e por Almeida & Wunder (1993). O primeiro trabalho indica uma granulometria mais fina (400#) para possibilitar a abertura de magnesita, enquanto o último sugere um controle da granulometria entre 150 e 300#, a qual permite ataque efetivo da magnesita e não apresenta abertura precoce de magnesita durante a extração de gás referente a dolomita.

## CONCLUSÕES

A metodologia de ataque ácido tradicional produziu resultados considerados

de boa precisão em espaço de tempo menor e é mais adequada à rotina laboratorial do que a proposta por Al-Aasm et al. (1990) em seu estudo sobre carbonatos artificiais. Por outro lado, os ensaios efetuados em amostras multicarbonatos (calcita-dolomita e dolomita-magnesita) indicaram que os procedimentos analíticos tradicionais implicarão em séria contaminação isotópica em amostras com razões Mg/Ca próximas a 1 e menores, impedindo uma correta interpretação de dados deste tipo. Para tais casos indica-se uma extração extra e descarte de gás para eliminar resíduos de carbonatos mais solúveis não totalmente extraídos. Em amostras essencialmente magnésiticas, embora a possibilidade de contaminação sensível seja pequena e insuficiente para mascarar as razões isotópicas, também se recomenda uma extração extra a 50°C e descarte do gás produzido, para maior confiabilidade do dado obtido.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as facilidades fornecidas para a execução deste trabalho pela IBAR NORDESTE S.A. (Grupo Votorantim) por intermédio de seu diretor, Dr. Clóvis Scripilitti, bem como ao Dr. Eichii Matsui pelas sugestões e à Sra. Antônia Perez, pelos trabalhos laboratoriais. Este



trabalho é uma contribuição ao International Correlation Programme 342 - Geochronology and Isotopic Characterization of Metallogenic Provinces in South America.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHARON, P. (1988) A stable isotope study of magnesites from the Rum Jungle uranium field, Australia: implications for the origin of strata-bound massive magnesites. **Chemical Geology**, **69**: 127-145.

AL-AASM, I.S.; TAYLOR, B.E.; SOUTH, B. (1990) Stable isotopes analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. **Chemical Geology**, **80**:119-125.

ALMEIDA, T.I.R. (1990) **Magnesita do depósito de Campo de Dentro, Serra das Éguas, Bahia Geoquímica e Gênese**. São Paulo, 153p. (Tese de Doutorado - Instituto de Geociências/ USP).

ALMEIDA, T.I.R.; WUNDER, E. (1993) Aplicação dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carbonatos hiper-magnesianos de Iguatu, Ceará: indicações genéticas, discussões sobre a resistência diferencial de carbonatos frente a eventos metamórficos e ensaio metodológico. (Relatório de atividades de Ini-

ciação Científica CNPQ/RUSP - 107.163/92-6. IGc/USP).

CORNIDES, L.; KUSAKABE, M. (1977) Preparation of carbon dioxide from magnesite for isotopic analysis. **Fresenius Analytical Chemistry**, **287**:310-311.

FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J.R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. **U. S. Geological Survey Professional Paper**, **440KK**:1-12.

KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E.B.; MEEHAN, E.J.; BRUCKENTEIN, S. (1989) **Quantitative Chemical Analysis**. 4. ed. London, MacMillan. 1199p.

KRALIK, M.; AHARON, P.; SCHRÖLL, E.; ZACHMANN, D. (1989) Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review. **Monograph Series on Mineral Deposits**, **28**:232-254.

McCREA, J.M. (1950) On the isotope geochemistry of carbonates and a paleotemperature scale. **Journal of Chemical Physics**, **74**: 174-196.

PERRY, E.C.; TAN, F.C. (1972) Significance of oxygen and carbon isotope variation in Early Precambrian cherts and carbonate rocks of Southern Africa. **Bulletin of the Geological Society of América**, **83**(3):647-664.

M.Z. Moreira - Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP - Piracicaba - Brasil

T.I.R. Almeida - Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada, Instituto de Geociências/USP - Caixa Postal 11.348 CEP 05422-970 São Paulo, Brasil.