

ESTUDOS QUÍMICO-ESPECTROGRÁFICOS E ROENTGENOGRÁFICOS DA HIDROMAGNOCALCITA

J. E. de Paiva Netto
e R. A. Catani

Material bastante interessante e desde muito tempo conhecido, é um tipo de calcáreo que se encontra na região de Rio Claro, chamado, vulgarmente, de "marmorina". Esta denominação é conhecida, sobretudo, entre os fabricantes de cal de Rio Claro.

Tendo recebido a Secção de Agrogeologia, em meados de 1944, uma amostra de "marmorina" para ser executada a análise química, principalmente com relação ao teor em CaO e MgO, foi com surpresa que constatamos teor em H₂O relativamente alto, a não ser que esta estivesse fazendo parte da estrutura química do mineral. Além do mais, para uma amostra com tão pequeno teor em SiO₂, faltava muito CO₂ para que se tratasse de um tipo de calcáreo dolomítico.

Executando a análise química da amostra em questão, e pouco mais tarde em mais duas outras (quadro I), por nós mesmos colhidas da jazida Witte (Foto 1 a 3; o martelo - Foto 2 - mostra a zona ou camada principal da marmorina e está a cerca de 4,5 metros de profundidade nessa jazida), ficamos, assim, quase certos de que se tratava de um mineral, em que parte do CO₃⁻ tinha sido substituído por OH⁻ e, portanto, ou o cálcio, ou o magnésio, ou partes de ambos se encontravam na forma de hidrato.

QUADRO I
ANÁLISES EXECUTADAS NA SECÇÃO DE AGROGEOLOGIA
(Analista : R. A. Catani)

	R-1479	R-1482	R-1490
CaO	34,30	34,90	34,40
MgO	22,80	22,74	22,92
SiO ₂	4,23	3,52	4,20
CO ₂	26,94	27,10	26,67
H ₂ O acima de 110°C	9,96	10,20	10,52
Não determinados	1,77	1,54	1,29
Total	100,00	100,00	100,00

Densidade média do material: cerca de 2,52.

Procurando na literatura, logo nos certificamos de que já eram conhecidos minerais que de fato correspondiam bem à nossa análise química e que possuíam a fórmula seguinte : $\text{CaCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2$, chamados "hidromagnocalcita" (2, 3).

O problema nos interessou muito, sobretudo porque na literatura pouco encontramos com relação a estudos roentgenográficos, os quais naturalmente iam esclarecer-nos facilmente a questão. A água poderia estar em parte, ou totalmente ligada ao cálcio e não ao magnésio, e isto fez com que executássemos estudos roentgenográficos da "marmorina".

Em nossos trabalhos roentgenográficos usamos o aparelho de marca "Siemens — Berlin" (1).

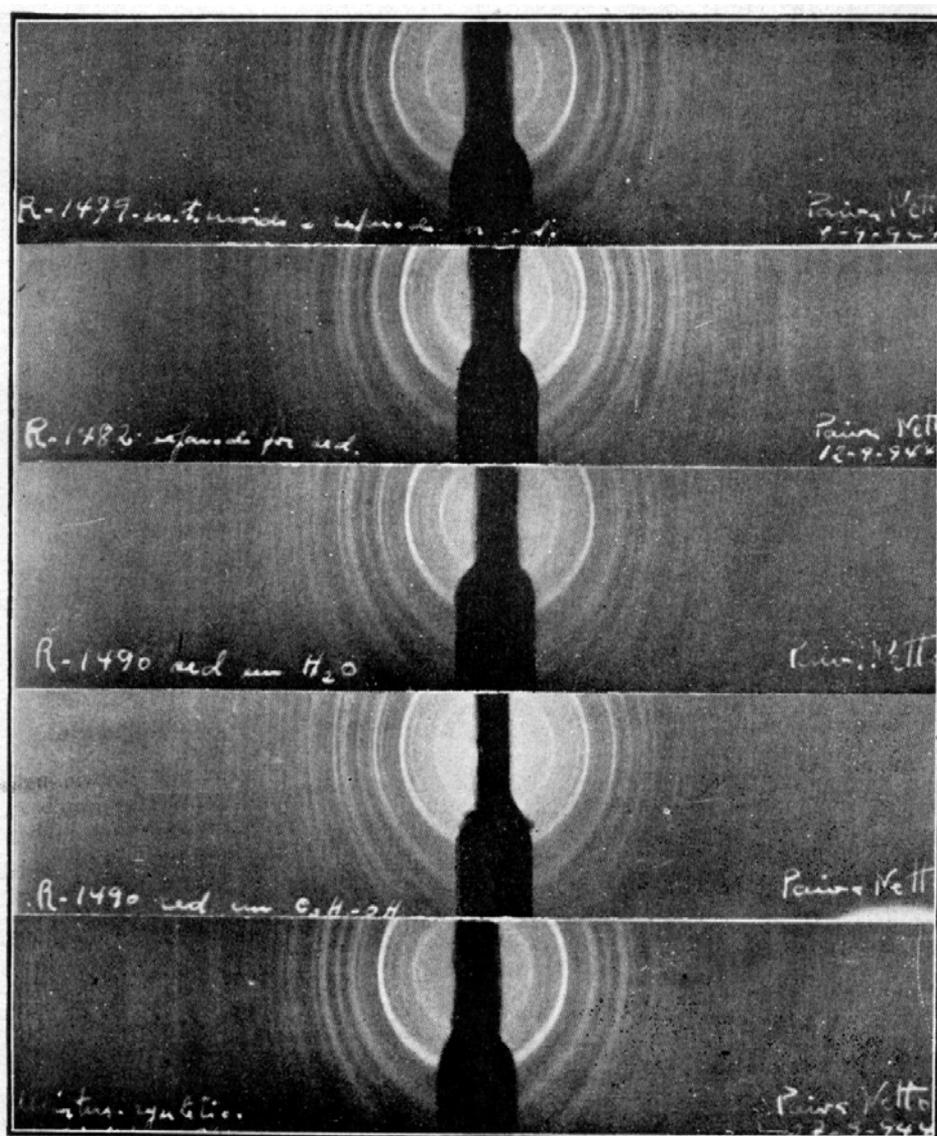
As preparações foram feitas em tubo de Mark, e naturalmente pelo método de Debye-Scherrer e Hull.

O material foi primeiro finamente pulverizado em moinho de bola de porcelana (cêrca de 18 horas de rotação) e ainda separada por sedimentação a fração menor do que 2 microns, a qual serviu para encher os tubinhos de Mark. Usamos água para a separação por sedimentação. Êste tratamento não influenciou para fins roentgenográficos na hidrólise do material e, para confirmação, fizemos, em separado, com uma das amostras (R-1490), a sedimentação em álcool etílico a 99%; o roentgenograma N.º 4 mostra o material sedimentado em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Por fim, para clareza imediata do roentgenograma-problema, tiramos um outro (o de n.º 5 — mistura sintética de $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ produto Kahlbaum-Schering), de uma mistura sintética e constituída nas proporções que revelou a análise química por carbonato de cálcio precipitado Kahlbaum-Schering mais hidróxido de magnésio também Kahlbaum-Schering.

A figura n.º 1 facilita-nos a comparação dos 5 roentgenogramas ; os três primeiros representam as 3 amostras ; o 4.º mostra o mesmo material do 3.º, porém sedimentado em álcool etílico a 99%.

Esta preparação, sedimentada em $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, foi feita para verificar se as procedidas em água sofriam alguma hidrólise do material, que desse para acusar roentgenograficamente, sem separações prévias. O 5.º e último roentgenograma mostra a mistura sintética de $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ nas proporções acusadas pela análise química das amostras 1 a 3. Com êstes estudos fica esclarecida a estrutura cristalina dos componentes da "marmorina" : trata-se de um tipo de hidromagnocalcita e não propriamente um tipo de dolomita, como vinha sendo considerado até agora.



R — 1479
 sed. em H₂O
 I

R — 1482
 sed. em H₂O
 II

R — 1490
 sed. em H₂O
 III

R — 1490
 sed. em
 C₂H₅OH
 IV

Mistura sin-
 tética CaCO₃
 + Mg(OH)₂
 V

Fig. 1

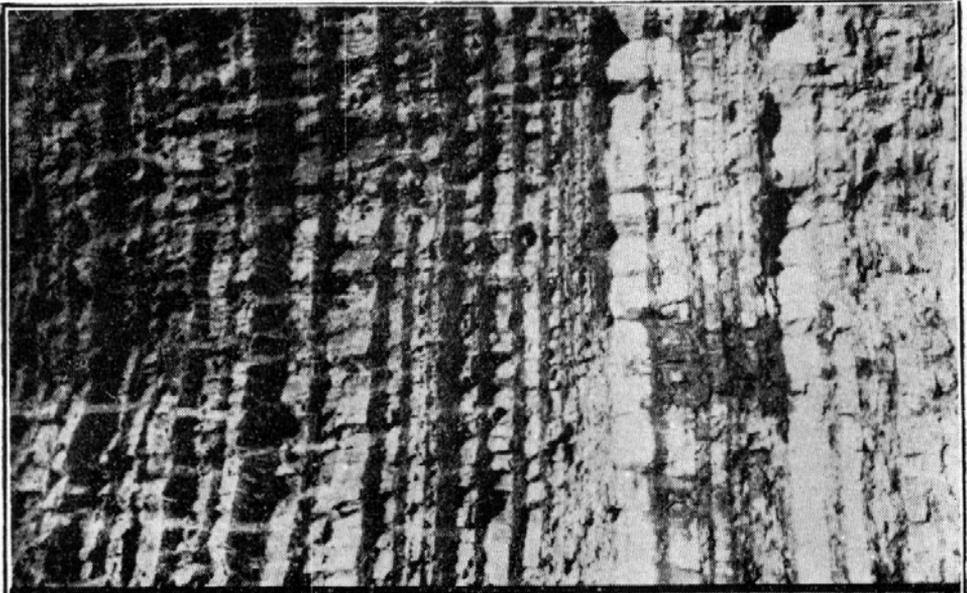


Foto III



Foto II

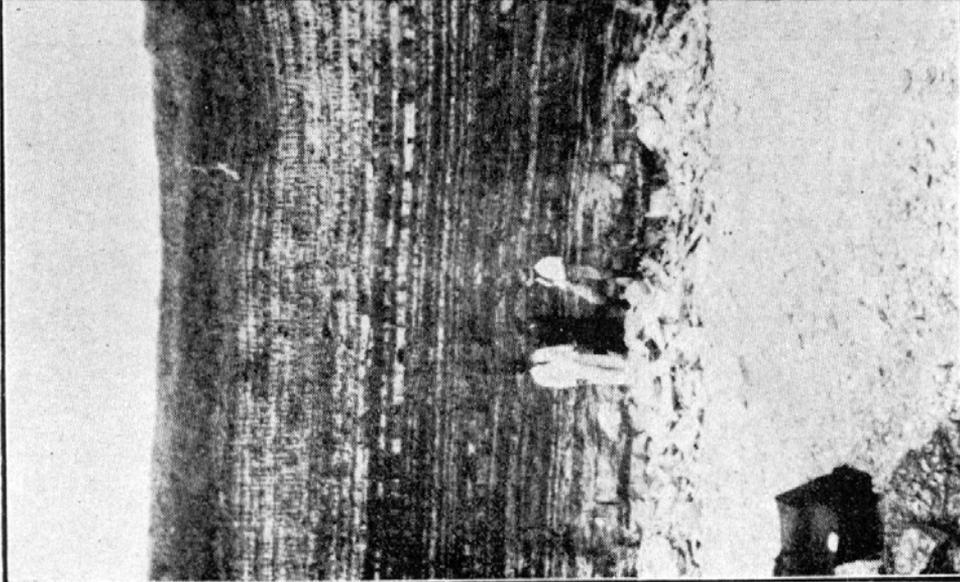


Foto I

Além das duas análises atrás consideradas, resolvemos pesquisar espectrograficamente os elementos que por ventura existissem em teores totalizando menos do que 0,1%.

Para as análises espectrográficas, o material foi pulverizado finamente em gral de ágata e levado sobre eléctrodos de grafite para ser volatilizado e fotografados os respectivos espectros.

Usamos 5000 volts no arco, o tempo de exposição foi de 10 segundos, a fenda de 0,05 mm ; o filme super XX Kodak e o espectrógrafo de rede — Dietert. A fonte de produção dos 5000 volts é a A.R.L. — Dietert. A região do espectro estudada foi a de 2.280 — 4900 Å.

Nesta análise espectrográfica somente analisamos o material "in natura", isto sem procurar encontrar elementos outros que pudessem estar presentes, porém, em teores abaixo de sua sensibilidade às condições descritas.

Seguem os elementos que com toda a certeza se achavam presentes em nossas espectrografias, e que são : Mn, Fe, Al, Sn, Cu, Na, Sr, Zn e Pb.

S U M M A R Y

In the vicinity of the city of Rio Claro (S. Paulo, Brazil) occurs a type of calcareous rock which was studied chemically, spectrographically and roentgenographically. The roentgenograph investigations showed that the rock belong to the **hydromagnocalcite**, $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$, and not the dolomitic type as it was considered up to the present. The first four roentnogramms show the crystalline structure of the mineral and the fifth the crystalline structure of the synthetic mixture of $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ in the proportions indicated by the chemical analysis of table I.

The spectrographical analysis revealed the presence of : Mn, Fe, Al, Sn, Cu, Na, Sr, Zn and Pb, the percentages of which reached a value less than 0,1%.

L I T E R A T U R A C I T A D A

1. **Endell, K.** Pesquisas radioscópicas de argilas e sua importância técnico-econômica. Bol. Técn. Inst. Agr. do Estado de S. Paulo 31 : 25-40. 1937.
2. **English, G. L.** *Em* Descriptive list of the new minerals, 1892-1938. Mc Graw-Hill Book Comp. Inc. New York and London. 1939.
3. **Glatzel, E.** *Em* Centralblatt fuer Mineralogie, Geologie u. Paleantologie pg. 307-311. 1918.

E X P L I C A Ç Ã O D A S F O T O S

FOTO I — O corte de cerca de 5 m de profundidade, visto de longe.

FOTO II — Vê-se o martelo na principal camada de "marmorina".

FOTO III — Detalhes do corte anterior, contendo a camada de "marmorina". Observam-se estratos mais ou menos silicificados e entremeados por outros de restos de matéria orgânica turfosa.