

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Julliana da Fonseca Alves

Espectroscopia Raman aplicada à análise mineralógica

Juiz de Fora

2024

Julliana da Fonseca Alves

Espectroscopia Raman aplicada à análise mineralógica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alves, Julliana da Fonseca.

Espectroscopia Raman aplicada à análise mineralógica / Julliana da Fonseca Alves. -- 2024.

103 p.

Orientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. Espectroscopia Raman. 2. Minerais. 3. Carbonatos. 4. Sulfatos. 5. Raman Ressonante. I. Oliveira, Luiz Fernando Cappa de, orient. II. Título.

Julliana da Fonseca Alves

Espectroscopia Raman aplicada à análise mineralógica

Dissertação
apresentada ao
Programa de Pós-
graduação em
Química da Universidade
Federal de Juiz de
Fora como requisito
parcial à obtenção do
título de Mestre em
Química. Área de
concentração: Química.

Aprovada em 19 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Fabiano Richard Leite Fausltich

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Celly Mieko Shinohara Izumi

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 09/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Professor(a)**, em 19/02/2024, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Celly Mieko Shinohara Izumi, Professor(a)**, em 19/02/2024, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiano Richard Leite Faulstich, Usuário Externo**, em 19/02/2024, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1656890** e o código CRC **267819D6**.

Dedico este trabalho aos meus amigos com quem dividi meus momentos bons, ruins e muito ruins ao longo da escrita deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meu orientador, Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira, pela confiança e pela oportunidade de ser sua orientanda e por todos os conselhos e ensinamentos. Aos meus colegas de pós-graduação, Patrick, Thaís e Mariana, pelos incentivos e cafés com biscoito. A Dr. Lenize e ao Dr. Linus Pauling, que me ajudaram com suas experiências de vida e academia. Aos alunos de iniciação científica pelo apoio que recebi para cumprir as demandas de trabalho.

Agradeço em especial a minha amiga de casa Ana, que me acompanha desde a primeira vez que cheguei a Universidade Federal de Juiz de Fora e que me apoiou todos os dias de luta e glória desde então. Agradeço também as minhas amigas Larissa, Letícia e Edna, que me seguraram em todos os momentos de instabilidade, aos meus amigos Pedro e Matheus, que não me deixaram desacreditar de meu potencial.

Agradeço a minha família, aos meus pais, Julecir e Rosana, às minhas irmãs, Nathália e Priscila, ao nosso cachorro, Borisinho, por me ajudarem com todo apoio possível para que eu começasse meu caminho na carreira acadêmica e por entenderem meu distanciamento. Agradeço a minha madrinha, Gisele, que me inspirou desde criança a ser uma cientista, uma mulher independente e a correr atrás de meus grandes objetivos.

Agradeço ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora e a todos os professores com os quais tive a oportunidade de aprender. A todos os colegas do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, do qual faço parte. A Igor e Maria Eduarda pela ajuda nas medidas de espectro de energia dispersiva. Ao Centro de Tecnologia Mineral e ao Museu Nacional, vinculado a Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela doação das amostras e por tornar este trabalho possível. Agradeço ao Laboratório de Espectroscopia Molecular, da Universidade de São Paulo, pela colaboração que me permitiu fazer algumas medidas Raman.

Por fim, agradeço à Petrobras pelo financiamento do projeto de pesquisa que garantiu a minha bolsa de mestrado durante todos os meses e as agências de fomento FAPEMIG e FINEP que garantiram os espectrômetros Raman disponíveis no laboratório.

RESUMO

Este trabalho surge em resposta à carência de estudos abrangentes que abordem o comportamento espectroscópico em relação às características estruturais de um conjunto de minerais que envolvem íons carbonato e sulfato. Neste sentido, explorando o potencial da técnica Raman, uma análise abrangente das propriedades espectroscópicas de cristais foi desenvolvida para diferentes amostras de minerais variando as condições de obtenção dos espectros, principalmente a linha de excitação. O trabalho se divide em discussões a respeito de vários resultados envolvendo o deslocamento, a largura a meia altura e a intensidade relativa das bandas Raman de acordo com as mudanças de ambiente químico para os dois ânions predominantes, seja por uma substituição catiônica, quanto por alteração no arranjo cristalino. Foram observadas variações no espectro Raman que indicam influência do hábito cristalino dos minerais nas intensidades relativas observadas no espectro, além da interferência do *spot* do laser utilizado na medida. O trabalho não apenas apresenta contribuições científicas pelos resultados obtidos, mas também pela abordagem no tratamento e interpretação dos dados coletados. Além disso, três capítulos especiais enriquecem a discussão, oferecendo novas perspectivas a respeito do espectro de rodocrosita, siderita, azurita e malaquita. Para esses dois últimos, apresentam-se considerações sobre possíveis efeitos de Raman ressonante não convencionais, associados a intensificação de modos não totalmente simétricos.

Palavras-chave: carbonato; sulfato; espectroscopia Raman; calcita; gipsita; azurita; malaquita; rodocrosita; Raman ressonante.

ABSTRACT

This work has emerged in response to the lack of comprehensive studies addressing spectroscopic behavior concerning the structural characteristics of a set of minerals involving carbonate and sulfate ions. In this regard, by exploring the potential of the Raman technique, a comprehensive analysis of the spectroscopic properties of crystals has been developed for different mineral samples, varying the conditions for obtaining spectra, with a primary focus on the excitation line. The work is divided into discussions on various results involving the shift, half-width, and relative intensity of Raman bands according to changes in chemical environments for the two predominant anions, either through cationic substitution or alterations in the crystal arrangement. Variations in the Raman spectrum were observed, indicating the influence of the crystal habit of minerals on the relative intensities, along with the interference of the laser spot used in the measurement. The work not only presents scientific contributions through the obtained results but also through the innovative approach in treating and interpreting the collected data. Furthermore, three special chapters enrich the discussion, providing new perspectives on the spectra of rhodochrosite, siderite, azurite, and malachite. For the latter two, considerations are presented regarding possible unconventional resonant Raman effects associated with the intensification of non-totally symmetric modes.

Keywords: carbonate; Sulfate; Raman spectroscopy; calcite; gypsum; azurite; malachite; rhodochrosite; resonance Raman.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1.1 - Sistemas cristalinos.....	19
Quadro 3.1 - Informações gerais sobre as amostras estudadas.....	25
Figura 5.1.1 - Espectros Raman para uma amostra de cada um dos minerais carbonatos romboédricos. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 532 nm, 10 espectros acumulados em 10s de tempo de acumulação, 20 mW de potência do laser e 3 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	36
Figura 5.1.2 - Espectros Raman das amostras de witherita e aragonita na região de 1500 a 50 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	37
Figura 5.1.3 - Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 1300 a 300 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	38
Figura 5.1.4 - Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 1250 a 1060 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	39
Figura 5.1.5 - Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 300 a 100 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	40
Figura 5.1.6 - Espectros Raman das amostras de gipsita e anidrita na região de 1300 a 300 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral.....	41
Figure 5.1.7 - Espectros Raman das amostras de gipsita e anidrita na região de 300 a 50 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm ⁻¹ de resolução espectral	42
Figure 5.1.8 - Espectros Raman das amostras de anidrita e aragonita na região de 300 a 100 cm ⁻¹ . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros	

acumulados, 500 (aragonita) e 300 (anidrita) mW de potência do laser e 1 cm⁻¹ de resolução espectral..... 43

Figura 5.2.1 - Espectros Raman para o estiramento simétrico, usando 532 nm como fonte de excitação para calcita, magnesita e dolomita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 532 nm, 10 espectros acumulados em 10s de tempo de acumulação, 20 mW de potência do laser e 3 cm⁻¹ de resolução espectral..... 45

Figura 5.3.1 - Espectros Raman obtido para as amostras de calcita A, B, C D e E; são exibidos apenas os modos de simetria E_g, normalizados pela banda do estiramento assimétrico em 1437 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm com uma potência de laser de 500 mW, 512 espectros acumulados e 1 cm⁻¹ de resolução espectral..... 49

Figure 5.3.2 - Espectros Raman das amostras de calcita (A), magnesita (A) e dolomita (D) na região de 1500 a 125 cm⁻¹ evidenciando apenas os modos de simetria E_g normalizados pela banda de deformação de ângulo. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência do laser e 1 cm⁻¹ de resolução espectral..... 51

Figura 5.3.3 - Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C normalizados pelo modo A_g em 1086 cm⁻¹. A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (DE LA PIERRE *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm⁻¹ de resolução espectral 52

Figura 5.3.4 - Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C normalizados pelo modo B_{1g} em 1462 cm⁻¹. A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (DE LA PIERRE *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm⁻¹ de resolução espectral 53

Figura 5.3.5 - Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C, normalizados pelo modo B_{2g} em 208 cm⁻¹ e pelo modo B_{3g} em 701 cm⁻¹. A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (DE LA PIERRE *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm⁻¹ de resolução espectral 54

Figura 5.3.6 - Espectros Raman para as amostras de dolomita A, B, C e D normalizados pelo estiramento assimétrico (E_g) e pelo estiramento simétrico (A_g). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	55
Figura 5.3.7 - Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita em 1064 nm, normalizado pelo modo B_{1g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	56
Figura 5.3.8 - Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita em 1064 nm, normalizado pelo modo A_g . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	56
Figura 5.3.9 - Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita normalizado pelo modo B_{2g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	57
Figura 5.3.10 - Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita, normalizado pelo modo B_{3g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	57
Figura 5.3.11 - Espectros Raman para as amostras de A, B e C de gipsita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	58
Figura 5.3.12 - Espectros Raman para as amostras de A e B de selenita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	59
Figura 5.3.13 - Espectros Raman para as amostras de A, B e C de barita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.....	60
Figura 5.4.1 - Espectros Raman para a amostra de C de calcita obtidos nas quatro linhas de excitação disponíveis. São apresentadas duas regiões: de 1500 a 1090 cm^{-1} e de 1000 a 400 cm^{-1}	

¹. O espectros para 1064 nm foram obtidos em 500 mW de potência do laser, 512 espectros acumulados e 1 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 785 nm foram obtidos em 100 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução.....61

Figura 5.4.2 - Espectros Raman para a amostra de C de calcita obtidos em 633 e 532 nm na faixa de 800 a 100 cm⁻¹. Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução.....62

Figura 5.4.3 - Espectros Raman para a amostra de A de dolomita obtidos em 785, 633 e 532 nm na faixa de 1500 a 150 cm⁻¹. Os espectros em 785 nm foram obtidos em 100 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm⁻¹ de resolução..... 63

Figura 5.4.4 - Espectros Raman para a amostra de B de magnesita obtidos em 1064 nm na faixa de 800 a 100 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos em 500 mW de potência de laser, 512 espectros acumulados 1 cm⁻¹ de resolução..... 64

Figura 5.5.1 - Mapeamento de quatro pontos das amostras de aragonita para uma mesma região de cada amostra utilizando as linhas de excitação em 532, 633 e 785 nm..... 65

Figura 5.5.2 - Espectros Raman para a amostra de aragonita B para diferentes fontes de excitação.....66

Figura 5.5.3 - Espectros Raman para as amostras de barita A e B obtidos em diferentes linhas de excitação. Foram feitos mapeamentos de uma mesma região67

Figura 5.6.1 - Espectros Raman para as amostras de calcita (A) e rodocrosita (A e B) em 1064 nm normalizados pela banda de libração. São apresentados apenas os modos de simetria E_g . Os espectros foram obtidos em 500 mW de potência de laser, 512 espectros acumulados 1 cm^{-1} de resolução.....	68
Figura 5.6.2 - mapeamento com 16 pontos da amostra de rodocrosita B em 532 nm na região de menor número de onda.....	79
Figura 5.6.3 - Imagens Raman geradas a partir da integração das bandas L e T de mapeamentos da amostra de rodocrosita A.....	70
Figura 5.6.4 - Três mapeamentos obtidos com a linha de excitação de 532 nm para a amostra de rodocrosita D.....	70
Figura 5.6.5 - Três mapeamentos obtidos com a linha de excitação de 532 nm para a amostra de rodocrosita C.....	71
Figura 5.6.6 - Identificação da banda em 145 cm^{-1} em algumas regiões dos mapeamentos...	72
Figure 5.7.1 - Espectros Raman para azurita entre $1520\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram normalizados pela banda em 1092 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico da ligação C-O.....	73
Figura 5.7.2 - Espectro de reflectância da azurita.....	74
Figura 5.7.3 - Comparação entre os espectros obtidos em 785 e 532 nm para a amostra de azurita em mistura com nitrato de sódio.....	75
Figura 5.7.4 - Espectros Raman para malaquita entre $1550\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram normalizados pela banda em 1493 cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico da ligação C-O.....	75
Figura 5.7.5 - Espectro de reflectância da malaquita.....	76
Figure 5.8.1 - Espectros Raman para a amostra de siderita em comparação com a amostra de calcita para a região onde se observa a deformação de ângulo e os modos externos.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.2.1 - Largura a meia altura para alguns minerais carbonatos..... 46

Tabela 5.2.2 - Largura a meia altura para alguns minerais sulfatos..... 48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	24
3	METODOLOGIA.....	25
4	ANÁLISE VIBRACIONAL.....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	DESLOCAMENTO DA BANDA RAMAN.....	34
5.2	LARGURA A MEIA ALTURA DA BANDA RAMAN.....	43
5.3	INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN.....	46
5.4	INFLUÊNCIA DA LINHA DE EXCITAÇÃO.....	60
5.5	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO <i>SPOT</i> DO LASER	64
5.6	CASO ESPECIAL RODOCROSITA.....	67
5.7	CASO ESPECIAL AZURITA E MALAQUITA	72
5.8	CASO ESPECIAL SIDERITA.....	77
6	CONCLUSÃO	79
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	ANEXO A - Trabalhos desenvolvidos dentro da dissertação.....	85

1 INTRODUÇÃO

Por definição, um mineral é conceituado como um sólido cristalino de ocorrência natural e inorgânica, caracterizado por uma composição química definida (Nesse, 2004). Inicialmente reconhecidos como constituintes intrínsecos das rochas, os minerais também podem ser encontrados como entidades individuais, manifestando-se em cavidades ou nos meios circundantes sob a forma de cristais poliédricos (Correns, 1969). A cristalinidade, nesse contexto, refere-se à organização molecular periódica e ordenada dos minerais (Ashcroft; Mermin, 1976). A regularidade geométrica dos ângulos e faces em um cristal – neste contexto, entende-se a perspectiva macroscópica – foi historicamente correlacionada à sua composição química até a sua validação pela determinação da primeira estrutura cristalina por William e Lawrence Bragg em 1913, por meio do desenvolvimento da técnica de cristalografia de raios X (Ashcroft; Mermin, 1976).

Uma característica distinta dos cristais é a "direcionalidade", que está vinculada diretamente à anisotropia de propriedades físicas como forma externa, clivagem, cor, dureza e condutividade térmica, sendo uma característica – a direcionalidade – inerente a todos os tipos de cristais. Importante notar que cristais de alta simetria não manifestam dependência direcional para certas propriedades físicas, como a transmissão de luz, por exemplo, sendo considerados isotrópicos, mas essa isotropia não se estende para todas as características desse cristal (Correns, 1969). A influência da direcionalidade no crescimento mineral resulta em cristais com morfologia regular e superfícies planas – não formas esféricas que seria o resultado de um crescimento sem favorecimento para nenhuma direção – sendo também dependente das condições termodinâmicas e cinéticas do processo de crescimento, gerando diferentes morfologias cristalinas (macroscópicas) denominadas como hábito cristalino. (Nesse, 2004; Wenk; Bulakh, 2016).

Matematicamente, uma rede cristalina é uma construção que preenche um espaço infinito e respeita determinadas operações que relacionam pontos equivalentes. Essas operações são descritas em termos de elementos e operações de simetria que definem um grupo de ponto (Navrotsky, 1994). O grupo de ponto é uma classificação que engloba a aplicação das operações de simetria e recebe esse nome pois ao menos um ponto é invariante frente a todas as operações (Harris; Bertolucci, 1989). Para além do grupo de ponto, a aplicação de operações de translação leva a determinação dos grupos espaciais, isto é, a simetria em três dimensões combina simetria pontual com movimento lateral periódico (Harris; Bertolucci, 1989; Navrotsky, 1994). Para os minerais estudados durante este trabalho (carbonatos e sulfatos) parte do espectro vibracional é

atribuída a modos internos, ou seja, característicos das vibrações das ligações covalentes presentes no ânion predominante, sejam elas estiramentos ou deformações angulares. Um carbonato isolado, por exemplo, se assemelha a um triângulo plano e pertence ao grupo de ponto D_3 , enquanto o íon sulfato – também isolado – é semelhante a um tetraedro e pertence ao grupo T_d (Harris; Bertolucci, 1989). A outra parte do espectro é atribuída a modos externos, portanto, vibrações coletivas da rede cristalina, observadas no espectro Raman na região chamada de zona de Brillouin – definida sem muito rigor como uma faixa de frequências na região de menor número de onda do espectro Raman onde são observados (Sala, 2008). Um tratamento matemático restrito apenas ao grupo de ponto do ânion – considerando um ânion isolado – não é o suficiente para compreender todo o espectro Raman como também não é capaz de justificar as mudanças observadas para os diferentes ambientes químicos, seja por alteração do cátion do mineral, como uma modificação do arranjo cristalino.

O estudo de vibrações em estruturas cristalinas é denso e se estende para além da teoria de grupo, necessitando de uma interpretação cristalográfica mais aprofundada. Para isso, são estudados os grupos espaciais, que derivam de uma combinação entre diferentes conceitos matemáticos e estudos de simetria. Vale, então, dar destaque nesta introdução a alguns conceitos importantes e suas relações: os sete sistemas cristalinos, as 14 redes de Bravais, os 32 grupos de pontos cristalográficos e os 230 grupos espaciais. Uma abordagem de referência para este assunto está disponível em *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists* escrito por Sidney F. A. Kettle. Um resumo de forma superficial será feito nos parágrafos seguintes para contextualização.

Na proposta de Kettle, um ponto de partida conveniente é o conceito de rede vazia: sem átomos, sem células unitárias, apenas uma ilustração de uma rede vazia. É conveniente considerar uma rede como vetores que conectam pontos equivalentes num espaço vazio. Cada vetor tem um negativo, ou seja, se a está conectado a b , b está conectado a a , e é por isso que são necessárias “pontas de seta” em cada extremidade de cada segmento, em cada ponto equivalente da rede. O propósito é descobrir todas as diferentes simetrias possíveis que podem ser geradas por tais conjuntos de pontos da rede e, claro, pelos vetores (agora denominados de vetores de translação) (Kettle, 2007). Uma aplicação da teoria de grupo e das operações de simetria nos vetores de translação definidos leva a obtenção dos sete sistemas cristalinos listados na Tabela 1.1. Ressalta-se que, a célula unitária de cada sistema cristalino em questão está definida até este momento pelos seus vetores de translação e redes primitivas. As quantidades a , b e c são as magnitudes absolutas dos três vetores de translação primitivos que

definem a rede. Sobre a coluna da direita, α é o ângulo entre b e c , β é o ângulo entre c e a , e γ é o ângulo entre a e b .

Quadro 1.1 – Sistemas cristalinos

Sistema cristalino	Grupo de ponto característico	Característica dos vetores da rede cristalina
Cúbico	O_h	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	D_{4h}	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	D_{2h}	$a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	C_{2h}	$a \neq b \neq c ; \alpha = \gamma, \beta > 90^\circ$
Triclínico	C_i	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Hexagonal	D_{6h}	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	D_{3d}	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: adaptado de Kettle, 2007

A partir dos sete sistemas cristalinos, novas operações são aplicadas. De forma simplificada, dentro de cada rede, é possível imaginar uma rede menor. Por exemplo, para o sistema cúbico, podem ser pensadas três tipos de rede: Primitiva – o caso mais básico, formada apenas por átomos nos vértices –, Cúbica de Face Centrada – quando átomos ocupam o centro das faces – e Cúbica de Corpo Centrado – quando um átomo ocupa o “centro do cubo.” Cada sistema cristalino possui diferentes “redes secundárias”, o que leva ao segundo conceito: as redes de Bravais (Kettle, 2007).

Quando todos os padrões de rede consistentes com cada tipo de sistema cristalino são obtidos, encontram-se as quatorze redes de Bravais, nomeadas em homenagem ao francês que primeiro reconheceu sua existência. Cada sistema cristalino se encaixa em grupos de pontos específicos aceitáveis abrangidos pelos arranjos atômicos que podem ser descritos por eles. Esses grupos de pontos somam trinta e dois no total e são geralmente chamados de “os trinta e dois grupos de pontos cristalográficos” (Kettle, 2007).

Por fim, resume-se a seguinte ideia: o conjunto dos sete sistemas cristalinos gera as 14 redes de Bravais, que tratadas pela teoria de grupo, geram 32 grupos cristalográficos. A combinação das redes de Bravais com os grupos cristalográficos leva a determinação dos 230 grupos espaciais. Cada grupo espacial resultante será uma combinação única de rede e grupo pontual (Kettle, 2007).

A aplicação desses conceitos na espectroscopia vibracional, em especial na espectroscopia Raman, leva a uma melhor compreensão das redes cristalinas sendo possível a identificação desses sistemas via interpretação dos modos vibracionais presentes na zona de Brillouin. Em espectroscopia, uma forma simplificada de associar os grupos de ponto – que são

importantes na atribuição das simetrias dos modos vibracionais – com grupos espaciais para atribuição das bandas observadas é através do método de correlação (Sala, 2008).

O fenômeno Raman, por definição, constitui o processo de espalhamento inelástico da radiação eletromagnética resultante da variação do tensor de polarizabilidade intrínseco associado a uma entidade química específica. Quando uma fonte de luz monocromática é empregada, o espalhamento resultante da interação entre a radiação incidente e a matéria pode manifestar-se de maneira elástica, tal como na reflexão clássica, ou de forma inelástica, característica do efeito Raman. Este último se evidencia pela produção de radiação dispersa com frequência diferenciada – seja superior ou inferior – àquela da radiação originalmente incidente (Harris; Bertolucci, 1948). Caracteriza-se por um processo de dois fótons, o da radiação incidente e o da radiação espalhada

Um tratamento clássico do efeito Raman leva a uma variação com o tempo do momento de dipolo induzido pela irradiação da amostra com intensa radiação monocromática – em termos matemáticos, o vetor do momento de dipolo induzido (\vec{P}) oscila com sobreposição de frequências e pode ser escrito como a equação abaixo (Hollas, 2004; Sala, 2008).

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$$

Onde α é a polarizabilidade e \vec{E} é o vetor campo elétrico da radiação incidente.

Um tratamento quântico do efeito Raman justifica não só as frequências observadas no espectro, como também suas intensidades relativas e a verificação dos sinais Raman-Stokes e Raman Anti-Stokes, quando a energia espalhada inelasticamente possui energia menor e maior que a radiação excitante, respectivamente (Sala, 2008). Caracteriza-se como efeito Raman o seguinte processo: a radiação excitante interage com a espécie química que passa de um estado inicial para um estado virtual de maior energia – que por definição, não é um estado real do sistema; em seguida, retorna para um estado final – real do sistema – de menor energia.

A intensidade Raman depende do quadrado do módulo da polarizabilidade associado a transição vibracional entre os estados final m e inicial n , descrito pela equação abaixo

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{mn} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{\nu_{rm} - \nu_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_n | \mu_\rho | \psi_r \rangle \langle \psi_r | \mu_\sigma | \psi_m \rangle}{\nu_{rn} + \nu_0 + i\Gamma_r} \right]$$

Onde ρ e σ são x, y ou z; as integrais representam os momentos de transição; μ_ρ e μ_σ são componentes do momento de dipolo e atuam somente na parte eletrônica; ν_{rm} e ν_0 são as frequências da transição eletrônica e da radiação excitante, respectivamente; Γ_r é um fator de

amortecimento relacionado ao tempo de vida do estado virtual $|r\rangle$. O somatório nesta equação diz respeito a todos os estados vibrônicos. A primeira parte do somatório diz respeito à transição do estado inicial para o estado virtual, enquanto a segunda parte diz respeito a passagem do estado virtual para o estado final (Sala, 2008).

Vale dar destaque a esta equação pois quando a frequência da radiação excitante é próxima de uma transição eletrônica, o primeiro termo do somatório cresce significativamente e é observado uma intensificação Raman (Sala, 2008). Tal fenômeno é nomeado como efeito Raman Ressonante, um caso particular. Uma descrição detalhada do efeito Raman Ressonante foi feita por Robin J. H. Clark e Trevor J. Dines em 1986 num trabalho de revisão de conceitos e suas aplicações em química inorgânica descrevendo o trabalho desenvolvido por Andreas C. Albrecht em 1961. Faz-se nos parágrafos seguintes, um resumo das ideias com o intuito de contextualizar o trabalho.

Existem quatro contribuições para o módulo do tensor polarizabilidade em condição de Raman Ressonante denominados termos A, B, C e D de Albrecht, onde

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{gf,gi} = A + B + C + D$$

Os estados considerados aqui são vibrônicos descritos por estados vibracionais puros e estados eletrônicos puros (aproximação de Born-Oppenheimer). Em resumo, a intensificação pelo termo A depende que os momentos de dipolo de transição sejam diferentes de zero e que o produto da sobreposição das integrais dos estados vibracionais (Fator de Franck-Condon) seja diferente de zero. Isso significa dizer que a transição eletrônica deve ser permitida por dipolo elétrico, mas para a intensificação ser significativa a transição eletrônica deve ser de forte absorção como do tipo de transferência de carga ou transições entre orbitais π e π^* . No caso do fator de Franck-Condon, para que seja não nulo, basta que as funções de onda dos estados vibracionais não sejam ortogonais. O termo B, em geral, de menor magnitude que o termo A, diz respeito ao acoplamento vibrônico do estado ressonante com outros estados excitados. Para que o termo seja não nulo, devem ser permitidas por dipolo elétrico tanto a transição de ressonância quanto a transição do estado eletrônico excitado em questão para um segundo estado eletrônico. Para o termo C, leva-se em consideração o acoplamento do estado fundamental com os estados excitados; pela diferença energética entre esses estados, esse termo é normalmente negligenciável. Para o termo D levam-se em consideração bandas harmônicas e bandas de combinação – também é muito pequeno e, normalmente, desprezível (Clark; Dines, 1986).

A espectroscopia Raman ganha destaque no estudo de minerais por conta da dependência do tensor polarizabilidade – que permite a verificação experimental das simetrias associadas aos modos vibracionais – e porque, em geral, cristais são bons espalhadores de luz (Sala, 2008).

Para os minerais aqui estudados, por exemplo, diversos estudos foram desenvolvidos desde o século passado. O aprimoramento da parte instrumental e óptica dos espectrômetros Raman permitiu a observação de mais bandas no espectro; vale citar um trabalho desenvolvido por D. Krishnamurti ainda na década de 1960, por exemplo, dos carbonatos ortorrômbicos aragonita e witherita – que neste trabalho também são investigados – que evidencia a aplicação da técnica Raman para estudo das redes cristalinas (Krishnamurti, 1960). Algo semelhante também foi feito para a barita (Dawson *et al.*, 1975) e para a gipsita (Berenblut *et al.*, 1970) – essa última publicação, inclusive, verifica a consolidação do uso do laser na espectroscopia Raman. O espectro da aragonita foi aprimorado cerca de 20 anos depois com o trabalho referência de Frech e colaboradores (Frech *et al.*, 1980); no caso dos sulfatos, muito do que foi publicado se restringiu a dados de difração de raios X, sendo a análise vibracional tratada como informação complementar (Berenblut *et al.*, 1972; Lishi, 1979; Miyake *et al.*, 1978).

Já na década de 1970, se destacam as publicações envolvendo a aplicação de pressão para verificação das mudanças no espectro Raman; um trabalho feito por Fong e colaboradores, mostrou algumas observações iniciais, por exemplo, para a calcita (Fong; Nicol, 1971) que teve continuidade no trabalho de Biellmann na década de 1990 (Biellmann; Gillet, 1992). Vale citar também o trabalho de E. Couty e colaboradores sobre o espectro Raman da gipsita sobre pressão (Couty *et al.*, 1983).

Alguns minerais sempre chamaram a atenção por suas propriedades peculiares. A siderita (FeCO_3), por exemplo, é um desses minerais e foi estudada por Langille e colaboradores pelas propriedades antiferromagnéticas associadas a presença do Ferro na matriz mineral (Langille; O'Shea, 1977). Um outro estudo, ainda anterior aos anos 2000, desenvolvido por Zhang e colaboradore verificava também o efeito da presença de átomos de Fe e Mg nas propriedades termoelásticas do mineral (Zhang *et al.*, 1998). Apesar da literatura já diversa, os minerais não deixaram de ser objeto de estudo e a espectroscopia Raman se tornou cada vez mais uma técnica versátil para investigação de suas estruturas cristalinas.

Minerais de estruturas mais complexas, como a azurita e a malaquita (Bissengaliyeva, 2009; Frost *et al.*, 2002) apresentam menos publicações associadas a espectroscopia Raman, deixando muitas perguntas ainda em aberto, além de aprimoramentos de estruturas já

investigadas nas décadas anteriores (Antao, 2012; Borromeo *et al.*, 2017; Boulard *et al.*, 2012; Gunasekaran *et al.*, 2006).

Trabalhos com aplicação de pressão associada a obtenção do espectro Raman continuam chamando a atenção até os anos mais recentes (Farsang *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2019), principalmente envolvendo minerais contendo íons de metais de transição (Cerantola *et al.*, 2015; Farfan *et al.*, 2012; Farfan *et al.*, 2013; Müller *et al.*, 2016; Müller *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2018). Para os últimos dez anos, começam a ganhar visibilidade estudos combinando dados teóricos (De La Pierre *et al.*, 2014; Korabel'nikov; Zhuravlev, 2018) e alguns tratamentos estatísticos mais refinados, junto com o aprimoramento de estruturas cristalinas (Dufresne *et al.*, 2018; Perrin *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2014; Tomić *et al.*, 2010), além de combinações de outras técnicas, como difração de raio X síncrotron, por exemplo (Girard *et al.*, 2019).

Este trabalho surge, então, em resposta à carência de um estudo abrangente que aborde o comportamento espectroscópico em relação às características estruturais de um conjunto de minerais de matrizes que envolvem os íons carbonato e sulfato. A lacuna identificada se acentua pela ausência de uma perspectiva que considere parâmetros físico-químicos relevantes no contexto mineralógico. Diante disso, propõe-se preencher esta lacuna através da análise sistemática de diversas amostras, variando as condições de obtenção do espectro e os ambientes químicos envolvendo o ânion principal (cátions predominantes e arranjo cristalino). Neste sentido, o estudo tem motivação em explorar o potencial da técnica Raman como ferramenta crucial no aprofundamento da compreensão das características vibracionais dos minerais em questão, contribuindo assim para o avanço do conhecimento na área da mineralogia e da espectroscopia Raman aplicada a minerais.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento de um estudo comparativo de espectros Raman de minerais carbonatos e sulfatos, explorando as dependências dos fatores amostrais e instrumentais na obtenção do espectro Raman.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho resumem-se em:








- a) obter os espectros Raman de minerais de diferentes grupos, previamente selecionados, usando diferentes linhas laser de excitação;
- b) comparar os resultados obtidos com os dados disponíveis na literatura;
- c) fazer a atribuição das bandas Raman aos principais modos vibracionais de cada grupo;
- d) desenvolver estudo comparativo, associado a uma perspectiva da estrutura cristalina e do ambiente químico no qual o ânion correspondente ao grupo mineralógico se encontra, entre os diferentes polimorfos (quando houver) e as diferentes substituições catiônicas.








3 METODOLOGIA


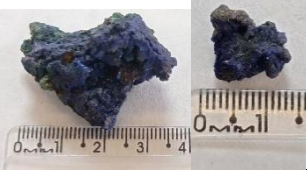

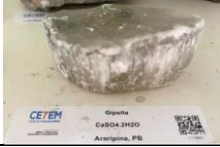



Diferentes amostras de minerais carbonatos e sulfatos foram analisadas. Algumas dessas amostras foram doadas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), outras foram doadas pelo Museu Nacional vinculado a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), e outras foram adquiridas em lojas especializadas em minerais. A rotulação das amostras, assim como suas características e origem, estão disponíveis na Tabela 3.1.

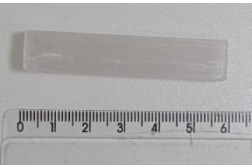




Quadro 3.1 – Informações gerais sobre as amostras estudadas

Amostra	Características	Origem
Calcitas CaCO ₃		
A	 Calcita óptica, transparente e incolor	Minas Gerais
B	 Traços de grafite e enxofre (pontos escuros), incolor e opaca	Minas Gerais
C	 Laranja com certo grau de transparência	Bahia
D	 Incolor e opaca	Minas Gerais
E	 Laranja e opaca	Minas Gerais

Magnesitas $MgCO_3$			
A		Incolor e opaca	Bahia
B		Parte incolor e parte roxa; opaca	Bahia
Dolomitas $CaMg(CO_3)_2$			
A		Rosado pálido; opaca	Minas Gerais
B		Amostra em pó; incolor; opaca	São Paulo
C		Incolor, opaca	Bahia
D		Incolor, transparente	Minas Gerais
Aragonitas $CaCO_3$			
A		Incolor, transparente	Minas Gerais

B		Parte cinza, parte marronzada, mas em geral, incolor e opaca	Espanha
C		Parte incolor, parte alaranjada, parte transparente e parte opaca	Minas Gerais
Rodocrositas $MnCO_3$			
A		Rosa	Argentina
B		Rosa	Argentina
C		Rosa/branca/cinza/preta	Argentina
D		Rosa/branca/cinza/preta	Argentina
Witherita $BaCO_3$			
A		Incolor com pontos pretos; opaca	República Tcheca, Praga
Siderita $FeCO_3$			

B		Marrom avermelhado	República Tcheca - Praga
Azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$			
A		Azul	África do Sul
Malaquita $\text{Cu}_2\text{OH}_2\text{CO}_3$			
A		Verde	África do Sul
Gipsitas $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
A		Branca	Araripina, Paraíba
B		Branca/transparente	México
C		Branca/transparente	Ametista do Sul, Rio Grande do Sul
Selenitas (Gipsitas) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
A		Incolor e opaca	Minas Gerais

B		Incolor e opaca	Minas Gerais
Baritas $BaSO_4$			
A		Cinza	Seropédica, Rio de Janeiro
B		Branca/laranja	Marrocos
C		Verde/transparente	Araxá, Minas Gerais
Anidrita $CaSO_4$			
A		Branca/opaca	França
Celestina $SrSO_4$			
A		Azulada/transparente	Madagascar

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Com o objetivo de comparar o comportamento das amostras em diferentes condições e utilizando diferentes fontes de excitação, foi utilizado um espectrômetro Bruker FT-Raman, com linha de excitação de 1064 nm e 500 mW de potência e com 1 cm^{-1} de resolução espectral e 512 espectros acumulados em um sistema óptico macroscópico. Também foi utilizado um espectrômetro Raman dispersivo Bruker modelo SENTERRA, utilizando lasers de 785, 632,8 e 532 nm como fontes de excitação, resolução espectral de 3 cm^{-1} , 10 segundos de acumulação espectral e 10 espectros adicionais, utilizando 100mW (785 nm) e 20 mW (632,8 e 532 nm) de potência do laser em um sistema óptico microscópico com uma objetiva de aumento de 50 vezes. Todos os espectros foram obtidos pelo menos duas vezes para cada amostra para evitar

danos térmicos ou fotoquímicos, comparando a posição e intensidade de cada uma das bandas Raman nos espectros. Algumas amostras foram também submetidas a mapeamentos em diferentes regiões para verificar homogeneidade ou não dos resultados para as intensidades relativas das bandas observadas no espectro, visto interferência da orientação óptica de cristais no espectro Raman. No caso da verificação de mudanças causadas pela troca da linha de excitação, foi mantida a mesma área da amostra para obtenção do espectro com diferentes fontes de excitação. As amostras também foram maceradas e submetidas novamente a obtenção do espectro Raman, com o intuito de verificar a média de contribuições de orientação óptica dos cristais. Para complementar a discussão, também foram feitos alguns espectros em um equipamento Raman dispersivo Horiba modelo T64000 usando como fonte de excitação lasers de 488 e 457 nm de comprimento de onda.

Em característica específica das amostras de carbonato de cobre (azurita e malaquita), foram obtidos alguns espectros em base rotatória com o intuito de deslocar a incidência do laser em uma única região da amostra para diminuir possíveis degradações durante a medida, dada a sensibilidade característica dessas amostras.

Todas as amostras também foram submetidas à análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada a um instrumento de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de mesa Hitachi 3000 com a única e exclusiva proposta de verificar presença de forma expressiva de elementos químicos diferentes dos esperados nas amostras de minerais que poderiam justificar observações no espectro Raman obtido. As amostras foram colocadas diretamente no compartimento de amostras do instrumento, sem qualquer pré-tratamento, utilizando como base uma fita adesiva de carbono e as medidas foram feitas em duas regiões diferentes de cada amostra com uma magnificação de 200X e um feixe 15 de kV.

4 ANÁLISE VIBRACIONAL

Para o grupo da calcita (grupo espacial $D_{3d}^6 / R\bar{3}c$) (Porto *et al.*, 1966; Sala, 2008), classificado como minerais de estrutura romboédrica, são determinados 27 modos vibracionais:

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 4E_g + 5E_u$$

Cinco desses 27 modos vibracionais são ativos no Raman e três deles são referência a modos internos do íon carbonato. Um presente na região de 1400 a 1450 cm^{-1} , associado ao estiramento assimétrico da ligação C-O (simetria E_g), e outro próximo a 1080 cm^{-1} , associado ao estiramento simétrico da ligação C-O (simetria A_g) e outro próximo de 710 cm^{-1} referente a deformação de ângulo O-C-O (simetria E_g). Outros dois modos E_g na região de baixa frequência estão associados a dois modos coletivos de vibração, libração e translação dos planos de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} (Dufresne *et al.*, 2018).

Para o grupo da aragonita, classificados como minerais ortorrômnicos (grupo espacial D_{2h}^{16} / P_{bmn}) (Frech; Wang, 1980), são determinados 57 modos vibracionais:

$$\Gamma = 9A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 8B_{1u} + 9B_{2g} + 5B_{2u} + 6B_{3g} + 8B_{3u}$$

Trinta desses modos são ativos no Raman e, para os modos internos do íon carbonato, destacam-se sete principais: um entre 1450 e 1460 cm^{-1} , associado ao estiramento assimétrico da ligação C-O (simetria B_{1g}), um próximo a 1080 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico da ligação C-O (simetria A_g), e três bandas na região de 700 a 720 cm^{-1} associadas a deformação de ângulo O-C-O (dois modos de simetria B_{3g} e um de simetria A_g). Somando-se a esses modos frequentemente observados, tem-se um modo próximo a 800 cm^{-1} , de simetria A_g , que só é observado em temperaturas mais elevadas. Os outros modos restantes estão na região de menor número de onda e correspondem a modos coletivos de vibração da rede cristalina ortorrômnica (De La Pierre *et al.*, 2014).

De maneira similar ao grupo da calcita, a dolomita também é um mineral romboédrico (grupo espacial $C_{3i}^2 / R\bar{3}$), mas a intercalação entre planos de íons cálcio e magnésio leva a uma diminuição da simetria, levando a determinação de 18 modos vibracionais:

$$\Gamma = 4E_g + 4A_g + 5E_u + 5A_u$$

Oito desses modos são ativos no Raman: o estiramento assimétrico da ligação C-O (simetria E_g) próximo de 1440 cm^{-1} , o estiramento simétrico da ligação C-O (simetria A_g)

próximo a 1100 cm^{-1} , e a deformação de ângulo O-C-O, que apresenta duas bandas em 720 e 880 cm^{-1} (simetrias A_g e E_g , respectivamente). Os modos restantes correspondem a vibração externa da rede cristalina (Biellmann *et al.*, 1992; Sun *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2022).

Para os minerais de cobre azurita e malaquita, ambos minerais de estrutura monoclinica, a atribuição de seus modos vibracionais não é tão claro na literatura (Bissengaliyeva, 2009; Frost *et al.*, 2002). De maneira simples, para a azurita (segundo M. R. Bissengaliyeva, grupo espacial $P2_1/c$), comumente divide-se o espectro Raman em três tipos de modos: bandas correspondentes a modos do íon carbonato, bandas de modos dos íons hidroxilas e bandas referentes a ligação Cu-O. Levando em consideração o íon carbonato, podem ser determinados 24 modos vibracionais de acordo com a equação

$$\Gamma = 6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u$$

Doze desses modos são ativos no Raman. Para o estiramento assimétrico da ligação C-O, são observadas três bandas em 1416 cm^{-1} (simetria A_g), 1428 cm^{-1} (simetria B_g) e 1456 cm^{-1} (simetria A_g). Para o estiramento simétrico da ligação C-O, é observada apenas uma banda em 1094 cm^{-1} (simetria A_g). Para a deformação de ângulo O-C-O, são observadas quatro bandas em 740 , 763 , 814 e 837 cm^{-1} (de simetrias B_g , A_g , B_g e A_g , respectivamente).

Para a malaquita (segundo M. R. Bissengaliyeva, grupo espacial $P2_1/c$) são determinados 15 modos vibracionais

$$\Gamma = 3A_g + 1B_g + 1B_{2g} + B_{3g} + 3B_u + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$

Desses, são observados 6 modos ativos no Raman. Para o estiramento assimétrico da ligação C-O, são observadas duas bandas em 1460 e 1490 cm^{-1} (de simetrias B_g e A_g , respectivamente). Para o estiramento simétrico da ligação C-O, são observadas duas bandas em 1066 e 1100 cm^{-1} (de simetrias A_g e B_g , respectivamente). Por fim, para a deformação de ângulo O-C-O, são observadas três bandas em 719 , 750 e 818 cm^{-1} (de simetrias A_g , B_g e A_g , respectivamente) (Bissengaliyeva, 2009; Frost *et al.*, 2002).

Para os minerais sulfatos analisados neste trabalho, a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), o único hidratado, caracterizado como um sistema monoclinico (grupo espacial $C_{2h}^6 / C2/c$), possui a seguinte equação para os modos vibracionais

$$\Gamma = 17A_g + 19B_g + 17A_u + 19B_u$$

Desses, 36 modos são ativos no Raman. O estiramento simétrico da ligação S-O é observado por volta de 1009 cm^{-1} e possui simetria A_g e o estiramento assimétrico aparece com uma banda principal em 1137 cm^{-1} de simetria B_g . Já a deformação de ângulo do tetraedro sulfato apresenta quatro bandas 672 e 621 cm^{-1} de simetria B_g e 495 e 416 de simetria A_g (Giacomazzi; Scandolo, 2010)

Para a anidrita, também um sulfato de cálcio, porém anidro, um mineral ortorrômbico (grupo espacial $D_{2h}^{17} / Bbmm$) define-se a seguinte equação para os modos vibracionais

$$\Gamma = 6A_g + 5B_{1g} + 5B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 5B_{1u} + 5B_{2u} + 6B_{3u}$$

O estiramento simétrico da ligação S-O é observado em 1016 cm^{-1} (simetria A_g); acompanhado do estiramento assimétrico que aparece como bandas de menor intensidade entre 1200 e 1100 cm^{-1} – são três bandas previstas pela teoria, uma de simetria A_g (1130 cm^{-1}), uma de simetria B_{1g} (1161 cm^{-1}) e outra de simetria B_{2g} (1112 cm^{-1}). Para a deformação de ângulo do tetraedro sulfato apresenta cinco bandas entre 700 e 400 cm^{-1} – duas de simetria A_g (677 e 501 cm^{-1}) uma de simetria B_{1g} (629 cm^{-1}), uma de simetria B_{2g} (610 cm^{-1}) e uma de simetria B_{3g} (418 cm^{-1}); os nove modos restantes estão associados a modos externos de vibração da rede cristalina (Lishi, 1979).

Para barita e celestina (grupo espacial $D_{2h}^{16} / Pbnm$ (Dawson *et al.*, 1975; Korabel’Nikov; Zhuravlev 2018) ou então $D_{2h}^{16} / Pnma$ (Girard *et al.*, 2019) são descritos os seguintes modos vibracionais (Dawson *et al.*, 1975)

$$\Gamma = 11A_g + 7B_{1g} + 6B_{2g} + 7B_{3g} + 10B_{1u} + 6B_{2u} + 10B_{3u}$$

Desses, são 31 modos ativos no Raman; Para o estiramento simétrico da ligação S-O (simetria A_g) é observada uma banda entre 980 e 1000 cm^{-1} ; para o estiramento assimétrico, são esperadas duas bandas de simetria A_g (1140 e 1105 cm^{-1}), duas bandas de simetria B_{2g} (1136 – ombro a banda em 1140 cm^{-1} – e 1164 cm^{-1}) e uma banda de simetria B_{3g} (1082 cm^{-1}); para a deformação de ângulo, são observadas quatro bandas próximas a 600 cm^{-1} – do maior para o menor número de onda, são uma banda de simetria B_{3g} , duas bandas de simetria A_g e uma de simetria B_{2g} – mais três bandas próximas a 400 cm^{-1} - do maior para o menor número de onda, são uma banda de simetria B_{1g} , uma de simetria B_{2g} e uma de simetria A_g . Os modos restantes são modos coletivos de vibração da rede cristalina (Dawson *et al.*, 1975)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vale, antes de uma discussão aprofundada dos resultados, algumas considerações. A primeira diz respeito aos espectros de energia dispersiva, nos quais não foram observadas grandes discrepâncias associadas a presença dos elementos químicos esperados para as amostras estudadas neste trabalho. Destaca-se apenas o caso da whiterita, que apresentou resultados para a presença de enxofre. Isso também está de acordo com o esperado para essa amostra, pois é observado no espectro Raman (obtido em 1064 nm) a presença de pequenas bandas associadas a presença de compostos de enxofre. Este caso, contudo, não parece interferir na interpretação e análise dos espectros dessa amostra, visto que os resultados conferem com o que é esperado. Além disso, para linhas de excitação na região visível do espectro eletromagnético, pela configuração microscópica, é possível analisar regiões muito pequenas da amostra, em ordem de apenas alguns micrômetros quadrados, evitando-se então a coleta de dados onde está presente o enxofre (pontos pretos).

Para siderita, azurita e malaquita não foi possível a obtenção do espectro em 1064 nm. No caso da siderita, a amostra apresenta interferência significativa de um fundo térmico, enquanto no caso da azurita e da malaquita, a dificuldade se deu por conta de uma decomposição térmica das amostras mesmo com pequenos valores de potência do laser. Neste caso, o uso de um sistema rotatório não poderia ser adaptado, dada a estrutura óptica do equipamento interferométrico.

A discussão dos resultados obtidos será dividida em sete capítulos investigando os parâmetros envolvidos: o deslocamento, largura e intensidade das bandas Raman. Para os dois primeiros capítulos, deve-se considerar a composição química e a presença de diferentes cátions na estrutura, mas para a intensidade relativa das bandas algumas outras variáveis são levadas em consideração. Seguindo uma proposta de análise do espectro Raman considerando as condições de medida, adiciona-se um capítulo a respeito do efeito do tamanho do *spot* do laser nas intensidades relativas das bandas Raman na região de Brillouin. Por fim, três discussões de casos específicos são postas em capítulos especiais, todas associadas a carbonatos de metais de transição: rodocrosita, azurita, malaquita e siderita.

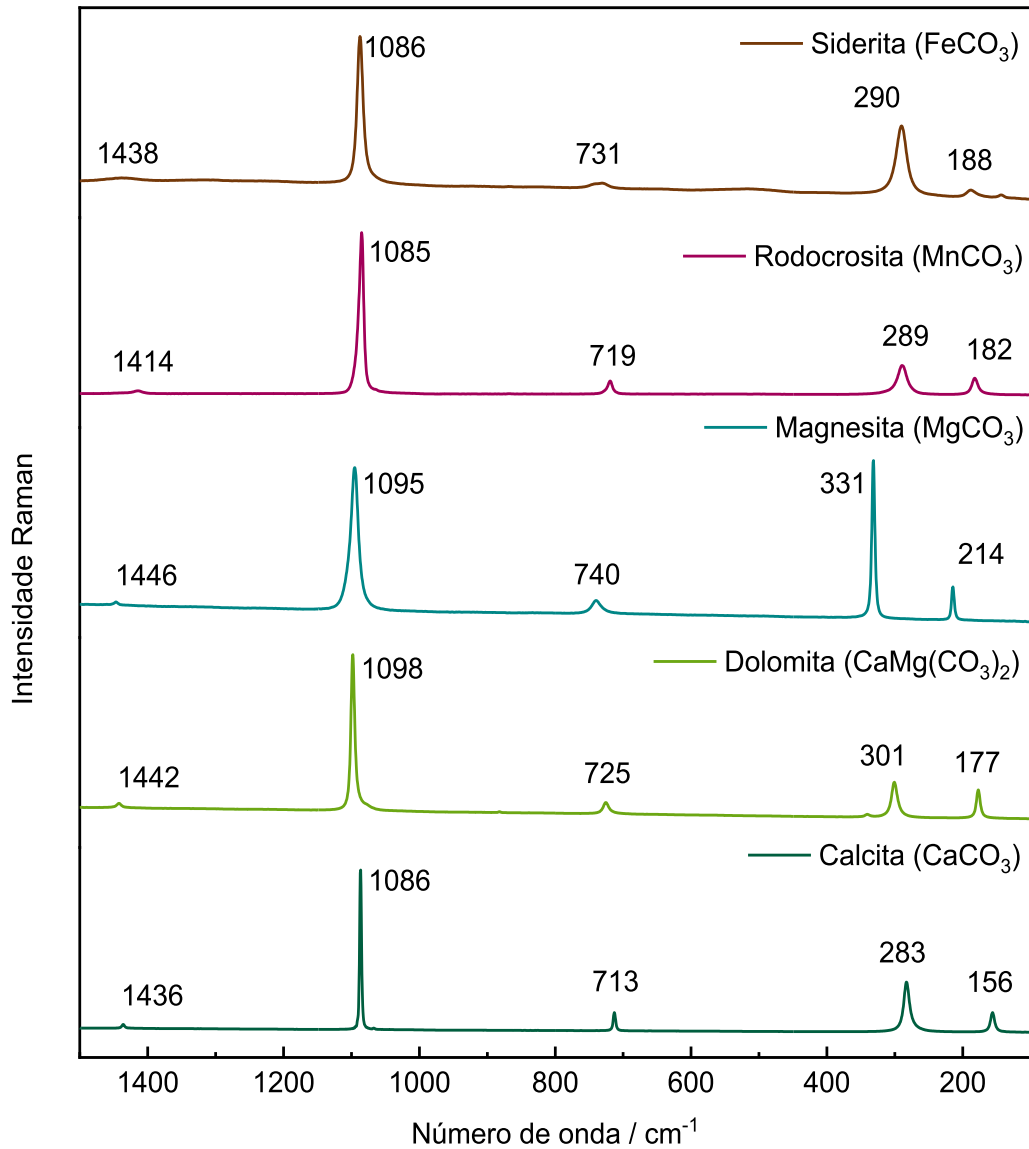
5.1 DESLOCAMENTO DA BANDA RAMAN

A Figura 5.1.1 mostra os principais resultados para minerais carbonatos romboédricos. A mudança do deslocamento Raman já é conhecida na literatura: para cátions maiores que o

cálcio, a banda Raman desloca-se para um número de onda menor, e para cátions menores, para um número de onda maior (magnesita – MgCO_3) (Dufresne *et al.*, 2018). Para rodocrosita (MnCO_3) e siderita (FeCO_3) esse padrão não é observado. A banda Raman atribuída ao estiramento simétrico sofre quase nenhuma alteração – nos espectros obtidos em resolução de 1 cm^{-1} observa-se também um deslocamento de 1086 cm^{-1} para 1085 cm^{-1} da calcita para a rodocrosita. A presença do orbital d semipreenchido para os íons de metais de transição pode gerar um efeito diferente justificado pela carga negativa mais concentrada, já que são cátions com raio menor que o cálcio, levando então ao efeito oposto (Boulard *et al.*, 2012; Cerantola *et al.*, 2015; Farfan *et al.*, 2012; Müller *et al.*, 2016, 2017; Wang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 1998). Tais mudanças foram estudadas anteriormente por Zhang e colaboradores, mostrando que a substituição de íons cálcio por um cátion de metal de transição leva a diferenças nas propriedades vibracionais (Zhang *et al.*, 1998), como mudanças para números de onda mais baixos para os modos vibracionais simétricos. A discussão para esse dois minerais é mais aprofundada nos capítulos especiais.

Para o caso de uma substituição catiônica parcial, espera-se um deslocamento da banda Raman menor do que o esperado para uma substituição total. Esta mudança é observada para todas as bandas em uma comparação calcita/dolomita/magnesita, exceto para o estiramento simétrico do íon carbonato – a banda é deslocada de 1086 cm^{-1} na calcita (CaCO_3) para 1099 cm^{-1} na dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e para 1093 cm^{-1} na magnesita (MgCO_3). A substituição parcial de cátions leva a uma perda de simetria na célula unitária da rede cristalina no caso da dolomita, que é prevista pela abordagem teórica discutida no capítulo de análise vibracional (ver tópico 4) (Biellmann; Gillet, 1992; Sun *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2022). Para os modos externos e para a deformação de ângulo, o padrão de deslocamento da banda Raman segue o comportamento esperado. A diminuição da simetria na dolomita leva a efeitos diferentes em cada modo Raman do íon carbonato, afetando de maneira diferenciada o modo totalmente simétrico.

Figura 5.1.1 – Espectros Raman para uma amostra de cada um dos minerais carbonatos romboédricos. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 532 nm, 10 espectros acumulados em 10s de tempo de acumulação, 20 mW de potência do laser e 3 cm^{-1} de resolução espectral.

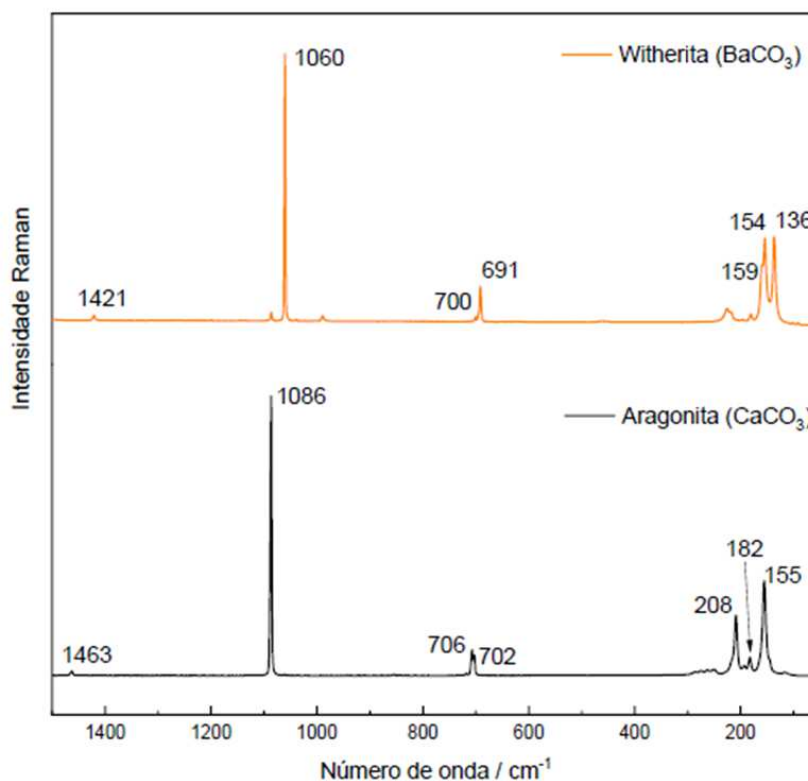


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para os carbonatos ortorrômnicos, os espectros obtidos estão disponíveis na Figura 5.1.2. Da aragonita (CaCO_3) para a whiterita (BaCO_3) o estiramento simétrico da ligação C-O do íon carbonato é deslocado de 1086 para 1060 cm^{-1} . Pode-se atribuir a mudança no valor do deslocamento Raman à alteração da densidade eletrônica na região ao entorno do íon carbonato. Menor o cátion, maior a densidade eletrônica no entorno do carbonato e maior a constante de

força da ligação, deslocando o valor da energia vibracional para um número de onda maior, assim como nos casos anteriores.

Figura 5.1.2 – Espectros Raman das amostras de witherita e aragonita na região de 1500 a 50 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

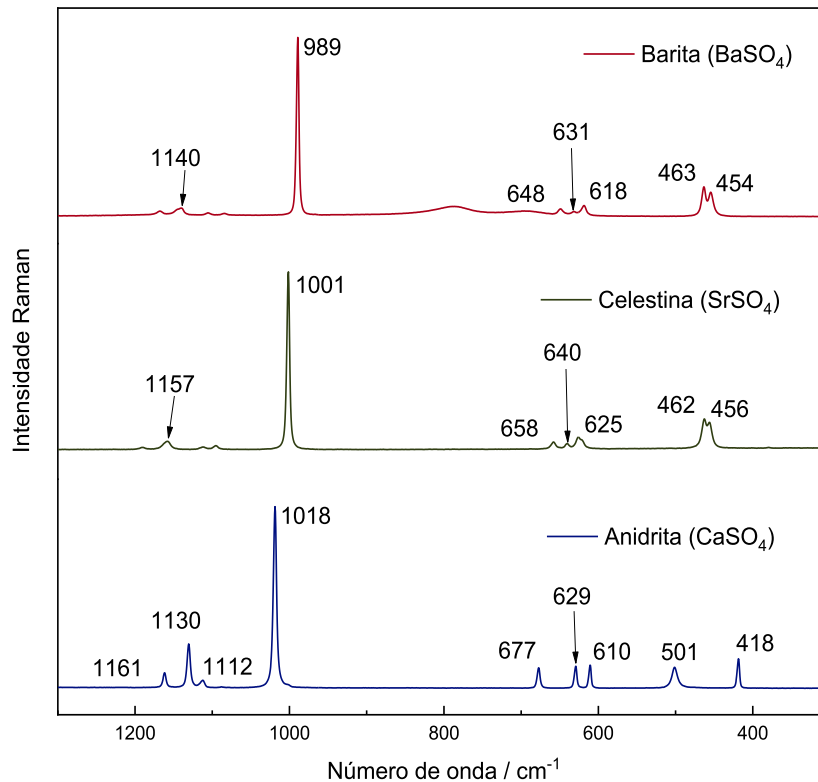


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para os minerais sulfatos, o mesmo efeito também é observado. A Figura 5.1.3 mostra os principais resultados para a substituição do cálcio (anidrita) por estrôncio (celestina) e por bário (barita). O estiramento simétrico da ligação S–O tem um deslocamento de 1018 (anidrita) para 1001 (celestina) e 989 cm^{-1} (barita). Esta comparação é válida para este modo pois a simetria (A_g) é mantida nos três sistemas, apesar da anidrita não apresentar o mesmo grupo espacial da barita e da celestina. Não é observado quase nenhum deslocamento para a região de deformação de ângulo do tetraedro sulfato próxima a 400 cm^{-1} dos espectros da celestina e da barita. Para as bandas próximas a 600 cm^{-1} , o espectro da celestina apresenta as quatro bandas esperadas pela abordagem teórica (uma das bandas é um ombro na banda presente em 625 cm^{-1}), enquanto na barita uma dessas bandas não é observada, possivelmente por causa de baixa intensidade relativa ou orientação cristalina. Entre os três minerais, a anidrita é o no qual o

ânion SO_4^{2-} sofre menor distorção e se aproxima mais de uma condição semelhante a de íon livre.

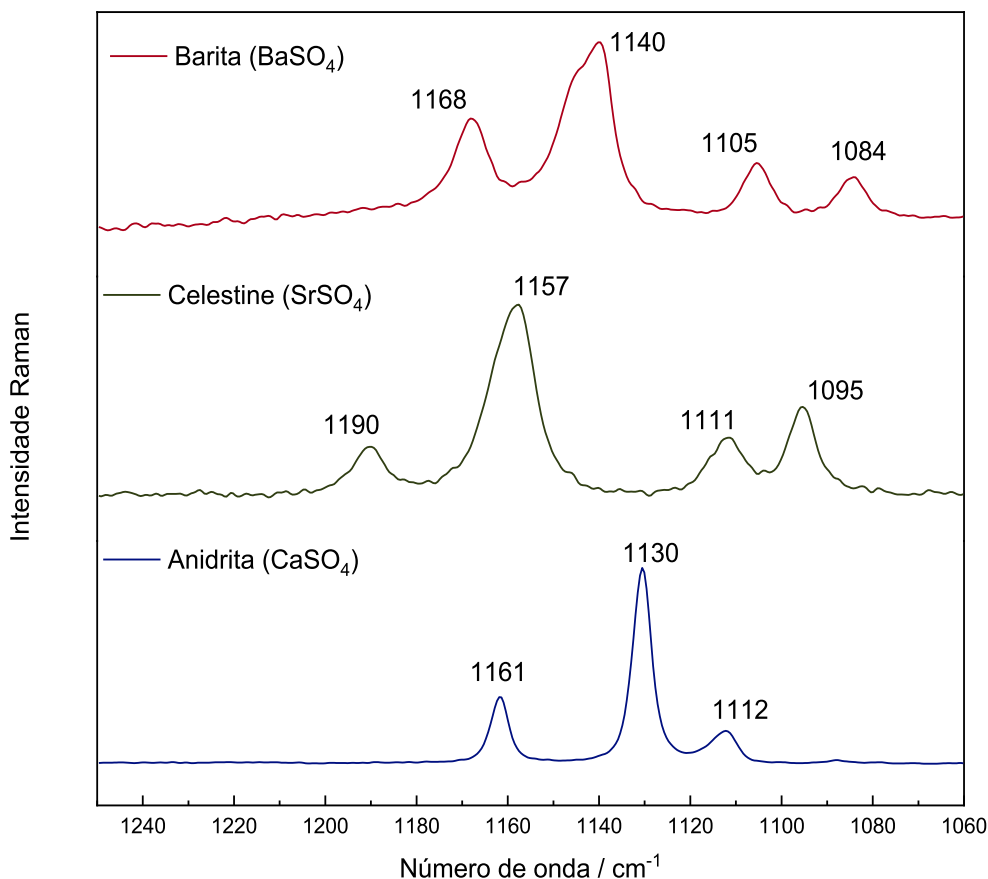
Figura 5.1.3 – Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 1300 a 300 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para o estiramento assimétrico, o perfil das bandas do espectro da barita e da celestina são muito semelhantes, acompanhando o deslocamento para menor número de onda para o maior cátion (barita – BaSO_4). No caso da anidrita são observadas três bandas – e não cinco, como nos outros dois minerais – e o deslocamento Raman não segue o comportamento esperado pela substituição do cátion de menor raio (Ca^{2+}). Neste caso, a troca do cátion leva mudança do grupo espacial, mas não afeta de forma significativa em questão de mudança de densidade eletrônica, se compararmos ao caso da dolomita, por exemplo. De maneira mais explícita, os espectros Raman nessa região estão disponíveis na Figura 5.1.4.

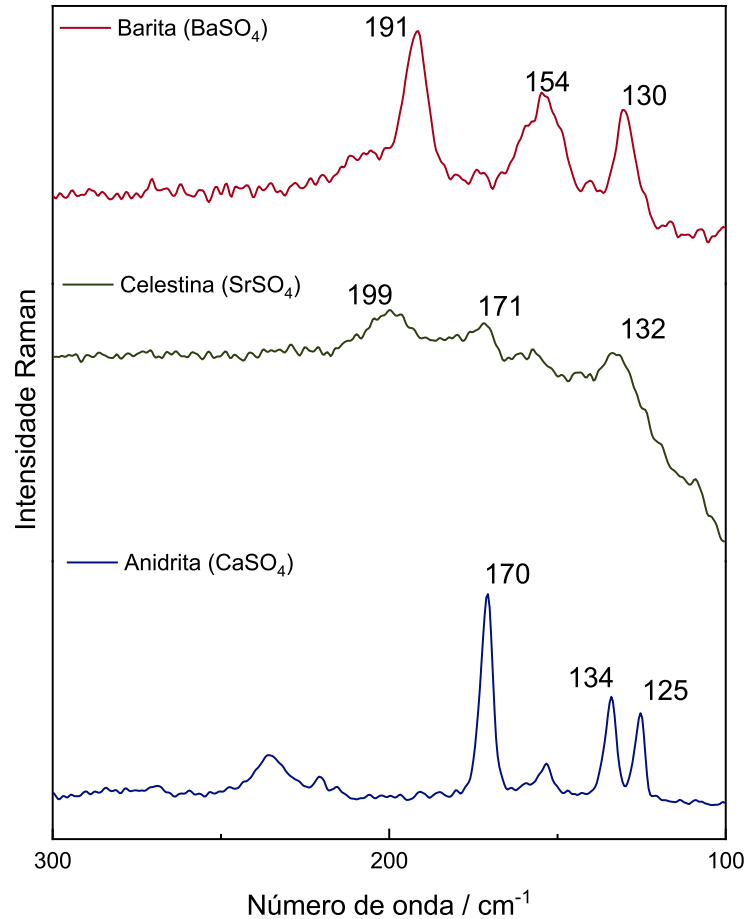
Figura 5.1.4 – Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 1250 a 1060 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora

Ainda sobre essa substituição catiônica, a região de Brillouin, na qual são observados os modos de vibração coletiva da rede cristalina, para os sulfatos aqui tratados – analisando as três principais bandas – pequenos deslocamentos para menor número de onda são observados da celestina (SrSO_4) para a barita (BaSO_4), e para a anidrita (CaSO_4) as bandas tem valores ainda menores de número de onda e apresentam mais bandas. As diferenças aqui mostram que, mesmo que os sistemas cristalinos sejam ortorrômbicos, a movimentação da rede não é equivalente. Em muitos casos, a presença de uma determinada quantidade de bandas nesta região é útil para identificação do arranjo cristalino, porém, considerando também a menor qualidade do espectro Raman para a Barita e Celestina, é possível uma comparação entre esses três sistemas dessa maneira não seja razoável. Contudo, considerações serão feitas em análises com os carbonatos. Os espectros estão expostos na Figura 5.1.5.

Figura 5.1.5 – Espectros Raman das amostras de barita, celestina e anidrita na região de 300 a 100 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

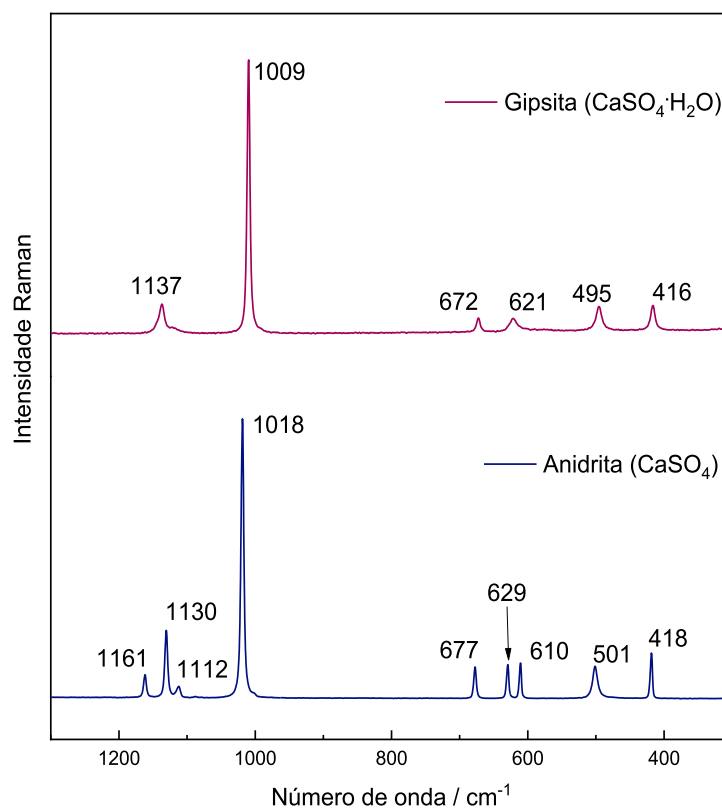


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para o caso da presença de água na estrutura, que é o caso da gipsita em comparação a anidrita, o espectro Raman também sofre alterações em número de onda. Neste caso, a presença da água também altera a organização do arranjo cristalino, que deixa de ser ortorrômbico (anidrita) para ser monoclinico (gipsita). Todos os modos internos do sulfato sofrem alterações; o estiramento assimétrico torna-se uma única banda em 1137 cm^{-1} com um ombro; o estiramento simétrico é deslocado de 1018 para 1009 cm^{-1} , e os modos de deformação de ângulo são deslocados para menor número de onda, enquanto que uma das bandas na região entre 600 e 700 cm^{-1} também é ocultada pela baixa intensidade. Neste caso, mostra-se que a presença das moléculas de água (de hidratação) influenciam não só no rearranjo da célula unitária, que passa a ser monoclinica, mas também nos modos internos do ânion sulfato. Algo semelhante acontece no caso dos polimorfos calcita/aragonita nos grupos dos minerais

carbonatos, mas no lugar da hidratação tem-se a mudança de arranjo cristalino. Os espectros que demonstram essa comparação entre gipsita e anidrita estão expostos na Figura 5.1.6.

Figura 5.1.6 – Espectros Raman das amostras de gipsita e anidrita na região de 1300 a 300 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

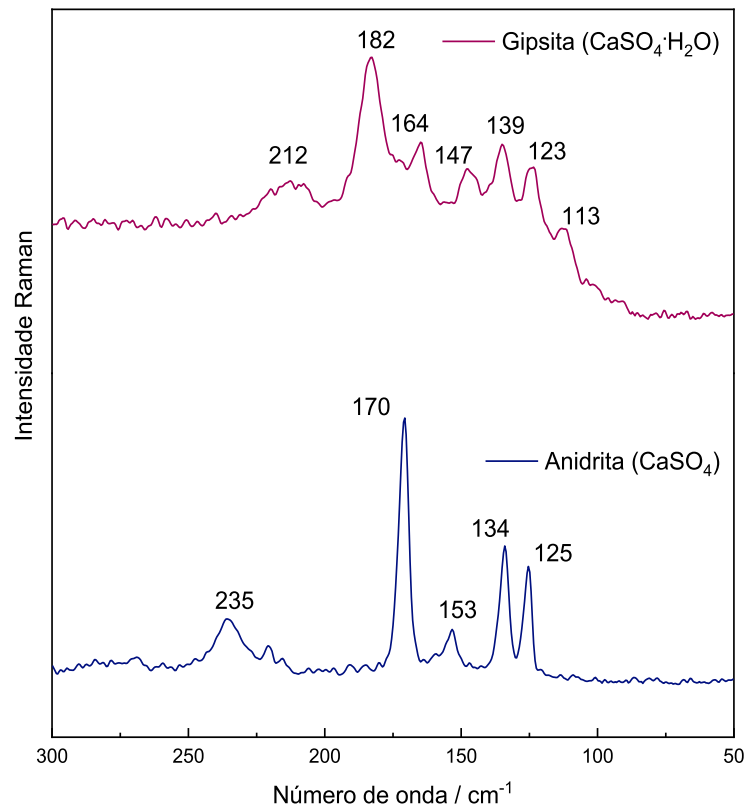


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

No caso do polimorfismo do CaCO_3 , observa-se a alteração apenas nos modos não totalmente simétricos – o estiramento simétrico permanece em 1086 cm^{-1} nos dois casos, mas no caso da hidratação da anidrita até gipsita, a reorganização dos ânions e cátions na estrutura cristalina pela presença da água é capaz de interferir em todos os modos vibracionais. O deslocamento para menor número de onda, inclusive, infere um enfraquecimento das ligações S–O do íon sulfato. Para a região de menor número de onda, associada aos modos externos de vibração, as alterações também são visíveis numa comparação gipsita/anidrita. Para o polimorfismo calcita/aragonita, a deformação dos planos Ca^{2+} e CO_3^{2-} na aragonita leva ao sistema ortorrômbico. A perda da simetria – em comparação com a calcita – leva a um aumento no número de bandas na região de menor número de onda no espectro da aragonita. O mesmo

acontece no caso da hidratação gipsita/anidrita, no qual observam-se duas bandas a mais na região de Brillouin. Os espectros nessa região estão apresentados na Figura 5.1.7.

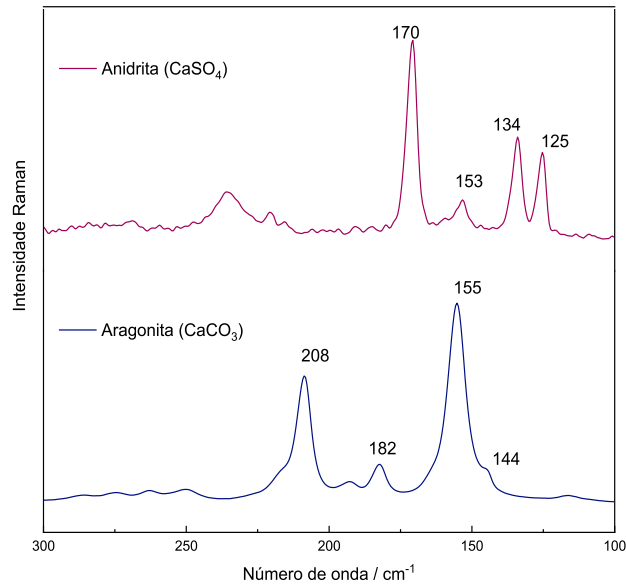
Figura 5.1.7 – Espectros Raman das amostras de gipsita e anidrita na região de 300 a 50 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Também é possível comparar os espectros dos dois sistemas ortorrômnicos aragonita (CaCO_3) e anidrita (CaSO_4) na região dos modos de rede atribuindo as diferenças, então, à influência do ânion na célula unitária. As bandas observadas na região de Brillouin do espectro auxiliam na caracterização da organização da estrutura cristalina e, observando quatro bandas principais – em destaque na Figura 5.1.8 – observa-se para o sulfato que as bandas estão deslocadas para menor número de onda. Neste caso, apesar das bandas apresentarem intensidades relativas levemente diferentes, nota-se semelhança do perfil das bandas para os dois minerais, observação que não foi possível no caso anterior de comparação entre os sulfatos ortorrômnicos. Aqui valem duas considerações: o volume do ânion e o caráter iônico desses compostos, ou o que se entende como as atrações coulombicas cátion-ânion.

Figure 5.1.8 – Espectros Raman das amostras de anidrita e aragonita na região de 300 a 100 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 (aragonita) e 300 (anidrita) mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Elaborado pela autora (2024)

No caso do sulfato, o ânion mais volumoso e o menor caráter iônico do CaSO_4 em comparação ao CaCO_3 , leva a uma menor demanda energética para movimentação da rede cristalina e, conseqüentemente, as bandas associadas a esses modos vibracionais apresentam menor número de onda.

5.2 LARGURA A MEIA ALTURA DA BANDA RAMAN

É relevante apontar as diferenças nas larguras de banda. A Tabela 5.2.1 mostra alguns valores de largura a meia altura como exemplos para os minerais romboédricos, medidos a partir dos espectros obtidos com resolução de 1 cm^{-1} e linha de excitação de 1064 nm para exemplificação. Os dados da tabela apresentam resultados de apenas uma amostra de mineral com a proposta de exemplificar, mas o valor é equivalente para as outras amostras do mesmo mineral, não havendo variação maior que 1 cm^{-1} entre os resultados. O valor foi medido a partir do próprio software de tratamento dos espectros (Origin®) de forma simples, traçando uma linha base e uma linha de altura máxima da banda. A linha de altura da máxima foi, então, dividida pela metade e os dois valores de x correspondentes a este valor de y foram

identificados; a diferença entre eles dá o valor da largura da banda. Comparando os espectros para diferentes amostras de um mesmo tipo de mineral, as bandas apresentam larguras de banda semelhantes, restritas a resolução espectral do instrumento, o que garante que este parâmetro seja uma característica intrínseca da estrutura química do mineral. Além disso, o mesmo comportamento foi observado não só em outras linhas de excitação, mas também para diferentes amostras de um mesmo mineral (entende-se aqui um mesmo mineral como um mesmo composto químico) o que garante a reprodutibilidade do resultado e o dado pode ser interpretado como característica intrínseca da estrutura cristalina. Outro ponto importante a ressaltar é que, existe a garantia não só de que a largura da banda observada é característica do mineral estudado, mas também de que as amostras estudadas não sejam casos específicos de fases amorfas – o que levaria a um alargamento significativo da banda, principalmente para os modos externos.

Tabela 5.2.1 – Largura a meia altura para alguns minerais carbonatos

Mineral	Largura a meia altura / cm^{-1}
Calcita - CaCO_3	4
Magnesita - MgCO_3	12
Dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	6
Rodocrosita - MnCO_3	6

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

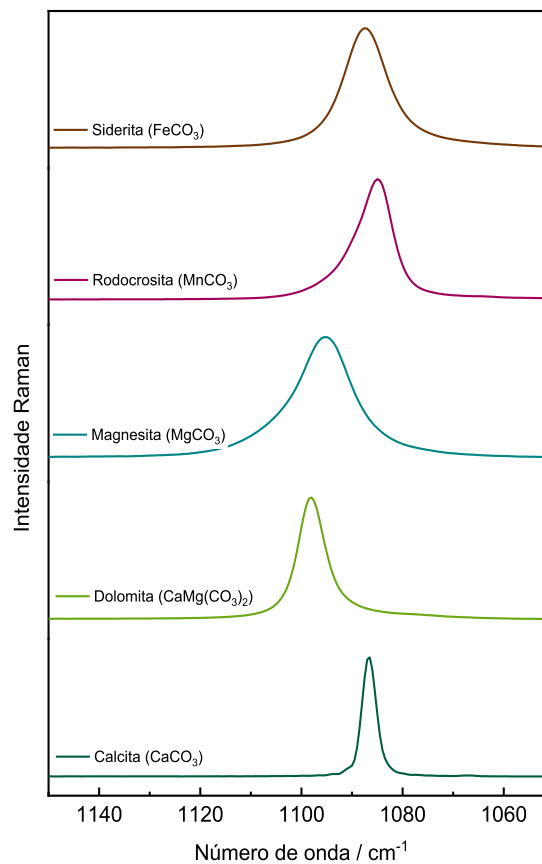
A largura de uma banda Raman pode estar associada a pequenas variações nos valores de energia de transição associados aos modos vibracionais, além de outros parâmetros. Termodinamicamente, a largura da banda pode ser interpretada como consequência da entropia; portanto, é possível propor que a substituição do íon cálcio por cátions menores leve a um alargamento da banda Raman. Este fato pode ser entendido principalmente para cátions de carga eletrônica semelhante, como a substituição de cálcio por magnésio, no sistema romboédrico. Esta substituição permite a variação termodinâmica e entrópica do valor da energia de transição do modo vibracional, então uma combinação de vários fatores diferentes que influenciam o alargamento da banda Raman.

Alguns estudos anteriores mostraram que a desordem posicional dos íons carbonato cria um alargamento da banda Raman, um parâmetro que também pode ser interpretado, por exemplo, como consequência do menor tamanho do cristal da calcita magnésiana biogênica –

um caso específico de calcitas que possuem átomos de magnésio presos no interior da célula unitária (Borromeo *et al.*, 2017; Perrin *et al.*, 2016). Neste caso, o maior grau de desordem é associado a um maior teor de Mg e pode ser responsável por uma maior reatividade química durante a diagênese desse mineral (Borromeo *et al.*, 2017; Perrin *et al.*, 2016). A proposta feita neste trabalho segue essa mesma abordagem: cátions menores configuram maior flexibilidade à estrutura do mineral e a um maior alargamento da banda Raman.

A Figura 5.2.1 exibe os espectros obtidos em 532 nm (e não os obtidos em 1064 nm, que foram discutidos em parágrafos anteriores) com a proposta de exemplificar. Neste caso, é possível a observação, inclusive, da larguras da banda do estiramento simétrico da siderita, que não consta na discussão anterior por causa da dificuldade experimental em obter o seu espectro para a linha de excitação na região do infravermelho.

Figura 5.2.1 – Espectros Raman na região do estiramento simétrico da ligação C-O, para calcita, magnesita, dolomita, rodocrosita e siderita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 532 nm, 10 espectros acumulados em 10s de tempo de acumulação, 20 mW de potência do laser e 3 cm⁻¹ de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Além do alargamento da banda, destaca-se a modificação da forma de linha da banda, principalmente para o estiramento simétrico, de acordo com a substituição do cátion. Entende-se nessa discussão como “modificação da forma de linha da banda” o afastamento do perfil da banda Raman de uma Lorentziana padrão. A rodocrosita apresenta a banda mais assimétrica, seguida da magnesita. Fazendo um ajuste da banda a uma curva Lotenziana utilizando a região de 1100 a 1075 cm^{-1} do espectro obtém-se um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,9910 para a calcita, enquanto a rodocrosita apresenta R^2 de 0,9709. Ambos os casos podem ser justificados pela presença do cátion pequeno e de maior densidade eletrônica nas ligações químicas envolvidas.

No caso aragonita/witherita, a substituição do Ca^{2+} pelo Ba^{2+} não causa mudanças expressivas na largura da banda – 3 cm^{-1} na aragonita e 2 cm^{-1} na witherita, medidas a partir do espectro com 1 cm^{-1} de resolução – o que dá a entender que existe um limite estérico para influência do tamanho do cátion na largura da banda. A partir do bário pouco se altera a largura da banda que se torna muito estreita, o que também é observado para os sulfatos que apresentam larguras equivalentes para o estiramento simétrico. A Tabela 5.2.2 mostra os valores obtidos para os minerais sulfatos medidos a partir do espectro com 1 cm^{-1} de resolução.

Tabela 5.2.2 – Largura a meia altura para alguns minerais sulfatos

Mineral	Largura a meia altura / cm^{-1}
Gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5
Anidrita - CaSO_4	5
Barita - BaSO_4	4
Celestina - SrSO_4	4

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

5.3 INTENSIDADES RELATIVAS DAS BANDAS RAMAN

Como a intensidade relativa de uma banda é influenciada, além de outras variáveis, pela orientação óptica dos cristais, a comparação entre os espectros foi feita utilizando uma normalização por modos vibracionais de mesma simetria. Por exemplo, no grupo da calcita, os modos de estiramento assimétrico e deformação de ângulo do CO_3^{2-} pertencem à mesma simetria (E_g), portanto as diferenças de intensidade relativa devem ser comparadas utilizando esta referência, uma vez que ambos os modos são afetados da mesma forma pela orientação

óptica. Além, disso, para espectros obtidos usando FT-Raman (1064 nm), o detector de Germânio apresenta a mesma resposta em toda a faixa espectral, de modo que a comparação entre a intensidade relativa dos modos Raman considerando a mesma simetria pode ser feita em todo o espectro, incluindo também as frequências da região de baixo número de onda. Para as demais linhas de excitação (instrumento dispersivo), a comparação deve ser mais cautelosa, pois o detector CCD não apresenta a mesma resposta para toda a faixa espectral, principalmente para a linha de excitação de 785 nm.

A orientação óptica do cristal é outro parâmetro a ser considerado neste caso. Existem dois fatores principais que contribuem para a intensidade de uma banda Raman, a frequência da radiação excitante e o tensor de polarizabilidade. Para cristais, o ângulo de incidência do laser em determinada face cristalina favorece algumas simetrias, tornando a intensidade relativa da banda Raman variável de uma simetria para outra dependendo da orientação óptica do cristal. Para minerais brutos, o agregado cristalino caracteriza um sistema onde diferentes orientações contribuem para o espalhamento Raman. Essas orientações podem ser mais homogêneas ou não, dependendo do ordenamento dos cristalitos durante o crescimento do mineral.

Considerando dois minerais que cresceram em condições físico-químicas diferentes, um com mais espaço disponível, por exemplo, e outro em restrição de espaço ou em alta pressão, a orientação e organização do crescimento do mineral será diferente nos dois casos. Essas diferenças são observadas de forma macroscópica pela existência de diferentes hábitos minerais, que são associados a variáveis como temperatura, pressão, concentração etc. Por exemplo, cristais de calcita que crescem na presença de excesso de íons Ca^{2+} exibem um hábito alongado, e em excesso de íons CO_3^{2-} o hábito varia de tabular espesso a fino (Kirov, 1972).

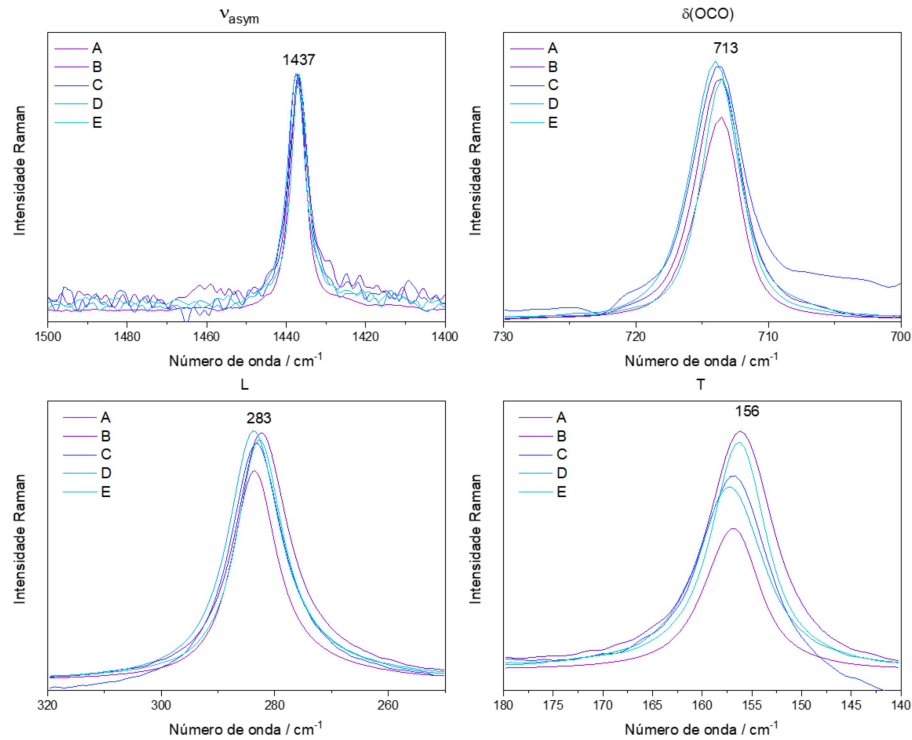
Para associar essa interpretação a um parâmetro do espectro Raman, vale a seguinte consideração. Foi discutido sobre como a largura da banda é uma propriedade intrínseca da composição, portando, não há como ser afetada pela orientação das células unitárias que compõem o mineral. Entretanto, seguindo a abordagem da discussão sobre calcitas magnesianas, onde uma desordem posicional dos carbonatos leva ao alargamento da banda Raman, devido a presença do magnésio, propõe-se, então, uma análise da intensidade relativa das bandas na tentativa de verificar diferentes graus de organização dos cristais durante o crescimento mineral. Aponta-se que, para diferentes amostras do mesmo tipo de mineral, a interferência investigada aqui não se dá ao nível quântico da probabilidade do fenômeno acontecer – que pode modificar a intensidade e está atrelada à composição química – mas sim na homogeneidade das orientações dos cristalitos entre amostras e dentro de uma mesma região amostral do mineral.

Para efeito de comparação, como dito anteriormente, as intensidades das bandas Raman foram normalizadas utilizando modos de mesma simetria. Então, por exemplo, para as amostras de calcita, fixando a intensidade de estiramento assimétrico, diferenças podem ser observadas na intensidade relativa do modo de deformação de ângulo. Outra consideração relevante é a de que, para a linha de excitação de 1064 nm, a largura do *spot* do laser, dada não só pelo maior comprimento de onda, mas também pela configuração macroscópica do equipamento, que fornece nessas condições o sinal de espalhamento de uma área equivalente a um *spot* de 1 mm, na média. Isto leva à inclusão de diversas orientações e o espectro Raman pode ser interpretado como uma média macroscópica de todas as orientações com valor estatístico suficiente, evitando, então, heterogeneidade de uma área para outra da mesma amostra.

O modo de estiramento assimétrico da ligação C-O é relativamente fraco e em alguns casos, dependendo da qualidade do espectro, pode ser imperceptível para alguns minerais carbonáticos. Nesses casos, é possível comparar a intensidade relativa com base na frequência da região de baixo número de onda, uma vez que os parâmetros de resposta instrumental para essa linha de excitação discutidos anteriormente não interferem na análise.

Normalizando o estiramento assimétrico, observam-se algumas pequenas diferenças na intensidade relativa das amostras de calcita (Figura 5.3.1). A principal diferença entre as amostras é o hábito cristalino (um parâmetro visual macroscópico) do mineral e sua cor visual. É difícil sugerir que os dados obtidos sejam influenciados pela presença de quantidades muito pequenas de diferentes cátions e que a intensidade da banda Raman possa ser mais facilmente associada à organização cristalina. Entende-se como organização cristalina nessa discussão a organização dos cristalitos durante o crescimento mineral. É interessante ressaltar que a calcita óptica (Amostra A), que seria, talvez, o sistema mais bem organizado entre os analisados, não apresenta maior intensidade relativa para a deformação de ângulo.

Figura 5.3.1 – Espectros Raman obtido para as amostras de calcita A, B, C D e E; são exibidos apenas os modos de simetria E_g , normalizados pela banda do estiramento assimétrico em 1437 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm com uma potência de laser de 500 mW , 512 espectros acumulados e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



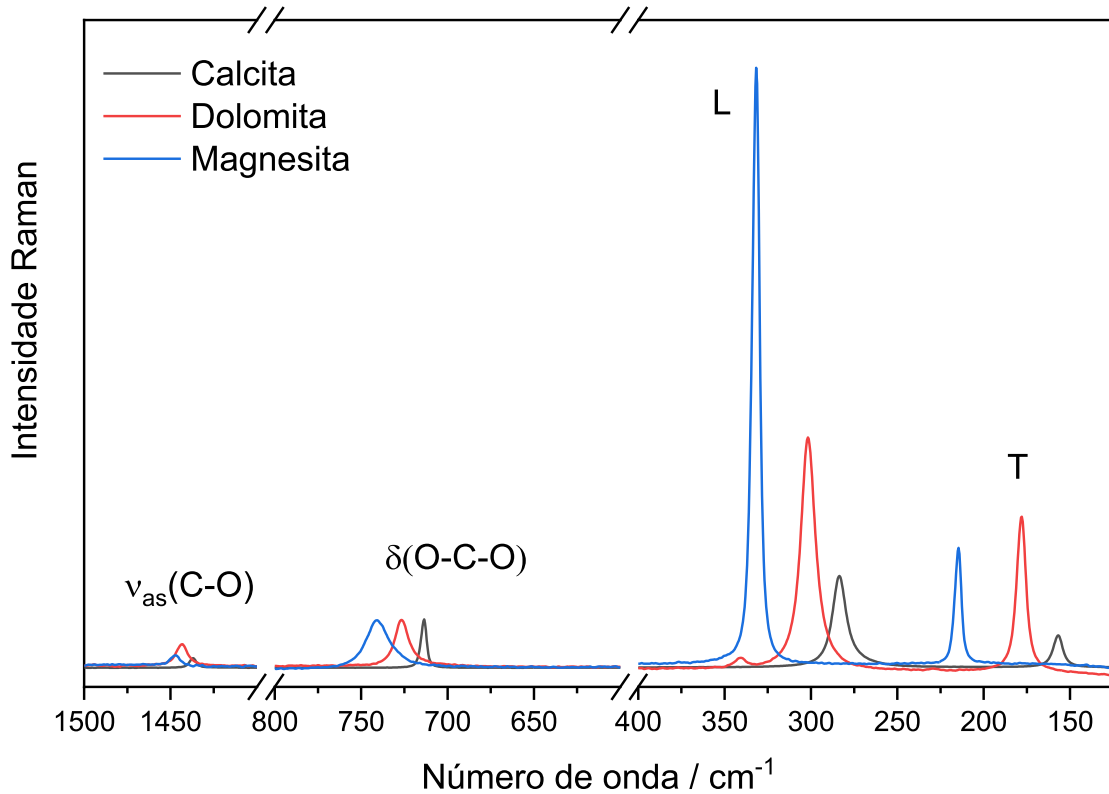
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As amostras A, B e D são incolores, porém, a amostra A é totalmente transparente e B e D são opacas. Dentre essas, a amostra A sempre apresenta menor valor de intensidade relativa em todos os modos E_g apresentados. A amostra D apresenta maior valor de intensidade para os modos de deformação de ângulo (713 cm^{-1}) e libração (283 cm^{-1}) – maior, inclusive, entre todas as amostras, não só as incolores. No caso da banda de translação, a amostra B apresenta maior intensidade relativa, sendo este modo o que apresenta maior variação no valor de intensidade relativa entre as amostras. É possível que, para as amostras mais opacas, as células unitárias estão organizadas de forma a favorecer os modos não simétricos (ou então, desfavorecer os modos simétricos). Tendo apenas um modo totalmente simétrico ($1086\text{ cm}^{-1} - A_{1g}$), não é possível fazer essa afirmação por falta de variável para comparação. Contudo, diferentes intensidades observadas para a banda de translação podem significar uma interferência dessa organização das células unitárias. Vale ainda acrescentar que, apesar da menor intensidade relativa da amostra A, essa é a que apresenta melhor relação sinal ruído.

Para as amostras coloridas (C e E), a possível presença de outros metais pode ser um interferente. No caso da amostra C, que apresenta coloração alaranjada mais intensa, a relação sinal ruído é muito pior. Parte de sua discussão vai ser feita no capítulo a respeito da interferência da linha de excitação. Assim como no caso anterior, a amostra E é mais opaca que a amostra C, mesmo com a questão da coloração alaranjada. O mesmo padrão é observado para as bandas de translação e libração – a amostra menos opaca (E) tem intensidade relativa menor – mas para a banda de deformação de ângulo, essa relação foi invertida. As observações são iniciais e simplificadas, havendo necessidade de mais amostras com hábito cristalino pré-determinado, porém, a análise também é limitada pela quantidade de modos vibracionais ativos no Raman para este mineral disponíveis para comparação. No caso da aragonita essas relações serão mais evidentes, visto o maior número de bandas, principalmente na região de menor número de onda.

Esta abordagem pode ser feita comparando amostras do mesmo mineral, mas também para amostras de minerais diferentes, onde podemos considerar uma substituição de cátions; Existem algumas observações que podem ser feitas aqui: a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) exibe a maior intensidade para o estiramento assimétrico e a intensidade do modo L em comparação ao modo T é expressivamente maior no espectro da magnesita (MgCO_3). A diminuição da simetria neste caso (ao comparar dolomita, calcita e magnesita) afeta diferentemente cada modo Raman; considerando que a estrutura da dolomita é a menos simétrica dos três minerais, é também a que apresenta maior intensidade para o modo de estiramento assimétrico. A magnesita, por outro lado, tem a mesma simetria da calcita, mas a estrutura é mais flexível devido ao cátion menor, por isso observamos bandas mais largas. Por fim, o aumento de intensidade do modos de rede da calcita para a magnesita se destaca e pode estar associado à permissividade do movimento, uma vez que estes modos estão correlacionados a movimentos vibracionais coletivos. A Figura 5.3.2 mostra uma comparação entre calcita, magnesita e dolomita para os modos de simetria E_g normalizados pela banda de deformação de ângulo na região entre 750 e 700 cm^{-1} .

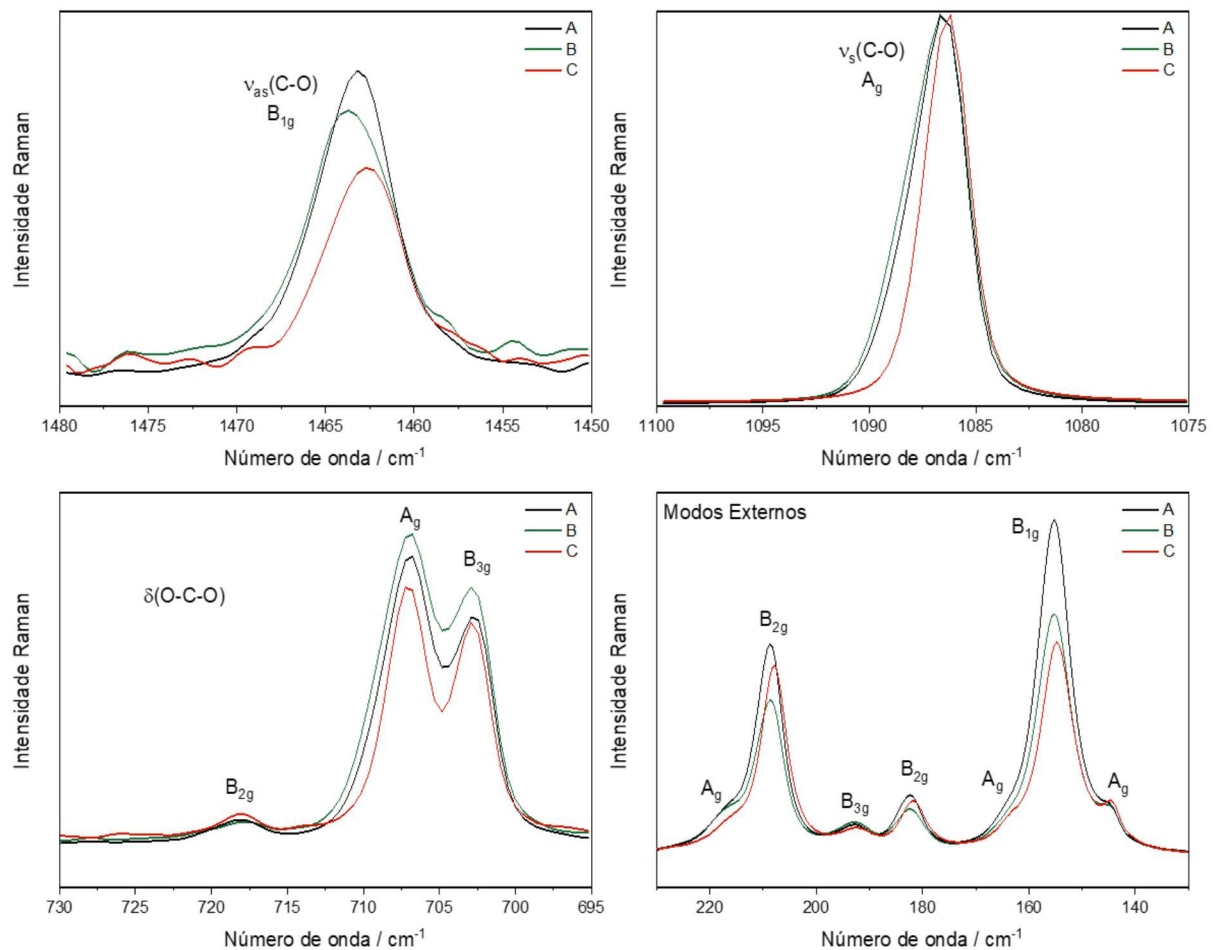
Figura 5.3.2 – Espectros Raman das amostras de calcita (A), magnesita (A) e dolomita (D) na região de 1500 a 125 cm^{-1} evidenciando apenas os modos de simetria E_g normalizados pela banda de deformação de ângulo. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência do laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para as amostras de aragonita, é possível fazer uma comparação entre as intensidades relativas usando quatro normalizações diferentes, uma para cada simetria dos modos vibracionais. A Figura 5.3.3 mostra os espectros de todas as amostras de aragonita em 1064 nm para cada modo Raman, para uma normalização usando o modo $\nu_{sym}(CO)$ em 1086 cm^{-1} de simetria A_g , portanto, é possível comparar as alterações nas outras bandas relacionadas a essa simetria: 705, 217, 164 e 145 cm^{-1} . A intensidade relativa de 705 cm^{-1} aumenta na ordem $C < A < B$, mas para os modos A_g na região de menor número de onda não são observadas mudanças significativas de uma amostra pra outra, mas já são bandas de menor intensidade. Curiosamente, as amostras de aragonita apresentam pequenas diferenças na largura de banda apenas para o estiramento simétrico: para a amostra C a banda é mais estreita que a banda das amostras A e B, mas vale apontar que não ultrapassa um padrão de comparação com amostras de outros minerais.

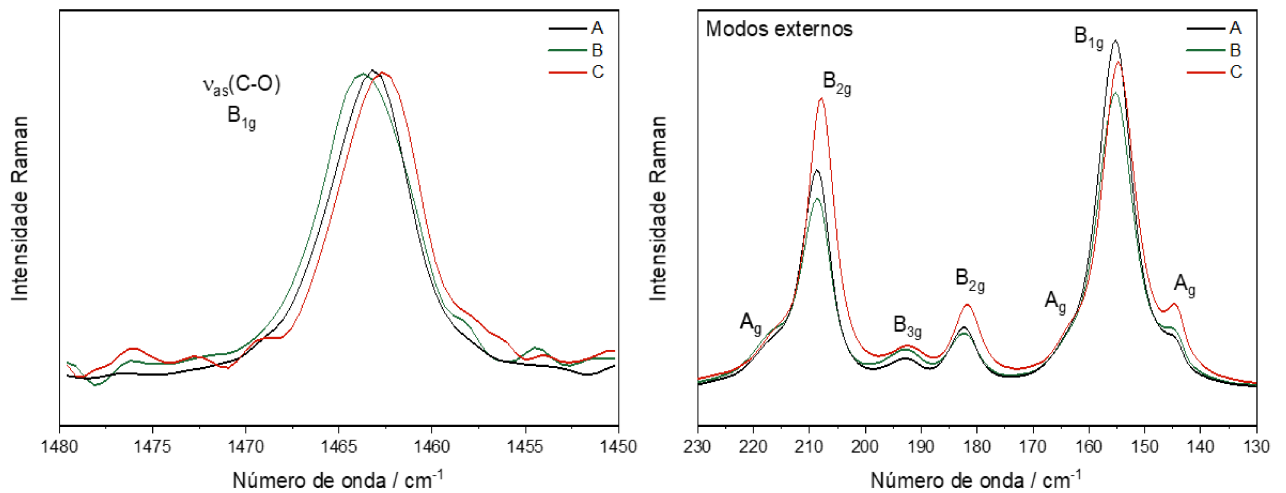
Figura 5.3.3 – Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C normalizados pelo modo A_g em 1086 cm^{-1} . A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (De La Pierre *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Normalizando por outras simetrias, para B_{1g} por exemplo, é possível comparar as bandas 1462 e 155 cm^{-1} e normalizando para a banda 1462 cm^{-1} pode-se observar um aumento de intensidade para a banda 155 cm^{-1} (Figura 5.3.4).

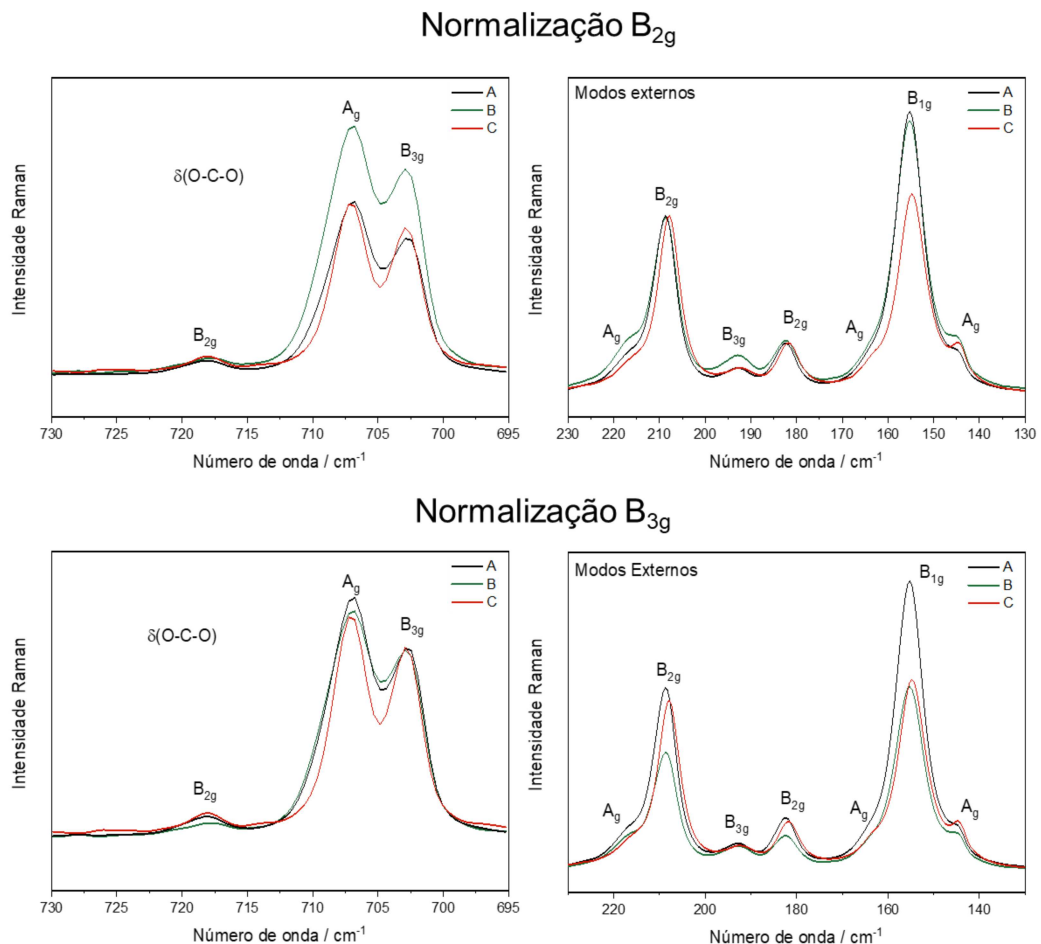
Figura 5.3.4 – Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C normalizados pelo modo B_{1g} em 1462 cm^{-1} . A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (De La Pierre *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Normalizando pela simetria B_{2g} ($717, 208$ e 182 cm^{-1}) ou a simetria B_{3g} (bandas 701 e 193 cm^{-1}), não se observa diferença, que é o padrão esperado pela teoria (Figuras 5.3.5). As diferenças observadas para as intensidades relativas são pequenas, mas é possível sugerir que dois modos são afetados: o modo totalmente simétrico A_g e o modo não totalmente simétrico B_{1g} . Os dados Raman (as variações nas intensidades relativas) sugerem uma talvez influência do processo de cristalização das amostras minerais ou, de forma semelhante, pelo crescimento/hábito do mineral.

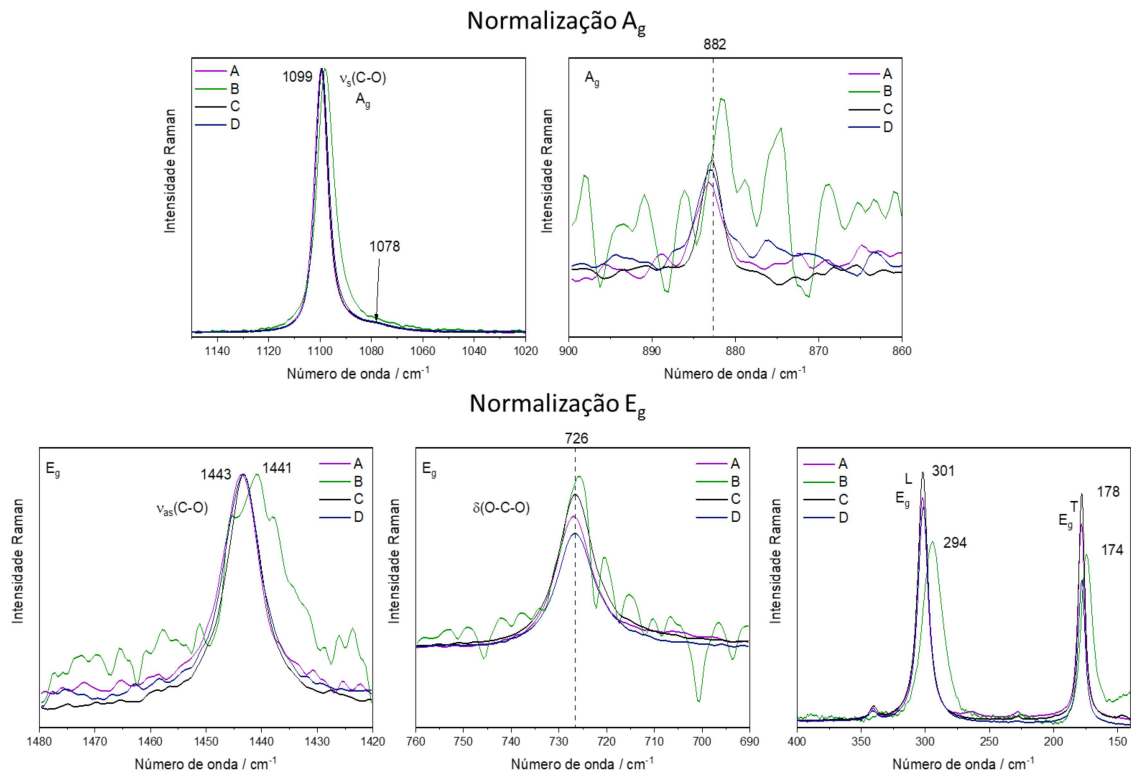
Figura 5.3.5 – Espectros Raman para as amostras de aragonita A, B e C, normalizados pelo modo B_{2g} em 208 cm^{-1} e pelo modo B_{3g} em 701 cm^{-1} . A simetria de cada modo apresentado foi baseada no trabalho de De La Pierre e colaboradores (De La Pierre *et al.*, 2014). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Comparando as intensidades relativas para as amostras de dolomita (Figura 5.3.6), as diferenças são maiores para os modos externos, principalmente para o modo T. Um ombro no modo de alongamento simétrico para todas as amostras é visto em 1078 cm^{-1} . Um importante trabalho de referência para os espectros Raman da dolomita na literatura foi publicado por Farsang e colaboradores, o mesmo ombro também é observado para sua amostra, o que implica que esta informação é intrínseca à estrutura da dolomita (Farsang *et al.*, 2018). Este modo Raman não é previsto teoricamente e seu surgimento pode ser associado a diferentes ambientes de carbonato no estado sólido devido a diferentes interações químicas com os íons magnésio e cálcio na estrutura.

Figura 5.3.6 – Espectros Raman para as amostras de dolomita A, B, C e D normalizados pelo estiramento assimétrico (E_g) e pelo estiramento simétrico (A_g). Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

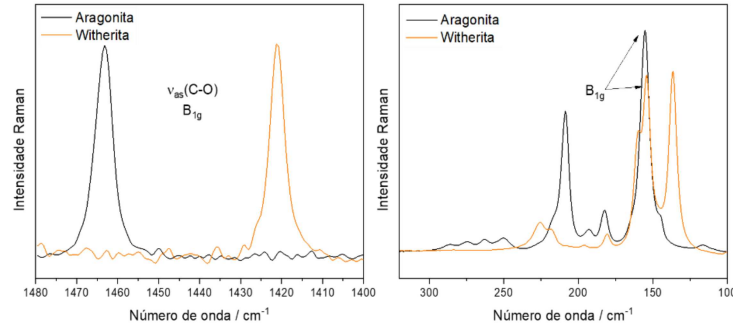


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para amostras de magnesita, dos modos E_g , apenas o modo L muda da amostra A para B, mas esta não é uma mudança significativa observada.

Fazendo uma comparação com a mesma estratégia usada no caso da substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} na calcita/dolomita/magnesita, porém para uma substituição por Ba^{2+} na aragonita/witherita; normalizando os espectros para o modo de simetria B_{1g} , pouca diferença é observada para as intensidades relativas das bandas (Figura 5.3.7).

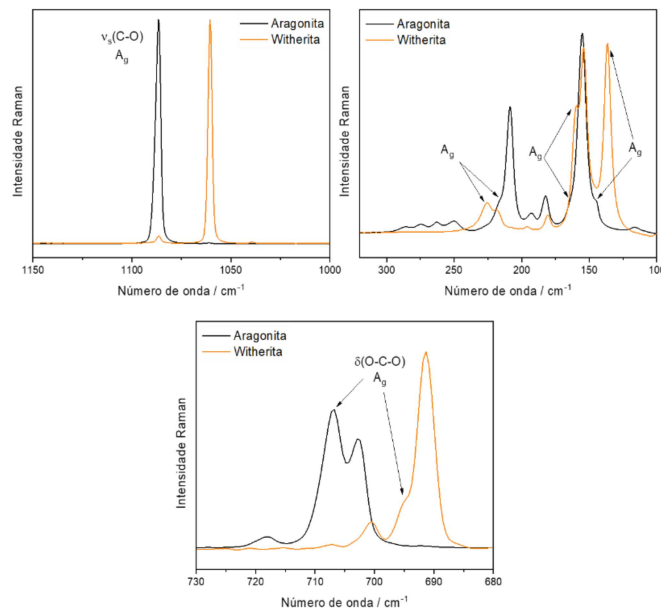
Figura 5.3.7 – Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita em 1064 nm, normalizado pelo modo B_{1g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para a simetria A_g , normalizada para o modo de estiramento simétrico (Figura 5.3.8), as bandas em 145 e 164 cm^{-1} (na aragonita) são deslocadas para 136 e 160 cm^{-1} , respectivamente (na witherita), e apresentam um aumento na intensidade relativa quando em comparação com as bandas de mesma simetria nos espectros dos dois minerais. Para a banda de 217 cm^{-1} , a mudança é para um número de onda mais alto na witherita (225 cm^{-1}), mas a intensidade é muito similar.

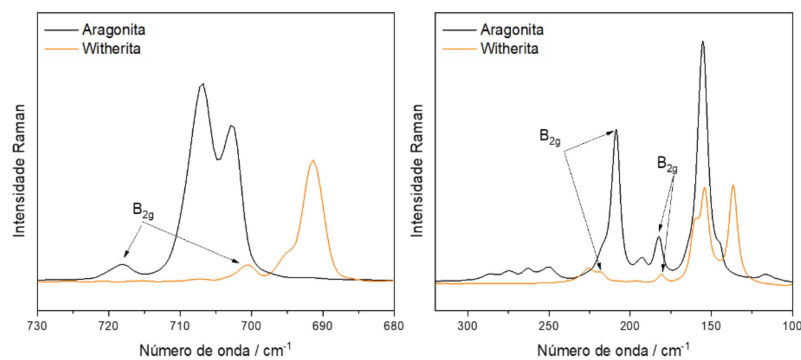
Figura 5.3.8 – Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita em 1064 nm, normalizado pelo modo A_g . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para a simetria B_{2g} (Figura 5.3.9), normalizada pelo modo de deformação de ângulo (717 em aragonita e 700 cm^{-1} em witherita), ambas as bandas diminuem em intensidade relativa no espectro de witherita, mas a banda em 182 cm^{-1} é deslocada para um número de onda baixo (180 cm^{-1}) na witherita, enquanto a banda de 208 cm^{-1} é deslocada para um valor de número de onda alto (218 cm^{-1}).

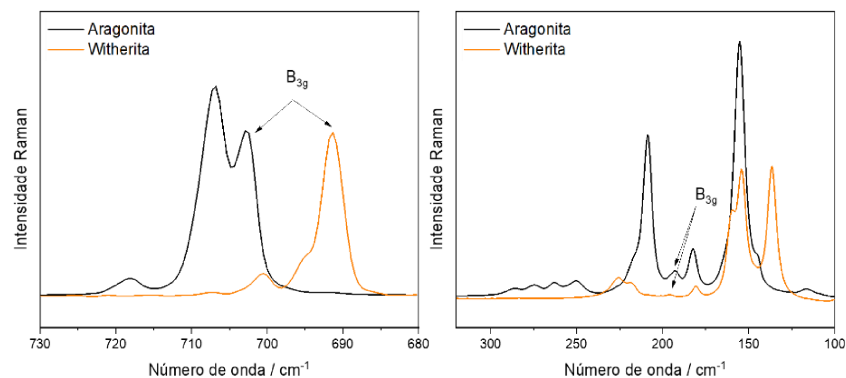
Figura 5.3.9 – Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita normalizado pelo modo B_{2g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para a simetria B_{3g} (Figura 5.3.10) normalizada para o modo de deformação de ângulo (703 cm^{-1} em aragonita e 690 cm^{-1} em witherita), a banda de 193 cm^{-1} é deslocada para 196 cm^{-1} e diminui em intensidade relativa.

Figura 5.3.10 – Espectros Raman para as amostras de aragonita e witherita, normalizado pelo modo B_{3g} . Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm , 512 espectros acumulados, 500 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

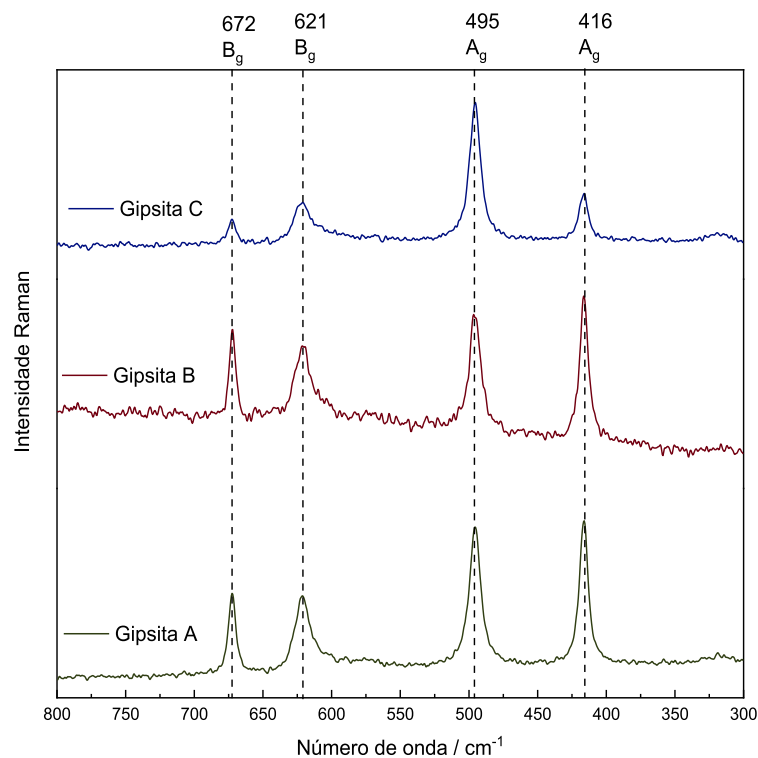


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A explicação aqui segue a ideia da substituição de cátions discutida anteriormente no caso Calcita/Dolomita/Magnesita. Os modos internos do CO_3^{2-} são alterados para um número de onda menor devido ao aumento do raio do cátion, mas o mesmo padrão não é observado para os modos externos que também apresentam alterações nas intensidades relativas das bandas. O número limitado de amostras impede uma melhor compreensão da estrutura da witherita, mas é possível afirmar que essas mudanças na intensidade relativa são expressivas o suficiente para serem classificadas como uma característica intrínseca da witherita.

Para os minerais sulfatos, as diferenças de relação de intensidade entre amostras de um mesmo mineral, são mais evidentes para a deformação de ângulo. No caso das gipsitas, as três amostras A, B e C, apresentam inversão de intensidade relativa dos modos associados à deformação de ângulo do sulfato tetraédrico. A Figura 5.3.11 apresenta os espectros para a região de 800 a 300 cm^{-1} , onde observa-se as quatro bandas associadas aos quatro modos vibracionais de deformação de ângulo do sulfato.

Figura 5.3.11 – Espectros Raman para as amostras de A, B e C de gipsita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.

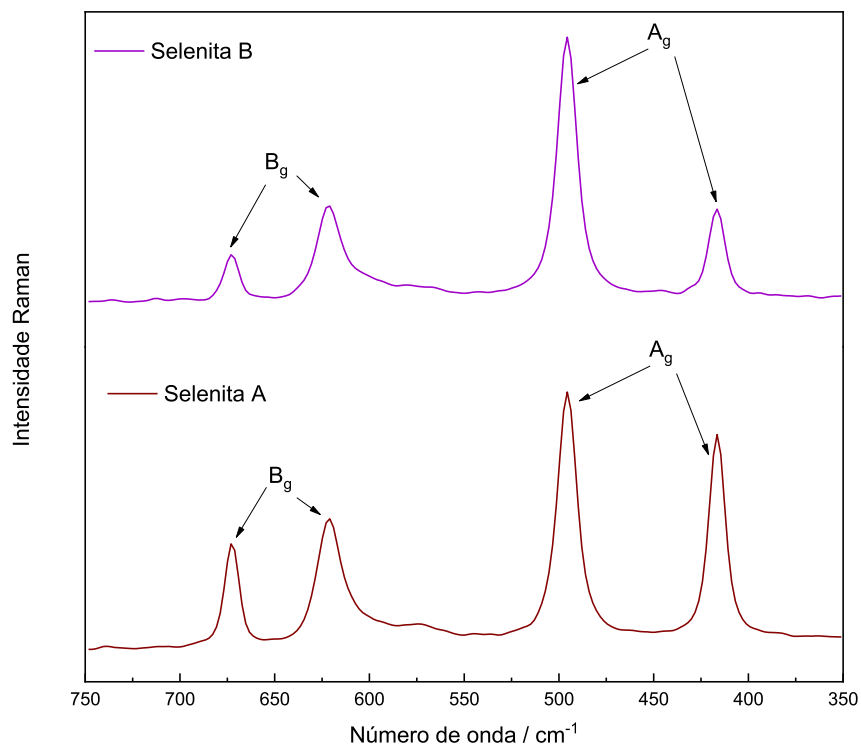


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As bandas em 672 e 621 associadas a modos de simetria B_g tem intensidades muito próximas na amostra A, mas estão invertidas nas amostras B e C; As bandas em 495 e 416 cm^{-1} associadas a modos A_g têm intensidades relativas bem semelhantes nos espectros das amostras A e B, mas estão muito distintas no espectro da amostra C, que apresenta uma intensidade relativa muito menor para a banda em 416 cm^{-1} . Seguindo a mesma proposta feita para as amostras de calcita, agora para as gipsitas, todas as amostras incolores, diferenciam-se uma das outras pelo grau de transparência, mas são muito semelhantes.

O mesmo comportamento é observado entre duas selenitas (Figura 5.3.12), que são gipsitas com cristais mais bem formados. A relação sinal/ruído é o principal fator que mostra a qualidade da formação cristalina nessa comparação, mostrando, além das bandas principais, bandas de menor intensidade. Contudo, a diferença de relação de intensidade entre os dois modos A_g em 495 e 416 cm^{-1} , também é observado. No caso da amostra A de selenita, sua formação é achatada, enquanto a amostra B se assemelha a um paralelepípedo.

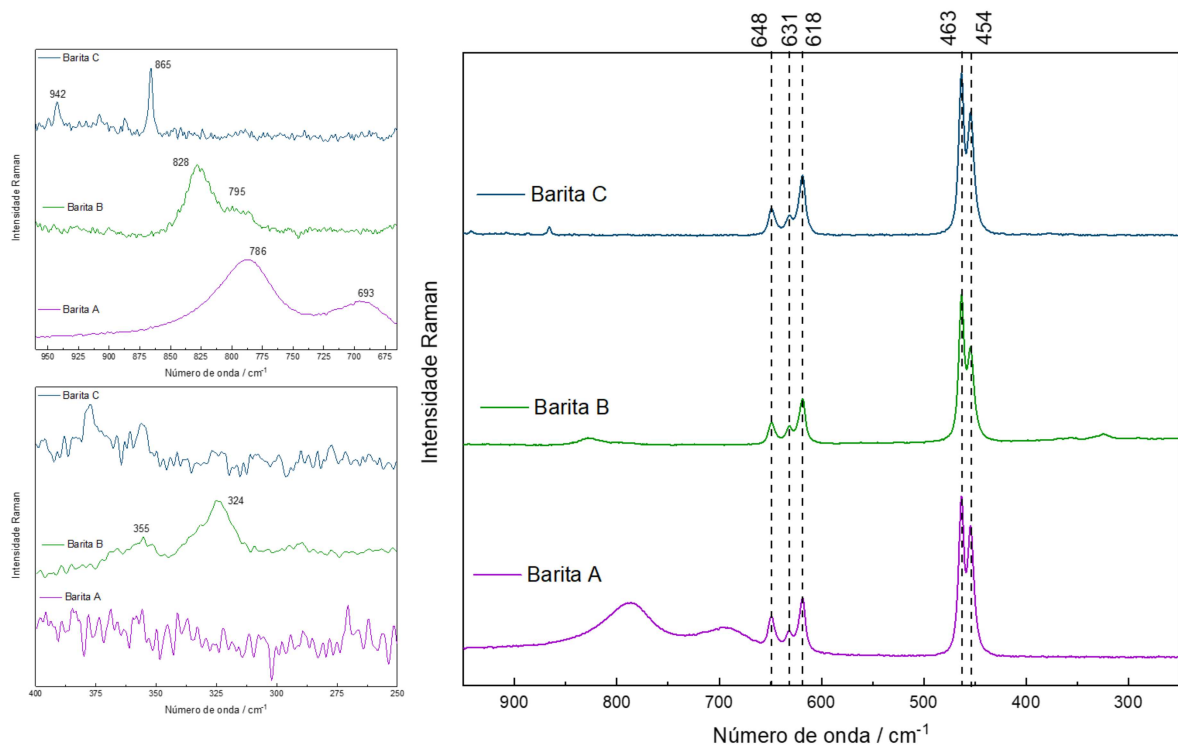
Figura 5.3.12 – Espectros Raman para as amostras de A e B de selenita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Entre as baritas, não acontece o mesmo efeito observado nas gipsitas, todos os modos associados à deformação de ângulo têm intensidades relativas similares nos espectros das três amostras (Figura 5.3.13). Contudo, os espectros diferenciam entre si pela presença de outras bandas próximas a essa região. As intensidades relativas desses modos variam de acordo com a linha de excitação, o que será discutido no capítulo 5.4.

Figura 5.3.13 – Espectros Raman para as amostras de A, B e C de barita. Os espectros foram obtidos com a linha de excitação em 1064 nm, 512 espectros acumulados, 300 mW de potência de laser e 1 cm^{-1} de resolução espectral.



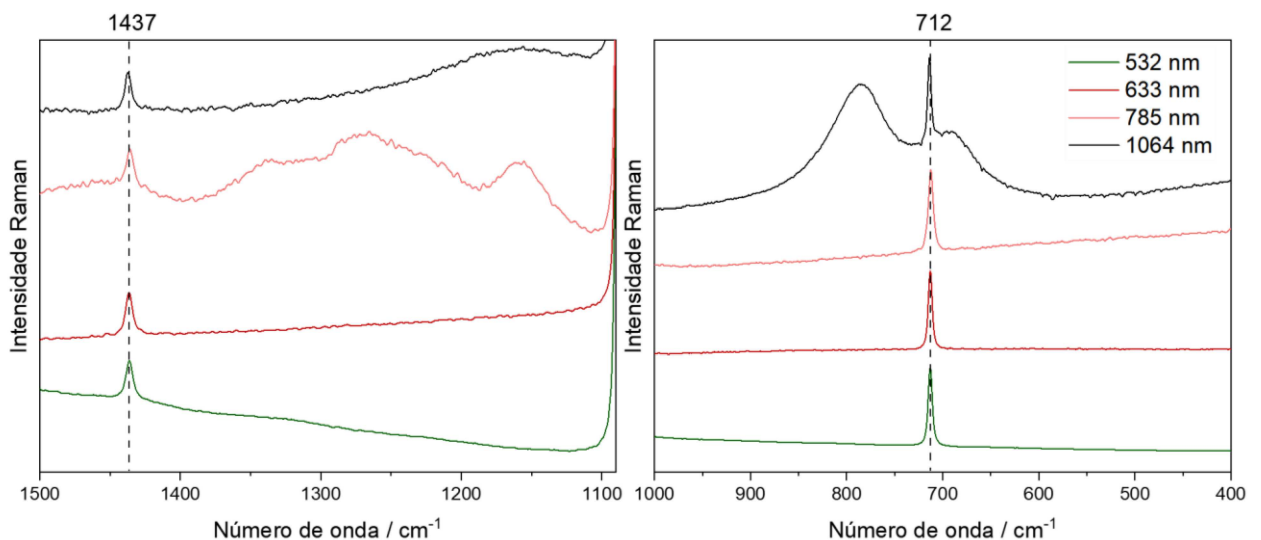
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

5.4 INFLUÊNCIA DA LINHA DE EXCITAÇÃO

Este capítulo tem como foco discutir observações acerca de diferenças observadas nos espectros Raman para os minerais analisados de acordo com a linha de excitação. Em geral, tanto os minerais carbonatos quanto os minerais sulfatos são conhecidos por serem brancos e não apresentarem transições eletrônicas na região visível do espectro eletromagnético. Apesar disso, há variações da calcita, por exemplo, que se apresentam coloridas.

A amostra de calcita C, por exemplo, apresenta coloração alaranjada razoavelmente intensa. A Figura 5.4.1 apresenta seus espectros obtidos nas quatro linhas de excitação analisadas. São destacadas duas regiões do espectro que apresentam sinais diferentes para as quatro linhas de excitação. Os espectros em 1064 e 785 nm apresentam “bandas” extras. Em 1064 nm são observadas duas bandas que quase se sobrepõem à banda de deformação de ângulo em 712 cm^{-1} . Sinais semelhantes são vistos acima de 1100 cm^{-1} nos espectros em 1064 e 785 nm. Essas duas linhas de excitação se encontram ainda fora da região visível do espectro eletromagnético e esses sinais obtidos não são observados nas linhas vermelho (633 nm) e verde (532 nm).

Figura 5.4.1 – Espectros Raman para a amostra de calcita obtidos nas quatro linhas de excitação disponíveis. São apresentadas duas regiões: de 1500 a 1090 cm^{-1} e de 1000 a 400 cm^{-1} . Os espectros para 1064 nm foram obtidos em 500 mW de potência do laser, 512 espectros acumulados e 1 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 785 nm foram obtidos em 100 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução.

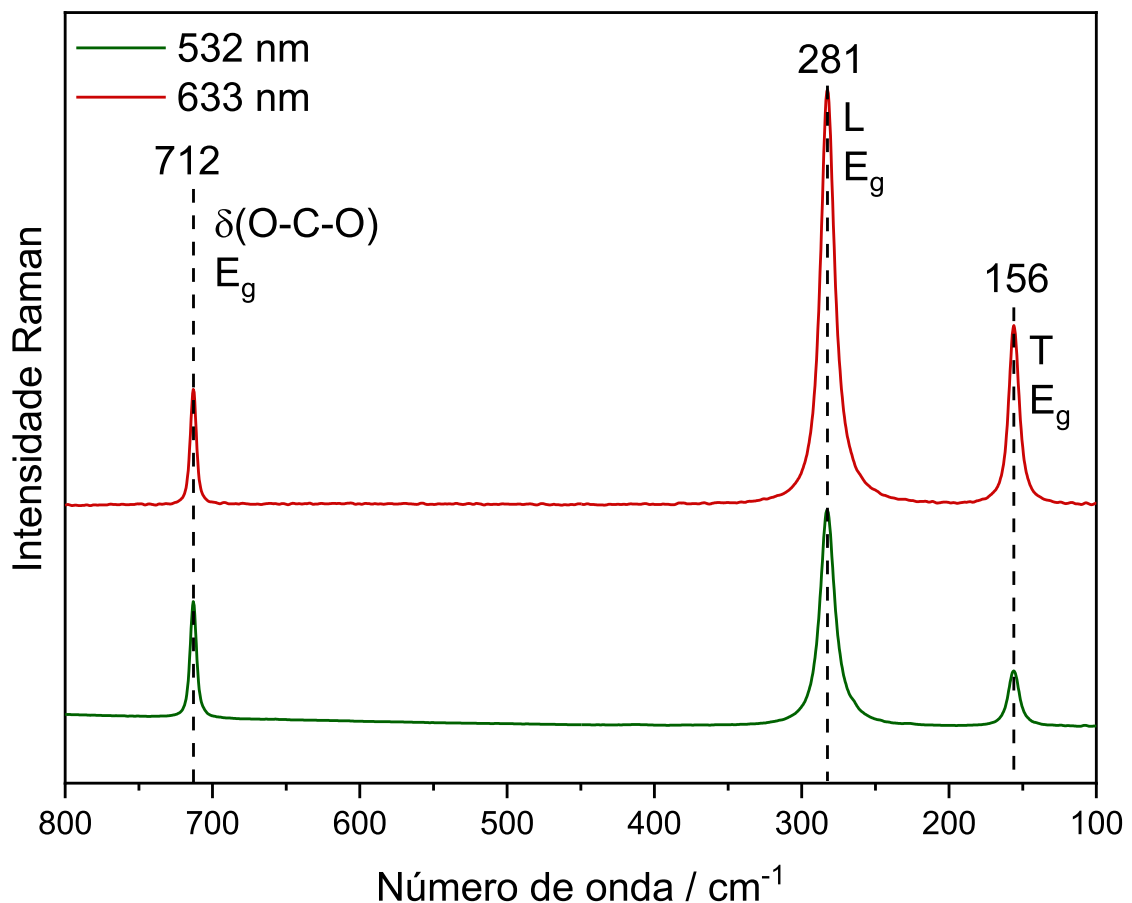


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

É possível ainda fazer uma comparação entre as intensidades relativas para a região abaixo de 800 cm^{-1} para os espectros obtidos com as linhas de excitação no vermelho e no

verde. Neste caso, os espectros em 1064 e 785 nm não são razoáveis de serem usados na discussão porque, em 1064 nm, tem um sinal de interferência especificamente na região da banda de 712 cm^{-1} e, em 785 nm, a resposta do detector é falha em comparar regiões diferentes do espectro Raman. A Figura 5.4.2 mostra os espectros para as linhas vermelho e verde comparando três modos E_g : deformação de Ângulo, banda de libração e translação. Nota-se maior intensidade das bandas L e T no espectro em 633 nm.

Figura 5.4.2 – Espectros Raman para a amostra C de calcita obtidos em 633 e 532 nm na faixa de 800 a 100 cm^{-1} . Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução.

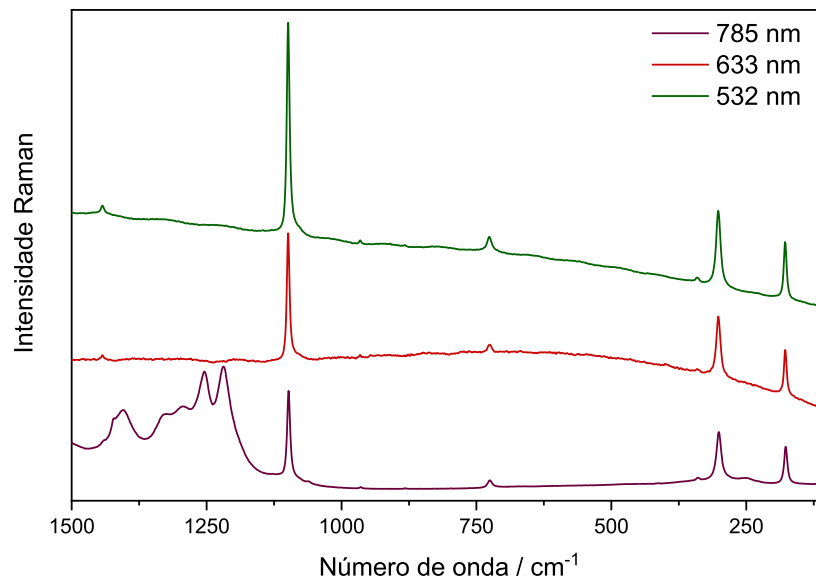


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

A amostra de dolomita A apresentou algumas características da presença de um metal em sua composição. A Figura 5.4.3 apresenta seus espectros obtidos para três linhas de

excitação. O sinal observado no espectro em 785 nm talvez seja associado a um fenômeno de emissão de radiação e não está atrelado a mudanças no comportamento do íon carbonato.

Figura 5.4.3 – Espectros Raman para a amostra de A de dolomita obtidos em 785, 633 e 532 nm na faixa de 1500 a 150 cm^{-1} . Os espectros em 785 nm foram obtidos em 100 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 633 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução. Os espectros em 532 nm foram obtidos em 20 mW de potência de laser, 10 espectros acumulados em 10 s de tempo de acumulação e 3 cm^{-1} de resolução.

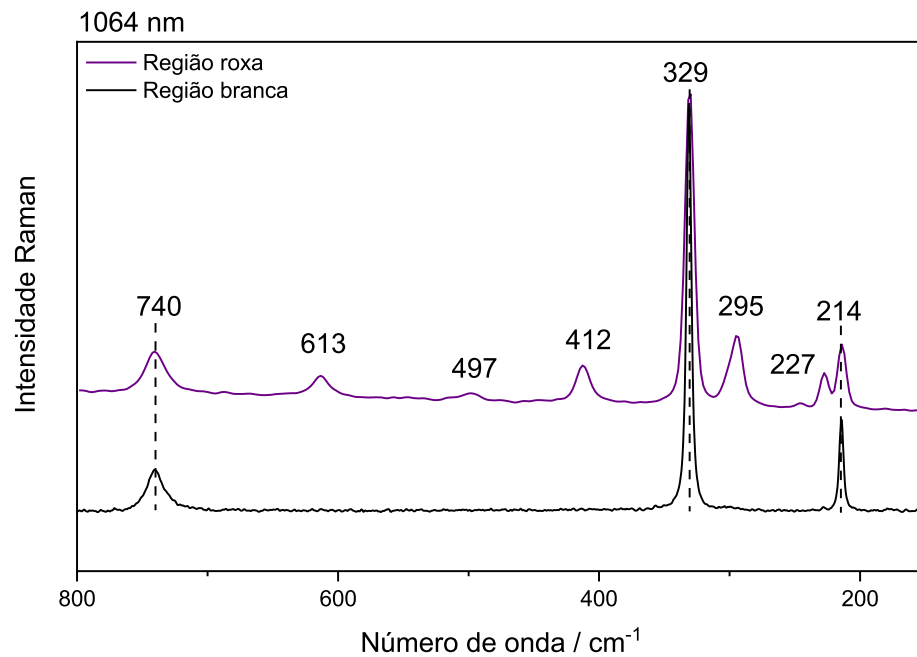


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Ainda dentro dos carbonatos, a amostra de magnesita B, que possui duas colorações principais branca e violeta, também é digna de observação. A Figura 5.4.4 mostra os espectros obtidos em 1064 nm para as duas regiões. Neste caso, essas bandas associadas a região roxa da amostra de magnesita são reflexo da presença de outros metais na composição do mineral, contudo, nota-se que as bandas atribuídas a magnesita não estão deslocadas de seu valor usual. Para investigar a presença dessas bandas, uma porção da mostra B de magnesita foi macerada e novos espectros foram obtidos. Contudo, a presença das bandas destacadas, para a amostra em pó, só foi observada nos espectros obtidos em 1064 e 785 nm. Já no caso dos sulfatos, como comentado na sessão 5.3, acontecem situações semelhantes a discutida para a calcita C, por exemplo. Inclusive, as bandas presentes no espectro da barita A, na região entre 800 e 600 cm^{-1}

¹ são as mesmas bandas presentes no espectro da calcita C e, em ambos os casos, as bandas só são observadas em 1064nm. Entende-se que trata de algum tipo de emissão ou então um erro instrumental.

Figura 5.4.4 – Espectros Raman para a amostra de B de magnesita obtidos em 1064 nm na faixa de 800 a 100 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos em 500 mW de potência de laser, 512 espectros acumulados 1 cm^{-1} de resolução.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

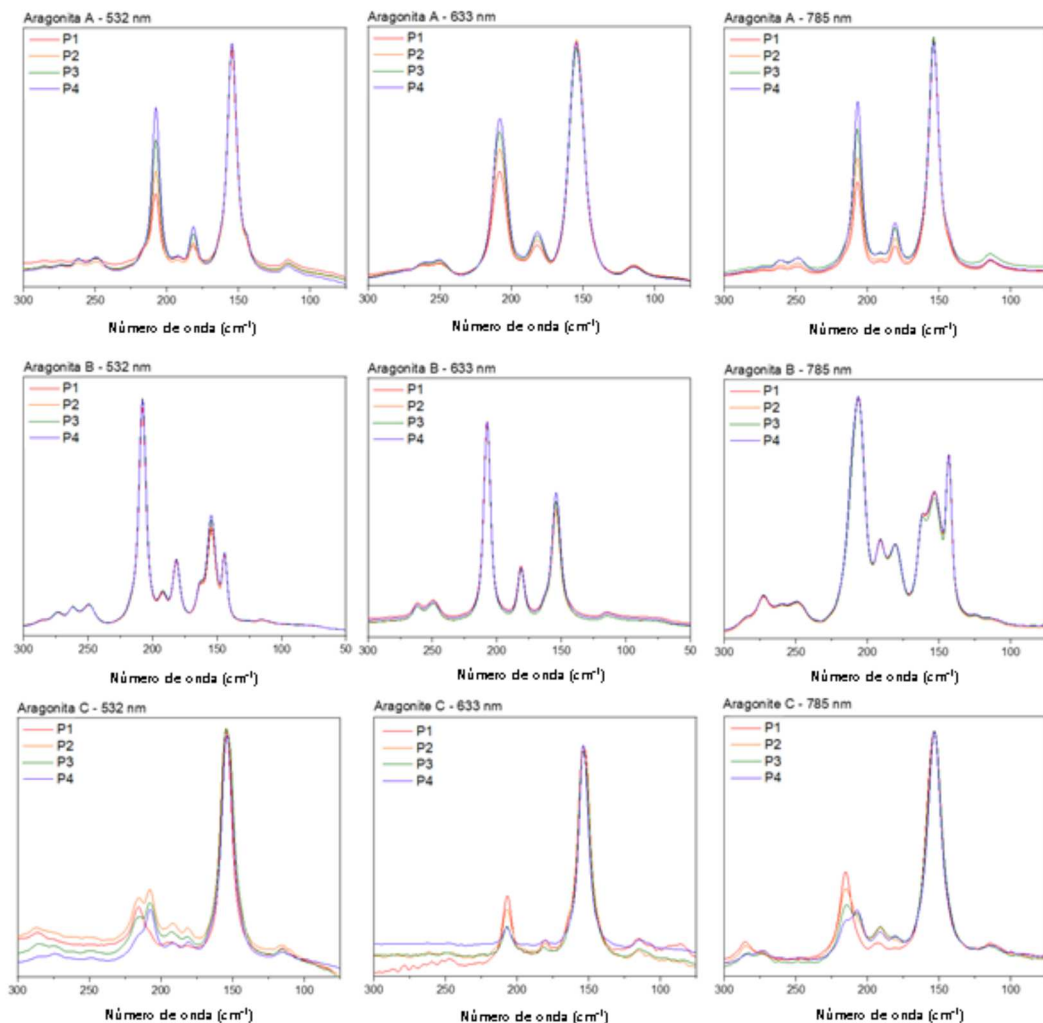
Discute-se então uma dependência da linha de excitação para a identificação de diferentes compostos na matriz mineral. Em todos os casos discutidos nesta sessão, se todos os espectros tivessem sido obtidos com uma linha de excitação em 633 nm, por exemplo, não seriam observadas tais bandas extras. É vista a importância da variação das condições de medida mesmo que não seja esperada nenhuma mudança no espectro Raman quando são analisados minerais.

5.5 INFLUÊNCIA DO SPOT DO LASER

Além da discussão sobre a influência do hábito cristalino, os espectros de uma amostra podem ser comparados em diferentes fontes de excitação. Os dados mostram que, mesmo

utilizando a mesma região da amostra na medida, a mudança da fonte leva a uma alteração nas intensidades relativas, principalmente na região de baixo número de onda. Esta observação foi feita para as amostras de aragonita de forma mais nítida, pois o mesmo comportamento não foi observado para as três diferentes amostras utilizando diferentes fontes de excitação. É possível que conforme é alterado o tamanho do *spot* do laser (que muda de acordo com o comprimento de onda da radiação excitante) também é modificada a contribuição média das orientações ópticas dos cristais presentes na amostra. Mapeando as amostras, observa-se que a intensidade relativa na região de baixo número de onda muda mais significativamente para as amostras A e C, mas não para a amostra B, o que implica que há uma contribuição média mais homogênea das orientações cristalinas nesta amostra específica. A Figura 5.5.1 ilustra essa observação.

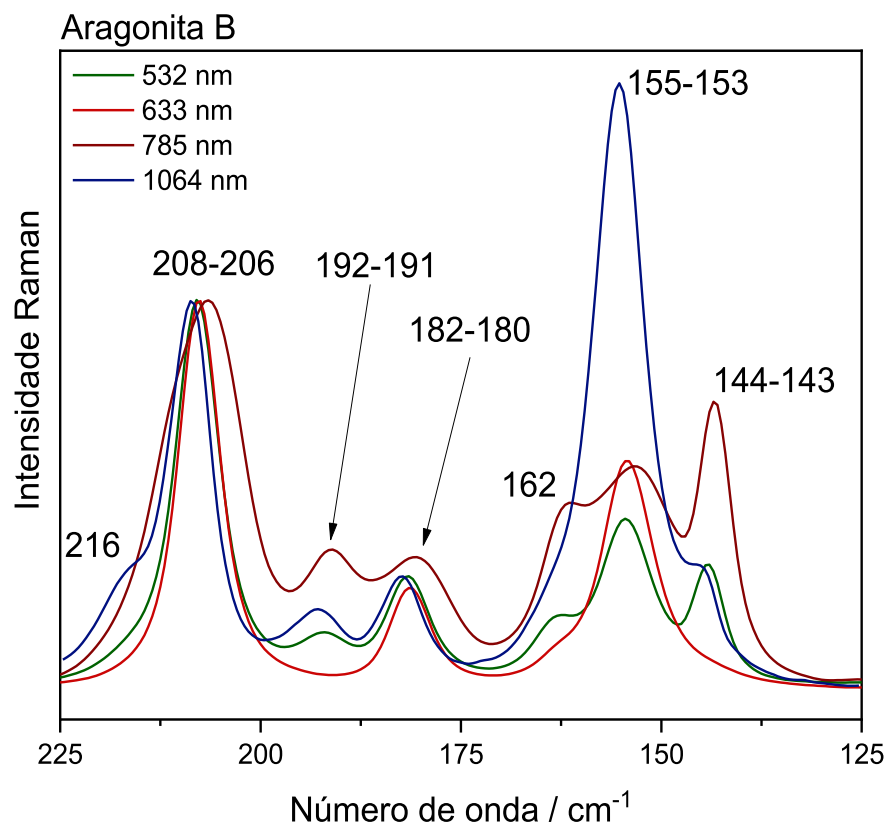
Figura 5.5.1 – Mapeamento de quatro pontos das amostras de aragonita para uma mesma região de cada amostra utilizando as linhas de excitação em 532, 633 e 785 nm.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Notam-se duas coisas a partir dos espectros da figura 5.5.1, que existe uma variação de acordo com a mudança da linha laser em uma mesma região e mudanças entre os quatro pontos dessa mesma região para uma mesma linha laser. Essa última observação pode ser feita para as amostras A e C, mas não para a amostra B, que apresenta um comportamento homogêneo dos espectros obtidos usando o mesmo laser dentro da região estudada. Este fato implica que esta amostra possui mais cristais organizados da mesma forma; ao trocar o laser e consequentemente minimizar o tamanho do *spot*, as diferenças são claramente percebidas. A Figura 5.5.2 mostra a comparação entre os espectros da aragonita B, a que demonstrou homogeneidade entre espectros de um mesmo laser para a mesma região; é importante destacar que o espectro em 1064 nm da Figura 5.5.2 foi obtido em configuração macroscópica.

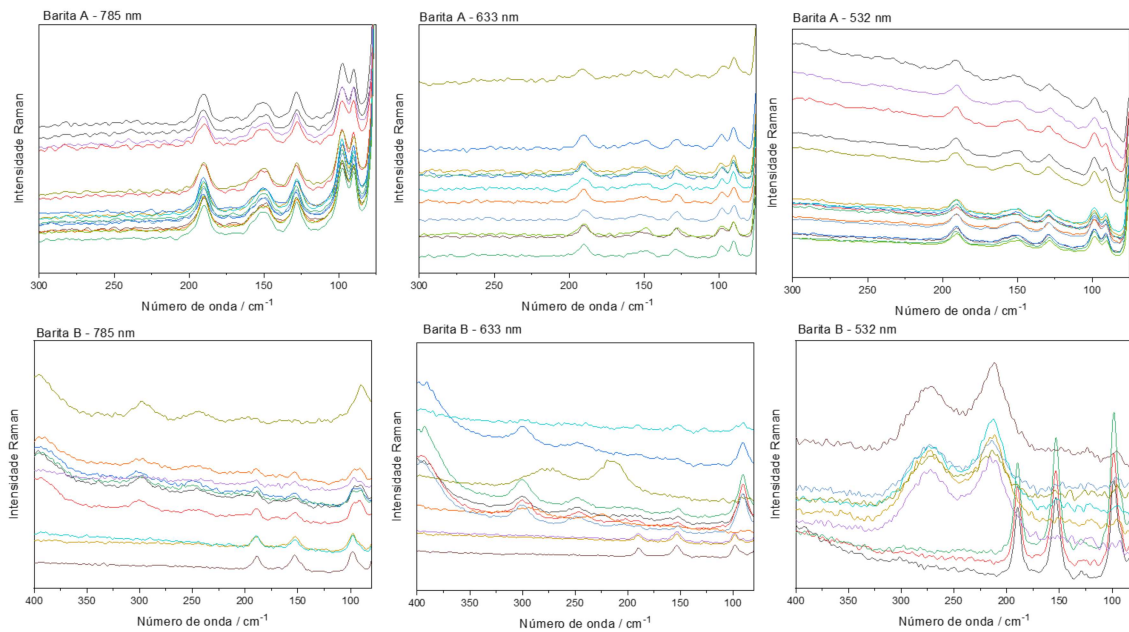
Figura 5.5.2 – Espectros Raman para a amostra de aragonita B para diferentes fontes de excitação.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para as amostras de sulfatos, destacam-se as amostras de barita A e B que apresentaram resultados também expressivos nessa mesma discussão. A figura 5.5.3 mostra os espectros obtidos para as linhas de excitação na região visível

Figura 5.5.3 – Espectros Raman para as amostras de barita A e B para diferentes linhas de excitação. Foram feitos mapeamentos de uma mesma região para as três linhas de excitação

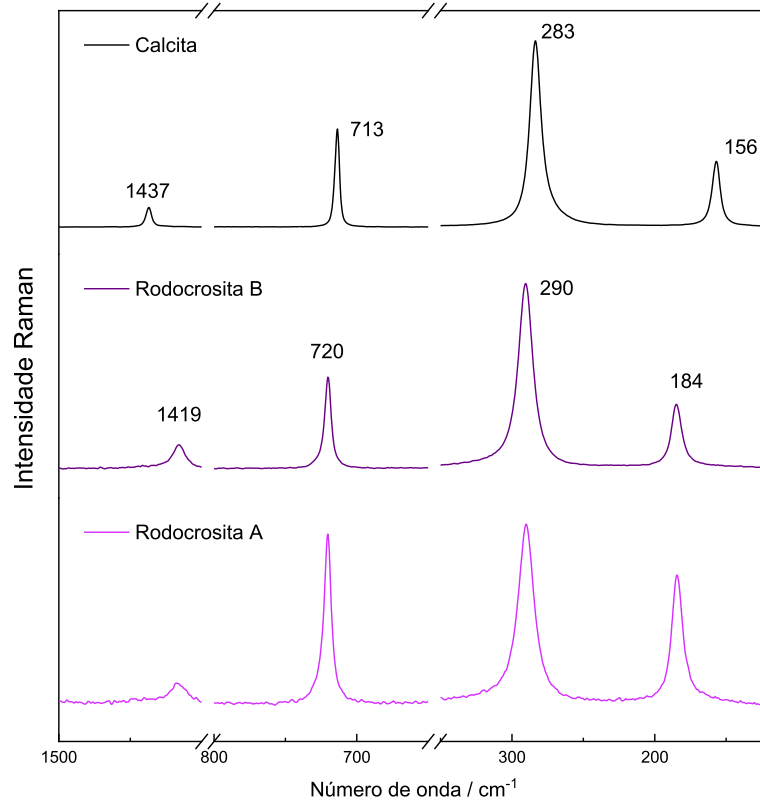


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

5.6 CASO ESPECIAL: RODOCROSITA

Diferente dos outros minerais, a rodocrosita não apresentou comportamentos homogêneos o suficiente para se encaixar nas discussões dos capítulos anteriores. Diferente dos outros casos, o estiramento assimétrico (1437 cm^{-1} na calcita) é deslocado para um número de onda menor (1419 cm^{-1} na rodocrosita), assim como foi para o estiramento simétrico (1086 cm^{-1}) que não apresentou deslocamento da banda em relação ao espectro da calcita, conforme discutido no capítulo 5.1. Em termos de comparações envolvendo as intensidades relativas, usando como parâmetro a calcita (Figura 5.6.1) e utilizando a normalização pela simetria Eg tendo a banda L (290 cm^{-1} na rodocrosita e 283 cm^{-1} na calcita) como referência nota-se que a amostra B apresenta intensidades relativas muito próximas do observado no espectro da calcita. Em contrapartida, a amostra de rodocrosita A apresenta intensidades relativas mais intensas para a deformação de ângulo e para a banda de translação. Apesar das diferenças nas intensidades relativas, nota-se que a estrutura da rodocrosita parece apresentar características vibracionais muito semelhantes às da calcita.

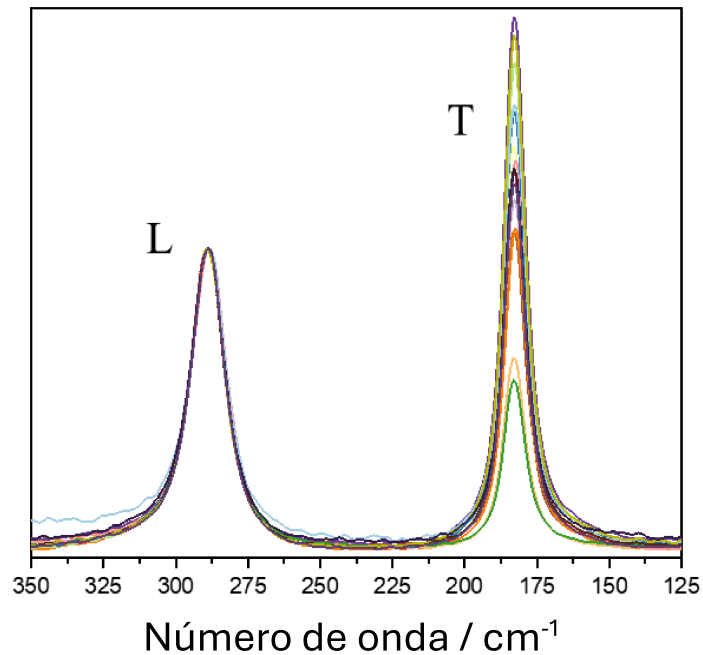
Figure 5.6.1 – Espectros Raman para as amostras de calcita (A) e rodocrosita (A e B) em 1064 nm normalizados pela banda de libração. São apresentados apenas os modos de simetria E_g . Os espectros foram obtidos em 500 mW de potência de laser, 512 espectros acumulados 1 cm^{-1} de resolução.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As mudanças mais expressivas na rodocrosita se dão nos modos externos – as bandas de libração e translação em 290 e 184 cm^{-1} . Para ambos os modos T e L, de mesma simetria E_g , um mapeamento das amostras mostrou alterações significativas na intensidade relativa dessas bandas, onde pode ser observada, inclusive, uma inversão da intensidade relativa dependendo da região da amostra onde a medição foi feita (Figura 5.6.2 exemplo para a rodocrosita B, mas o fenômeno é observado em todas as amostras). Em um primeiro momento, essas diferenças podem ser relacionadas à orientação óptica dos cristais na amostra, porém, ambos os modos apresentam a mesma simetria, portanto são influenciados da mesma forma por este parâmetro e não deve ser esperada uma inversão da intensidade relativa.

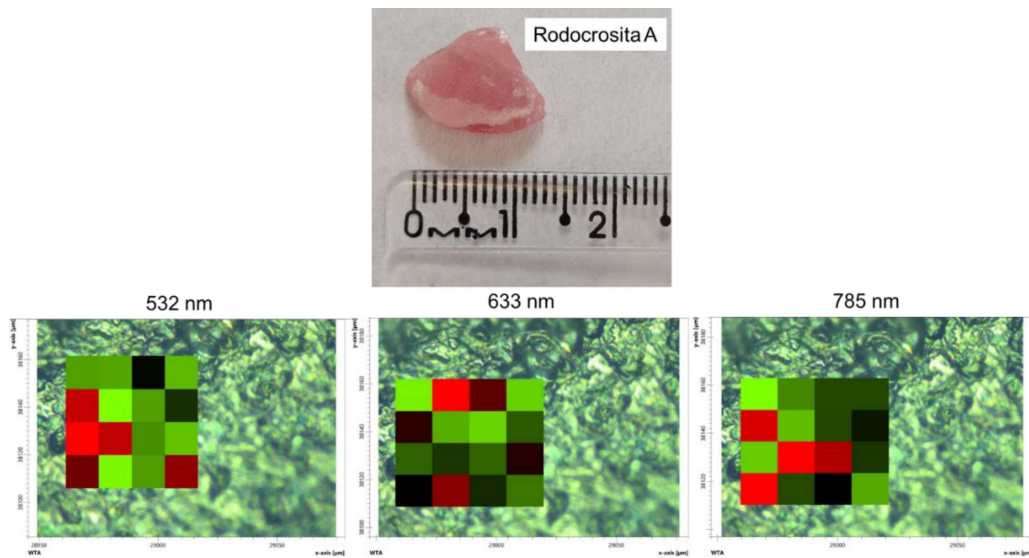
Figura 5.6.2 – Mapeamento com 16 pontos da amostra de rodocrosita B, excitação m 532 nm, na região de menor número de onda.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

As intensidades relativas variam em todas as linhas de excitação disponíveis no equipamento dispersivo, mas se invertem normalmente em regiões específicas para espectros obtidos em 633 e 532 nm. A Figura 5.6.3 mostra mapeamentos feitos numa mesma região com três linhas de excitação diferentes para a amostra de rodocrosita A. Dado um determinado mapeamento, a partir da integração das bandas, é possível identificar as regiões da amostra que apresentam a banda L em maior intensidade em relação a banda T e vice-versa. Neste caso, adotou-se como parâmetro a integração da banda L como pontos vermelhos e da banda T como pontos verdes. Portanto, nas regiões onde a banda L está mais intensa que a banda T, o pixel é mais avermelhado e onde a banda T está mais intensa, o pixel é mais esverdeado. Se, neste ponto, o espectro obtido apresentar bandas L e T de intensidades muito próximas, a cor do pixel se torna preta.

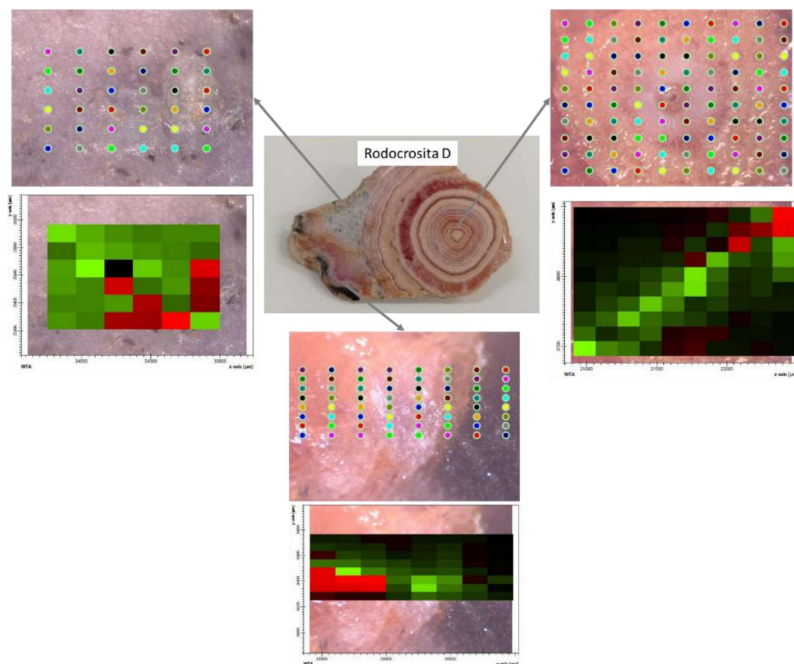
Figura 5.6.3 – Imagens Raman geradas a partir da integração das bandas L e T de mapeamentos da amostra de rodocrosita A.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na tentativa de elucidar o caso, outras amostras de rodocrosita foram analisadas. As amostras C e D são amostras de estalactites, com variações expressivas de coloração (Figura 5.6.4)

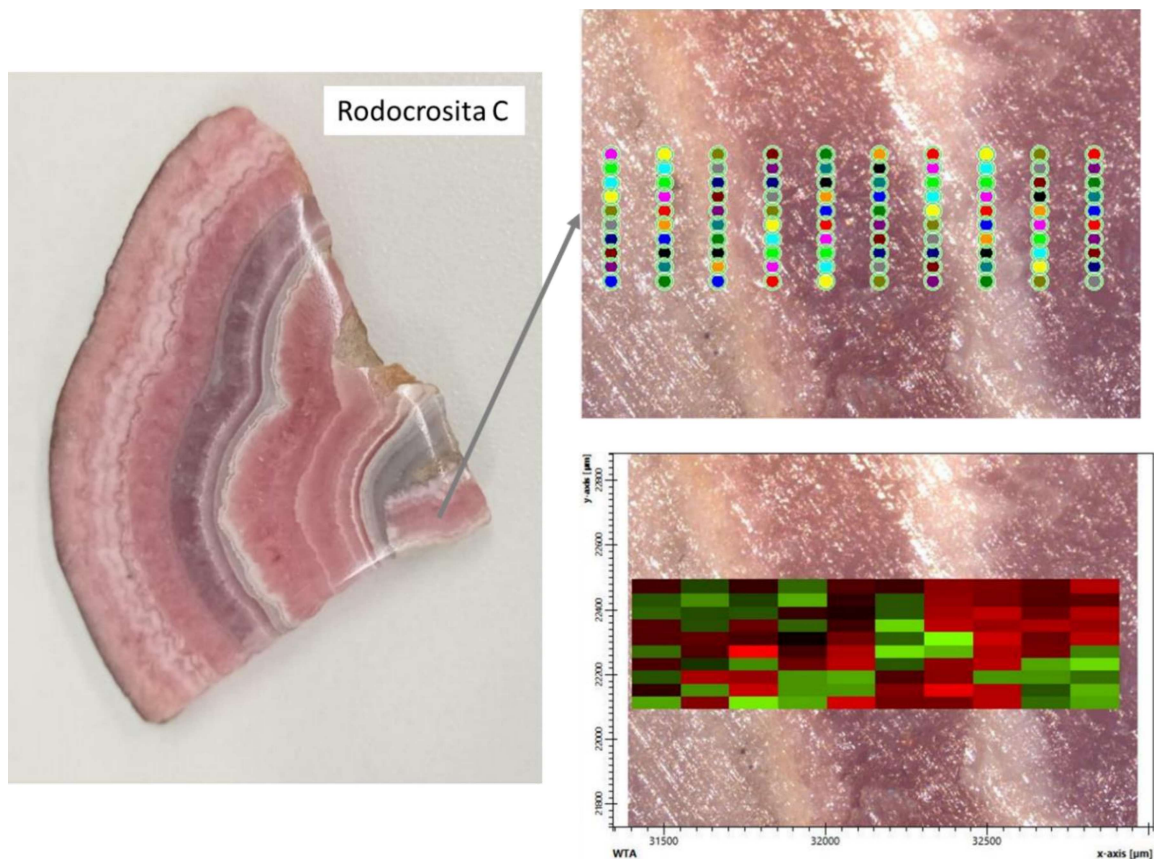
Figura 5.6.4 – Três mapeamentos obtidos com a linha de excitação de 532 nm para a amostra de rodocrosita D



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para a amostra C, também foi obtido um mapeamento, sendo este o único que apresentou majoritariamente regiões de maior intensidade da banda L. (Figura 5.6.5)

Figura 5.6.5 – Três mapeamentos obtidos com a linha de excitação de 532 nm para a amostra de rodocrosita C

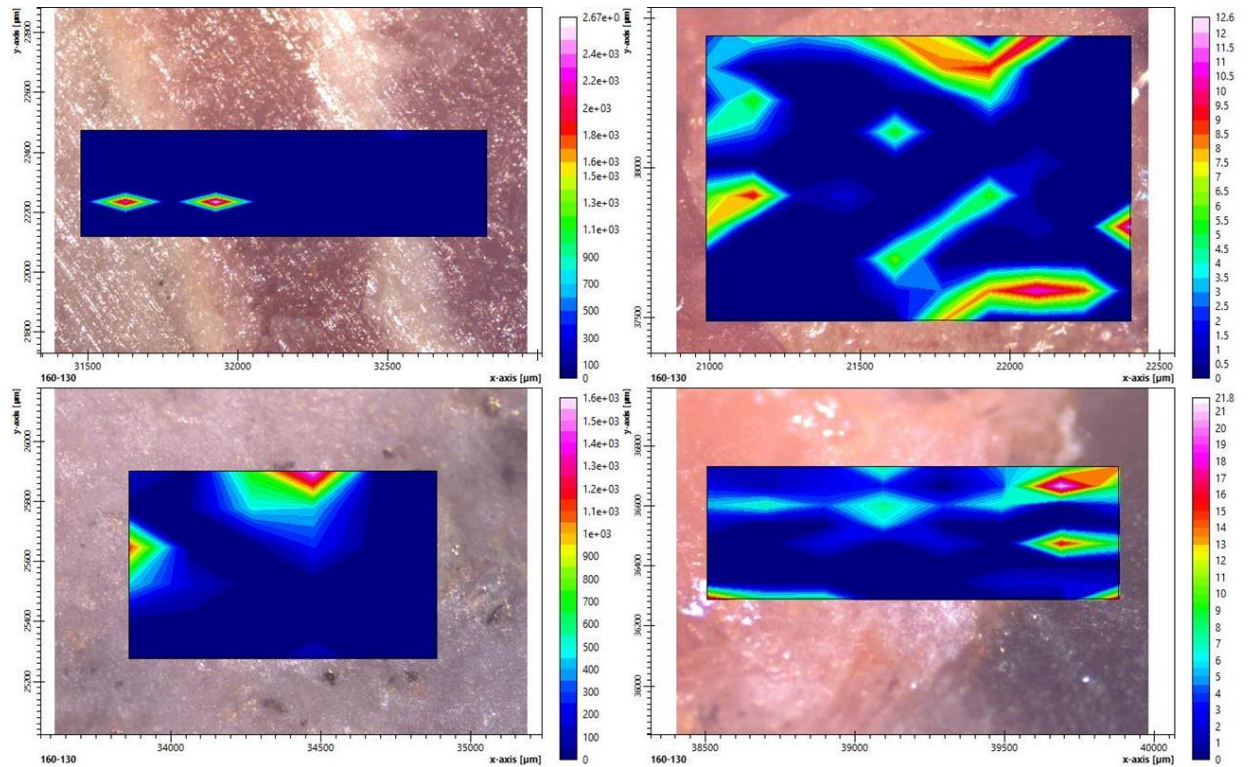


Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Mapeamentos obtidos para uma mesma linha de excitação nas duas regiões apresentaram espectros característicos de rodocrosita, com as típicas bandas discutidas anteriormente. Com as mudanças de intensidade relativa, é possível uma associação com uma possível oxidação do íon manganês presente nesses materiais, principalmente, porque a medida Raman, neste caso, é feita na superfície dos materiais.

Ainda dentro deste contexto, todas as rodocrositas apresentaram uma banda extra apenas em alguns pontos dos mapeamentos obtidos. Tal banda aparece próximo a 145 cm^{-1} e não está prevista pela análise vibracional. A partir do mapeamento, é possível identificar as regiões onde essa banda aparece (Figura 5.6.6). A coloração azul indica ausência e a coloração mais avermelhada indica maior intensidade.

Figura 5.6.6 – Identificação da banda em 145 cm^{-1} em algumas regiões dos mapeamentos.

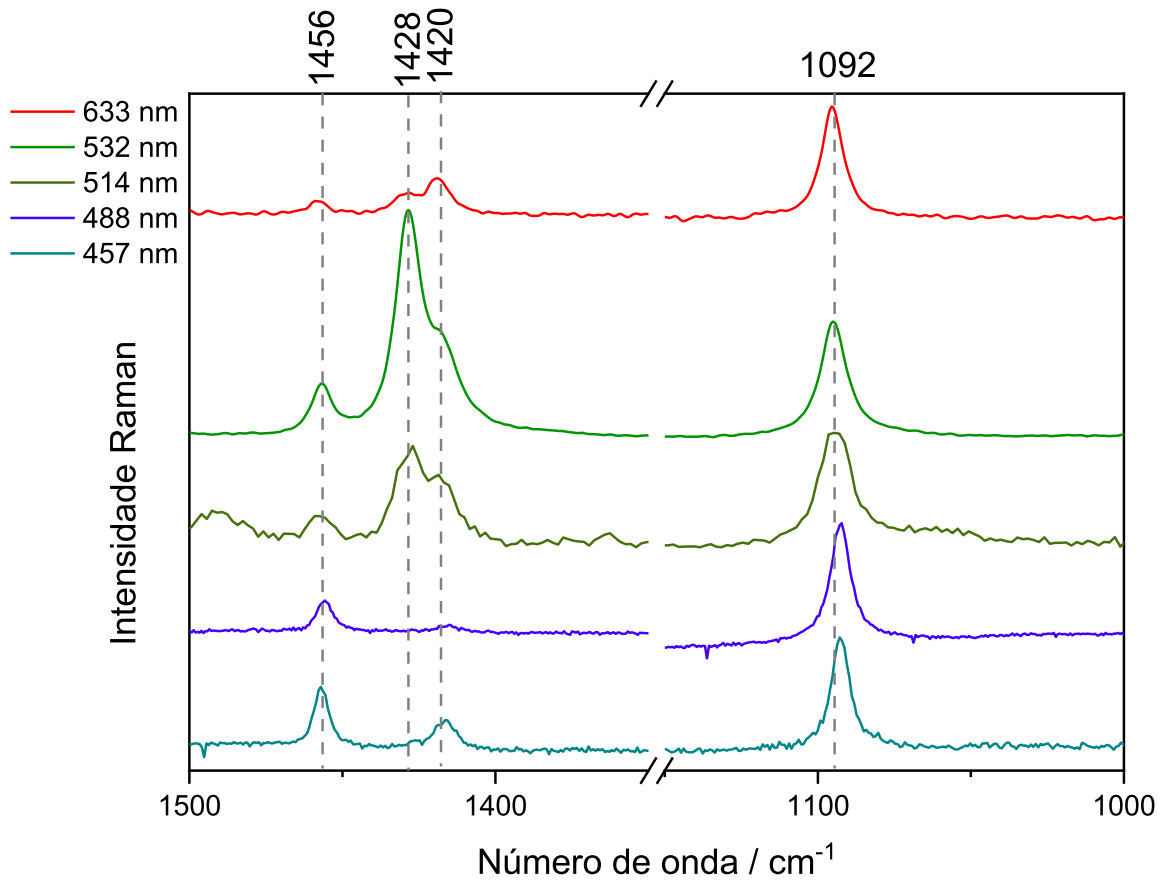


Elaborado pela autora (2024)

5.7 CASO ESPECIAL: AZURITA E MALAQUITA

Outros dois minerais importantes merecem destaque em capítulo especial: azurita e malaquita. Para a azurita, (Figura 5.7.1) o espectro Raman mostra um conjunto de bandas Raman atribuídas ao modo de estiramento assimétrico do íon carbonato. São três bandas: 1457 , 1427 , 1419 cm^{-1} para espectros com excitação de 633 nm . Para excitação em 532 nm , uma banda adicional é observada em 1492 cm^{-1} . Mudanças fundamentais na intensidade relativa destas bandas são observadas quando a fonte de excitação é alterada, não apenas entre estas três bandas, mas também quando são comparadas com outras bandas do espectro. Os dados sugerem fortemente um efeito Raman ressonante, mas a amostra é sensível a excitação em 1064 e 785 nm .

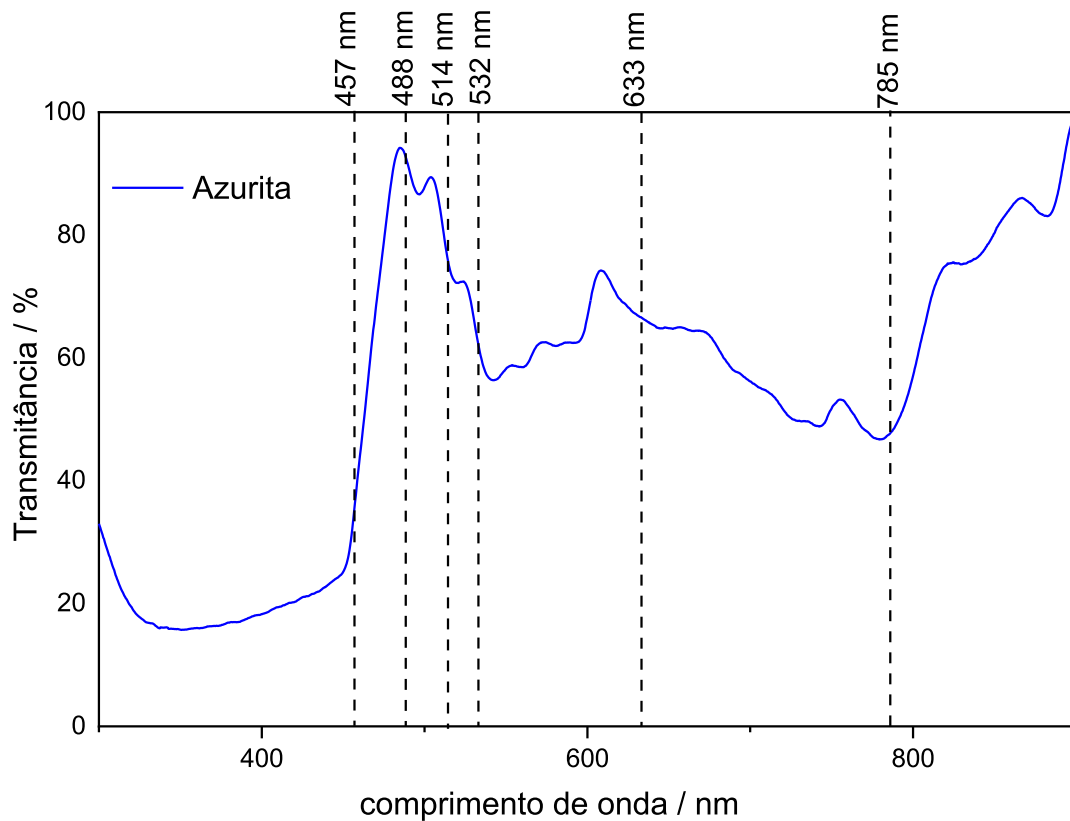
Figure 5.7.1 – Espectros Raman para azurita entre 1520-1000 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados pela banda em 1092 cm^{-1} associada ao estiramento simétrico da ligação C-O.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Observa-se que o estiramento assimétrico se tornou mais intenso que simétrico para uma das fontes de excitação; a explicação razoável seria que este sistema químico possui um estado eletrônico excitado que é degenerado, levando a uma mudança na polarizabilidade de acordo com a abordagem de Albrecht; em alguns casos, é possível um efeito Raman ressonante de intensificação de modos não totalmente simétricos, seja por mudança de simetria no estado eletrônico excitado ressonante ou por acoplamento Jahn-Teller, que levaria a intensificação por atividade do termo A de Albrecht, ou até mesmo por acoplamento vibrônico do estado ressonante com um segundo estado eletrônico excitado, que levaria a um espalhamento associado ao termo B de Albrecht (Clark; Dines, 1986). Se analisarmos o espectro (Figura 5.7.2) eletrônico da azurita, nota-se uma absorção próxima a 532 nm.

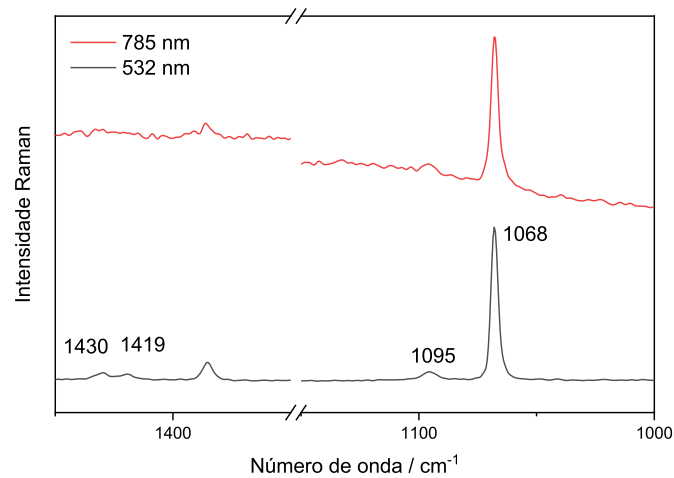
Figura 5.7.2 – Espectro de reflectância da azurita



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para verificar através do uso de um padrão interno, foi utilizada uma mistura da amostra de azurita com nitrato de sódio e posto em um sistema de rotação para obtenção, inclusive, de um espectro com a linha de excitação em 785 nm. O resultado está exposto na Figura 5.7.3. Os espectros obtidos não foram de qualidade considerável e não foi possível identificar a banda do estiramento assimétrico do íon carbonato em 785 nm. As condições experimentais demandam refino pois parte da dificuldade encontrada em obter os dados se dá ao impedimento de se colocar de forma segura o sistema de rotação dentro do equipamento. Além disso, desconfia-se de uma possível interação entre o nitrato e a azurita devido a uma leve alteração na coloração da mistura.

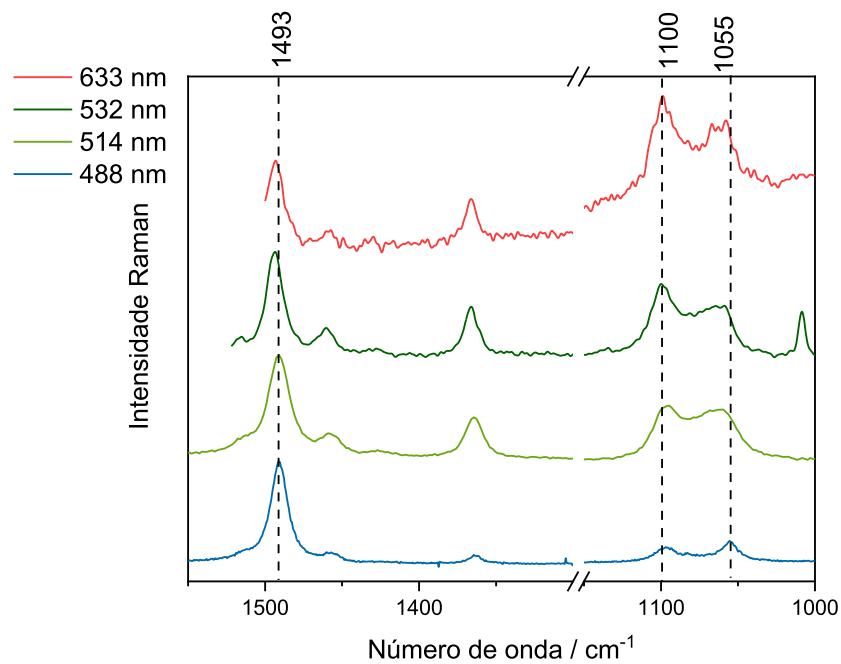
Figura 5.7.3 – Comparação entre os espectros obtidos em 785 e 532 nm para a amostra de azurita em mistura com nitrato de sódio.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Para a malaquita, são observadas três bandas em 1364, 1460 e 1490 cm⁻¹. Com excitação em 633 nm, a banda em 1460 cm⁻¹ é muito fraca, mas as bandas em 1364 e 1490 cm⁻¹ têm maior intensidade (Figura 5.7.4).

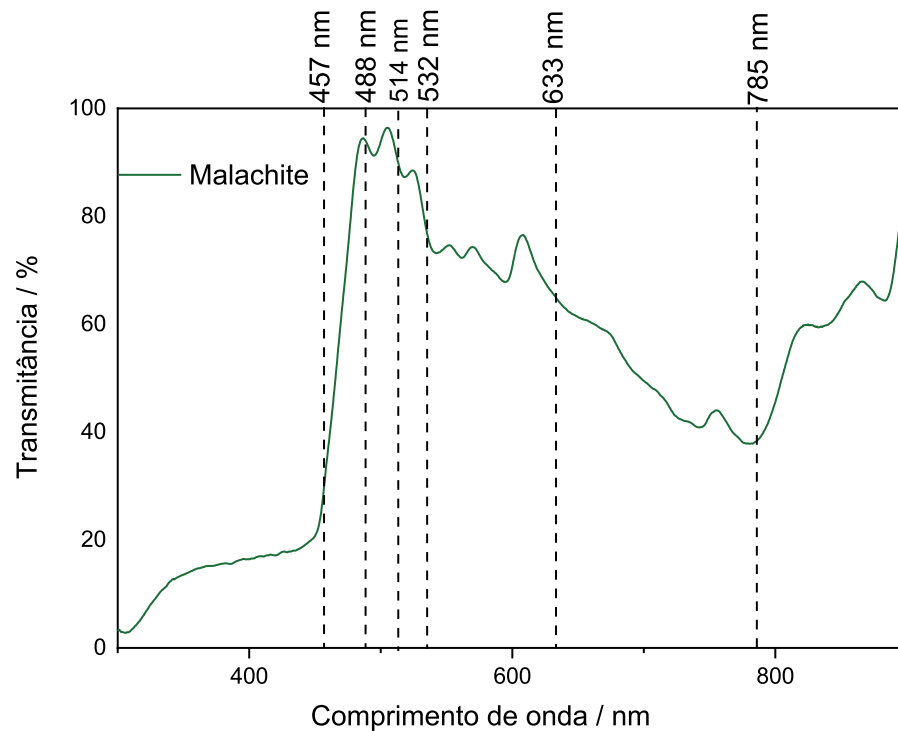
Figura 5.7.4 – Espectros Raman para malaquita entre 1550-1000 cm⁻¹. Os espectros foram normalizados pela banda em 1493 cm⁻¹ associada ao estiramento assimétrico da ligação C-O.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Da mesma forma, no caso da malaquita, a alteração da fonte de excitação resulta em alterações na intensidade relativa dessas bandas e os dados desse mineral também sugerem que está ocorrendo um efeito Raman ressonante. A Figura 5.7.5 mostra seu espectro de reflectância. A malaquita também é um mineral sensível a duas das quatro fontes de excitação disponíveis aqui utilizadas e, como afirmado anteriormente, são necessários dados novos e mais refinados para um perfil Raman ressonante.

Figura 5.7.5 – Espectro de reflectância da malaquita



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

No caso da malaquita, o modo de estiramento simétrico sofre uma divisão devido à perda de simetria quando comparado com a calcita. Para o modo de estiramento simétrico na azurita, a banda muda para um número de onda mais alto (1094 cm^{-1}), e a simetria (A_g) é mantida semelhante à calcita (A_{1g}), mas a largura de banda é maior para a banda no espectro da azurita. Estas observações são esperadas para a perda de simetria.

Para malaquita, Frost e colaboradores fazem as atribuições dos modos vibracionais a partir de uma consideração de que os íons carbonato estão isolados, usando como base o grupo de pontos D_{3h} (Frost *et al.*, 2002); no entanto, Bissengaliyeva mostrou em uma abordagem teórica que os átomos de oxigênio do íon carbonato da malaquita estão situados em vértices triangulares onde os ângulos de valência no carbono são visivelmente diferentes de 120° ,

exibindo uma simetria que é um pouco diferente da simetria do triângulo equilátero D_{3h} (Bissengaliyeva, 2009). Neste último estudo, Bissengaliyeva forneceu três valores diferentes de constantes de força para ligações O-C-O em três ambientes diferentes: 0,80, 0,82 e 1,00 mdyn/Å (Bissengaliyeva, 2009).

Para a malaquita, o modo de estiramento simétrico se divide, formando três bandas: em 1100, 1066, 1008 cm^{-1} . Esta última só foi visto no espectro Raman na excitação de 532 nm. De acordo com o trabalho de Bissengaliyeva, o íon carbonato não é um triângulo equilátero tanto na malaquita quanto na azurita; entretanto, para a azurita, também foram avaliados três valores das constantes de força para íons carbonato diferentes em ambientes diferentes (1,40, 1,50 e 1,60 mdyn/Å) (Bissengaliyeva, 2009), mas apenas uma banda é observada em o espectro Raman para o modo de estiramento simétrico (1094 cm^{-1}). Há claramente alguma contradição, mas os espectros Raman descritos neste presente trabalho são mais consistentes com a descrição de Frost e um trabalho claramente mais detalhado precisa ser feito para estes minerais (Frost *et al.*, 2002).

5.8 CASO ESPECIAL: SIDERITA

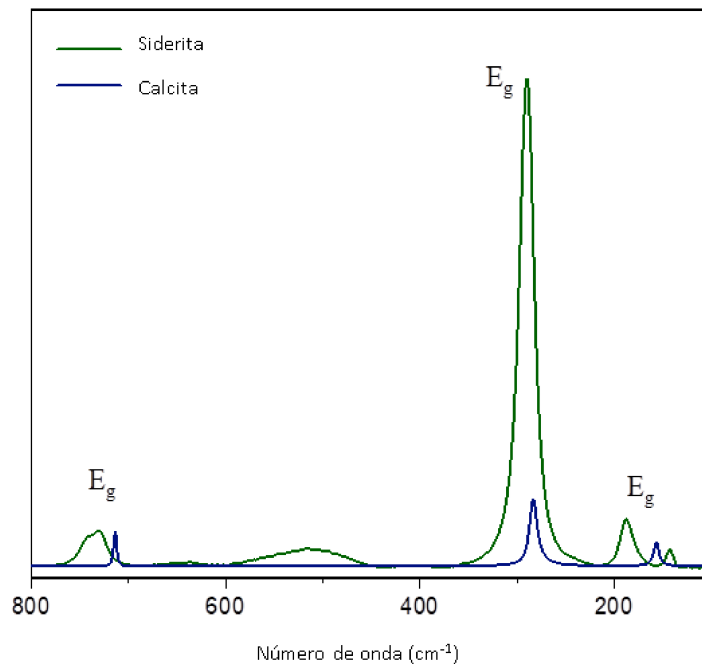
Para a siderita, foram encontradas algumas dificuldades experimentais devido ao fundo térmico e ao baixo sinal Raman em 1064 nm. Assim, a comparação com o espectro da calcita aqui é feita utilizando a fonte de excitação de 523 nm (Figura 5.8.1). Usando como referência o modo de deformação de ângulo, todos os modos de simetria E_g apresentam intensidades muito semelhantes, exceto o modo L, que apresenta um claro aumento de intensidade relativa. Tanto para a rodocrosita quanto para a siderita, as expectativas são de uma estrutura muito semelhante, porém, isso não é observado. A rodocrosita apresenta modos T e L muito semelhantes aos da calcita, mas isso não é observado no espectro da siderita. Sabe-se que o espectro Raman da siderita possui uma forte dependência da temperatura e o ombro observado no modo de flexão para a siderita corresponde a um modo vibracional que se mostra ativo no infravermelho na análise vibracional, porém, segundo a literatura, a flexibilidade da estrutura deste mineral permite que este modo também se torne ativo no Raman dependendo da temperatura (Farsang *et al.*, 2018; Müller *et al.*, 2017; Langille *et al.*, 1977; Wang *et al.*, 2023).

Curiosamente, essa dependência não é observada da mesma forma para a rodocrosita (Farsang *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2018). Os dados sugerem fortemente que estes sistemas são completamente diferentes e únicos, e a substituição catiônica não pode ser

usada da mesma forma que no caso dos metais alcalino-terrosos. A temperatura associada à flexibilidade da rede cristalina é descrita pela literatura como consequência do raio pequeno do átomo de Fe, que permite uma distorção que leva ao aparecimento no Raman de um modo incomum que só é permitido no infravermelho (Farsang *et al.*, 2018; Müller *et al.*, 2017; Langille *et al.*, 1977; Wang *et al.*, 2023).

Espera-se que a siderita (FeCO_3) tenha uma rede cristalina mais flexível que a rodocrosita (MnCO_3), devido ao aparecimento no espectro Raman dos modos ativos no IR. Esta relação flexibilidade-temperatura não é vista no espectro Raman em diferentes temperaturas para estes dois minerais. A rodocrosita apresenta uma variação das bandas Raman, tanto em deslocamento quanto em intensidade, muito maior que a siderita, ou seja, a rodocrosita seria mais flexível se essa justificativa fosse considerada. A contradição existe na literatura e a interação do ânion carbonato com o metal de transição é única em cada sistema, fazendo com que essas estruturas não sejam comparáveis entre si.

Figure 5.8.1 – Espectros Raman para a amostra de siderita em comparação com a amostra de calcita para a região onde se observa a deformação de ângulo e os modos externos.



Fonte: Elaborado pela autora (2024)

6 CONCLUSÃO

A aquisição de novos dados Raman excitados em 1064 nm para minerais carbonatos e sulfatos contribui para a discussão e compreensão destes materiais e seus espectros, trazendo novas observações. Talvez a maior contribuição deste trabalho seja observação da influência do hábito cristalino e do crescimento do próprio mineral nas intensidades relativas observadas no espectro Raman, sugerindo que diferentes relações entre células unitárias afetam entropicamente o sistema, levando a mudanças nas intensidades relativas dos modos vibracionais – mas não só isso, a metodologia de normalização pela simetria do modo vibracional para comparação das intensidades relativas das bandas Raman também é uma abordagem nova. Este trabalho abre a discussão sobre a influência da substituição de cátions na largura de banda Raman, mostrando que cátions pequenos contribuem para estruturas cristalinas menos rígidas e, conseqüentemente, bandas Raman mais largas – fenômeno que foi observado não só para minerais carbonatos, mas também para os sulfatos estudados. A análise desses minerais pelos seus espectros Raman demonstra de forma não destrutiva os benefícios da espectroscopia na análise de minerais e traz uma proposta sobre a melhor forma de obter um espectro Raman de qualidade: as melhores condições para a obtenção desses espectros e como isso pode variar não apenas de um mineral para outro, mas de uma amostra para outra, como foi apresentado na discussão do capítulo sobre a influência da linha de excitação. Vale ressaltar a relevância deste estudo para a discussão da própria teoria do espalhamento inelástico de luz, mostrando como os parâmetros termodinâmicos que influenciam o crescimento de um mineral, disperso em diferentes eras geológicas na crosta terrestre podem deixar marcas em sua macroestrutura cristalina que podem refletir em seus espectros vibracionais. Além disso, os novos dados abrem estudos de como uma mesma região onde a medida é feita pode levar a diferentes espectros Raman dependendo do comprimento de onda da linha de excitação devido à diferença no tamanho do *spot* de laser. No caso dos minerais carbonatos, pelo menos para os aqui investigados, quanto menor o *spot* do laser mais específica é a visualização dos detalhes estruturais da amostra. Esta discussão mostra a extensão da propriedade anisotrópica dos minerais, não só apenas para apenas uma célula unitárias, mas para diferentes conjuntos inteiros de cristalitos em diferentes organizações.

Finalmente, esta contribuição lança alguma luz sobre o desenvolvimento de novos estudos de minerais que podem melhorar a informação geológica subjacente a estes

materiais valiosos. Dados os objetivos gerais e específicos previamente apresentados deste projeto, conclui-se que a obtenção dos espectros Raman em diferentes linhas de excitação foi bem-sucedida para as amostras disponíveis, e que os dados coletados e suas respectivas observações contribuem cientificamente para análise mineralógica em suas diferentes aplicações e demandas – o que refletiu, não só na publicação de artigo científico, mas na apresentação deste trabalho em dois congressos específicos da área, um nacional e um internacional. O trabalho contribuiu de forma significativa para a formação de mão de obra qualificada envolvendo não só o desenvolvimento de uma especialização em espectroscopia Raman, mas visto a interdisciplinaridade do projeto, também estudos sobre teoria de grupo de ponto e grupos espaciais e mineralogia.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho, com seus resultados, mostra que ainda existe um longo caminho para o entendimento completo dos dados experimentais de espectroscopia vibracional (em particular o efeito Raman) para minerais naturais, como os carbonatos e sulfatos aqui estudados, apesar da farta bibliografia existente. Dados de espectroscopia com variação de morfologia, localidades geográficas, temperatura e pressão, entre outros parâmetros, são fundamentais para a tal compreensão. Assim, uma possível atividade futura seria a obtenção de espectros Raman em função da variação de temperatura e pressão, para obtenção de diagramas de fase mais completos, além da determinação de parâmetros relacionados com propriedades elástica, tema de interesse fundamental em Geologia aplicada

REFERÊNCIAS

- ANTAO, S. M. Structural trends for celestite (SrSO_4), anglesite (PbSO_4), and barite (BaSO_4): Confirmation of expected variations within the SO_4 groups. **American Mineralogist**. v. 97, p. 661-665, 2012
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State physics**. United States of Merica, Thomson Learning, 1976
- BERENBLUT, B. J.; DAWSON, P.; WILKINSON, G. R. The Raman spectrum of gypsum. **Spectrochimica Acta**. V. 27A, p. 1849-1863, 16 Out 1970
- BERENBLUT, B. J.; DAWSON, P.; WILKINSON, G. R. A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO_4) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) **Spectrochimica Acta**. V. 29A, p. 29-36, 8 Mai 1972.
- BIELLMANN, C; GILLET, P. High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, aragonite and dolomite: a Raman spectroscopic study. **Eur. J. Mineral**, v. 4, p. 389-393, 1992.
- BISENGALIYEVA, M. R. Calculations of the structural and thermodynamic characteristics of copper carbonates by quantum-chemical methods. **Russian Journal of Physical Chemistry A** v. 83, n. 2, p. 238–244, fev 2009.
- BORROMEO, L; ZIMMERMANN. U; ANDÒ. S; COLETTI. G; BERSANI. D; BASSO. D; GENTILE. P; SCULZ. B; GARZANTI. E. Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 48, n. 7, p. 983–992 , jul. 2017.
- BOULARD, E.; GUYOT, F.; FIQUET, G. The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite-siderite solid solutions. **Physics and Chemistry of Minerals** v. 39, n. 3, p. 239–246, mar. 2012.
- CERANTOLA, V. *et al.* High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO_3) with a focus on spin crossover. **American Mineralogist** v. 100, n. 11–12, p. 2670–2681, 1 nov. 2015.
- CLARK, R. J. H; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27). **Angewandte Chemie International Edition in English** v. 25, n. 2, p. 131–158, fev. 1986.
- CORRENS, C. W. **Introduction to mineralogy: Crystallography and petrology**. London, George Allen & Unwin, 1969
- COUTY, E.; VELDE, B.; BESSON, J.M. Raman Spectra of Gypsum Under Pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 10, p. 89-93, 1983
- DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON, G. R. Polarized i.r. reflection, absorption and laser Raman studies on a single crystal of BaSO_4 . **Spectrochimica Acta** v. 33A, p. 83-93, 26 nov 1975.

DE LA PIERRE, M. *et al.* The Raman spectrum of CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. **Journal of Chemical Physics** v. 140, n. 16, abr. 2014.

DUFRESNE, W. J. B.; RUFLEDT, C. J.; MARSHALL, C. P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 49, n. 12, p. 1999–2007, dez. 2018.

FARFAN, G. A. *et al.* Bonding and structural changes in siderite at high pressure. **American Mineralogist** v. 97, n. 8–9, p. 1421–1426, 2012.

FARFAN, G. A. *et al.* Bonding and electronic changes in rhodochrosite at high pressure. **American Mineralogist** v. 98, n. 10, p. 1817–1823, 2013.

FARSANG, S.; FACQ, S.; REDFERN, S. A. T. Raman modes of carbonate minerals as pressure and temperature gauges up to 6 GPa and 500 °C. **American Mineralogist** v. 103, n. 12, p. 1988–1998, 2018.

FONG, M. Y.; NICOL, M. Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures. **The Journal of Chemical Physics** v. 54, n. 2, p. 575–578, 1971.

FRECH, R.; WANG, E. C.; BATES, J. B. The I.R. and Raman spectra of CaCO₃ (aragonite). **Spectrochimica Acta**, v. 36A, p. 915-919, 1980.

FROST, R. L. *et al.* Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 33, n. 4, p. 252–259, 2002.

GIACOMAZZI, L.; SCANDOLO, S. Gypsum Under Pressure: A First-principles study. **Physical Review**. v. 81, p. 64103-64113, 2010

GIRARD, A. *et al.* Structural, elastic and vibrational properties of celestite, SrSO₄, from synchrotron x-ray diffraction, thermal diffuse scattering and Raman scattering. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 31, p. 55703-55014, 2019

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 37, n. 9, p. 892–899, set. 2006.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. New York, Dover Publications, 1989.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4^a ed. England, Wiley, 2004.

KETTLE, S. F. A. **Symmetry and structure: Readable group theory for chemists**. 3^a ed; England, Wiley, 2007

KIROV, G. K.; Vesselinov, I.; Cherneva, Z. Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute rhombohedral habits, **Kristall und Technik**, v. 7, n. 5, p 497-509, 1972.

KORABEL'NIKOV, D. V.; ZHURAVLEV, Y. N. Structural, elastic, electronic and vibrational properties of a series of sulfates from first principles calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 2018, doi: 10.1016/j.jpcs.2018.03.037

KRISHNAMURTI, D. The Raman spectra of aragonite, strontianite and witherite. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences. Section A** v. 51, n. 6, p. 285–295, 1960.

LANGILLE, D. B.; O'SHEA, D. C.; Raman spectroscopy studies of antiferromagnetic FeCO_3 and related carbonates, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 38, p. 1161-1171, 1977.

LEE, P.; HUANG, E.; YU, S. High-Pressure Raman And X-Ray Studies Of Barite, BaSO_4 . **High Pressure Research**. v. 23, n. 4, p. 439-450, dez 2003.

LISHI, K. Phononspectroscopy and Lattice Dynamical Calculations of Anhydrite and Gypsum. **Physics and Chemistry of Minerals**. v. 4, p. 341-359, 1979

MIYAKE, M.; MINATO, I.; MORIKAWA, H.; IWAI, S. Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite. **American Mineralogist**. V. 63, p. 506-510, 1978

MÜLLER, J. *et al.* Effect of temperature on the pressure-induced spin transition in siderite and iron-bearing magnesite: a Raman spectroscopy study. **European Journal of Mineralogy** v. 29, n. 5, p. 785–793, dez. 2017.

MÜLLER, J. *et al.* Raman spectroscopy of siderite at high pressure: Evidence for a sharp spin transition. **American Mineralogist** v. 101, n. 12, p. 2638–2644 , 1 dez. 2016.

NAVROTSKI, A. **Physics and chemistry of earth materials**. Cambridge, Cambridge Press, 1994

NESSE, W. D. **Introduction to optical mineralogy**: Third edition. New York. Oxford University Press, 2004.

PERRIN, J. *et al.* Raman characterization of synthetic magnesian calcites. **American Mineralogist** v. 101, n. 11, p. 2525–2538, nov. 2016.

PORTO, S. P. S.; GIORDMAINE, J. A.; DAMEN, T. C. Depolarization of Raman Scattering in Calcite. **Physical Review**. v. 147, n. 2, p. 608-611, jul 1966

SHI, W.; FLEET, M. E.; SHIEH, S. R. High-pressure phase transitions in Ca-Mn carbonates $(\text{Ca, Mn})\text{CO}_3$ studied by Raman spectroscopy. **American Mineralogist** v. 97, n. 5–6, p. 999–1001, 2012.

SALA, O. **Fundamentos de Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo, UNESP, 2008

SUN, J. *et al.* A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. **Spectrochimica Acta**, v. 117, p. 158–162, 2014.

TOMIĆ, Z.; MAKRESKI, P.; GAJIĆ, B. Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and x-ray powder diffraction. **Journal of Raman Spectroscopy** v. 41, n. 5, p. 582–586, maio 2010.

WANG, C. *et al.* In situ Raman vibrational spectra of siderite (FeCO₃) and rhodochrosite (MnCO₃) up to 47 GPa and 1100 K. **American Mineralogist** v. 108, n. 2, p. 312–325, fev. 2023.

WANG, F. *et al.* Effects of hydrostaticity and Mn-substitution on dolomite stability at high pressure. **American Mineralogist** v. 107, n. 12, p. 2234–2241, dez. 2022.

WANG, X. *et al.* High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates. **Physics and chemistry of minerals** v. 46, n. 1, p. 51–62, 2019.

WENK, H.R.; BULAKH, A. **Minerals: Their Constitution and Origin**. 2nd ed.; Cambridge, Cambridge University Press, 2016

ZHANG, J. *et al.* Effects of Mg-Fe²⁺ substitution in calcite-structure carbonates: Thermoelastic properties. **American Mineralogist**, v. 83, p. 280-287, 1998.

ZHAO, C. *et al.* Phase Transition and vibration properties of MnCO₃ at high pressure and high temperature by Raman spectroscopy. **High-Pressure Research** v. 38, n. 3, p. 212–223, jul. 2018.

ANEXO A - Trabalhos desenvolvidos dentro da dissertação

Como resultado dessa dissertação, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos:

- a) apresentação de pôster em congresso internacional GeoRaman 2022 – Revisiting The Raman Spectra of some Carbonate Minerals, Praga, Agosto, 2022;
- b) apresentação de pôster em congresso nacional EnBraER 2022 – Revisiting The Raman Spectra of some Carbonate Minerals, Dezembro, 2022;
- c) publicação em revista internacional ALVES, J.; EDWARDS, H. G. M.; KORSAKOV, A. V.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Revisiting The Raman Spectra of some Carbonate Minerals, Minerals, v. 13, n. 11, p. 1358-1376, 25 Out 2023.

O item c) é apresentado na página seguinte

Revisiting the Raman Spectra of Carbonate Minerals

Julliana F. Alves ¹, Howell G. M. Edwards ^{2,*}, Andrey Korsakov ³ and Luiz Fernando C. de Oliveira ^{1,*}

¹ NEEM—Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora 36036-900, MG, Brazil; julliana@ice.ufjf.br

² School of Chemistry and Biosciences, Faculty of Life Sciences, University of Bradford, Bradford BD7 1DP, UK

³ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 630090 Nvosibirsky, Russia; korsakov@igm.nsc.ru

* Correspondence: h.g.m.edwards@bradford.ac.uk (H.G.M.E.); luiz.oliveira@ufjf.br (L.F.C.d.O.)

Abstract: This work presents a new discussion about the vibrational properties of the carbonate ion displayed in several different environments. The microparameters introduced by cation substitution and different crystal lattices in addition to the crystal aggregation are present in the discussion. The work comments on how the Raman modes are affected by these changes by using data obtained with four different laser excitation sources. Raman spectra excited at 1064 nm are reported at 1 cm⁻¹ resolution. New observations and approaches based on the Raman modes highlight the differences observed in the relative intensity and width of the bands. The new data contribute to the understanding of these materials and their spectra, bringing new observations based on the Raman modes. This work presents a new approach highlighting the differences observed in the relative intensity and width of the Raman bands. The results indicate some evidence of the influence of the crystal habit and/or the growth of the mineral itself on the Raman spectrum. In addition, the data show the influence of cation substitution upon Raman bandwidth and the interference of the size of the spot of the laser in the measurement.

Keywords: carbonate minerals; calcite; aragonite; magnesite; dolomite; Raman spectroscopy



Citation: Alves, J.F.; Edwards, H.G.M.; Korsakov, A.; de Oliveira, L.F.C. Revisiting the Raman Spectra of Carbonate Minerals. *Minerals* **2023**, *13*, 1358. <https://doi.org/10.3390/min13111358>

Academic Editors: Luis Miguel Nieto and José Miguel Molina

Received: 18 September 2023

Revised: 17 October 2023

Accepted: 24 October 2023

Published: 25 October 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Common carbonate minerals can be classified into four groups: the calcite group, the dolomite group, the aragonite group, and an OH-bearing group. The first two comprised minerals with a rhombohedral structure, the third is of minerals with an orthorhombic structure, and the last one comprised minerals with a monoclinic crystal structure [1]. The four carbonate groups differ not only because of their crystal structures but also by the cations present in their chemical composition [1]. Comparing the calcite and dolomite groups, the main difference between these minerals is that the first one is composed of carbonate ions associated with only one type of cation, while the second is composed of carbonate ions associated with more than one cation, maintaining the rhombohedral structure [2–5]. For these two groups, the structure is based upon alternating layers of carbonate ions and cations, comprising planes of carbonate ions parallel to planes of cations [6]. The position of the carbonate is repeated every six layers due to its triangular geometry and the 6-fold coordination of the cations [1]. For dolomite, the cation layers are alternating; that is, Ca²⁺ and Mg²⁺ fill alternating planes separated by planar carbonate groups [3–8].

Generally, the orthorhombic structure is favored for cations whose radius is larger than 1.1 Å in octahedral coordination, and the rhombohedral structure is favored for smaller cations [1,2,6]. Ca²⁺ has an ionic radius of 1.14 Å in octahedral coordination, so it can provide minerals in both structural cases [1,6]. That is also the case for the aragonite group. When exposed to high pressure, calcium carbonate is formed like aragonite as an orthorhombic polymorph [6].

A characteristic feature of crystals is “directionality”: specific directions in crystals are inherently different, and these differences are implicit in the lattice structure [1,2]. If the growth velocity was equal in all directions, crystals would occur as spheres [2]. Instead, they display a regular morphology with planar surfaces [2]. Crystal growth leads to various crystal morphologies expressed by specific combinations of crystal forms and states of aggregation that reflect the kinetic conditions [2].

The morphology and state of aggregation depends on the nucleation rate, the number of nucleation sites and the growth rate [2]. All of these are complicated functions of many parameters, including temperature, chemical composition, trace elements, and defects in the crystal structure, and in most cases, the relationships are not very well known [2]. The external appearance of a crystal, its combination of crystal forms, and the relative development of these forms are collectively called the crystal habit [1,2]. Even though the complexities of crystal growth processes lead to morphologies that are not perfect regular polyhedral, there is nevertheless a characteristic shape to many minerals, and it is used for mineral identification [2]. The same mineral may occur with an equant, acicular or fibrous habit, depending upon the conditions under which it grows [2].

Raman spectroscopy has proved to be a very powerful characterization technique for carbonate minerals [3,9–45]. For the rhombohedral groups, CO_3^{2-} has five active Raman modes: three internal modes of CO_3^{2-} and two external vibrations of the crystal lattice [9]. For the orthorhombic minerals (aragonite group), there are thirty Raman active fundamental phonons [13,20,21]. The vibrational modes of the carbonate ion are directly affected by all these changes in the environment: not only within each of the groups, but they are also seen as changes between the groups.

This work contains a discussion of the vibrational characterization for the carbonate ion in several different environments: not only the microparameters such as cation substitution and different crystal lattice but also the crystal aggregation. The focus of this work is the three main regions of the internal modes of the carbonate ion and the lattice modes. To compare the results using different excitation sources, the discussion is made with the obtained data at 1064 nm laser (an interferometric instrument), and 785, 632.8 and 532 nm (dispersive system). Finally, it is discussed how these data can assist in the presentation of a different approach for Raman analysis of some important carbonate minerals.

2. Methods

A total of 20 samples of different carbonate minerals were analyzed. Some of these samples were donated by the Centre of Mineral Technology (CETEM, Rio de Janeiro, Brazil), whereas others were purchased from local specialized mineral stores from the city of Rio de Janeiro, Brazil, and the samples were purchased and identified using the Raman technique itself. Table S1, showing all the sample information, can be seen at Supplementary material. Figure S35 presents photographs of each one of the samples, and can also be seen in Supplementary material.

Two Raman spectrometer systems were used: a Bruker FT-Raman spectrometer was used with an excitation line of 1064 nm 500 mW of laser power with 1 cm^{-1} spectral resolution and 512 accumulated spectra, and a Bruker SENTERRA Raman-dispersive spectrometer was also used with 785, 632.8 and 532 nm lasers as excitation sources, 3 cm^{-1} spectral resolution, 10 coadditions of 10 s of accumulation time, and 100 mW (785 nm) and 20 mW (632.8 and 532 nm) of power. All spectra were obtained at least twice for each sample to avoid thermal or photochemical damage. To ensure the reproducibility of the results, the position and intensity of each one of the Raman bands in the spectra were compared.

All samples were also submitted to analysis by energy-dispersive spectroscopy (EDS) coupled to a Hitachi 3000 tabletop scanning electronic microscope, and the results are presented in Figures S1–S29. The samples were placed directly on the sample compartment of the instrument without any pre-treatment being undertaken.

3. Vibrational Analysis

In the calcite group, classified as rhombohedral minerals, there are 27 vibrational modes:

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 4E_g + 5E_u \quad (1)$$

Five of these 27 vibrational modes are Raman active, and the carbonate ion presents three main vibrational modes: one near 1400–1450 cm^{-1} , related to the asymmetrical stretching of the C-O bond (E_g symmetry), one around 1080 cm^{-1} related to the symmetrical stretching of the C-O bond (A_{1g} symmetry) and one around 700–750 cm^{-1} related to the COO bending mode (E_g symmetry); the other two E_g modes correspond to libration and translation lattice modes [9].

In the aragonite group, classified as orthorhombic minerals, there are 57 vibrational modes:

$$\Gamma = 9A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 8B_{1u} + 9B_{2g} + 5B_{2u} + 6B_{3g} + 8B_{3u} \quad (2)$$

Thirty of these modes are Raman active, and for the internal modes of the carbonate ion, there are seven vibrational modes: one near 1450–1460 cm^{-1} , related to the asymmetrical stretching of the C-O bond (B_{1g} symmetry), one around 1080 cm^{-1} related to the symmetrical stretching of the C-O bond (A_g symmetry), and three around 700–720 cm^{-1} related to the COO bending mode (two with B_{3g} and one A_g symmetry); in addition, one mode occurs around 800 cm^{-1} , with A_g symmetry, which is not observed at room temperature [13]. The other twenty-three modes correspond to lattice modes of the orthorhombic structure [13].

Similar to calcite, for dolomite, which is also a rhombohedral mineral, there are 18 calculated vibrational modes:

$$\Gamma = 4E_g + 4A_g + 5E_u + 5A_u \quad (3)$$

Eight of these modes are Raman active: the asymmetrical stretching of the C-O bond (E_g symmetry) appears around 1440 cm^{-1} ; the symmetrical stretching of the C-O bond (A_g symmetry) appears around 1100 cm^{-1} , and for the COO bending mode, there are two bands with E_g and A_g symmetries, appearing around 720 and 880 cm^{-1} , respectively. All the other vibrational modes correspond to lattice movements [3,4,10,33].

The azurite (monoclinic mineral) Raman spectrum can be divided into three types of modes: the CO_3^{2-} , OH^- and Cu-O modes [16,43]. Taking into account only the carbonate ions in the azurite structure, there are 24 vibrational modes:

$$\Gamma = 6A_g + 6B_g + 6A_u + 6B_u \quad (4)$$

where 12 of these modes are Raman active. For the asymmetrical stretching of the C-O bond, there are three bands, which are observed at 1416 cm^{-1} (A_g symmetry), 1428 cm^{-1} (B_g symmetry), and 1456 cm^{-1} (A_g symmetry). For the symmetrical stretching of the C-O bond, there is one band at 1094 cm^{-1} (A_g symmetry), and for the COO bending mode, there are four bands at 740 cm^{-1} (B_g symmetry), 763 cm^{-1} (A_g symmetry), 814 cm^{-1} (B_g symmetry) and 837 cm^{-1} (A_g symmetry) [16,43].

Furthermore, for malachite (a monoclinic mineral), there are 15 vibrational modes:

$$\Gamma = 3A_g + 1B_g + 1B_{2g} + 1B_{3g} + 3B_u + 3B_{2u} + 3B_{3u} \quad (5)$$

Associated with the internal modes of carbonate ion, there are six Raman active modes. For the asymmetrical stretching of the C-O bond, there are two bands at 1460 cm^{-1} (B_g symmetry) and 1490 cm^{-1} (A_g symmetry). For the symmetrical stretching of the C-O bond, there are two bands at 1066 cm^{-1} (A_g symmetry) and 1100 cm^{-1} (B_g symmetry), and for the COO bending mode, there are three bands, which can be seen at 719 cm^{-1} (A_g symmetry), 750 cm^{-1} (B_g symmetry), and 818 cm^{-1} (A_g symmetry) [43].

4. Results and Discussion

The discussion in this work will be based on the similarity of structures and crystal parameters for the investigated series of carbonate minerals. Further details will then follow on the Raman spectrum of each mineral, exploring the behavior of the structure and chemical bonds against the interaction with the excitation source under different spectral conditions.

This work reports new data for the Raman spectra of some carbonate minerals using 1064 nm excitation with a 1.0 cm^{-1} spectral resolution. Figure 1 shows the data for one sample of each mineral. For siderite, azurite and malachite, it was not possible to obtain the Raman spectra for 1064 nm excitation. Siderite shows a bigger interference of thermal background, whereas azurite and malachite show photothermal decomposition, even with a very small incident laser power. For a better understanding of the related parameters, the discussion will follow considering the observations made about the Raman shift, the bandwidth, and the relative intensity.

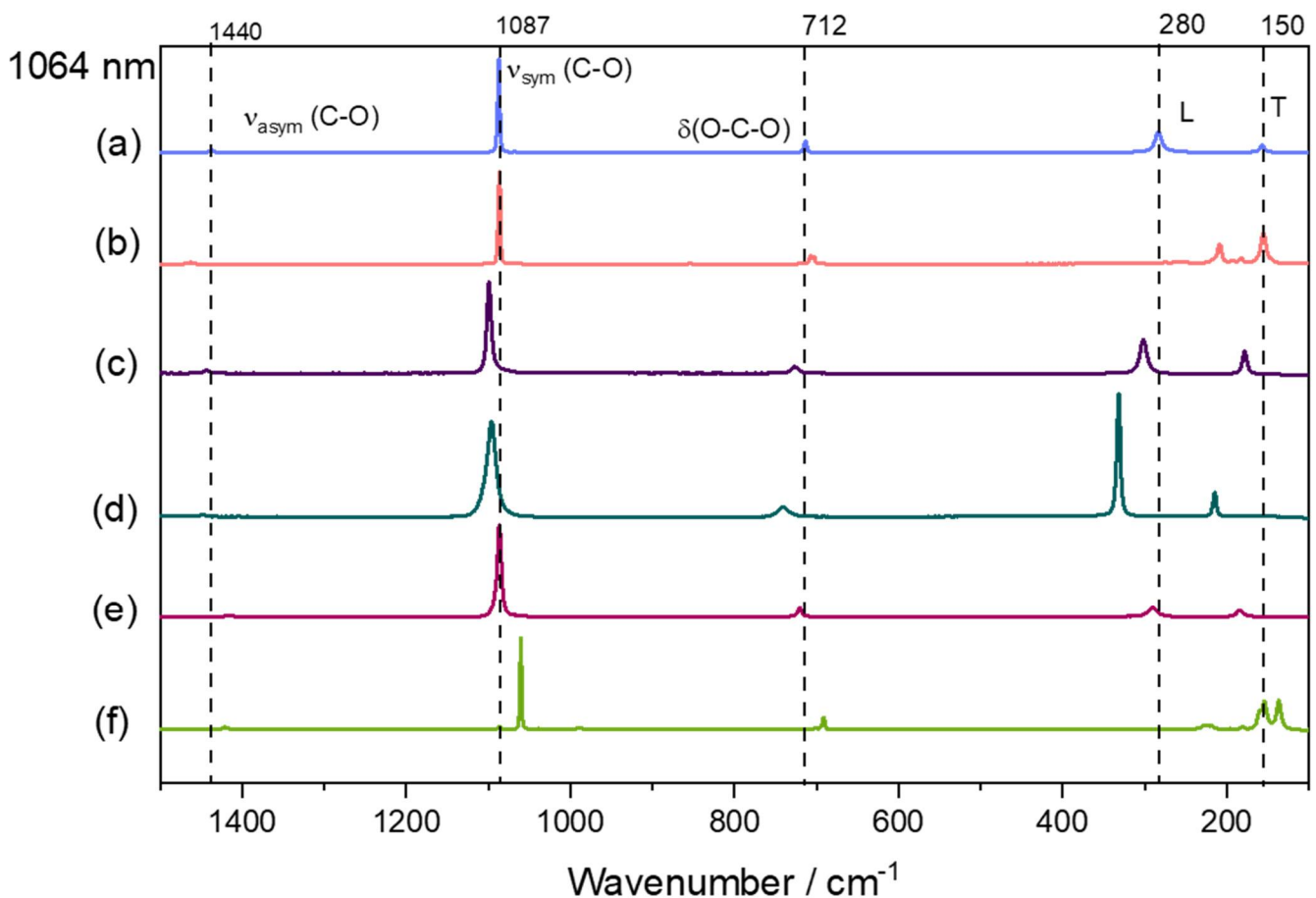


Figure 1. Raman spectra for one sample of each studied mineral in 1064 nm excitation source, calcite (a), aragonite (b), dolomite (c), magnesite (d), rhodochrosite (e) and witherite (f). In that figure, the spectra are not normalized.

Two parameters can be investigated when we compare samples of the same mineral and the minerals themselves: the shift of the Raman band, which is caused by the cation substitution and the intensity of the Raman bands. For the first parameter, the presence of different cations in the structure must be considered, but for the relative intensity of the bands, some other variables must also be considered. Since the relative intensity of a band is influenced by the optical orientation of the crystals, the comparison between the spectra will be made by modes from the same symmetry as reference modes. For example, in the calcite group, the asymmetrical stretching and bending modes of CO_3^{2-} belong to the same

symmetry (E_g). Therefore, the observed differences in relative intensity were analyzed by using this as a normalized parameter, since both modes are affected in the same way by the optical orientation.

For the FT-Raman spectrometer, the system has a Ge detector, which shows the same response within the whole spectral range. Therefore, the proposed approach of comparing the relative intensities of Raman modes from the same symmetry can be used for all spectrum regions. For the dispersive instrument, the analysis must be conducted with more caution because the equipment has a CCD detector. This type of detector does not present a constant response for the entire spectral range, having more significant variations for the 785 nm excitation source.

4.1. Raman Shift

The first observation to be made is a shift of the vibrational mode, which is already known in the literature: for cations bigger than calcium, the Raman band shifts to a lower wavenumber, and for cations smaller than calcium, the Raman band shifts to a higher wavenumber [9]. From calcite (CaCO_3) to witherite (BaCO_3), for example, the symmetrical stretching mode shifts from 1086 to 1060 cm^{-1} . From calcite to magnesite (MgCO_3), this band shifts to 1099 cm^{-1} . Thus, the smaller the cation, the greater the electron density in the region, which can lead to an increase in the value of the bond strength force constant.

However, for rhodochrosite (MnCO_3) and siderite (FeCO_3), that shift pattern has not been observed. The 1086 cm^{-1} Raman band is slightly shifted to 1085 cm^{-1} ; the 1 cm^{-1} spectral resolution allows that observation. The presence of the half-filled d orbital for the transition metal ions can create a different influence by their additional and concentrated negative charge, since they are cations with a smaller radius than calcium and are leading to the opposite effect [26,28,31,34,38,39,42]. Such changes were studied previously by Zhang and collaborators, showing that the substitution of calcium ions by a transition metal cation leads to differences in the vibrational properties [42], such as shifts to lower wavenumbers for the symmetrical vibrational modes.

In the dolomite spectrum, the band shift to a higher wavenumber should be less than that expected for a total replacement (which can be seen in the case of magnesite) due to a partial replacement of calcium for magnesium ions. This shift is observed for all Raman bands except for the symmetric stretching of the carbonate ion. The band is shifted to 1099 cm^{-1} in dolomite and to 1093 cm^{-1} in magnesite. It is important to understand that the partial cation replacement leads to a loss of symmetry in the crystal lattice unit cell as observed in the case of dolomite and predicted by the theoretical approach [3,4,10,33]. For the external modes, the shift caused by the cation substitution is the same observed in the bending mode. The decrease in symmetry in this case (when comparing dolomite, calcite and magnesite) affects each Raman mode differently, considering that the dolomite structure is the less symmetric of the three minerals. More considerations will be made for that case in Section 4.3 about the bands' relative intensity.

4.2. Bandwidth

The differences in the bandwidths for the vibrational modes are significant, as it can be seen at Figure 2. Calcite, aragonite and witherite present the narrowest bands, while dolomite and siderite are intermediary, and magnesite shows the widest bands. Table 1 shows bandwidth values for rhombohedral mineral samples; such values were measured based on the 1064 nm Raman spectra. It is noteworthy that the observed differences are evident when comparing different mineral carbonates, and this result is reproducible. This relationship guarantees that the samples studied do not show amorphous phases in the structure of these minerals. The presence of an amorphous phase would be evidenced by a significant broadening of the Raman band, especially in the region of lower wavenumbers; this characteristic was not observed for any of the samples here analyzed.

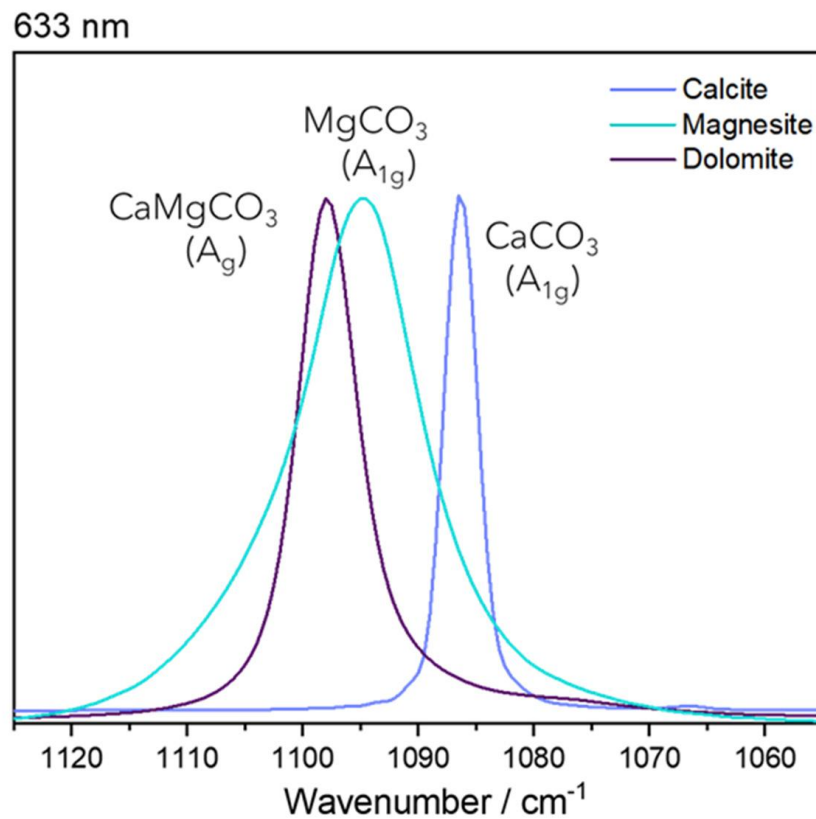


Figure 2. Normalized Raman spectra for the stretching mode at 633 nm excitation source for calcite, dolomite and magnesite.

Table 1. Bandwidth values for the rhombohedral carbonate mineral samples.

Mineral	Bandwidth/cm ⁻¹
Calcite	4
Magnesite	12
Dolomite	6
Rhodochrosite	6

Comparing the spectra for different samples, the bands show similar bandwidths for the same minerals: the difference is restricted to values close to the spectral resolution value of the equipment. So, it is possible to imply that this is a characteristic from the mineral unit cell and cannot be associated with macroscopic parameters such as the crystal aggregation in the sample or even the anisotropy. The width of a Raman band can be associated with small variations in the transition energy values associated with the vibrational modes in addition to other parameters.

Based on thermodynamics, the bandwidth can be interpreted as a consequence of the entropy; therefore, it is possible to propose that the replacement of the calcium ion by smaller cations leads to a broadening of the Raman band. This can be understood mainly for cations of similar electronic charge, such as magnesium, in the rhombohedral system. This replacement allows thermodynamics and entropic variation of the transition energy value of the vibrational mode. A combination of several different factors influences the broadening of the Raman band.

Some previous studies have shown that the positional disorder of carbonate ions creates a broadening of the Raman band, which is a parameter that can also be interpreted as a consequence of the smaller crystal size of biogenic Mg-calcite, for example [30,37]. In this specific case, the greater degree of disorder associated with a higher Mg content may be responsible for a higher chemical reactivity during diagenesis [30,37].

The proposition of this work follows the same theory. Figure 2 shows that observation, using as an example the 633 nm Raman spectra.

There are two main parameters that contribute to the intensity of a Raman band: the frequency of the excitation source and the polarizability tensor. For crystals, the incident angle of the laser source favors some symmetries, making the relative intensity of the Raman band variable depending upon the crystal optical orientation. Therefore, the crystal optical orientation is a crucial parameter in the Raman spectrum acquisition. For raw minerals, the crystal aggregation characterizes an anhedral system, so different crystals with different orientations contribute to the scattering and to the intensity and width of the Raman band. Comparing two minerals, if during the crystal growth process, there is more available space (or even on a high-pressure condition) for one of them, there will be an energy variation of the vibrational modes. This variation may be bigger for the mineral that presents less restriction, leading to an oscillation in the relative intensity of the Raman band.

Such differences could be observed by different mineral habits that are affected by temperature, pressure, concentration, etc. For example, calcite crystals grown in the presence of an excess of Ca^{2+} ions exhibit an elongated habit, whereas with an excess of CO_3^{2-} ions, the habit varies from thick to fine tabular [46]. These differences in the crystal habit for rhombohedral calcite allows us to identify how old a mineral is, based on the morphogenetic Kalb's order, that proposes the observation of some pattern for crystal growth in some cases, allowing the identification of which crystal was formed first [46].

Based on the bandwidth comparison discussion, it is important to emphasize that the observation can be made for all the samples of a same mineral, i.e., the bandwidth is the same for all the samples of a same mineral. Then, the parameter is an intrinsic property of the composition and not a consequence of the measurement conditions or minimal differences between the samples.

4.3. Relative Intensities of Raman Bands

For comparison purposes, as said before, the intensities of the Raman bands were normalized using same symmetry Raman modes. Calcite samples, fixing upon the asymmetrical stretching intensity, exhibit differences in the bending mode (712 cm^{-1}) relative intensities. In addition, all samples are raw anhedral minerals, so it is possible to disregard the crystal orientation influence upon the Raman band intensity—at least for 1064 nm excitation, which has a macroscopic configuration. In this case, the laser spot over the sample area is big enough to include diverse crystal units in several orientations, and the spectrum is an average of all the orientations over the sample spot region.

As can be seen in the Raman spectra, the C-O asymmetrical stretching mode is relatively weak and, in some cases, depending on the quality of the spectrum, it can be imperceptible for some carbonate minerals. This is the siderite case: for example, in such cases, it is possible to compare the relative intensity based on the low wavenumber region frequency, since the parameters of instrumental response previously discussed do not interfere in the analysis. For the calcite group, that approach can be used, and some small differences are observed (Figure 3).

The major difference between the samples is the crystal habit (a macroscopic visual parameter) of the mineral and its visual color. It is difficult to suggest that the differences in the relative intensity are influenced by the presence of very small quantities of different cations. The intensity of a Raman band is easily associated to the permissibility of the motion, which can be related to available space, explaining the ease of performance of the vibrational movement when the chemical species are in these particular chemical environments. It is interesting to point out that the euhedral system (sample A) does not show the higher relative intensity.

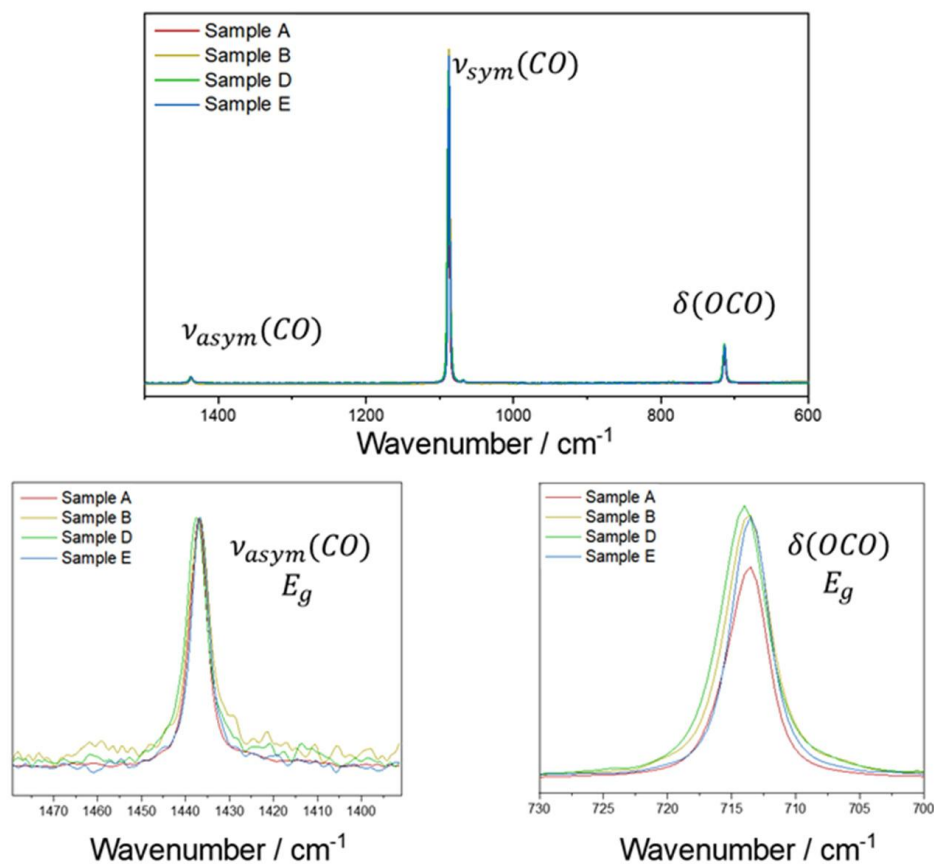


Figure 3. Raman at 1064 nm excitation source for calcite samples A, B, D and E. Sample C was omitted due to the poor signal/noise ratio. Three regions of the spectrum are presented: the 1500–600 cm^{-1} region and the two more magnified regions in 1480–1490 and 730–700 cm^{-1} .

The main difference observed in the SEM images for calcite samples is the changes in depth and the cleavage marks (see supplementary material). Comparing the sample with higher value of relative intensity, sample D, and the sample with the lowest, sample A, more evident marks of different depths are observed, and the straight lines of crystal growth are seen for sample A, while sample D shows smooth variations of depth and almost no straight lines of crystal growth.

These first considerations of relative intensity associated to crystal growth are very sketchy, and there is a need for more samples with defined crystal habit by a professional. Also, the analysis is limited by the number of bands that are available for comparison. In the aragonite case, these relations will be more evident.

This approach can be used comparing samples of the same mineral but also for samples of different minerals, wherein we can consider a cation substitution. Figure 4 shows a comparison between calcite, magnesite and dolomite using the C-O bending mode as a reference. Dolomite exhibits the higher relative intensity for asymmetrical stretching and similar values of T and L mode intensity; the intensity of the L mode compared to the T mode is greatest in the magnesite spectrum. The decrease in symmetry in this case (comparing dolomite, calcite and magnesite) affects each Raman mode differently, considering that the dolomite structure is the less symmetric of the three minerals. It is also the one that exhibits the highest intensity for the asymmetric stretching mode.

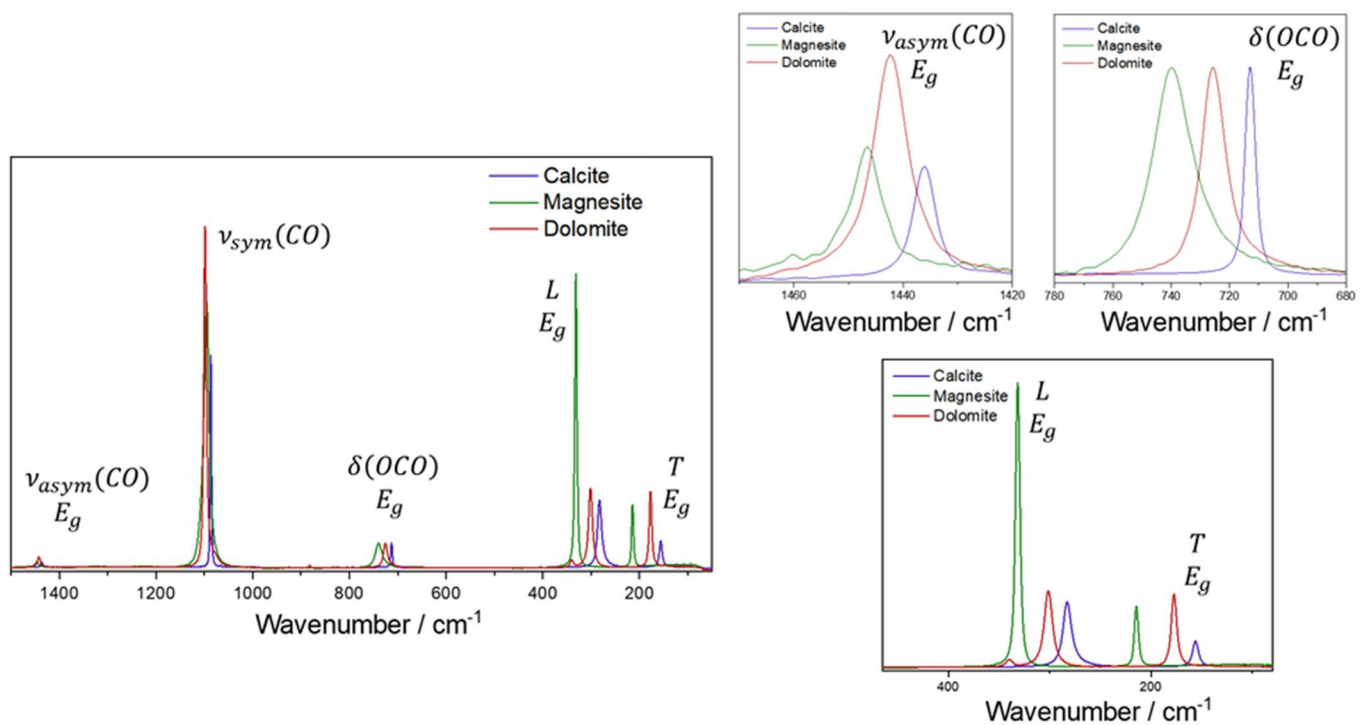


Figure 4. Raman spectra at 532 nm for calcite, magnesite and dolomite. Four regions of the spectrum are presented: the 1500–50 cm^{-1} region, and the three more magnified regions, 1480–1420, 780–680, and 500–50 cm^{-1} .

Magnesite has the same symmetry as calcite, but the structure is more flexible due to the smaller cation, so we can observe wider bands. Lastly, the L mode higher intensity is expressive and can be associated with the permissibility of the movement, since these modes are correlated to collective vibrational movements.

For the aragonite samples, the symmetrical stretching mode at 1086 cm^{-1} has the same symmetry as the bending mode at 705 cm^{-1} (A_g). Hence, we can make a comparison between the relative intensities of the aragonite modes for the three samples using four different normalizations: one for each vibrational symmetry.

Figure 5 shows the spectra for all the aragonite samples at 1064 nm for each Raman mode normalized by the A_g mode. Normalizing to the $\nu_{\text{sym}}(\text{CO})$, we can see differences in the intensity of the 705 cm^{-1} band. The samples do not show the presence of different cation (according to the EDS analysis, Figures S1–S29). The spectra in Figure 6 are normalized to the A_g symmetry, so it is possible to compare the changes in the bands related to that symmetry: 1086, 705, 217, 164 and 145 cm^{-1} . The 705 cm^{-1} relative intensity increases in the order $C < A < B$, but the A_g modes in the low wavenumber region do not change at all.

Normalizing by other symmetries, for B_{1g} for example, it is possible to compare the 1462 and 155 cm^{-1} bands, and normalizing to the 1462 cm^{-1} band, an increase in intensity for the 155 cm^{-1} band can be observed. Normalizing the B_{2g} (717, 208 and 182 cm^{-1}) bands or B_{3g} symmetry (701 and 193 cm^{-1} bands), no difference is observed, which is the expected behavior according to the optical orientation influence in Raman spectrum.

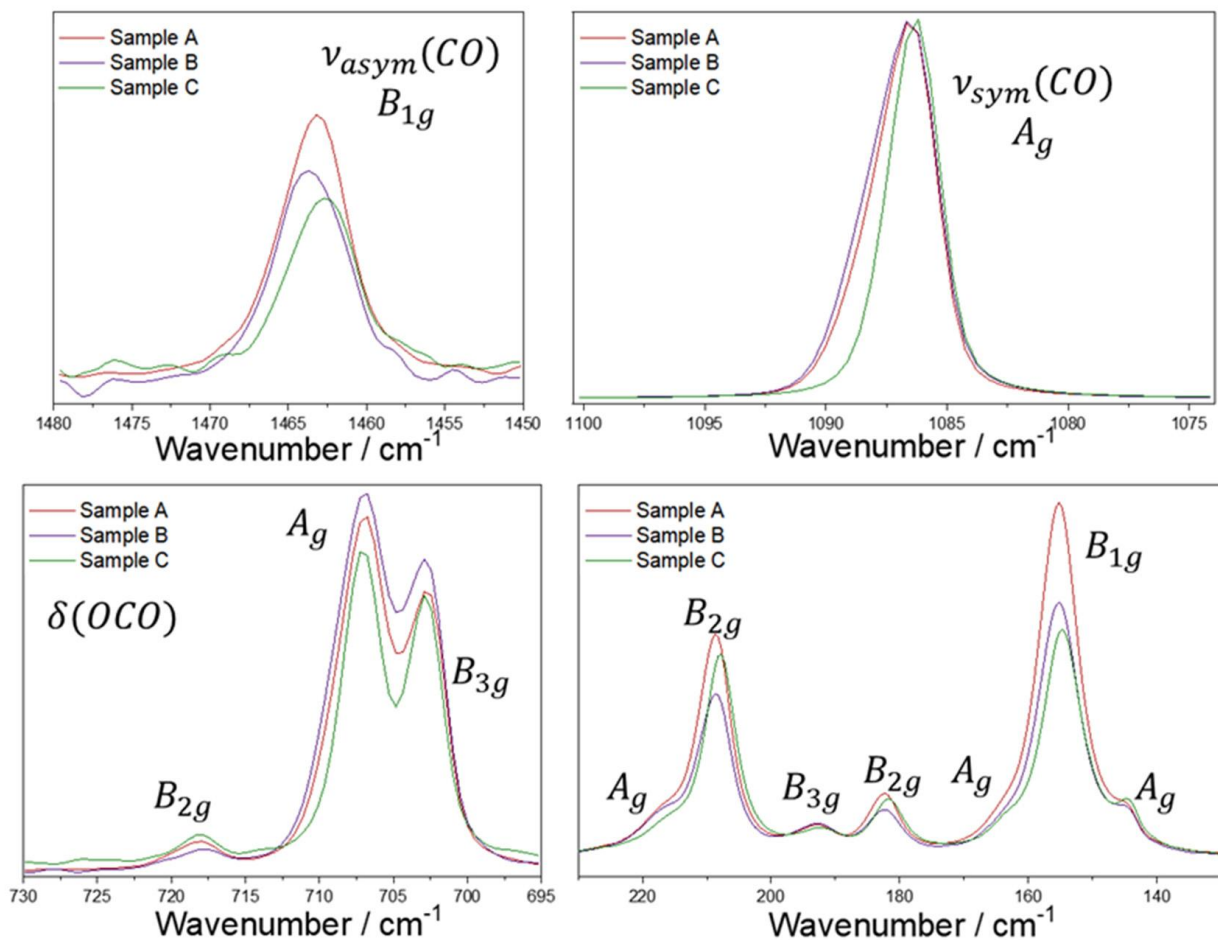


Figure 5. Raman spectra for aragonite samples A, B and C at 1064 nm excitation source, normalized by the A_g mode at 1086 cm^{-1} . It presented four regions of the spectrum: $1480\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, $1100\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$, $730\text{--}695\text{ cm}^{-1}$, and $230\text{--}130\text{ cm}^{-1}$. The symmetry of each mode presented was based on De La Pierre and collaborators' work [13].

The differences observed for the relative intensities are small, but we can suggest that two modes are affected: the symmetrical A_g mode and the B_{1g} mode. The Raman data strongly suggest the same approach that was used for the calcite samples, i.e., the relative intensity of the Raman band is being influenced by the crystallization degree of the mineral samples or, similarly, to the arrangement of the crystal growth/habit. The spectra using the B_{1g} , B_{2g} , and B_{3g} modes can be seen in Figure S30 in the supplementary material.

Dolomite samples show the same Raman shift for all the carbonate modes despite their variable elemental composition, which is in agreement with the literature [9]. Comparing the relative intensities (Figure S31), the differences are largest for the external modes, mainly for the T mode. A shoulder at the symmetrical stretching mode (Figure S32) for all the samples is seen at 1078 cm^{-1} . An important reference work for the dolomite Raman spectra in the literature was published by Farsang and collaborators; the same shoulder is also observed for their sample, which implies that this information is intrinsic to the dolomite structure [11]. This Raman mode is not predicted theoretically, and an explanation is that it would arise from the possible appearance of different carbonate species in the solid state due to different chemical interactions with the magnesium and calcium ions in the structure. For magnesite samples (Figure S33) of the E_g modes, only the L mode changes from sample A to B, but this is not a significant observed change.

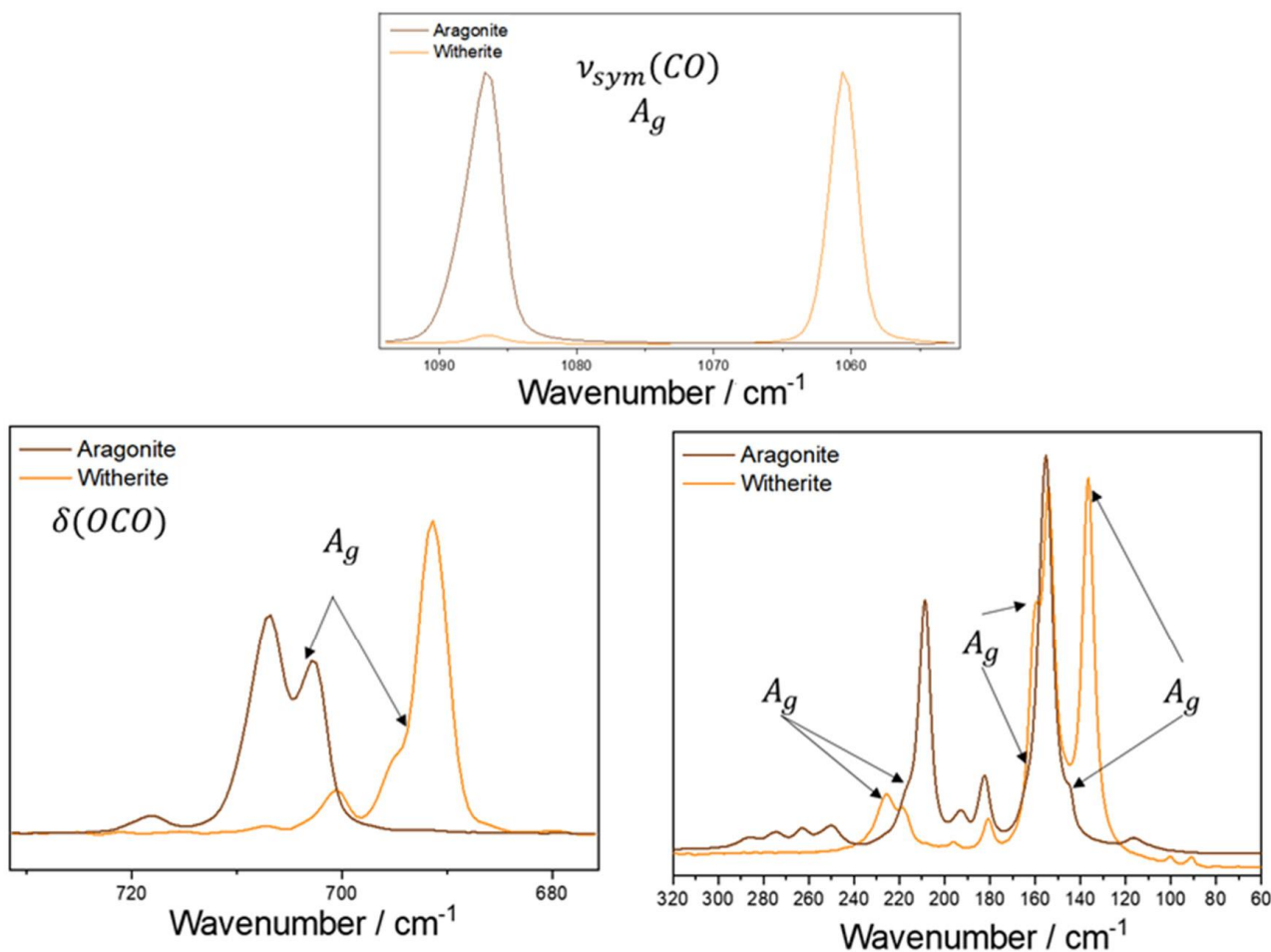


Figure 6. Raman spectra for aragonite and witherite samples at 1064 nm excitation source normalized by the A_g mode. Three regions are presented: 1100–1050, 732–675 and 320–60 cm^{-1} .

Comparing aragonite and witherite, normalizing the spectra to the B_{1g} symmetry mode, almost no difference is observed. For the A_g symmetry, normalized by the symmetric stretching mode, the bands at 145 and 164 cm^{-1} (in aragonite) are shifted to 136 and 160 cm^{-1} (in witherite), respectively. We observed a higher relative intensity for these bands (136 and 160 cm^{-1}) in witherite, whereas the 217 cm^{-1} Raman band is shifted to a high wavenumber in witherite (225 cm^{-1}), but the relative intensity is similar.

For the B_{2g} symmetry, normalized by the bending mode (717 in aragonite and 700 cm^{-1} in witherite), the relative intensity decreased in the witherite spectrum. On the other hand, the 182 cm^{-1} band is shifted to a low wavenumber (180 cm^{-1}) in witherite, whereas the 208 cm^{-1} band is shifted to a high wavenumber (218 cm^{-1}).

For the B_{3g} symmetry, normalized by the bending mode (703 in aragonite and 690 cm^{-1} in witherite), the 193 cm^{-1} band in aragonite is shifted to 196 cm^{-1} in witherite. A decrease in relative intensity is observed in the witherite spectrum. Figure 6 shows the spectra excited at 1064 nm for the A_g mode normalization, and the other symmetries are shown in Figure S34.

The explanation follows the Idea of the cation substitution discussed previously. The CO_3^{2-} internal modes are shifted to a low wavenumber due to the increase in the cation ratio. The pattern is not observed for the external modes, which also show changes in the relative intensities of the bands. The limited number of samples precludes a better understanding of the structure of witherite, but it is possible to affirm that these changes in the relative intensity are clear enough to be classified as an intrinsic characteristic of witherite.

For azurite, the Raman spectrum shows a set of Raman bands assigned to the carbonate ion asymmetric stretching mode (Figure 7). There are three bands: 1457, 1427, and 1419 cm^{-1} for spectra with 633 nm excitation. For 532 nm excitation, an additional band is observed at 1492 cm^{-1} . Fundamental changes in the relative intensity of these bands are observed when the excitation source is changed not only between these three bands but also when they are compared to other bands in the spectrum. The data strongly suggest a resonant Raman effect is in operation, but the sample is sensitive to two of the four available excitation wavelength sources used in this work, and new and more refined data to contribute to a Raman profile are required.

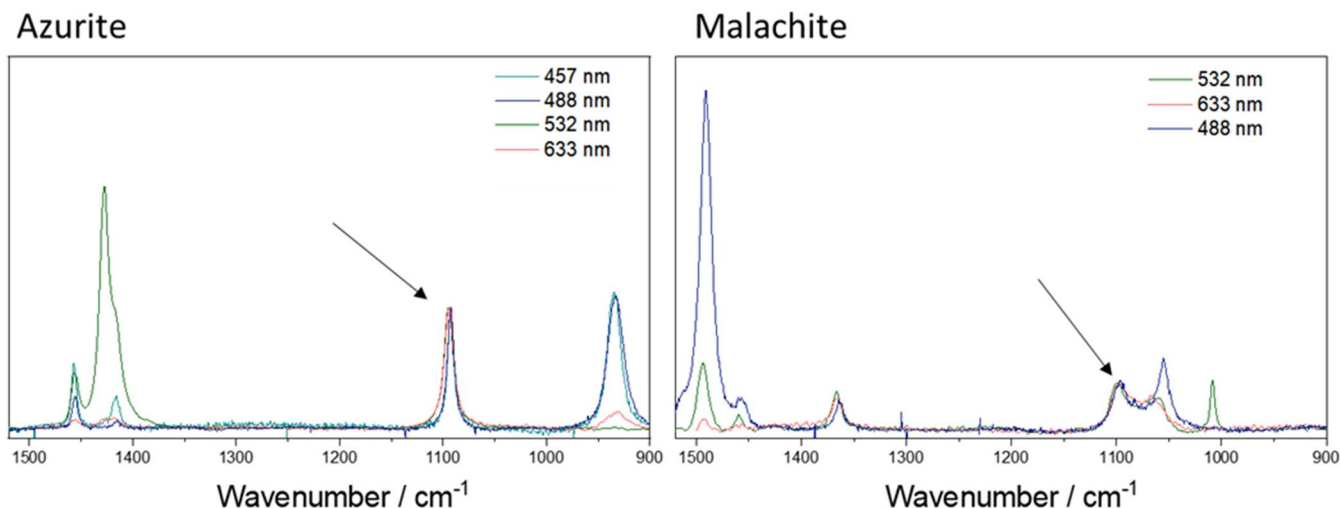


Figure 7. Raman spectra of azurite and malachite samples at 1520–900 cm^{-1} region; the arrow indicates the symmetric stretching mode used to normalize the spectra.

Curiously, it is observed that the asymmetrical stretching became more intense than the symmetrical stretching; the reasonable explanation would be this chemical system has an electronic excited state which is degenerate, leading to a change in the polarizability according to Albrecht's approach [47]. For malachite, three bands are observed at 1364, 1460 and 1490 cm^{-1} (Figure 7). With 633 nm excitation, the band at 1460 cm^{-1} is very weak, but the bands at 1364 and 1490 cm^{-1} have a greater intensity. For 633 nm excitation, the band at 1490 cm^{-1} is more intense, and with 532 nm excitation, the band at 1364 cm^{-1} is more intense. Likewise in the azurite case, changing the excitation source results in changes in the relative intensity of these bands, and the data for that mineral also suggest that a resonance Raman effect is occurring. Malachite is also a sensitive mineral to two of the four available excitation sources used here, and as stated previously, new and more refined data for a Raman profile are required.

Specifically, for malachite and azurite, two minerals showing a dependence upon the excitation radiation, the C-O symmetrical stretching mode undergoes a split due to the loss of symmetry when compared with calcite; their spectra can be seen in Figure 7. For the symmetrical stretching mode in azurite, the band shifts to a higher wavenumber (1094 cm^{-1}), and the symmetry (A_g) is maintained similar to calcite (A_{1g}), but the bandwidth is greater for azurite than it is for calcite. These observations are expected for the loss of symmetry (from D_{3d} in calcite to C_{2h} in azurite).

For malachite, Frost and collaborators described the free carbonate ions on the basis of a D_{3h} point group [16]; however, Bissengaliyeva has shown in a theoretical approach that the carbonate ion oxygen atoms of malachite are situated in triangular vertices where the valence angles at carbon are noticeably different from 120°, displaying a symmetry which is somewhat different from the equilateral triangle symmetry D_{3h} [43]. In this last study, Bissengaliyeva has given three different force constants values for O-C-O bonds in three different environments: 0.80, 0.82 and 1.00 $\text{mdyn}/\text{Å}$ [43]. The symmetrical stretching mode

splits, becoming three bands at 1100, 1066, and 1008 cm^{-1} . This last one was only seen in the Raman spectrum at 532 nm excitation.

According to Bissengaliyeva's work, the carbonate ion is not an equilateral triangle in both malachite and azurite; however, for azurite, also three values of the force constants have been evaluated for six different carbonate ions in different environments (1.40, 1.50 and 1.60 $\text{mdyn}/\text{\AA}$) [43], yet only one band is observed in the Raman spectrum for the symmetrical stretching mode (1094 cm^{-1}). There is clearly some contradiction here, but the Raman spectra described in this present work are more consistent with the description of Frost, and clearly, more detailed work needs to be undertaken for these minerals [16].

For rhodochrosite, comparing with calcite (Figure 8) and using the normalization by the E_g symmetry with the asymmetric stretching as a reference, it is possible to observe that the bending mode is clearly more intense, and the same observation can be made about the T mode. For the L mode, both the Raman shift and relative intensity are similar. In this case, the differences between these minerals seem to affect mainly the Raman shift, because the frequencies show a shift slightly different to that expected from the cation substitution. In terms of the relative intensity, these observations suggest that despite the cation substitution, the structure of rhodochrosite seems to behave similarly to calcite.

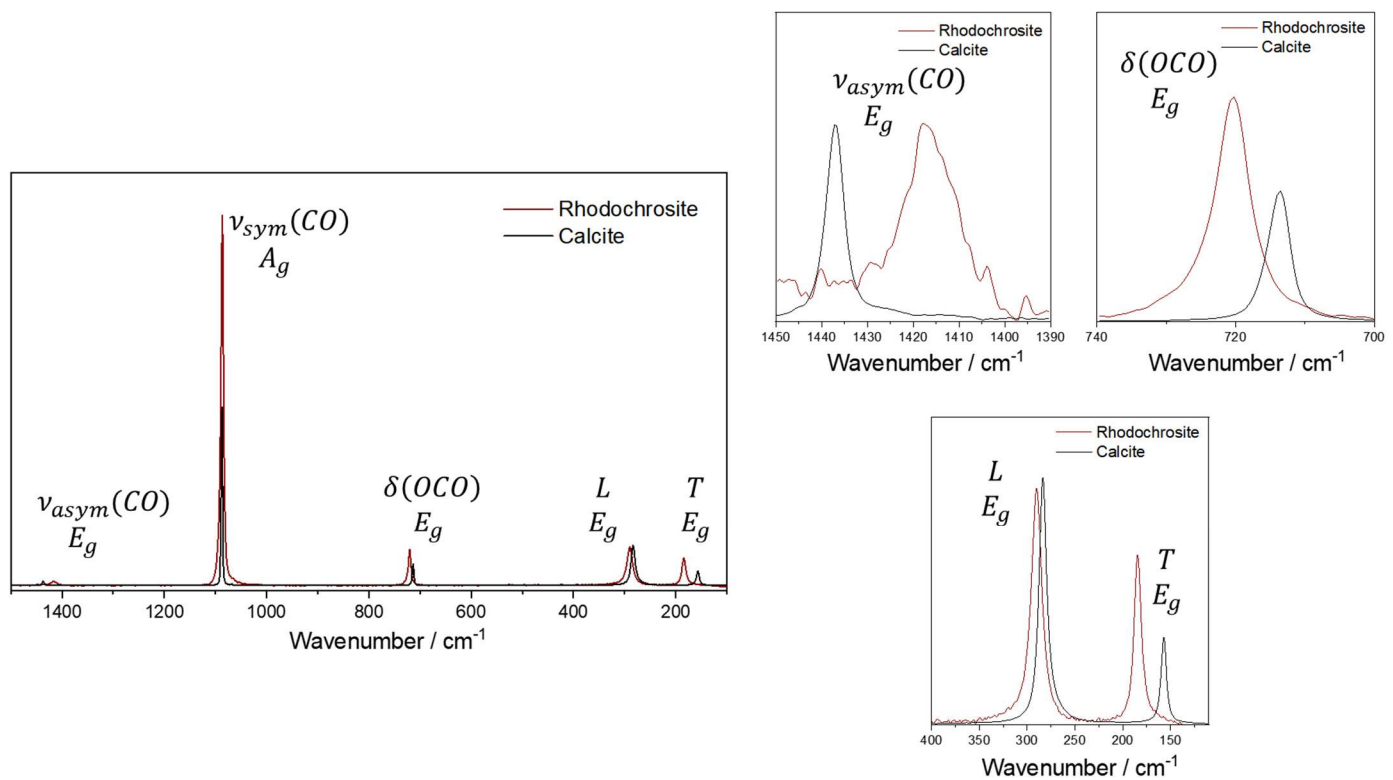


Figure 8. Raman spectra of calcite and rhodochrosite at 1064 nm excitation source. Four regions are presented: 1500–50 cm^{-1} , with magnification for 1450–1390, 740–700 and 400–120 cm^{-1} .

A comparison between the rhodochrosite samples was not possible due to the similarity of the two available samples; their spectra also did not show any notable difference in Raman shift and relative intensity.

For siderite, some experimental difficulties were found due to the thermal background and low Raman signal at 1064 nm. Hence, the comparison with the calcite spectrum here is made using the 523 nm excitation source (Figure 9). Using as a reference the bending mode, all the E_g symmetry modes show very similar intensities except for the L mode, which exhibits a clear increase in intensity. In fact, for both rhodochrosite and siderite, the expectations are of a very similar structure; however, this is not observed. Rhodochrosite shows T and L modes that are very similar to calcite, but this is not observed in the

siderite spectrum. It is known that the siderite Raman spectrum has a strong temperature dependence and the shoulder observed in the bending mode for siderite corresponds to a vibrational mode that is shown to be infrared active in the vibrational analysis, but the flexibility of the structure of this mineral allows that this mode also becomes Raman active depending on the temperature [11,28,39,48].

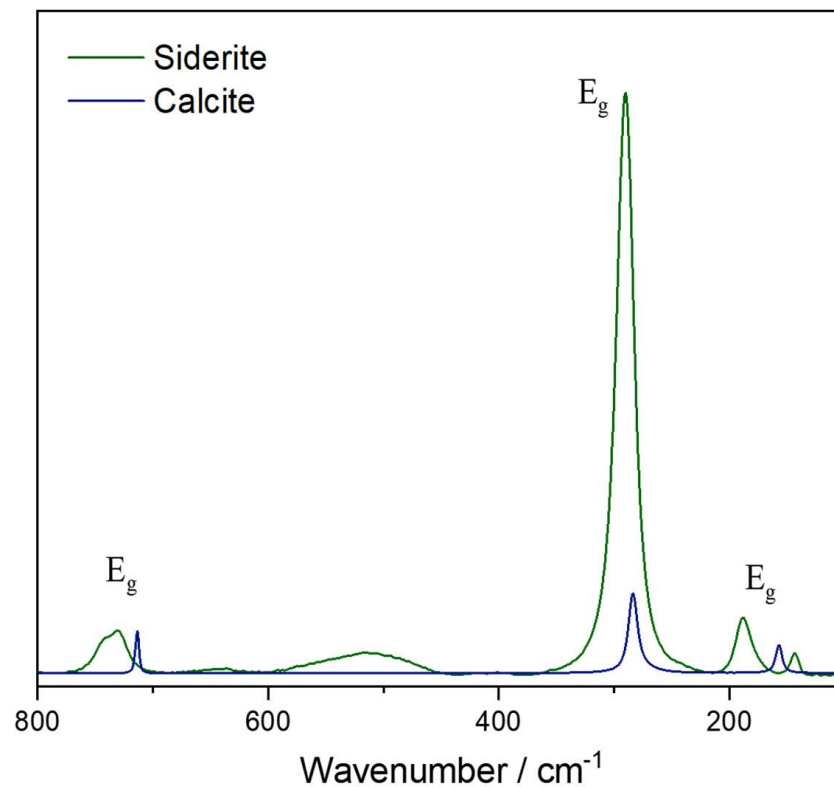


Figure 9. Raman spectra of siderite sample in comparison to calcite from 800 to 100 cm^{-1} . In this region, the bending mode next to 700 cm^{-1} and the external modes can be observed.

Curiously, that dependence is not observed in the same way for rhodochrosite [11,36,39]. Data strongly suggest that these systems are completely different and unique, and the cation substitution cannot be used in the same way as in the non-transition metals case. The temperature associated with the flexibility of the crystalline lattice is noted in the literature: the small Fe atom allows distortion that leads to the appearance of an unusual mode that is only infrared allowed [11,28,39,48]. Interestingly, until this moment, siderite (FeCO_3) is expected to have a more flexible crystalline lattice than rhodochrosite (MnCO_3) because of the appearance in the Raman spectrum of the active modes in the IR. This flexibility–temperature relationship is not seen in the Raman spectrum at different temperatures for these two minerals. Rhodochrosite presents a variation of the Raman bands, both in displacement and intensity, that is much greater than siderite, that is, rhodochrosite would be more flexible if this justification were considered [11,36,39]. The contradiction exists in the literature [11,28,36,39,48] and the interaction of the carbonate anion with the transition metal is unique in each system, making these structures not comparable to each other.

4.4. Size of the Laser Spot

In addition to the discussion about the influence of the crystal habit, the spectra of a sample can be compared at different excitation sources. The data show that even using the same region of the sample in the measurement, changing the laser source leads to some change in the relative intensities, mainly in the low wavenumber region. This observation was made for the aragonite samples, because the same behavior was not observed for the three different samples using different excitation sources. It is possible that the laser spot

size (which is different for the wavelength of the laser excitation) changes with the average contribution of the crystal optic orientations.

Mapping the samples, it is observed that the relative intensity in the low wavenumber region changes more significantly for samples A and C but not for sample B, which implies that there is a more homogeneous average contribution of crystal orientations in this specific sample. This fact implies that this sample has more crystals organized in the same way; upon changing the laser, and consequently minimizing the spot size, the differences are clearly seen. Figure 10 shows the comparison between the spectra for aragonite B; it is important to highlight that the spectrum at 1064 nm in Figure 10 was obtained in a macroscopic configuration.

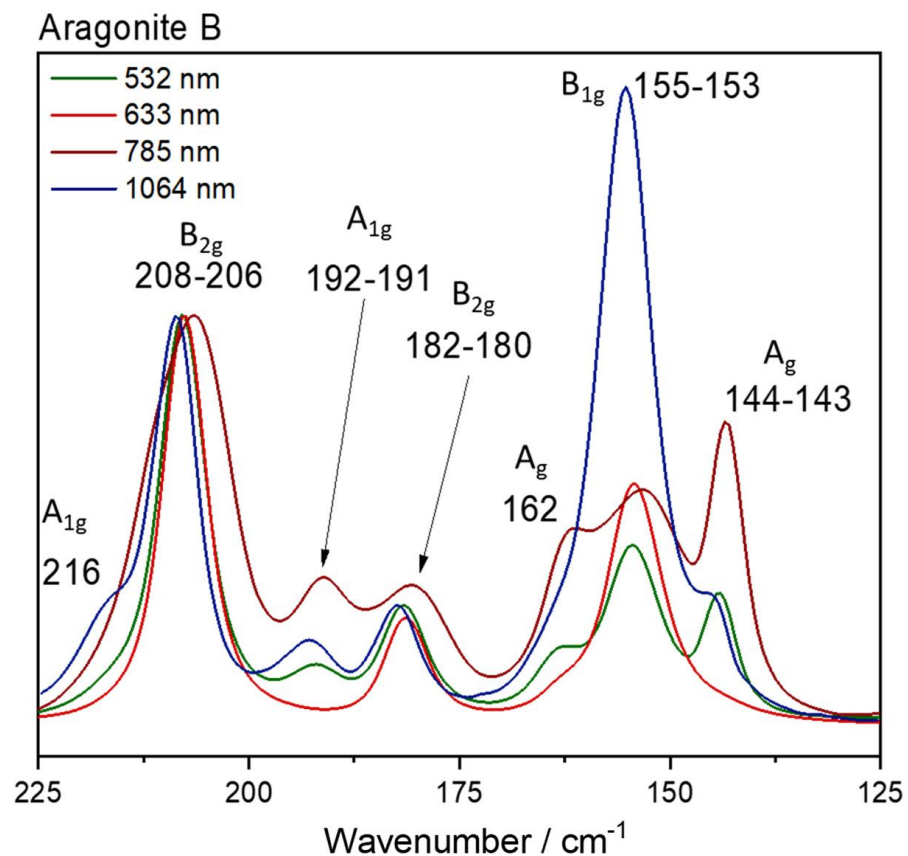


Figure 10. Raman spectra of one same region of aragonite sample B for different excitation sources at 225–125 cm^{-1} .

Changes in the external modes are also observed for rhodochrosite. For both the T and L modes presenting the same E_g symmetry, the mapping of the sample shows significant changes in the relative intensity of these bands, where an inversion of the intensity can be observed depending on the region of the sample where the measurement was made (Figure 11). Initially, these differences can be related to the optical orientation of the crystals in the sample; however, both modes present the same symmetry, so they are influenced in the same way by this parameter, and an inversion of the relative intensity should not be expected.

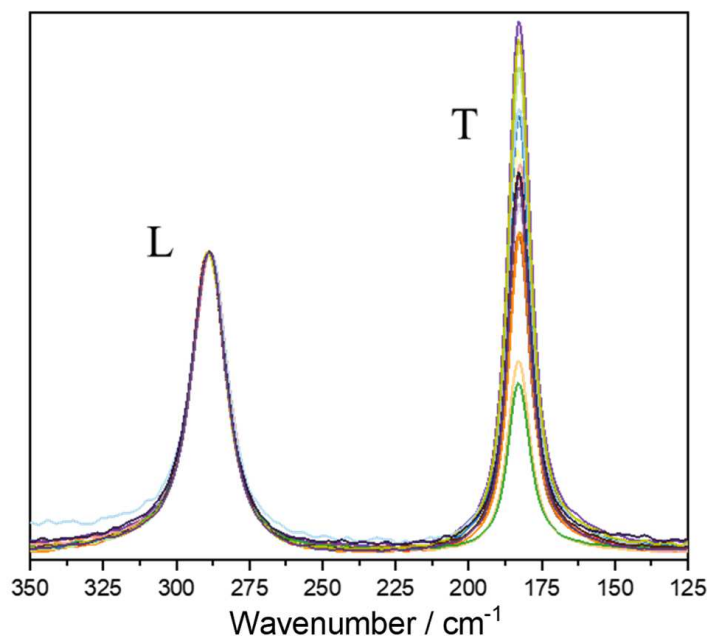


Figure 11. Mapping with 16 points of the rhodochrosite sample B, at 532 nm excitation source, showing the low region spectra.

5. Conclusions

The acquisition of Raman data excited at 1064 nm for carbonate minerals contributes to the discussion and understanding of these materials and their spectra. Perhaps the major contribution here is the indication of the influence of the crystal habit and the growth of the mineral itself to the relative intensities observed in the Raman spectrum, suggesting that different relationships between unit cells entropically affect the system, leading to changes in the relative intensities of the asymmetric stretching, bending modes of the carbonate ion and the external modes. In addition, this work has opened the discussion about the influence of the cation substitution to the Raman bandwidth, showing that small cations contribute to less rigid crystalline structures and, consequently, broader Raman bands. The identification of these minerals by their Raman spectra non-destructively demonstrates the benefits of the technique, and this revisit of their spectra brings a proposal on how best to obtain a quality Raman spectrum: the best conditions for obtaining these spectra and how this can vary not only from one mineral to another, but from one sample to another, are explored. It is worth emphasizing that the relevance of this study of carbonate minerals for the discussion of the theory of inelastic light scattering itself shows new results associated with how thermodynamic parameters that influence the growth of a mineral, dispersed in different geological eras in the Earth's crust, can leave marks on its crystalline macrostructure that can reflect upon their vibrational spectra. In addition, the new data open the studies of how, for anhedral minerals, the same region where the measurement is obtained can lead to different Raman spectra depending on the laser wavelength due to differences in the size of the laser spot. In the case of carbonate minerals, at least for the ones investigated here, the smaller the laser spot, the better the visualization of the structural details of the sample.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/min13111358/s1>, Table S1: Samples information; Figures S1–S29: Results of EDS analysis; Figure S30: Raman spectra normalized by the B_{1g} , B_{2g} and B_{3g} symmetries for aragonite samples. Figure S31: Raman spectra normalized by the E_g symmetry for dolomite samples; Figure S32: Raman spectra normalized by the E_g symmetry for dolomite samples showing the bands at 1078 cm^{-1} and 882 cm^{-1} ; Figure S33: Raman spectra normalized by the E_g symmetry

for magnesite samples; Figure S34: Raman spectra normalized by the B_{1g} , B_{2g} and B_{3g} symmetries for a comparison between aragonite and witherite samples; Figure S35: Samples photographs.

Author Contributions: Conceptualization, J.F.A. and L.F.C.d.O.; methodology, J.F.A.; software, J.F.A.; validation, J.F.A., A.K. and L.F.C.d.O.; formal analysis, J.F.A., L.F.C.d.O., H.G.M.E. and A.K.; investigation, J.F.A.; resources, L.F.C.d.O.; data curation, J.F.A. and H.G.M.E.; writing—original draft preparation, J.F.A.; writing—review and editing, L.F.C.d.O., H.G.M.E. and A.K.; visualization, J.F.A.; supervision, L.F.C.d.O.; project administration, L.F.C.d.O.; funding acquisition, L.F.C.d.O. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by FAPEMIG, grant number APQAPQ-03079-23, and CNPq grant numbers 406853/2021-5 and 303569/2022-0. AK was supported by state assignment project IGM SB RAS (122041400241-5).

Data Availability Statement: Publicly available datasets were analyzed in this study.

Acknowledgments: Authors are in debt to CNPq, FAPEMIG, CAPES, FINEP (Brazilian agencies) for instrumental facilities. JFA acknowledges Petrobras for a scholarship.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Nesse, W.D. *Introduction to Optical Mineralogy*, 3rd ed.; Oxford University Press: New York, NY, USA, 2017.
2. Wenk, H.R.; Bulakh, A. *Minerals. Their Constitution and Origin*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2016.
3. Sun, J.; Wu, Z.; Cheng, H.; Zhang, Z.; Frost, R.L. A Raman Spectroscopic Comparison of Calcite and Dolomite. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *117*, 158–162. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Teoh, C.P.; Laya, J.C.; Rose, K.; Kaczmarek, S. The effects of magnesium concentration in high-magnesium calcite allochems on dolomitization: Insights from high-temperature dolomite synthesis experiments. *J. Sediment. Res.* **2022**, *92*, 134–143. [[CrossRef](#)]
5. Allen, B.L.; Hajeck, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed.; Dixon, J., Weed, S.B., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, USA, 1989.
6. Yoder, C.H. *Ionic Compounds Applications of Chemistry to Mineralogy*, 1st ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, NY, USA, 2006.
7. Kaczmarek, S.E.; Thornton, B.P. The effect of temperature on stoichiometry, cation ordering, and reaction rate in high-temperature dolomitization experiments. *Chem. Geol.* **2017**, *468*, 32–41. [[CrossRef](#)]
8. Gunasekaran, S.; Anbalagan, G.; Pandi, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 892–899. [[CrossRef](#)]
9. Dufresne, W.J.B.; Ruffledt, C.J.; Marshall, C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* **2018**, *49*, 1999–2007. [[CrossRef](#)]
10. Biellmann, C.; Gillet, P. High-pressure and high-temperature behavior of calcite, aragonite and dolomite: A Raman spectroscopic study. *Eur. J. Mineral.* **1992**, *4*, 389–394. [[CrossRef](#)]
11. Farsang, S.; Facq, S.; Redfern, S.A.T. Raman modes of carbonate minerals as pressure and temperature gauges up to 6 GPa and 500 °C. *Am. Mineral.* **2018**, *103*, 1988–1998.
12. Tomić, Z.; Makreski, P.; Gajić, B. Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and x-ray powder diffraction. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 582–586. [[CrossRef](#)]
13. De La Pierre, M.; Carteret, C.; Maschio, L.; André, E.; Orlando, R.; Dovesi, R. The Raman spectrum of CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164509–164521. [[CrossRef](#)]
14. Kim, Y.; Caumon, M.C.; Barres, O.; Sall, A.; Cauzid, J. Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices. *Spectrochim. Acta Part A* **2021**, *261*. [[CrossRef](#)]
15. Shi, W.; Fleet, M.E.; Shieh, S.R. High-pressure phase transitions in Ca-Mn carbonates (Ca, MnCO_3) studied by Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 999–1001. [[CrossRef](#)]
16. Frost, R.L.; Martens, W.N.; Rintoul, L.; Mahmutagic, E.; Kloprogge, J.T. Raman Spectroscopic Study of Azurite and Malachite at 298 and 77 K. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 252–259. [[CrossRef](#)]
17. Yu, B.S.; Fang, J.N.; Huang, E.P. Characteristics of the Raman spectra of archaeological malachites. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 630–636. [[CrossRef](#)]
18. Jehlička, J.; Culka, A.; Košek, F. Obtaining Raman spectra of minerals and carbonaceous matter using a portable sequentially shifted excitation raman spectrometer—A few examples. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48*, 1583–1589. [[CrossRef](#)]
19. Farfan, G.A.; Boulard, E.; Wang, S.; Mao, W.L. Bonding and electronic changes in rhodochrosite at high pressure. *Am. Mineral.* **2013**, *98*, 1817–1823. [[CrossRef](#)]
20. Wang, X.; Ye, Y.; Wu, X.; Smyth, J.R.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Wang, Z. High-temperature Raman and FTIR study of aragonite-group carbonates. *Phys. Chem. Min.* **2019**, *46*, 51–62. [[CrossRef](#)]
21. Krishnamurti, D. The Raman spectra of aragonite, strontianite and witherite. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect.* **1960**, *51*, 285–295. [[CrossRef](#)]

22. Bersani, D.; Lottici, P.P. Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 499–530. [[CrossRef](#)]
23. Frech, R.; Wang, E.C.; Bates, J.B. The i.r. and Raman Spectra of CaCO₃ (Aragonite). *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **1980**, *36*, 915–919. [[CrossRef](#)]
24. Carteret, C.; Dandeu, A.; Moussaoui, S.; Muhr, H.; Humbert, B.; Plasari, E. Polymorphism studied by lattice phonon Raman spectroscopy and statistical mixture analysis method. Application to calcium carbonate polymorphs during batch crystallization. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 807–812. [[CrossRef](#)]
25. Fong, M.Y.; Nicol, M. Raman spectrum of calcium carbonate at high pressures. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 575–578. [[CrossRef](#)]
26. Boulard, E.; Guyot, F.; Fiquet, G. The influence on Fe content on Raman spectra and unit cell parameters of magnesite-siderite solid solutions. *Phys. Chem. Min.* **2012**, *39*, 239–246. [[CrossRef](#)]
27. Liu, L.; Lv, C.; Zhuang, C.; Yi, L.; Liu, H.; Du, J. Effects of differential stress on the structure and Raman spectra of calcite from first-principles calculations. *Am. Mineral.* **2016**, *101*, 1892–1897. [[CrossRef](#)]
28. Müller, J.; Efthimiopoulos, I.; Jahn, S.; Koch-Müller, M. Effect of temperature on the pressure-induced spin transition in siderite and iron-bearing magnesite: A Raman spectroscopy study. *Eur. J. Mineral.* **2017**, *29*, 785–793. [[CrossRef](#)]
29. Aru, M.; Burgio, L.; Rumsey, M.S. Mineral impurities in azurite pigments: Artistic or natural selection? *J. Raman Spectrosc.* **2014**, *45*, 1013–1018. [[CrossRef](#)]
30. Borromeo, L.; Zimmermann, U.; Andò, S.; Coletti, G.; Bersani, D.; Basso, D.; Gentile, P.; Schulz, B.; Garzanti, E. Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite. *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48*, 983–992. [[CrossRef](#)]
31. Farfan, G.; Wang, S.; Ma, H.; Caracas, R.; Mao, W.L. Bonding and structural changes in siderite at high pressure. *Am. Mineral.* **2012**, *97*, 1421–1426. [[CrossRef](#)]
32. Xu, J.; Kuang, Y.; Zhang, B.; Liu, Y.; Fan, D.; Zhou, W.; Xie, H. High-pressure study of azurite Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ by synchrotron radiation X-Ray diffraction and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Min.* **2015**, *42*, 805–816. [[CrossRef](#)]
33. Wang, F.; Zhao, C.; Xu, L.; Liu, J. Effects of hydrostaticity and Mn-substitution on dolomite stability at high pressure. *Am. Mineral.* **2022**, *107*, 2234–2241. [[CrossRef](#)]
34. Müller, J.; Speziale, S.; Efthimiopoulos, I.; Jahn, S.; Koch-Müller, M. Raman Spectroscopy of siderite at high pressure: Evidence for a sharp spin transition. *Am. Mineral.* **2016**, *101*, 2638–2644. [[CrossRef](#)]
35. Liu, J.; Caracas, R.; Fan, D.; Bobocioiu, E.; Zhang, D.; Mao, W.L. High-pressure compressibility and vibrational properties of (Ca, Mn)CO₃. *Am. Mineral.* **2016**, *101*, 2723–2730. [[CrossRef](#)]
36. Zhao, C.; Li, H.; Jiang, J.; He, Y.; Liang, W. Phase transition and vibration properties of MnCO₃ at high pressure and high-temperature by Raman Spectroscopy. *High Press. Res.* **2018**, *38*, 212–223. [[CrossRef](#)]
37. Perrin, J.; Vielzeuf, D.; Laporte, D.; Ricolleau, A.; Rossman, G.R.; Floquet, N. Raman characterization of synthetic magnesian calcites. *Am. Mineral.* **2016**, *101*, 2525–2538. [[CrossRef](#)]
38. Cerantola, V.; McCammon, C.; Kuppenko, I.; Kantor, I.; Marini, C.; Wilke, M.; Ismailova, L.; Solopova, N.; Chumakov, A.; Pascarelli, S.; et al. High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO₃) with a focus on spin crossover. *Am. Mineral.* **2015**, *100*, 2670–2681. [[CrossRef](#)]
39. Wang, C.; Ren, L.; Walters, J.B.; Zhang, L.; Tao, R. In situ Raman vibrational spectra of siderite (FeCO₃) and rhodochrosite (MnCO₃) up to 47 GPa and 1100 K. *Am. Mineral.* **2023**, *108*, 312–325. [[CrossRef](#)]
40. Jorge-Villar, S.E.; Edwards, H.G.M. green and blue pigments in roman wall paintings: A challenge for Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2021**, *52*, 2190–2203. [[CrossRef](#)]
41. Ulian, G.; Valdrè, G. The effect of long-range interactions on the infrared and Raman spectra of aragonite (CaCO₃, pmcn) up to 25 GPa. *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 2725. [[CrossRef](#)]
42. Zhang, J.; Martinez, I.; Guyot, F.; Reeder, R.J. Effects of Mg-Fe⁺² Substitution in Calcite-Structure Carbonates: Thermoelastic Properties. *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 280–287. [[CrossRef](#)]
43. Bissengaliyeva, M.R. Calculations of the structural and thermodynamic characteristics of copper carbonates by quantum-chemical methods. *Russ. J. Phys. Chem.* **2009**, *83*, 238–244. [[CrossRef](#)]
44. Porto, S.P.S.; Giordmaine, J.A.; Damen, T.C. Depolarization of Raman Scattering in Calcite. *Phys. Rev.* **1966**, *147*, 608–611. [[CrossRef](#)]
45. Warr, L.N. a new collection of clay mineral ‘crystallinity’ index standards and revised guidelines for the calibration of Kübler and Árkai indices. *Clay Min.* **2018**, *53*, 339–350. [[CrossRef](#)]
46. Kirov, G.K.; Vesselinov, I.; Cherneva, Z. Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute rhombohedral habits. *Krist. Und Tech.* **1972**, *7*, 497–509.
47. Clark, R.J.H.; Dines, T.J. Resonance Raman spectroscopy, and its application to inorganic chemistry. new analytical methods (27). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 131–158. [[CrossRef](#)]
48. Langille, D.B.; O’Shea, D.C. Raman spectroscopy studies of antiferromagnetic FeCO₃ and related carbonates. *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 1161–1171. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.