



Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
Departamento de Engenharia Nuclear  
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X  
E DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS POR ICP-MS DE ROCHAS DA  
REGIÃO SUL DA BAHIA**

AMANDA LUZIA DA SILVA

BELO HORIZONTE

2013

AMANDA LUZIA DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X  
E DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS POR ICP-MS DE ROCHAS DA  
REGIÃO SUL DA BAHIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciências das Radiações

Orientador: Prof. Arno Heeren de Oliveira

Coorientadora: Profa. Maria Lourdes Souza Fernandes

**BELO HORIZONTE**

**2013**

S586c

Silva, Amanda Luzia da.

Caracterização mineralógica por difração de raios x e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região sul da Bahia [manuscrito] / Amanda Luzia da Silva. – 2013.

viii, 100 f., enc.: il.

Orientador: Arno Heeren de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.92-100.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Raios X – Difração - Teses. 3. Determinação mineralógica – Teses. 4. Terras raras – Teses. I. Oliveira, Arno Heeren de. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Arno, pela confiança em mim depositada e pelos esforços para a concretização deste projeto;

À minha coorientadora, Profa. Lourdinha, pela excelente coorientação e fundamental participação para realização deste trabalho;

À diretora do Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa (CPMTC), Profa. Karin, por possibilitar que eu realizasse este mestrado;

À Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC), na pessoa do Prof. do Depto. de Ciências Agrárias e Ambientais da UESC Ronaldo Lima Gomes, por propiciar a realização do trabalho de campo.

Aos alunos do curso de graduação em Geografia da UESC Ricardo Lemos Viana e Ruy Santana, pelo imprescindível auxílio no trabalho de campo.

À colega de laboratório Kacia, pelas sugestões para a realização deste trabalho e por compartilhar comigo seus conhecimentos sobre difração de raios X.

Ao colega de CPMTC Wenceslau, pelo corte das amostras à serra e pela confecção das lâminas delgadas em tempo hábil;

Aos monitores de Mineralogia e alunos do curso de graduação em Geologia Pedro Leonardo N. do C. R. Vieira, Vinicius Dias de Figueiredo e Luisa Costa M. Vieira, pela descrição das lâminas delgadas ao microscópio óptico;

Ao Prof. do Depto. de Geologia Alexandre Chaves, pela orientação quanto ao uso do separador magnético Frantz;

Ao *Service Central d'Analyse, Institut des Sciences Analytiques, Centre National de la Recherche Scientifique (SCA-ISA-CNRS)*, pela realização das análises por FRX;

Ao doutorando Thiago, por receber minhas amostras na França e conduzi-las ao SCA-ISA-CNRS;

Aos colegas de curso, pelo companheirismo, em especial ao amigo Geraldo, pelo auxílio e atenção a mim prestados durante minha estada em Ilhéus;

À minha amiga Vanusa, pela amizade, apoio e incentivo;

Ao meu irmão, Marcelo, pelo auxílio na confecção de toda a parte gráfica deste e de outros trabalhos ao longo do curso;

Aos meus pais, Benvinda e Marcelo, pela eterna torcida;

A DEUS!

# SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos.....</b>	<b>2</b>
1.1.1. Objetivos Específicos.....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Elementos Terras Raras.....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Mineralogia dos Elementos Terras Raras.....	6
2.1.2. Normalização Condritica.....	10
2.1.3. Técnicas Analíticas para Determinação de Terras Raras.....	12
<b>2.2. Difração de Raios X.....</b>	<b>13</b>
2.2.1. Propriedades e Produção dos Raios X.....	13
2.2.2. Geometria dos Cristais.....	18
2.2.3. Princípios da Difração de Raios X.....	23
2.2.4. Difratorômetro de Raios X.....	25
2.2.5. Fatores Interferentes na Difratorometria de Raios X.....	30
2.2.6. Caracterização de Minerais.....	34
<b>2.3. ICP-MS.....</b>	<b>36</b>
2.3.1. Princípios da Espectrometria de Massa.....	36
2.3.2. Formação do Plasma Indutivamente Acoplado.....	37
2.3.3. Espectrômetro de Massa.....	38

2.3.4. Abertura de Amostras .....	41
2.3.5. Interferências .....	42
<b>2.4. Técnicas Complementares ao Trabalho.....</b>	<b>43</b>
2.4.1. Fluorescência de Raios X.....	43
2.4.2. Microscopia Óptica .....	44
2.4.3. Separação Magnética por Frantz.....	45
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
<b>3.1. Região de Estudo .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2. Amostragem .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3. Procedimento Experimental.....</b>	<b>53</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1. Caracterização Mineralógica .....</b>	<b>59</b>
4.1.1. Caracterização Mineralógica por DRX.....	59
<i>Composição química de rocha total.....</i>	<i>64</i>
<i>Identificação de minerais intermediários da série dos plagioclásios .....</i>	<i>65</i>
<i>Separação magnética como método auxiliar à DRX.....</i>	<i>68</i>
4.1.2. Caracterização Mineralógica por Microscopia Óptica.....	75
<b>4.2. Determinação de ETR .....</b>	<b>79</b>
4.2.1. Determinação de ETR por ICP-MS - Avaliação dos Resultados .....	79
4.2.2. Comportamento geral dos ETR nas amostras do sul da Bahia .....	81
4.2.3. Relação entre concentrações dos ETR e composições mineralógicas.....	84
<i>Relação entre concentrações dos ETR e minerais acessórios .....</i>	<i>86</i>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1. Propostas para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>92</b>

## RESUMO

O presente trabalho aborda a relação entre a composição mineralógica e a abundância de terras raras em rochas da região sul da Bahia, utilizando o método de Difração de Raios X (DRX) para a caracterização mineralógica e os resultados da determinação de terras raras das amostras por ICP-MS.

Para a grande maioria das amostras, a caracterização mineralógica por DRX permitiu identificar apenas os minerais principais, não sendo possível a identificação de minerais acessórios. A separação mineral por meio do separador magnético Frantz mostrou-se eficiente para a identificação de minerais acessórios por DRX e para a caracterização de amostras constituídas por muitas fases minerais, as quais geram difratogramas com excessivo número de picos.

Resultados de composição mineralógica por microscopia óptica apresentaram os minerais acessórios não identificados por DRX, além de confirmar os resultados obtidos pela DRX para os minerais principais constituintes das rochas.

Por meio da DRX foi possível realizar a caracterização mineralógica das rochas, contudo, a DRX não se mostrou o método mais adequado para análise de materiais que possuem muitas fases a serem identificadas - como é o caso das rochas - pois o grande número de fases minerais presentes em uma amostra de rocha gera um excesso de picos no difratograma, podendo haver sobreposição dos mesmos e induzir a identificações errôneas.

Com relação aos Elementos Terras Raras (ETR), mais de 50% das amostras analisadas apresentaram elevadas concentrações em ETR leves em relação às concentrações de ETR na crosta terrestre, sendo a maioria das amostras constituídas por minerais acessórios. Todas as amostras que possuíam em suas composições mineralógicas os minerais acessórios: *allanita*, *zircão*, minerais do grupo da *apatita* e do grupo da *granada* apresentaram enriquecimento de ETR leves, sugerindo que tais minerais podem ser os responsáveis pelos elevados teores de ETR leves nas rochas totais.

**Palavras-chave:** Difração de Raios X, Caracterização Mineralógica, Terras Raras.

## ABSTRACT

This research concerns the relationship between the mineralogical composition and the abundance of rare earths in rocks of southern Bahia, using the method of X-Ray Diffraction (XRD) for mineralogical characterization and results of the determination of rare earth of the samples by ICP-MS.

The mineralogical characterization by XRD made possible to identify only the major, and not the accessory minerals in most of the samples. The mineral separation by Frantz magnetic separator proved efficient for the identification of accessory minerals by XRD and for characterization of samples which have many mineral phases, which causes excessive number of peaks in diffraction patterns.

Results of mineralogical composition by optical microscopy showed the accessory minerals which not had been identified by XRD and also confirmed the results obtained by XRD to the major minerals.

It was possible to perform the mineralogical characterization of the rocks by XRD method, however, it did not prove to be the most suitable method for analyzing materials that have many phases to be identified - as rocks – because excessive number of peaks in diffraction patterns may cause overlapping of peaks and induce erroneous identifications.

About Rare Earths Elements (REE), more than 50% of the samples showed high concentrations of light REE (LREE) in relation to the crust of the Earth and most of them had accessory minerals in their composition. All samples which had in their mineralogical compositions the accessory minerals: allanite, zircon, minerals of apatite and garnet groups show LREE enrichment, which suggests that these minerals may be responsible for the elevated levels of LREE in the whole- rocks.

**Keywords:** X-Ray Diffraction, Mineralogical Characterization, Rare Earths.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre (USGS, 2002).....	4
<b>Figura 2</b> - Abundância de ETR na crosta superior (TAYLOR e MACLENNAN, 1985 <i>apud</i> NAVARRO, 2004) e em meteoritos condriticos (HENDERSON, 1996 <i>apud</i> NAVARRO, 2004).....	11
<b>Figura 3</b> - Diagrama de ETR normalizados ao condrito para minerais e rocha total (GROMET e SILVER, 1983). ....	11
<b>Figura 4</b> - Corte longitudinal de um tubo de raios X tradicional (CULLITY, 2001).....	14
<b>Figura 5</b> - Produção de raios X característicos (BLEICHER e SASAKI, 2000).....	15
<b>Figura 6</b> - Esquema de transições eletrônicas com emissão das radiações $K\alpha_1$ , $K\alpha_2$ e $K\beta_1$ (adaptado de CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000). ....	16
<b>Figura 7</b> - Produção de raios X de freamento (EISBERG e RESNICK, 1979).....	17
<b>Figura 8</b> - Espectros de raios X contínuo e (A) e característico (B) para o molibdênio a 35kV. À direita é detalhado o duplete $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ referente à linha $K\alpha$ (CULLITY, 2001).....	17
<b>Figura 9</b> - Representação dos eixos cristalográficos (KLEIN e HURLBUT, 1985). ....	1
<b>Figura 10</b> - As 14 redes de Bravais (JENKINS e SNYDER, 1996).....	21
<b>Figura 11</b> - Planos cristalinos e respectivos parâmetros de Weiss: A) plano 1a: $\infty b$ : $1/2c$ e B) plano 1a: $-1b$ : $1/2c$ (DOITPOMS, 2008).....	22
<b>Figura 12</b> – Representação da Lei de Bragg em duas dimensões (STOA USP, 2009).....	24
<b>Figura 13</b> - Geometria Bragg-Brentano para a configuração $\theta$ - $2\theta$ de um difratômetro de raios X (JENKINS e SNYDER, 1996). ....	26
<b>Figura 14</b> - Difratômetro de raios X de configuração $\theta$ - $\theta$ com tubo de raios X e detector acoplados (adaptado de PANALYTICAL, 2002).....	27
<b>Figura 15</b> - Arranjo óptico do difratômetro de raios X (FORMOSO, 1984). ....	28
<b>Figura 16</b> - Difratograma do cristal de NaCl com indicação de seus respectivos índices de Miller (adaptado de BLEICHER e SASAKI, 2000). ....	30
<b>Figura 17</b> - Montagem de amostra em porta-amostras vazado por meio do método <i>back loading</i> .....	34
<b>Figura 18</b> - Ficha de padrão de referência do talco (KAHN, 2000). ....	34

<b>Figura 19</b> - Sistema de identificação de fases onde prováveis fichas de substâncias são propostas (software XPERT HIGH SCORE PLUS, 2006).....	35
<b>Figura 20</b> - Esquema de uma tocha de plasma de argônio (MONTASER <i>et al.</i> , 1998).....	37
<b>Figura 21</b> - Componentes básicos de um espectrômetro de massa (DASS, 2007)..	38
<b>Figura 22</b> - Esquema simplificado de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (adaptado de POTTS, 1987). ....	40
<b>Figura 23</b> - Espectro de massa apresentando terras raras (HORLICK e MONTASER, 1998).....	40
<b>Figura 24</b> – Mapas de localização da região de estudo (modificado de IBGE, 2010).....	48
<b>Figura 25</b> - Margens do rio Salgado em Itapé (A.1 e A.2); margem do rio Cachoeira (B.1) e corte de estrada (B.2), ambos em Itabuna; margem do rio Colônia em Itaju do Colônia (C.1) e em Itororó (C.2).....	49
<b>Figura 26</b> - Pontos de amostragem sobrepostos à rede hidrográfica da região (modificado de DALTON DE SOUZA <i>et al.</i> , 2003).....	51
<b>Figura 27</b> - Pontos de amostragem sobrepostos à litologia da região (modificado de DALTON DE SOUZA <i>et al.</i> , 2003). ....	52
<b>Figura 28</b> - Procedimento experimental geral.....	53
<b>Figura 29</b> - Diagrama da variação da composição de feldspatos (adaptado de KLEIN e HURLBUT, 1985).....	60
<b>Figura 30</b> - Imagem do banco de dados ICDD PDF2 indicando os 12 primeiros minerais candidatos à caracterização da amostra, apresentando minerais da série dos plagioclásios e do grupo dos piroxênios. Albita e anortita são representadas pela mesma quantidade de fichas.....	61
<b>Figura 31</b> - Identificação de plagioclásio na amostra ITJ-01. Difrátograma apresentando albita (Ab) como fase identificada.....	61
<b>Figura 32</b> - Identificação de plagioclásio na amostra ITJ-01. Difrátograma apresentando anortita (An) como fase identificada. A ausência de marcadores pretos sobre os prolongamentos dos picos indica os picos identificados. ....	62
<b>Figura 33</b> - Visão ampliada da região dos picos mais intensos dos plagioclásios no difratograma, apresentado picos da albita e picos da anortita (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006). ....	63

<b>Figura 34</b> - Identificação de minerais intermediários da série dos plagioclásios .....	67
<b>Figura 35</b> - Caracterização mineralógica da amostra total ITO-03, apresentando os minerais principais constituintes da rocha amostrada: quartzo (Q), albita cálcica (Ab), microclina (Mc) e muscovita (Mu). .....	68
<b>Figura 36</b> - Caracterização mineralógica da fração da amostra ITO-03 obtida por separação magnética a 0,3 A de corrente, apresentando o mineral acessório epidoto (Ep), além dos minerais biotita (Bt), quartzo (Q) e albita cálcica (Ab).....	69
<b>Figura 37</b> - Difractogramas das frações 0,5, 1,0 e 1,7 A da amostra ITO-03 obtidas no Frantz apresentando os minerais presentes na amostra total: quartzo (Q), albita cálcica (Ab), microclina (Mc) e muscovita (Mu).....	69
<b>Figura 38</b> - Difractograma da amostra total ITP-04 apresentando número excessivo de picos. ....	70
<b>Figura 39</b> - Indicação de minerais para a caracterização da amostra total de ITP-04. Detalhe para o plagioclásio <i>anortita sódica</i> indicado como nono candidato. ..	71
<b>Figura 40</b> - Difractogramas da amostra ITO-03 das seguintes frações: 1,7 não magnética (N.M.), 0,7, 0,3 e 0,1 A obtidas no Frantz e fração magnética ao ímã. Difractogramas apresentando albita cálcica (Ab), biotita (Bt), clinocloro (Cli), magnésio-hornblenda (Hb), augita (Aug) e muscovita (M).....	72
<b>Figura 41</b> - Fotomicrografia de gabro. (Fotomicrografia em luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 2,5 X. Amostra ITJ-01).....	78
<b>Figura 42</b> - Fotomicrografia de alteração de plagioclásio (Plg). (Fotomicrografia em luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 10 X. Amostra IBI-05).....	78
<b>Figura 43</b> - Padrões de ETR para as amostras de rocha do sul da Bahia agrupadas por município. Seguimentos pontilhados e ausência de pontos referem-se aos elementos não dosados, cujas concentrações foram abaixo do limite de detecção conforme análise por ICP-MS. ....	81
<b>Figura 44</b> - Padrões de ETR normalizados ao condrito para as amostras de rocha do sul da Bahia .....	82
<b>Figura 45</b> - Diagramas de Harker envolvendo as concentrações dos ETR nas amostras de rocha do sul da Bahia. Concentrações de ETR expressas em ppm. ....	83

<b>Figura 46</b> - Comparação entre padrões de ETR para as amostras de rochas básicas e para as amostras de rochas ácidas.....	84
<b>Figura 47</b> - Amostras enriquecidas em ETRL em relação aos valores estimados de abundância de ETR na crosta terrestre segundo Taylor (1964, <i>apud</i> HENDERSON, 1984). .....	85
<b>Figura 48</b> - Padrões de ETR para amostras enriquecidas em ETRL: a) amostras que possuem apenas minerais principais; b) amostras que possuem minerais acessórios concentradores de ETR.....	85
<b>Figura 49</b> - Padrões de ETR para amostras que possuem os seguintes minerais acessórios concentradores de ETR: a) apatita ; b) zircão; c) allanita; d) granada. Obs.: outros minerais acessórios estão presentes em algumas amostras das figuras a e b. ....	87
<b>Figura 50</b> - Fotomicrografias mostrando apatita nas amostras: a) IBI-01 e b) IBI-03. (Fotomicrografias em luz transmitida, nicóis cruzados e objetivas de 10 X)...	87
<b>Figura 51</b> - Fotomicrografia da amostra ITO-01 mostrando o mineral granada (Grn). (Luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 2,5 X).....	88
<b>Figura 52</b> - Fotomicrografia da amostra IGA-02 mostrando o mineral zircão (Zr), além de quartzo (Qz) e biotita (Bt). (Luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 10 X).....	88
<b>Figura 53</b> - Padrões de ETR para amostras que possuem os seguintes minerais acessórios concentradores de ETR: a) epidoto e b) clinozoisita. Obs.: outros minerais acessórios também estão presentes em algumas das amostras de a e b.....	88

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades gerais dos Elementos Terras Raras (GUIMARÃES-SILVA, 2012) .....	5
<b>Tabela 2</b> - Sistemas cristalinos e parâmetros de rede (CULLITY, 2001).....	19
<b>Tabela 3</b> - Pontos de amostragem .....	50
<b>Tabela 4</b> - Condições de medida do difratômetro .....	55
<b>Tabela 5</b> - Limites de detecção para determinação de ETR por ICP-MS segundo método IMS95A da SGS GEOSOL.....	57
<b>Tabela 6</b> - Configurações do Frantz para separação magnética das amostras .....	58
<b>Tabela 7</b> - Variação entre distâncias interplanares da amostra ITJ-01 e padrões de referência.....	62
<b>Tabela 8</b> - Concentração de óxidos maiores nas amostras obtidos por FRX.....	64
<b>Tabela 9</b> - Quantidades relativas de albita e anortita (DANA, 1969).....	67
<b>Tabela 10</b> - Caracterização mineralógica das amostras por DRX .....	74
<b>Tabela 11</b> - Composição mineralógica das amostras por microscopia óptica .....	76
<b>Tabela 12</b> - Concentrações de ETR nas amostras segundo análise da SGS GEOSOL realizada por ICP-MS .....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNRS	<i>Centre National de la Recherche Scientifique</i>
CPMTC	Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa
DRX	Difração de Raios X
ETR	Elementos Terras Raras
ETRL	Elementos Terras Raras Leves
ETRP	Elementos Terras Raras Pesados
FRX	Fluorescência de Raios X
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IGC	Instituto de Geociências
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i>
ISA	<i>Institut des Sciences Analytiques</i>
IUPAC	<i>International Union Pure Applied Chemistry</i>
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
OES	<i>Optical Emission Spectrometry</i>
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PDF2	<i>Powder Diffraction File versão 2</i>
R <sup>3+</sup>	Elemento terra rara trivalente
RF	Radio frequência
RTMS	<i>Real Time Multiple Strip</i>
SCA	<i>Service Central d'Analyse</i>
UESC	Universidade Estadual de Santa Cruz
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
µg.g <sup>-1</sup>	Microgramas por grama
pg.g <sup>-1</sup>	Picogramas por grama
ppm	Partes por milhão
ppt	Partes por trilhão

# 1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) constituem elementos químicos de grande importância econômica, sendo amplamente utilizados na medicina, na agricultura e em diversos segmentos industriais. A primeira aplicação dos ETR da qual se tem registros data do ano de 1883, em que se usavam seus óxidos e os de zircônio nas camisas dos lâmpões para o desenvolvimento da iluminação a gás. Atualmente, estes elementos têm sido largamente empregados na fabricação de produtos de tecnologia de ponta, como: telefones celulares, *smartphones*, *tablets*, superimãs, dentre outros; o que torna a demanda por estes elementos cada vez maior em face ao atual padrão de vida moderna (LAPIDO LOUREIRO, 1994; USGS, 2011).

Além do interesse econômico, os ETR constituem importantes ferramentas de estudo geológico, sendo empregados para o entendimento de processos geoquímicos de gênese e evolução da crosta terrestre.

Encontrados naturalmente nos diversos tipos de rochas que compõem a crosta terrestre, os ETR concentram-se nos minerais constituintes das rochas, apresentando diferentes concentrações para cada tipo de mineral. Visto que as fontes primárias de tais elementos são os minerais, a determinação da composição mineralógica das rochas de uma determinada região pode contribuir para a investigação do potencial de ETR naquela localidade.

Em um estudo desenvolvido por Carvalho (2000), foi realizado um levantamento da ocorrência de ETR na região sul da Bahia, por meio de análise química de amostras de água e de sedimentos da bacia do rio Cachoeira. Naquele estudo, municípios como Ibicaraí e Itororó apresentaram elevados teores de elementos terras raras para as matrizes estudadas. Tal fato motivou o estudo das rochas da região, quanto às suas abundâncias em ETR e às suas composições mineralógicas, aplicando, para a determinação destas últimas, a difração de raios X (DRX).

O fenômeno da DRX pelos cristais foi descoberto em 1912 e, com esta descoberta, provou-se a natureza ondulatória dos raios X, estabelecendo, simultaneamente, um novo método de investigação de pequeníssimas estruturas da matéria.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de estruturas em materiais cristalinos, tendo aplicação em diversas áreas do conhecimento como geociências, engenharias metalúrgica, química e de minas, ciências dos materiais, e várias outras.

Nas geociências, a DRX é empregada, principalmente, na caracterização mineralógica de materiais geológicos, ou seja, na identificação de minerais.

A técnica de DRX é indicada para análise de amostras de minerais - para as quais a DRX apresenta melhores resultados - não sendo indicada para a análise de amostras de rocha, por apresentar limitações quanto à análise de materiais constituídos por muitas fases minerais. Estas limitações, entre outras interferências, podem impedir a identificação de minerais acessórios de uma rocha. Contudo, é possível determinar os minerais principais (ou minerais essenciais) constituintes de uma rocha, por meio de DRX.

## **1.1. Objetivos**

Identificar os prováveis minerais concentradores de ETR nas rochas do sul da Bahia, determinando a composição mineralógica das rochas por DRX e relacionando os resultados obtidos às concentrações de elementos terras raras obtidas por ICP-MS.

### **1.1.1. Objetivos Específicos**

Avaliar a aplicabilidade da técnica de DRX para a caracterização mineralógica de rochas, comparando os resultados de composição mineralógica obtidos por DRX e por microscopia óptica;

Possibilitar a caracterização mineralógica de amostras cujos difratogramas apresentam excesso de picos mediante separação magnética dos minerais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

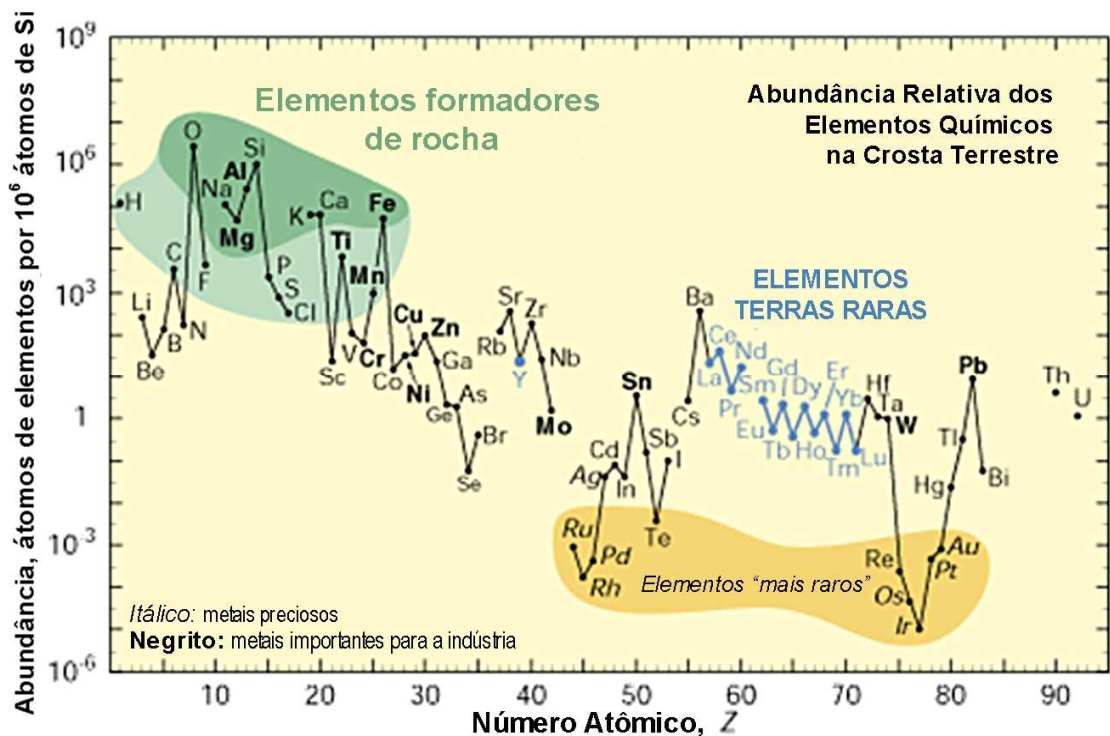
O presente capítulo apresenta a revisão bibliográfica referente a: ETR, DRX, ICP-MS e técnicas complementares ao trabalho.

### 2.1. Elementos Terras Raras

Os ETR, ou simplesmente terras raras, correspondem ao grupo constituído pelos 15 elementos químicos da série dos lantanídeos, cujos números atômicos estão entre 57 (lantânio) e 71 (lutécio). Alguns autores consideram os elementos ítrio ( $Z = 39$ ) e escândio ( $Z = 21$ ) como terras raras por ambos apresentarem propriedades físico-químicas semelhantes aos lantanídeos. Devido a isso, a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC) recomenda a designação “terras raras” para o grupo dos 17 elementos que inclui os lantanídeos, o ítrio e o escândio (CONNELLY *et al.*, 2005).

Estes elementos receberam esta denominação por terem sido descobertos na forma de óxidos, os quais se assemelham a materiais terrosos. No entanto, além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” é também inadequada. Tal denominação se deu ao fato de os ETR terem sido considerados, erroneamente, pouco abundantes na natureza pelos químicos que iniciaram seu estudo no final do século XVIII. Como se apresentam muito dispersos e por ocorrerem como misturas destes elementos (e não individualmente), suas abundâncias relativas só foram conhecidas após aperfeiçoamento dos métodos de análise, progresso no conhecimento de sua geoquímica e avanço na prospecção e pesquisa de seus minerais (LAPIDO LOUREIRO, 1994; MARTINS & ISOLANI, 2005).

Com exceção do promécio, que não ocorre na natureza, sabe-se hoje que os ETR mais abundantes na crosta terrestre apresentam concentrações maiores que muitos outros elementos. O cério, por exemplo, é mais abundante que o chumbo e o estanho; e os elementos európio e lutécio apresentam maior abundância que os elementos do grupo da platina (SPEDDING, 1978). A Figura 1 apresenta a abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre.



**Figura 1** - Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre (USGS, 2002)

As semelhanças entre os elementos terras raras são atribuídas, principalmente, às suas distribuições eletrônicas. Com exceção do lantânio, todos os lantanídeos possuem o subnível  $4f$  parcial ou totalmente preenchido e à medida que se aumenta o número atômico, do cério ( $Z = 58$ ) ao lutécio ( $Z = 71$ ), os átomos são acrescidos de elétrons de modo a garantir o equilíbrio elétrico de cargas. Tais elétrons preenchem gradativamente o subnível  $4f$ , localizado em uma camada interna, a qual precede as camadas mais externas  $5d$  e  $6s$ , previamente preenchidas e que permanecem inalteradas durante a distribuição eletrônica dos lantanídeos. Como ocorrem alterações apenas na camada interna da camada eletrônica, não há mudanças nas propriedades químicas dos lantanídeos, uma vez que o comportamento químico de um elemento qualquer depende de alterações em sua camada de valência (SPEDDING, 1978; HENDERSON, 1984).

Dentre as propriedades que caracterizam os ETR destacam-se a valência e o raio iônico. A forma iônica mais estável destes elementos é o íon trivalente (valência +3), sendo que o európio e o cério podem se apresentar na forma de íon bivalente (+2) e tetravalente (+4), respectivamente (FORMOSO *et al.*, 1989). O raio iônico dos lantanídeos reduz gradualmente com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido por contração lantanídica.

As propriedades de um íon dependem de sua carga e de seu tamanho. Como o tamanho dos íons lantanídeos varia muito pouco de um elemento para o outro e todos os elementos apresentam a mesma carga, suas propriedades químicas são muito semelhantes (ATKINS *et al.*, 2008).

Usualmente, dividem-se os ETR em dois subgrupos: os elementos terras raras leves (ETRL) e os elementos terras raras pesados (ETRP), sendo o európio um elemento de comportamento intermediário. Os ETRL são frequentemente referidos como elementos do grupo do cério e os ETRP como elementos do grupo do ítrio. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos ETR.

**Tabela 1** - Propriedades gerais dos Elementos Terras Raras (GUIMARÃES-SILVA, 2012)

<b>Divisão e Comentários</b>	<b>Número Atômico</b>	<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valência Principal</b>	<b>Distribuição Eletrônica</b>
Terras Raras Leves	57	Lantânio	La	3	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	58	Cério	Ce	3, 4	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	59	Praseodímio	Pr	3	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	60	Neodímio	Nd	3	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	61	Promécio	Pm	3	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	62	Samário	Sm	3	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Intermediário	63	Európio	Eu	2,3	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
Terras Raras Pesados	64	Gadolínio	Gd	3	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	65	Térbio	Tb	3	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
	66	Disprósio	Dy	3	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	67	Hólmio	Ho	3	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
	68	Érbio	Er	3	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
	69	Túlio	Tm	3	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
	70	Ítrbio	Yb	3	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
71	Lutécio	Lu	3	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	
Menor Similaridade	21	Escândio	Sc	3	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Raio iônico similar ao do Hólmio	39	Ítrio	Y	3	[Ar] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>

Considerados insumos estratégicos para a indústria de alta tecnologia, os ETR possuem um campo de aplicação bastante abrangente nos setores de metalurgia, eletrônica, química, agricultura, medicina, entre outros. Dentre os diversos usos e funções dos elementos terras raras, destacam-se:

- Catálise no craqueamento de petróleo em refinarias;
- Catálise na indústria automotiva, para reduzir a poluição;
- Fabricação de superímãs, supercondutores e fibra óptica;
- Composição de monitores de computador, telas de *tablets* e *smartphones*;
- Moderador de nêutrons na área nuclear;
- Produção de fertilizantes;
- Agentes de contraste em ressonância magnética nuclear, entre outros. (MARTINS e ISOLANI, 2005; ROSENTAL, 2008; HUMPHRIES, 2012).

### **2.1.1. Mineralogia dos Elementos Terras Raras**

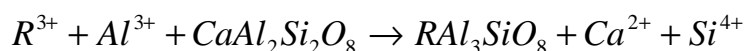
Os ETR são encontrados na natureza como constituintes dos diversos tipos de rochas que compõem a crosta terrestre. Uma rocha corresponde a um agregado sólido de minerais que ocorre naturalmente (PRESS *et al.*, 2006), e são os minerais as fontes primárias de ETR e de quase a totalidade dos elementos químicos de origem natural. Os geólogos definem um mineral como *uma substância de ocorrência natural, sólida, cristalina, geralmente inorgânica, com uma composição química específica* (PRESS *et al.*, 2006). Com relação à concentração natural de ETR nos minerais, há três formas distintas de ocorrência desses elementos:

- Como elementos traço em minerais comuns nas rochas;
- Substituindo outros elementos nos minerais, não chegando a ser constituintes essenciais. São conhecidos mais de 200 minerais podendo conter um percentual superior a 0,01% em peso de ETR;

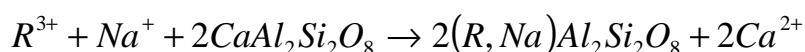
- Como elementos representativos ou essenciais nos minerais. São conhecidos mais de 70 minerais, os quais apresentam valores mínimos de 5% de óxidos de ETR (GUIMARÃES-SILVA, 2012) como a ytrofluorita e a cerianita.

As causas das variações nas distribuições dos ETR nos minerais são discutidas por diversos autores. Alguns desses consideram que a estrutura do mineral desempenha o principal papel na captura de íons específicos de ETR explicando da seguinte maneira: minerais em cuja estrutura há sítios cristalinos de alto número de coordenação<sup>1</sup> (10 a 12) são seletivos para o Ce; aqueles com sítios cristalinos de baixo número de coordenação (6) são seletivos para o Y; e os de sítios cristalinos de números de coordenação intermediários (7 a 9) apresentam composições complexas com ETRL e ETRP.

Outros pesquisadores, por sua vez, concordam que o processo acima descrito de fato ocorra, todavia, segundo estes pesquisadores, os principais fatores que controlam a distribuição dos ETR nos minerais são o raio iônico e a carga dos elementos, que devem ser compatíveis com uma determinada posição estrutural no mineral. Os raios iônicos dos ETR são relativamente grandes, o que dificulta, ou até mesmo impossibilita, a substituição de outros elementos nos minerais por ETR, exceto quanto o cátion substituído é, também, de grandes dimensões. Com relação à carga, a substituição de ETR trivalentes por cátions de carga diferente (“substituição altervalente”) requer mecanismos de compensação de carga. Um exemplo é a substituição de um cátion  $Ca^{2+}$  por um ETR trivalente (símbolo  $R^{3+}$ ) (CLARK, 1984; LAPIDO LOUREIRO, 1994; HENDERSON, 1984). Na anortita esta substituição implica ainda a troca de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$ :



Também pode ocorrer a troca de 2 íons  $Ca^{2+}$  por um ETR e um íon Na:




---

<sup>1</sup> O número de coordenação é definido como o número de ânions ao redor de um cátion em uma estrutura cristalina.

A distribuição de ETR nas rochas pode ocorrer tanto nos minerais principais (também denominados minerais formadores de rocha ou minerais essenciais) quanto nos minerais acessórios (presentes nas rochas em quantidades menores que 5%). Clark (1984) descreve o comportamento dos ETR nos diferentes tipos de rochas e em seus minerais:

a) Nas rochas ígneas: tais rochas podem conter algumas centenas de ppm de lantanídeos distribuídos nos minerais principais e/ou nos minerais acessórios;

a.1) Nas rochas basálticas: considerando o coeficiente de distribuição entre o mineral e a matriz, verifica-se que, entre os minerais principais, são os aqueles do grupo dos anfibólios e do grupo dos clinopiroxênios cálcicos que apresentam os maiores valores; e os minerais do grupo dos feldspatos apresentam, invariavelmente, uma anomalia positiva de európio. Este elemento parece ser o único ETR que reduz ao estado bivalente na natureza; e a estrutura de um feldspato é tal que o  $\text{Eu}^{2+}$  é rapidamente captado, resultando em excesso de Eu no mineral relativamente a outros ETR.

a.2) Nas rochas graníticas: os ETR estão concentrados principalmente em minerais acessórios como allanita, titanita, zircão e do grupo da apatita, os quais tendem a concentrar os ETR. Dentre os minerais principais, os da série dos plagioclásios, os do grupo dos feldspatos potássicos e a biotita, nesta ordem, atuam como hospedeiros para os ETR remanescentes.

b) Nas rochas sedimentares: os argilominerais, geralmente abundantes nessas rochas, apresentam teores de ETR muito mais elevados que os carbonatos e o quartzo presentes naquelas rochas podendo, portanto, concentrar todo o conteúdo dos ETR da rocha. Os minerais filossilicatos (argilas e micas) não concentram os ETR nas rochas ígneas, mas os adquirem através da superfície de adsorção à medida que as argilas se desenvolvem durante o processo de intemperismo.

c) Nas rochas metamórficas: dentre os minerais típicos das rochas metamórficas os do grupo das granadas são fortes concentradores de ETR. Estudos acerca do comportamento de ETR em algumas rochas metamórficas mostram que os ETRP concentram-se nas granadas e os ETRL em piroxênios. Importantes concentrações de ETR ocorrem em minerais acessórios como a monazita e apatita.

Segundo Lapido Loureiro (1994), dentre todas as famílias de rochas, são os carbonatitos (da classe das rochas ígneas) que contêm os maiores valores de ETR, variando de 72 a 15.515 ppm ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), sendo que nos carbonatitos precocemente formados, os ETR encontram-se distribuídos em minerais como a calcita, a apatita e o pirocloro. Já nos carbonatitos tardios, formam-se minerais específicos de ETR.

Conforme essa afirmação de Lapido Loureiro (1994) e aquelas descrições de Clark (1984), observa-se que as maiores concentrações de ETR ocorrem em minerais acessórios de algumas rochas como concentradores em certos minerais, como aqueles do grupo da apatita. Cornell (1993) explica que nos minerais principais como aqueles do grupo dos feldspatos e do grupo dos piroxênios, nas rochas basálticas, os ETR ocupam uma pequena proporção das posições da rede cristalina de elementos principais como o cálcio. Já nas rochas graníticas, os ETR são concentrados em minerais acessórios não encontrados nas rochas basálticas, tais como os minerais do grupo da apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$  e o zircão  $\text{ZrSiO}_3$ , os quais possuem posições mais adequadas aos ETR que as posições na rede cristalina dos minerais principais. Como resultado, estes minerais assumem maiores proporções de ETR disponíveis.

Os minerais que correspondem às principais fontes comerciais de ETR são a monazita, a bastnasita e o xenotímio. A monazita  $(\text{Ce,La,Nd,Th})(\text{PO}_4\text{SiO}_4)$  ocorre como mineral acessório na maioria das rochas graníticas, mas são em *placers* marinhos, tais como areias de praias, paleopraias e deltas de rios, que a monazita encontra-se concentrada, a partir da intemperização das rochas graníticas e subsequente transporte de grãos de monazita aos rios e mar. A bastnasita  $(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)\text{F}$  é um dos minerais de terras raras mais comuns, ocorrendo em muitos pegmatitos, geralmente associada à allanita, à cerita e à fluocerita, às vezes como produto de alteração dos dois últimos. O xenotímio  $\text{YPO}_4$  é um importante mineral de Y, ocorrendo em pequenas quantidades em rochas ígneas alcalinas, em pegmatitos, rochas metamórficas e sendo encontrado frequentemente associado à monazita (ROSENTAL, 2008; CORNELL, 1993; CLARK, 1984; BARTHELMY, 2010).

Além do interesse econômico pelos ETR, estes elementos são amplamente utilizados como ferramentas de estudo de processos geoquímicos de gênese e evolução da crosta terrestre.

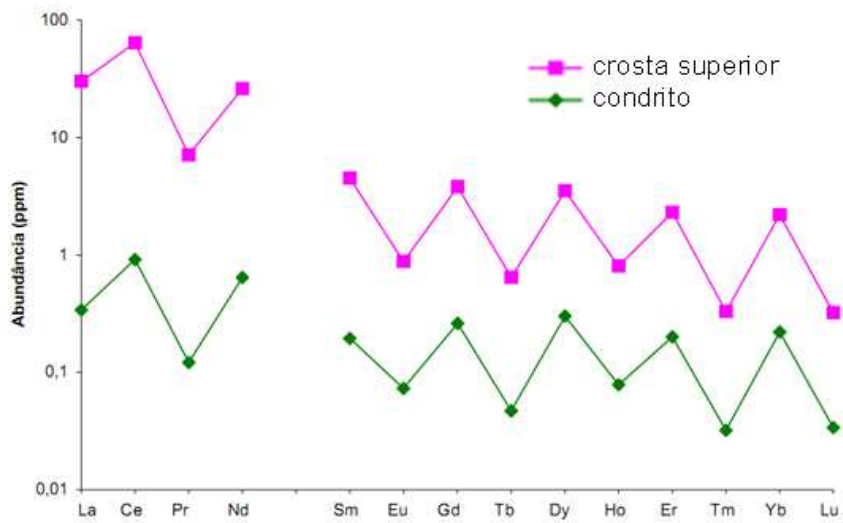
### 2.1.2. Normalização Condritica

Os ETR são normalmente apresentados em um diagrama de concentração versus número atômico, proposto por Masuda e Coryell (ROLLINSON, 1993), em que o eixo das abscissas apresenta os valores de número atômico dos ETR em ordem crescente e o eixo das ordenadas, em escala logarítmica de base 10, apresenta a razão da concentração de cada elemento pela concentração de um material de referência.

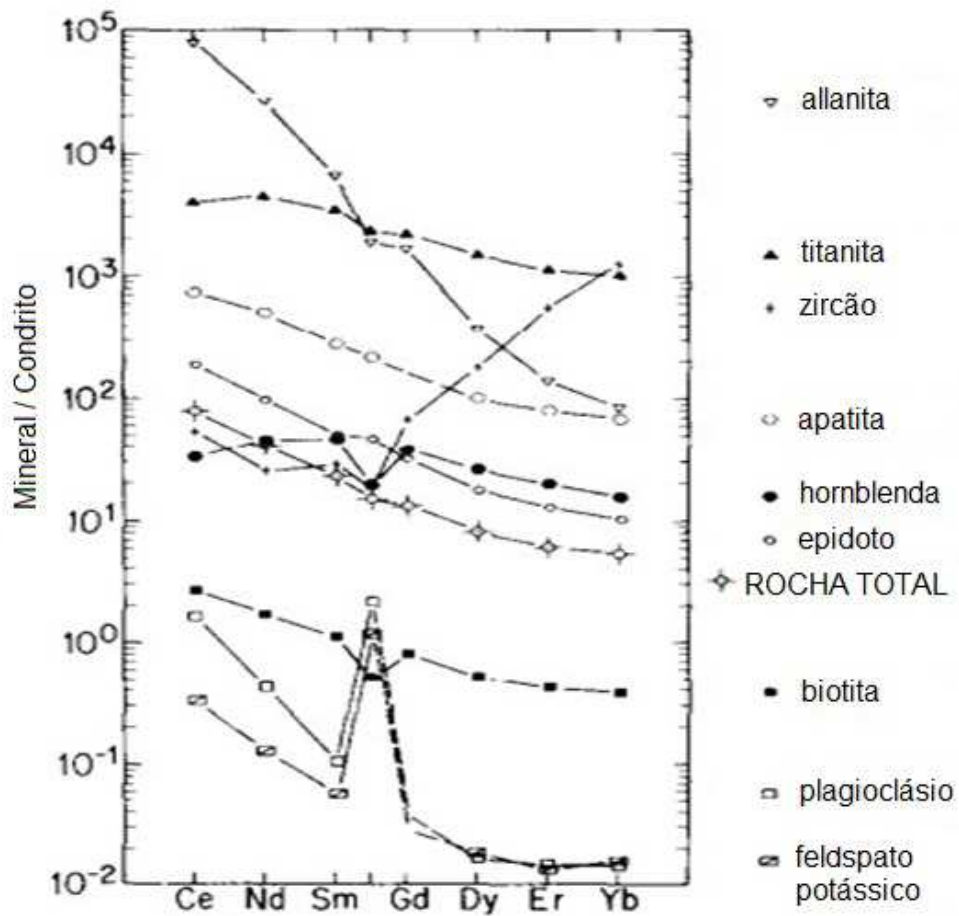
Para a normalização das concentrações de ETR em rochas, geralmente utilizam-se os condritos como material de referência. Os condritos correspondem a meteoritos de composição rochosa e são considerados amostras relativamente não fracionadas do sistema solar, datando da nucleossíntese original (ROLLINSON, 1993). Os condritos são classificados em grupos conforme suas composições químicas e petrológicas, sendo que dentre os diversos grupos destes meteoritos são os condritos carbonáticos os que possuem maior conteúdo de carbono e composições químicas mais próximas à composição do sistema solar, sendo frequentemente usados para normalização de ETR (BOYNTON, 1984).

Tanto no sistema solar quanto nas rochas da crosta terrestre, as concentrações de ETR são bastante variáveis devido às diferenças de estabilidade dos núcleos dos elementos. Nesses ambientes, os ETR de número atômico par são mais estáveis (portanto mais abundantes) que os ETR de número atômico ímpar, fato que proporciona a geração de um diagrama de composição versus abundância com um padrão em zigue-zague, como apresentado na Figura 2. Assim, a normalização condritica possui duas funções essenciais: 1) a eliminação da variação entre elementos de número atômico par e ímpar; 2) a detecção de padrões geoquímicos em relação aos meteoritos condriticos (Figura 3).

Frequentemente é observado no diagrama de ETR que a composição do elemento Eu fica distante da tendência geral definida pelos outros elementos, apresentando uma anomalia positiva ou negativa de Eu. Anomalias de Eu podem ser quantificadas por comparação com a concentração esperada, obtida por interpolação entre os valores normalizados de Sm e Gd ( $Eu^*$ ). Portanto, a relação  $Eu/Eu^*$  é a medida da anomalia do Eu, sendo que valores maiores que 1 indicam uma anomalia positiva e valores menores que 1, anomalia negativa (ROLLINSON, 1993).



**Figura 2** - Abundância de ETR na crosta superior (TAYLOR e MACLENNAN, 1985 *apud* NAVARRO, 2004) e em meteoritos condríticos (HENDERSON, 1996 *apud* NAVARRO, 2004).



**Figura 3** - Diagrama de ETR normalizados ao condrito para minerais e rocha total (GROMET e SILVER, 1983).

### 2.1.3. Técnicas Analíticas para Determinação de Terras Raras

As técnicas analíticas tradicionalmente utilizadas para determinação de ETR em materiais geológicos são: Análise Instrumental por Ativação Neutrônica (INAA), Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

A FRX é uma técnica largamente utilizada na determinação de elementos maiores, todavia apresenta limites de detecção relativamente baixos e interferências espectrais na determinação de alguns dos elementos terras raras. A INAA não apresenta boa exatidão na determinação de alguns elementos, tais como ítrio e praseodímio, além de ser uma técnica de elevado custo operacional por requerer o uso de reatores nucleares e promover a geração de rejeitos radioativos (ABRÃO, 1994; SEVERO *et al.*, 2004).

O método de ICP-OES é reconhecido como um método analítico multielementar, apresentando boa exatidão e precisão para determinações da maioria dos elementos maiores, menores e traços – principalmente ETR – em amostras geológicas. Entretanto, esta técnica apresenta interferências espectrais causadas pelo complexo espectro de emissão dos demais elementos presentes em amostras geológicas. Os principais interferentes em rochas silicáticas (além do silício, magnésio e álcalis) são o cálcio, o ferro e o alumínio. Com a finalidade de melhorar os limites de detecção do método, evitando as interferências espectrais dos elementos maiores constituintes dos materiais silicáticos, realizam-se procedimentos de separação e pré-concentração, o que torna o procedimento moroso e eleva seu custo (NAVARRO *et al.*, 2008; GUIMARÃES-SILVA, 2012).

Atualmente, o método de ICP-MS é considerado a ferramenta mais efetiva para determinação de ETR e muitos outros traços, pois, além de seus altos níveis de precisão e exatidão, velocidade na determinação analítica, operação simples livre da maioria dos efeitos de matriz e excelente linearidade nas curvas de calibração, possui limites de detecção mais baixos que as técnicas anteriormente descritas, possibilitando assim uma determinação direta dos ETR sem a necessidade de pré-concentração destes elementos (NAVARRO *et al.*, 2008).

## 2.2. Difração de Raios X

O fenômeno da DRX pelos cristais propicia a investigação de pequeníssimas estruturas da matéria. A natureza dos raios X e as condições em que esses difratam permitindo o estudo de substâncias cristalinas são apresentadas nos itens a seguir.

### 2.2.1. Propriedades e Produção dos Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que ocupam a região entre a radiação gama e os raios ultravioleta no espectro eletromagnético, caracterizando-se por possuir comprimento de onda da ordem de ângstrons ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) e frequência acima de  $10^{16}$  hertz.

Contrariando a ideia de caráter ondulatório das radiações eletromagnéticas, Albert Einstein introduziu o conceito de *quantidade de energia*, a qual propõe que a luz, bem como todas as radiações eletromagnéticas, seja formada por minúsculas partículas denominadas fótons. Segundo Einstein, os fótons são dotados de quantidades bem definidas de energia, que são diretamente proporcionais às suas frequências. As energias dos fótons são calculadas pela equação:

$$E_{\text{fóton}} = h\nu,$$

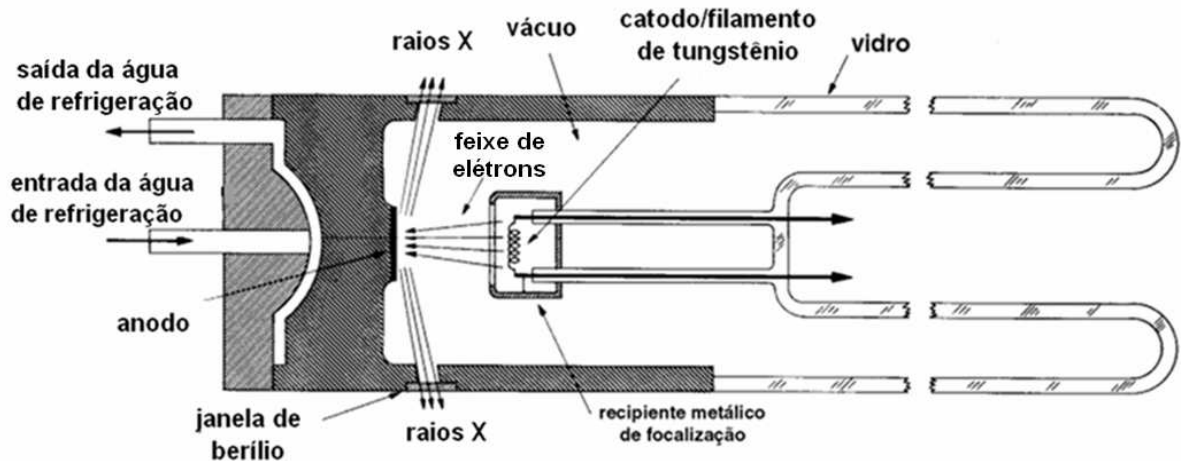
onde,  $E$  é a energia do fóton,  $\nu$  é a frequência e  $h$  a constante de Planck =  $6,626068 \times 10^{-34} \text{ Kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Atualmente, a teoria aceita é de que os raios X, bem como todas as radiações eletromagnéticas, possuem uma natureza dual onda-partícula, ora se comportando como onda, ora se comportando como partícula, a depender do processo em que estão envolvidos: transferência de energia, interferência, difração, etc (EISBERG e RESNICK, 1979). Dessa forma, em se tratando do processo de difração, a definição de onda para a radiação é a mais adequada, por ser capaz de explicar melhor o processo.

Diferentemente da radiação gama e das radiações corpusculares (alfa, beta, nêutrons, etc), que são geradas nos núcleos atômicos e que podem ser obtidas naturalmente por decaimento radioativo de radionuclídeos, os raios X são provenientes da camada eletrônica dos átomos e são, em geral, obtidos por meio de

tubos que promovem a produção da radiação X. (TAUHATA, L. *et al.*, 1999; ARAMBURU e BISBAL, 1994).

O tubo de raios X consiste basicamente de um cilindro a vácuo contendo um anodo fixo ou giratório, um catodo e janelas de berílio para saída da radiação produzida. O esquema geral de um tubo de raios X é apresentado na Figura 4.



**Figura 4** - Corte longitudinal de um tubo de raios X tradicional (CULLITY, 2001).

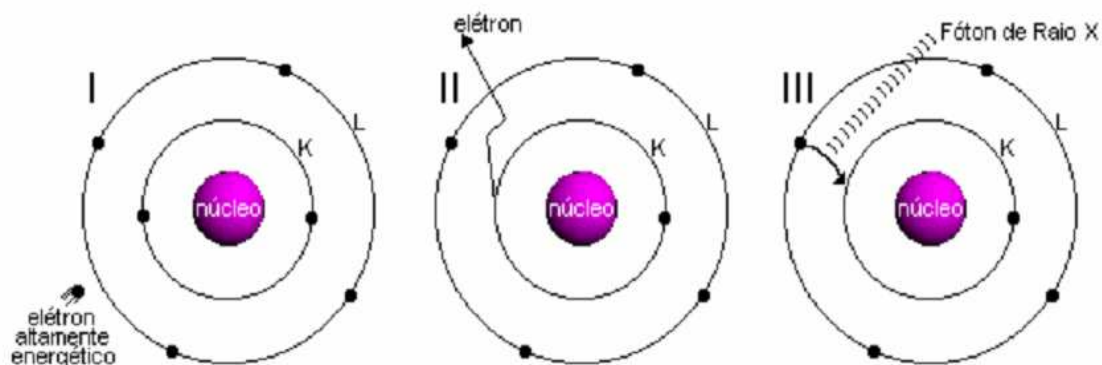
O catodo é constituído por um filamento de tungstênio (W) o qual é submetido a uma corrente elétrica. O filamento se aquece a uma temperatura suficiente para emitir elétrons em direção ao anodo. A emissão de tais elétrons somente é possível a elevadas temperaturas, nas quais os elétrons (termoelétrons) são arrancados do filamento: fenômeno denominado *emissão termiônica*. Portanto, para que o evento seja possível, é necessário que o filamento do catodo seja de um metal de altíssimo ponto de fusão assim como o tungstênio (3422 °C) e elevado número atômico para garantir a emissão dos elétrons (ARAMBURU e BISBAL, 1994; EISBERG e RESNICK, 1979).

Contudo, os elétrons emitidos pelo catodo não possuem velocidade suficiente para alcançarem o anodo, sendo necessária a aplicação de uma diferença de potencial entre os terminais do tubo de raios X, onde o anodo é polarizado positivamente e o catodo negativamente. Dessa forma, os elétrons provenientes do catodo são acelerados em direção ao anodo, colidindo com o mesmo. Após o anodo ser bombardeado pelos elétrons provenientes do catodo, ocorre emissão de radiação X. Quanto maior a tensão aplicada ao tubo, maior será a energia dos raios X gerados

e, conseqüentemente, maior o poder de penetração; aumentando-se a corrente, aumenta-se a intensidade do feixe (TAUHATA, L. *et al.*, 1999).

A produção dos raios X é, portanto, resultante da interação entre os elétrons acelerados oriundos do catodo com os elétrons dos átomos do anodo. O processo pode ser descrito em três etapas:

- (I) Se a tensão aplicada ao tubo é suficientemente elevada, um elétron emitido pelo catodo adquire energia e, ao se chocar com o anodo, cede a energia adquirida a um dos elétrons dos átomos do metal do anodo.
- (II) Se a energia cedida ao elétron for maior que a sua energia de ligação orbital, o elétron é arrancado de sua camada.
- (III) O elétron arrancado/emitado deixa vacante uma camada mais interna do átomo, de modo que um elétron de uma camada mais externa (mais energética) possa ocupar essa vacância. Nesta transição eletrônica, o excesso de energia é emitido em forma de *fóton X característico* (EISBERG e RESNICK, 1979; BLEICHER e SASAKI, 2000), como mostra a Figura 5.

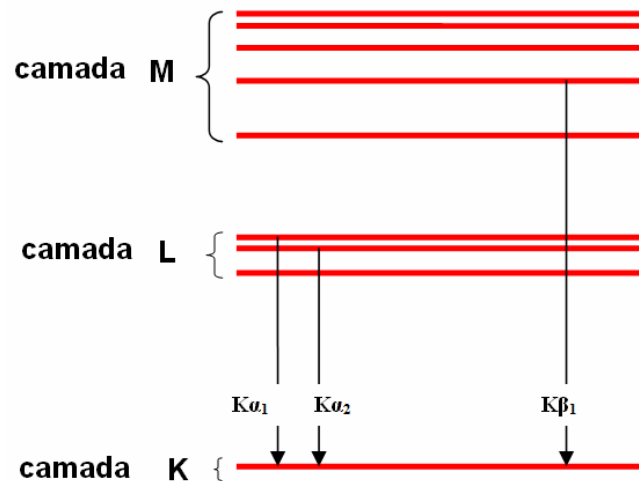


**Figura 5** - Produção de raios X característicos (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A energia do fóton X produzido pode ser descrita em termos da diferença das energias finais e iniciais do elétron que sofreu o salto quântico na transição eletrônica:

$$E_i - E_f = h\nu$$

Os raios X característicos são emitidos a partir dos saltos quânticos feitos pelos elétrons dos subníveis de energia durante as transições eletrônicas entre os níveis de energia (camadas), como mostra a Figura 6:

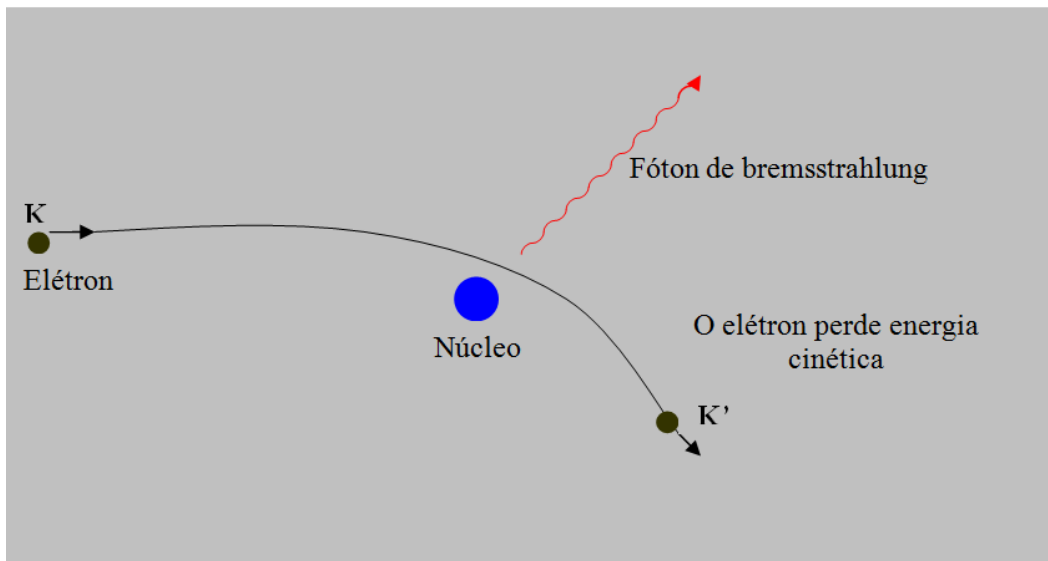


**Figura 6** - Esquema de transições eletrônicas com emissão das radiações  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  e  $K\beta_1$  (adaptado de CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

Os valores de comprimento de onda das radiações características dependem do material do qual o anodo é feito. Na difração de raios X, as radiações mais usadas são as  $K\alpha$ , que possuem comprimentos de onda compreendidos entre 0,56 e 2,29 Å. Para esta faixa de comprimento de onda, vários materiais podem ser empregados como anodo: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo e Ag, sendo o tubo de cobre o mais usado. O cobre possui  $K\alpha = 1,5418$  Å, que corresponde à média ponderada de  $K\alpha_1$  (1,5405 Å) e  $K\alpha_2$  (1,5443 Å), calculada por  $1/3 (K\alpha_2 + 2K\alpha_1)$  (FORMOSO, 1984).

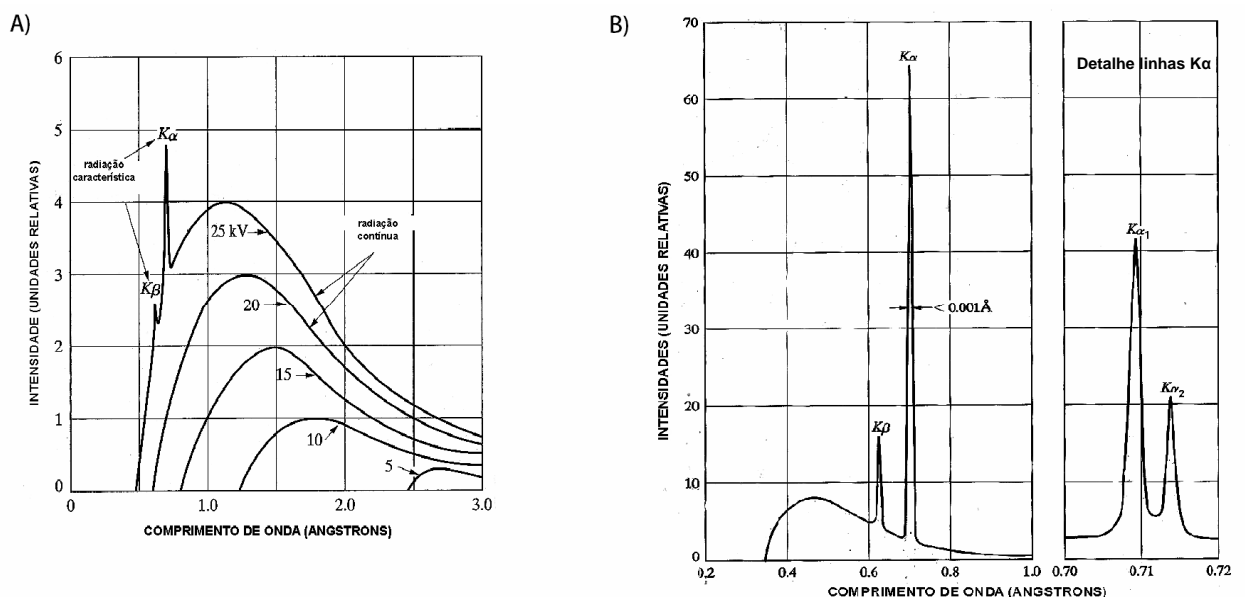
A radiação gerada pelo tubo de raios X não é monocromática, ou seja, é constituída tanto pelas radiações X características ( $K\alpha$ ,  $K\beta$ , etc) do material constituinte do anodo quanto pela *radiação de freamento*. Tal radiação, também conhecida por *efeito bremsstrahlung*, corresponde a radiações X não quantizadas, geradas pela desaceleração dos elétrons emitidos pelo catodo à medida que se aproximam dos átomos do anodo. Segundo a física clássica, quando partículas carregadas interagem com o campo elétrico de núcleos de número atômico elevado ou com a camada eletrônica, as mesmas sofrem uma redução de energia cinética, mudam de direção e emitem a diferença de energia sob a forma de ondas eletromagnéticas, (TAUHATA, L. *et al.*, 1999).

A Figura 7 ilustra o processo de produção de radiação de freamento.



**Figura 7** - Produção de raios X de freamento (EISBERG e RESNICK, 1979).

Como a energia da radiação característica é quantizada ( $E_{\text{fóton}} = E_i - E_f$ ) e a energia da radiação de freamento é contínua. A radiação X característica e a radiação de freamento terão um espectro discreto e um espectro contínuo, respectivamente, como mostra a Figura 8.



**Figura 8** - Espectros de raios X contínuo e (A) e característico (B) para o molibdênio a 35kV. À direita é detalhado o duplete  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  referente à linha  $K\alpha$  (CULLITY, 2001).

Como a radiação de interesse para a DRX é a radiação característica  $K\alpha$ , as demais radiações ( $K\beta$  e parte da radiação de freamento), devem ser eliminadas pelo uso de filtros específicos e/ou monocromadores.

### 2.2.2. Geometria dos Cristais

O fato de os cristais funcionarem como redes de difração para os raios X possibilita que substâncias bem cristalizadas sejam identificadas por essa radiação. Portanto, é fundamental conhecer a estrutura dos cristais para o entendimento de sua atuação no processo da DRX.

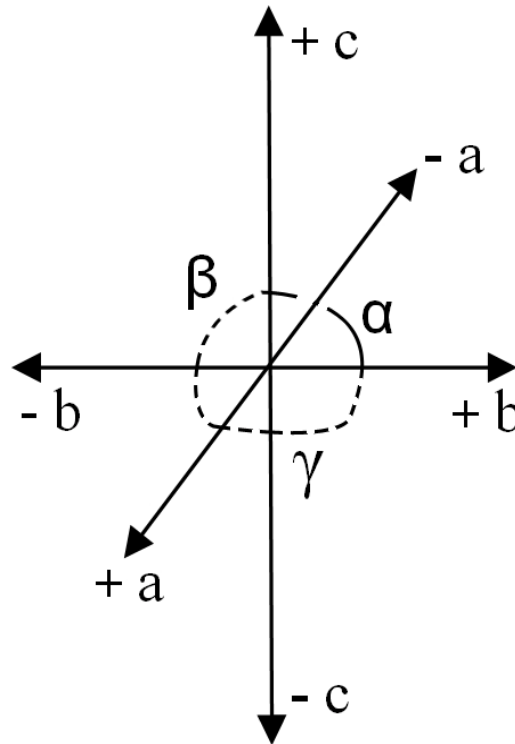
Um cristal pode ser definido como *um sólido composto de átomos, íons ou moléculas arranjados de maneira periódica e ordenada em uma estrutura tridimensional* (CULLITY, 2001). Em condições favoráveis de formação, podem ser delimitados por superfícies planas, assumindo formas geométricas regulares. Embora grande parte das substâncias, tanto naturais quanto sintéticas, seja cristalina, algumas carecem de arranjo atômico interno ordenado e são chamadas de *amorfas*. O vidro é um exemplo de substância amorfa (KLEIN e HURLBUT, 1985).

A descrição formal da estrutura de um cristal se baseia fortemente nos conceitos de *rede cristalina* e *célula unitária*. Rede cristalina é um objeto puramente matemático; um cristal, objeto físico, é o resultado da colocação dos átomos, íons ou moléculas nos pontos da rede cristalina. A partir desta configuração é que se fala em *estrutura cristalina* (KLUG e ALEXANDER, 1974). Célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, ou seja, um cristal é formado por diversas células unitárias idênticas arranjadas tridimensionalmente.

Na descrição da célula unitária é conveniente relacionar sua simetria interna a um conjunto de eixos imaginários denominados *eixos cristalográficos* (Figura 9). Na mineralogia, os eixos cristalográficos são usados e estabelecidos no cristal como um todo. Todos os cristais, com exceção daqueles pertencentes aos sistemas hexagonal e romboédrico, têm suas células unitárias referenciadas a três eixos cristalográficos:  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e aos ângulos por eles formados:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Os eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$  e  $c$  juntamente com os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são chamados *parâmetros de rede*. Os seis parâmetros de rede definem a célula unitária da seguinte forma:  $a$ ,  $b$  e  $c$  indicam o comprimento (em ângstrons) dos três eixos cristalográficos, enquanto  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os três ângulos existentes em um vértice da célula unitária. As diversas combinações dos parâmetros de rede levam a sete tipos

distintos de simetria de células unitárias denominados *sistemas cristalinos*, como mostra a Tabela 2.



**Figura 9** - Representação dos eixos cristalográficos (KLEIN e HURLBUT, 1985).

**Tabela 2** - Sistemas cristalinos e parâmetros de rede (CULLITY, 2001)

SISTEMA CRISTALINO	PARÂMETROS DE REDE
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Em 1848 August de Bravais demonstrou geometricamente que num espaço tridimensional só poderiam existir 14 configurações básicas em que a disposição e a orientação dos pontos reticulares (átomos, íons ou moléculas) são idênticas a partir de qualquer ponto da rede cristalina. Segundo a disposição espacial dos pontos reticulares, obtêm-se as seguintes variantes dos sistemas cristalinos:

P - primitiva: pontos de rede apenas nos vértices da célula unitária.

F - face centrada: um ponto adicional no centro de cada face da célula.

I - corpo centrado: um ponto adicional no centro da célula.

C - base centrada: um ponto adicional no centro de duas faces opostas da célula.

R – primitiva para o sistema romboédrico.

As 14 configurações denominadas *redes de Bravais* são apresentadas na Figura 10. As faces de um cristal são definidas pelos seus interceptos ao longo dos eixos cristalográficos. Da mesma forma, são definidos os planos cristalinos paralelos ou não às faces do cristal. Assim, ao descrever um plano cristalino é necessário determinar se o plano é paralelo a dois eixos e intercepta o terceiro, se é paralelo a um eixo e intercepta os outros dois, ou se intercepta os três eixos cristalográficos.

A partir de então, mede-se a distância entre o ponto em que o plano intercepta o eixo e a origem. As distâncias encontradas são denominadas *parâmetros de Weiss*.

Embora os parâmetros de Weiss possam ser utilizados para representar simbolicamente um plano cristalino, os mesmos apresentam algumas desvantagens em relação à representação. Em situações em que o plano cristalino intercepta um eixo em um ponto diferente de 1 ou -1, é obtido um valor fracionário de parâmetro. Já em situações em que o plano é paralelo a um eixo, são obtidos valores infinitos (KLEIN e HURLBUT, 1985; CULLITY, 2001). Assim, para a Figura 11A, os parâmetros de Weiss do plano que intercepta os eixos cristalográficos são  $1a: \infty b: 1/2c$  e para a Figura 11B,  $1a: -1b: 1/2c$ .

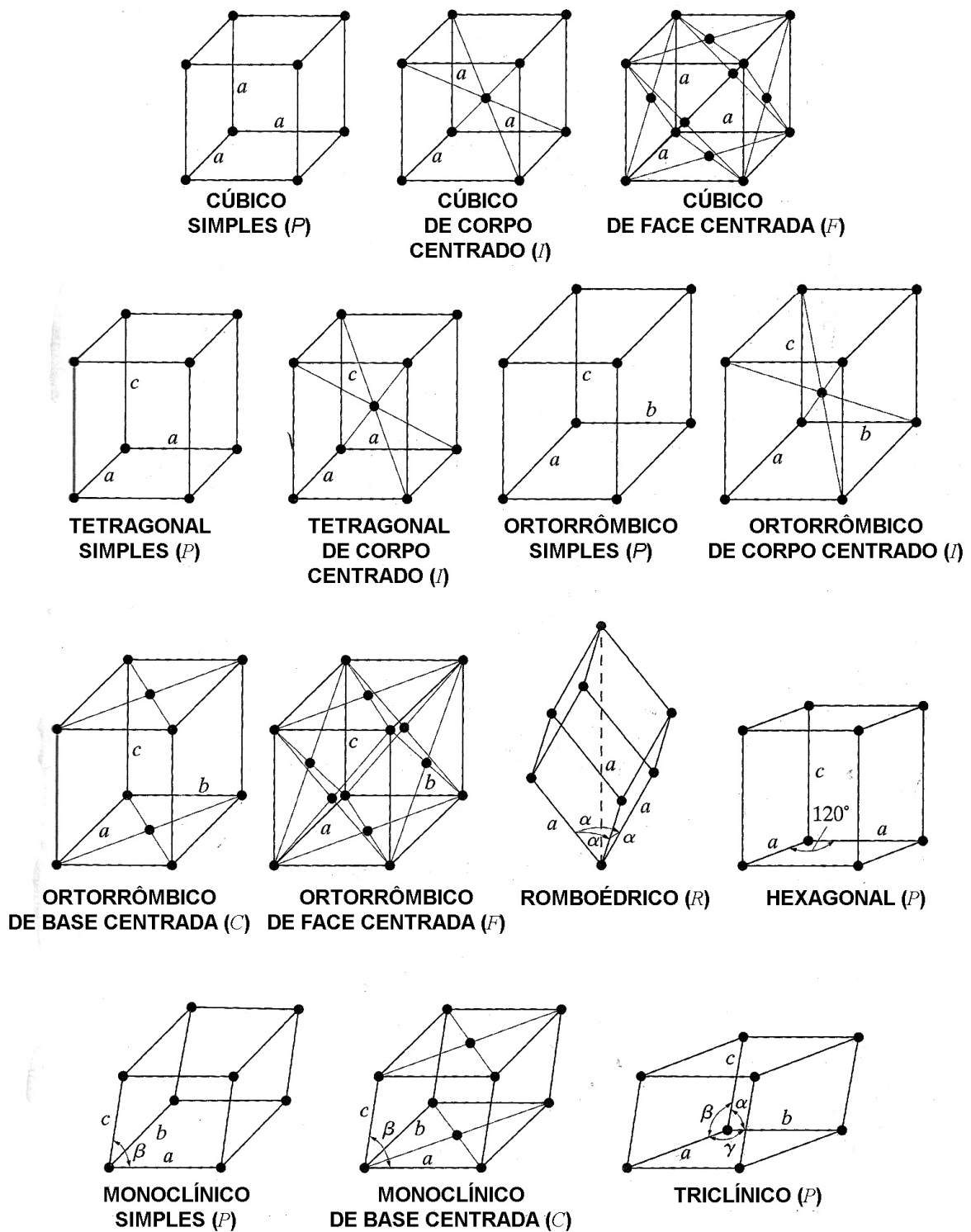


Figura 10 - As 14 redes de Bravais (JENKINS e SNYDER, 1996)

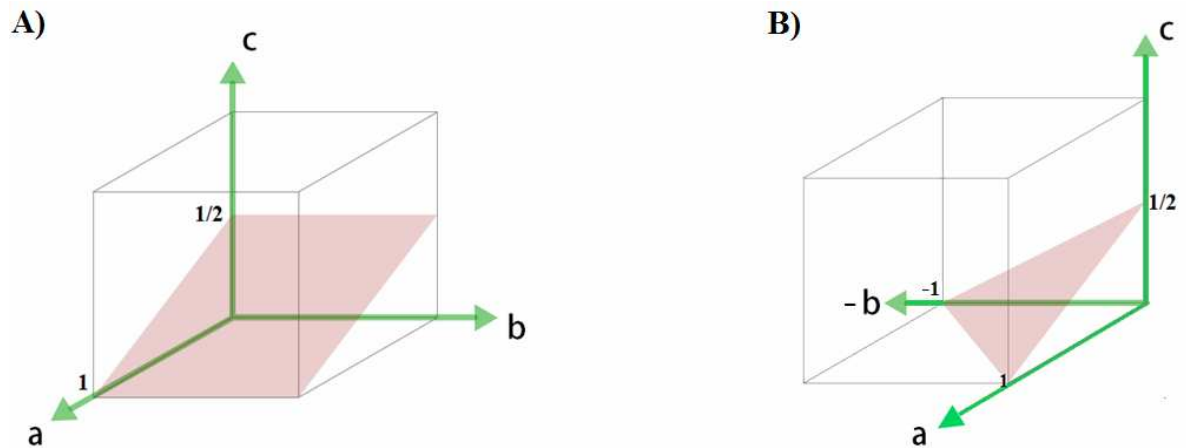


Figura 11 - Planos cristalinos e respectivos parâmetros de Weiss: A) plano 1a:  $\infty b: 1/2c$  e B) plano 1a:  $-1b: 1/2c$  (DOITPOMS, 2008).

Com o objetivo de simplificar a representação dos planos cristalinos, utiliza-se o sistema denominado *índices de Miller*. Os índices de Miller correspondem a números inteiros, mais simples quanto possível, obtidos pela multiplicação ou divisão de todos os números dos parâmetros de Weiss por um mesmo fator. Os índices de Miller são representados pelas letras  $h$ ,  $k$  e  $l$ , que correspondem ao inverso dos interceptos do plano nos eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , respectivamente. Para um plano paralelo a um eixo (em que a interseção ocorre no infinito) o índice de Miller é igual a zero; para um plano que intercepta um eixo em segmento negativo, o referido índice é representado sob um traço. Assim, o plano destacado na Figura 11A pode ser representado por  $(102)$  e o plano da figura 11B por  $(1\bar{1}2)$ , sendo que para cada plano cristalino, os índices de Miller devem ser apresentados sempre entre parênteses.

Tomando-se uma família de planos paralelos, torna-se possível medir a distância entre os planos (*distância interplanar*). Para um cristal de sistema cristalino cúbico, a distância interplanar pode ser calculada pela expressão:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Onde  $d$  é distância interplanar;  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros de rede do cristal cúbico considerado; e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller do plano cristalino em questão.

Para o cristal de NaCl, por exemplo, de parâmetros de rede  $a = b = c = 5,64 \text{ \AA}$ , a distância entre dois planos (220) é igual a  $1,994 \text{ \AA}$  (BLEICHER e SASAKI, 2000).

As equações para cálculo das distâncias interplanares dos demais sistemas cristalinos são apresentadas por Cullity (2001) em sua obra.

### **2. 2. 3. Princípios da Difração de Raios X**

A difração de raios X resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos componentes de um material, sem mudança de comprimento de onda, sendo obedecidas certas condições geométricas.

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados sem perda de energia pelos elétrons dos átomos (dispersão coerente ou de Bragg). Após colidirem com o material, os raios X mudam a sua direção de propagação, porém, mantêm o comprimento de onda da radiação incidente (KAPLAN, 1978; JENKINS e SNYDER, 1996).

Na colisão com o material, um elétron de um átomo, influenciado pelos raios X, é excitado pelo campo elétrico flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios X incidentes, assim, o elétron dispersa o feixe incidente. A intensidade da dispersão é dependente do número de elétrons no átomo, mas como os elétrons estão distribuídos em todo o seu volume, e não em um ponto, a intensidade varia com a direção. Entretanto, em termos de geometria de difração, o átomo é considerado uma fonte pontual de dispersão (FORMOSO, 1984).

Quando tais dispersões (reflexões) são geradas por elétrons de um conjunto de átomos arranjados de maneira sistemática dispostos em planos atômicos, como em uma a estrutura cristalina, apresentando, entre os planos (hkl) distâncias próximas às do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as ondas refletidas por dois ou mais planos entram em fase apresentando interferências construtivas periodicamente. Nesta condição tem-se um feixe difratado (CULLITY, 2001).

Se dois ou mais planos forem considerados, as condições para a formação de um feixe difratado vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X. Na Figura 12, observa-se que a diferença de caminho equivale à expressão:

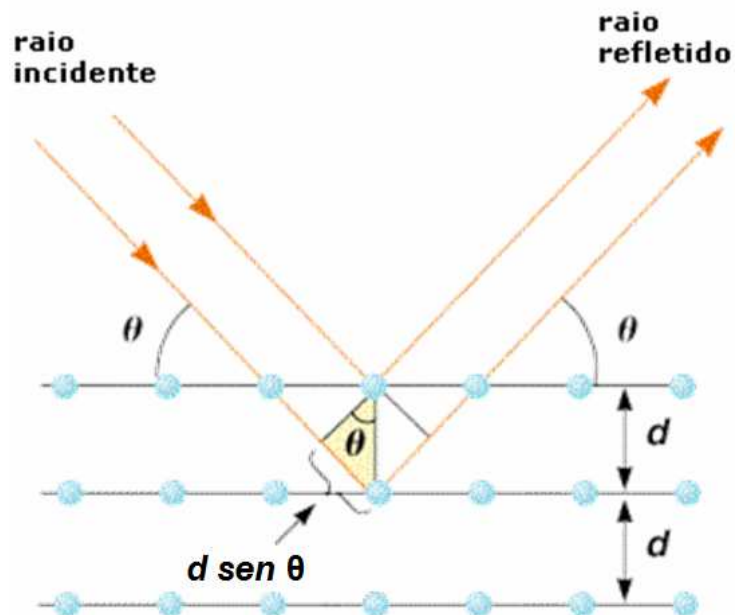
$$d \operatorname{sen} \theta$$

em que  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos (hkl) e  $\theta$  é o ângulo de incidência, medido entre o feixe incidente e os planos atômicos.

Se ambos os planos refletirem os raios X em fase, a diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios X deve ser um número inteiro de comprimentos de onda. Assim, a condição para que ocorra a difração se dá pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X (monocromática) e  $n$  é um número inteiro (1, 2, 3...) correspondente à ordem de difração dos planos do cristal em questão (FORMOSO, 1984).



**Figura 12** – Representação da Lei de Bragg em duas dimensões (STOA USP, 2009).

Na difração de raios X, as variáveis  $\lambda$ ,  $n$  e  $\theta$  são conhecidas, uma vez que a radiação utilizada deve ser monocromática (único comprimento de onda), o ângulo  $\theta$  pode ser medido no padrão de difração (difratograma) e o número  $n$  é característico para cada plano cristalográfico do cristal. Desta forma,  $d$  passa ser o único valor não determinado.

As distâncias interplanares de uma substância cristalina qualquer são características da mesma, assim como o são o índice de refração, a densidade, o ângulo óptico e outras constantes, de maneira que um conjunto de valores  $d$  num difratograma pode identificar a substância.

#### **2. 2. 4. Difratômetro de Raios X**

Os instrumentos tradicionais de medida da DRX são os difratômetros com análises pelo método do pó ou com câmaras de monocristais acopladas, sendo que as últimas são utilizadas apenas em certas situações, por exemplo, quando é crítica a disponibilidade de amostra e, principalmente, em estudos específicos para a determinação de parâmetros cristalográficos.

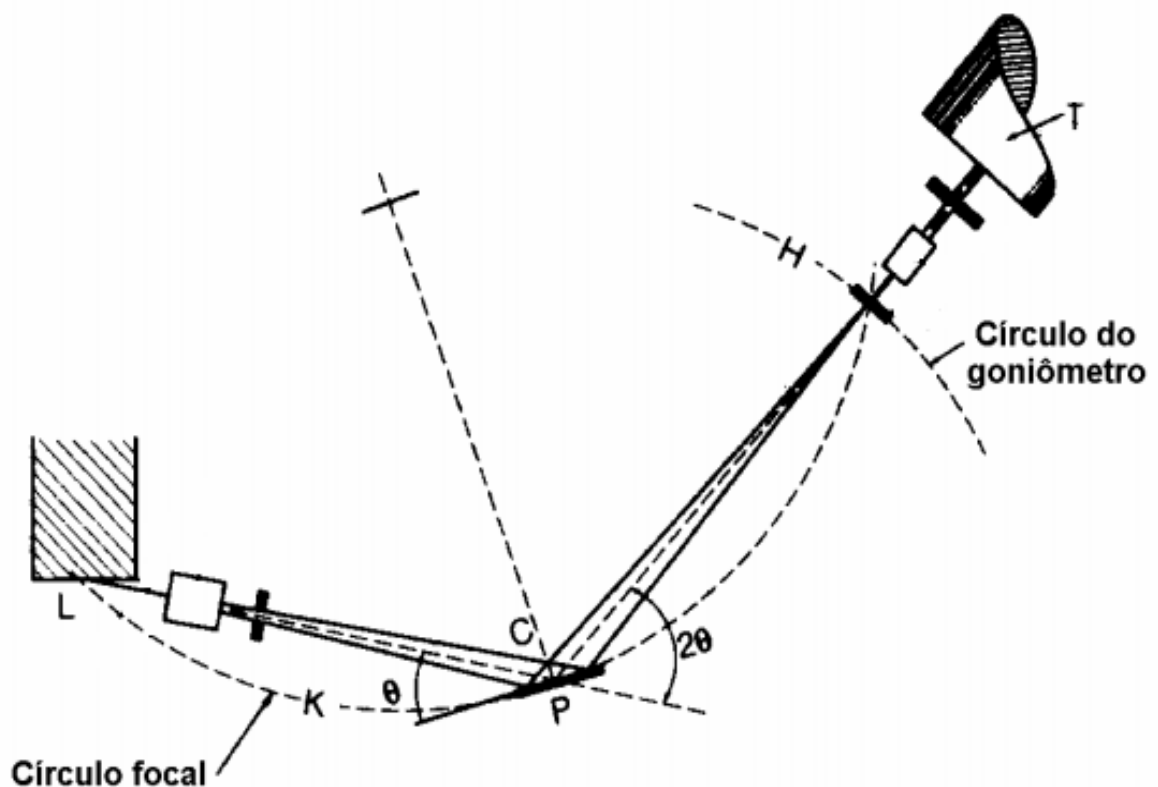
Atualmente, o difratômetro de raios X constitui quase a totalidade dos equipamentos de difratometria de raios X pelo método do pó presentes nos centros de pesquisas, universidades e indústrias. O mesmo apresenta inúmeras vantagens em relação à *Câmara Debye-Scherrer* (também equipamento de difratometria de raios X) como rapidez dos resultados obtidos e maior facilidade de preparação de amostras. (ANTONIASSI, 2010; FORMOSO, 1984).

Os difratômetros de raios X foram originalmente configurados na geometria parafocal Bragg-Brentano, onde seu arranjo geométrico básico constitui-se de um tubo de raios X, um goniômetro posicionado horizontal ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou verticalmente ( $\theta$ - $2\theta$  ou  $\theta$ - $\theta$ ) e um detector de raios X.

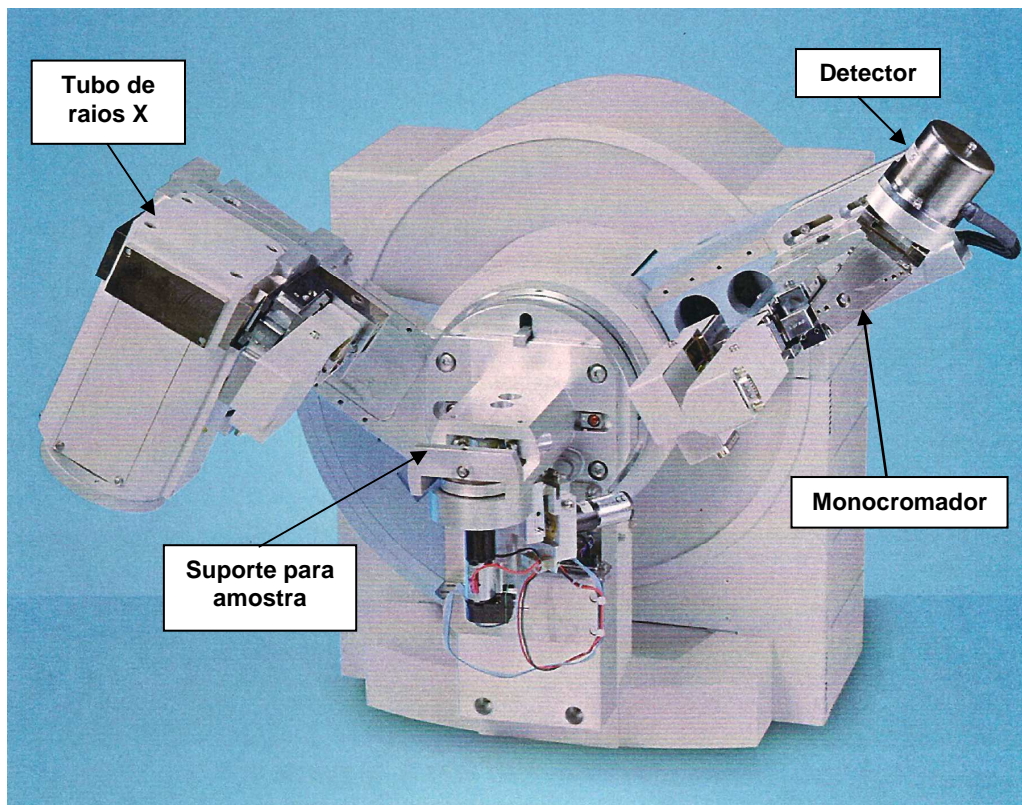
Para a geometria  $\theta$ - $2\theta$ , como mostra a Figura 13, o tubo de raios X (L) é fixo, o goniômetro move-se segundo o círculo H com velocidade angular de  $2\theta$ /passo sobre o eixo C e move a amostra (P) com metade dessa velocidade angular ( $\theta$ /passo).

O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias entre o tubo de raios X e a amostra e entre a amostra e o detector (T); no entanto, o raio do círculo focal varia com o ângulo, sendo a superfície da amostra sempre tangencial ao círculo focal.

No caso de difratômetros configurados na geometria vertical  $\theta$ - $\theta$ , como ilustrado na Figura 14, tubo de raios X e detector se movem vertical e simultaneamente com velocidade angular ( $2\theta$ /passo) sobre o eixo do suporte (fixo) da amostra. Uma das hastes do goniômetro comporta toda a óptica primária, constituída pelo tubo de raios X e pelos sistemas de fendas e de filtros da ótica primária. A outra haste do goniômetro comporta a óptica secundária, a qual se constitui pelos sistemas de fendas e de filtros da ótica secundária, pelo monocromador e pelo detector.



**Figura 13** - Geometria Bragg-Brentano para a configuração  $\theta$ - $2\theta$  de um difratômetro de raios X (JENKINS e SNYDER, 1996).

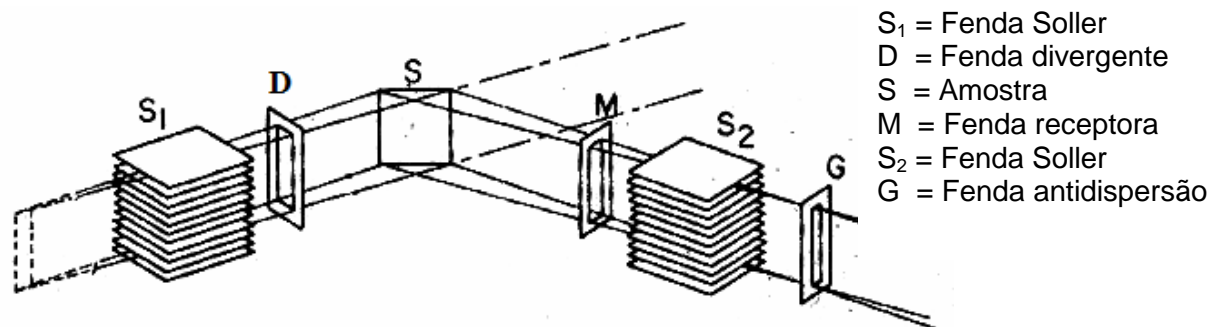


**Figura 14** - Difratorômetro de raios X de configuração  $\theta$ - $\theta$  com tubo de raios X e detector acoplados (adaptado de PANALYTICAL, 2002).

Além do tubo de raios X, os componentes mais importantes de um difratorômetro são: sistema de fendas, monocromador, filtros e detector.

✓ Sistema de fendas

A elevada resolução dos difratogramas é uma consequência do uso do tubo com foco linear em conjunto com o sistema de fendas, que minimizam interferências e garantem a focalização das radiações difratadas de interesse à técnica. Um sistema de fendas é composto basicamente por fendas *Soller*, fendas *divergentes*, fendas *receptoras* e fendas *antidispersão*. Todas as fendas têm a função de limitar as divergências dos feixes (de incidência e difratado) fora do círculo de focalização do difratorômetro, no entanto além de controlar a divergência axial do feixe de raios X, as fendas *Soller* influenciam na melhoria da forma dos picos do difratograma. Na Figura 15 vê-se o arranjo óptico do sistema montado em conformidade com a geometria do goniômetro:



**Figura 15** - Arranjo óptico do difratômetro de raios X (FORMOSO, 1984).

A partir do tubo, os raios X atravessam primeiramente a fenda Soller ( $S_1$ ), que controla a divergência axial da radiação; em seguida atravessa a fenda de divergência (D), que age na divergência lateral da radiação e juntamente com a utilização de uma máscara define a área da superfície da amostra que será irradiada. Posteriormente, os raios X irradiam a superfície da amostra (S).

Os raios difratados em determinado ângulo convergem para a fenda receptora (M), que capta a radiação proveniente unicamente da área irradiada da amostra, e seguem para a fenda Soller ( $S_2$ ). Antes ou depois da fenda Soller pode ser colocada uma fenda de antidispersão (G), que exclui toda a radiação de fundo não proveniente da amostra, porém o mais usual consiste em substituir a fenda de antidispersão por um monocromador.

É importante lembrar que embora haja uma melhoria na resolução dos difratogramas, o uso de fendas acarreta uma moderada redução na intensidade dos picos (PANALYTICAL, 2002).

#### ✓ Monocromador

A função do monocromador é garantir que apenas a radiação com o comprimento de onda de interesse ( $K\alpha$ ) chegue ao detector. Situado entre a amostra e o detector, o monocromador é constituído de material cristalino que difrata a radiação recebida pela óptica na qual o monocromador é montado, reduzindo a radiação de *background* eficientemente, eliminando radiações indesejáveis tais como  $K\beta$  quase completamente e reduzindo o efeito de amostras fluorescentes, permitindo que a radiação  $K\alpha$  constitua majoritariamente a radiação recebida pelo detector.

#### ✓ Filtros

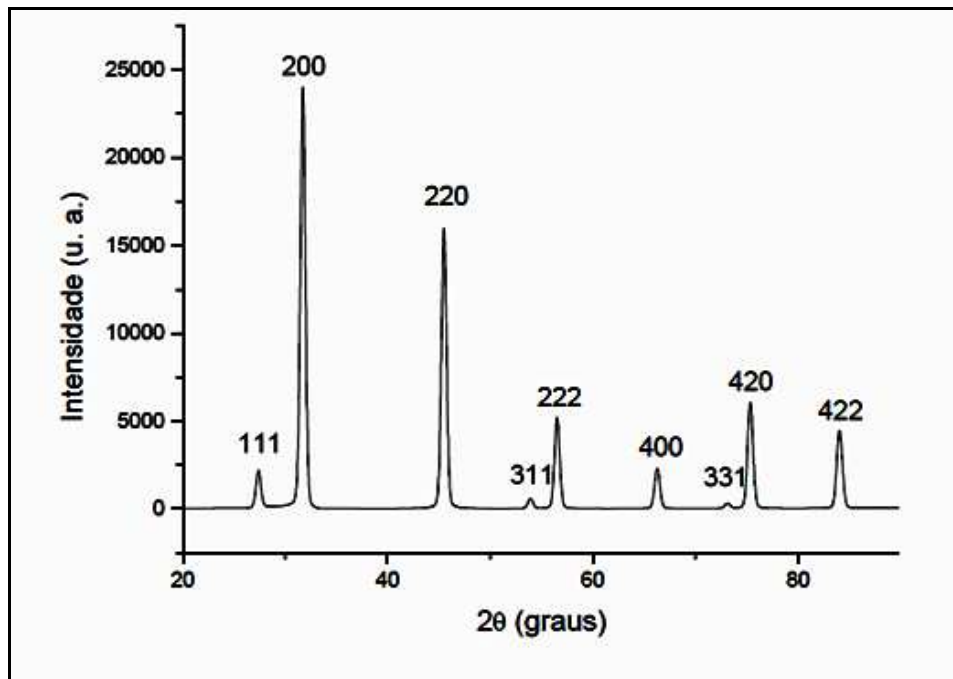
Além do monocromador, a utilização de filtros é uma opção para a eliminação de radiações de comprimentos de onda indesejados. O filtro selecionado é uma lâmina fina de um metal cujo  $\lambda_{K_{abs}}$  (borda de absorção) se situa entre os comprimentos de onda  $K\beta$  e  $K\alpha$ , absorvendo totalmente a radiação  $K\beta$  e transmitindo  $K\alpha$ . Em geral, o material constituinte do filtro deve possuir número atômico uma ou duas unidades abaixo do metal do anodo (FORMOSO, 1984).

#### ✓ Detector

O detector tem a função de fornecer os pulsos recebidos para uma eletrônica associada, a qual realiza a contagem do número de fótons X difratados da amostra, apresentando, desta forma, informações acerca da intensidade do feixe difratado. A escolha de um detector depende, principalmente, do comprimento de onda da radiação de interesse e da intensidade máxima de fótons a ser medida. Considerando tais características, os detectores mais usuais em difração de raios X são os detectores a gás do tipo *Proporcional* com utilização de xenônio. Contudo, na última década, vem se destacando detectores de Si com uma tecnologia denominada RTMS (*Real Time Multiple Strip*), em que várias fendas de recepção funcionam simultaneamente. Com tal dispositivo, o tempo requerido para a análise de difração de raios X fica drasticamente reduzido (1/100 do convencional), possibilitando maior difusão do emprego desta técnica no setor mineral (KNOLL, 2000; ANTONIASSI, 2010; GOBBO, 2009).

No detector, o feixe difratado detectado é geralmente expresso através de picos que se destacam do *background* (linha de base), registrados em um gráfico de intensidade versus ângulo  $2\theta$ , constituindo o padrão de difração ou difratograma, exemplificado na Figura 16. Cada pico do difratograma representa a reflexão, segundo a lei de Bragg, dos raios X nos planos do retículo cristalino das fases componentes da amostra, cada qual com índices de Miller (reflexões hkl), apresentado uma determinada altura (intensidade), área e posição angular. Tais parâmetros físicos de determinado conjunto de picos refletem, portanto, características da estrutura cristalina das fases componentes de um material e estão intrinsecamente relacionadas às suas proporções relativas quando referentes às

intensidades relativas entre conjunto de picos de distintas fases (ANTONIASSI, 2010).



**Figura 16** - Difratograma do cristal de NaCl com indicação de seus respectivos índices de Miller (adaptado de BLEICHER e SASAKI, 2000).

### 2. 2. 5. Fatores Interferentes na Difractometria de Raios X

Assim como grande parte das técnicas analíticas instrumentais, a difratometria de raios X está suscetível a sofrer interferências que mascaram os resultados e geram erros nas análises. Tais interferências podem estar relacionadas a fatores instrumentais, intrínsecos ao material ou à preparação de amostras, podendo influenciar na intensidade, na posição angular e na forma dos picos de um difratograma.

#### ➤ Fatores instrumentais

Os principais interferentes instrumentais estão relacionados ao desalinhamento do equipamento e ao uso de fendas e comprimento de onda inadequados. Estes fatores

A radiação  $K\alpha$ , radiação de interesse na difratometria de raios X, é formada pelo duplete  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ , as quais têm comprimentos de onda muito próximos e nem sempre são individualizadas em picos separados (especialmente a baixos ângulos), sendo responsáveis pela assimetria dos picos (GOBBO, 2003; ANTONIASSI, 2010).

A fenda de recepção afeta a intensidade e a resolução do perfil do pico difratado; intensidade e resolução ótimas são obtidas quando a largura do feixe é próxima à largura da fenda. Fendas mais estreitas aprimoram a resolução, porém comprometem as intensidades difratadas (PANALYTICAL, 2002).

A utilização de uma abertura maior na fenda divergente para o feixe incidente resulta em aumento das intensidades dos picos, por outro lado, fendas divergentes mais estreitas restringem a incidência dos raios X e garantem que o porta-amostras não seja irradiado, evitando que picos do material do porta-amostras apareçam no difratograma (GOBBO, 2009).

O comprimento de onda utilizado na radiação deve ser adequado para o tipo de material a ser analisado (da ordem de grandeza das distâncias interplanares –  $d$ ) para que haja interferências construtivas que satisfaçam a Lei de Bragg. A escolha inadequada do comprimento de onda pode ocasionar alterações no background, bem como perda de resolução e intensidade de picos de fases cristalinas que não condizem com tal comprimento de onda (ANTONIASSI, 2010).

➤ Fatores intrínsecos à amostra

A orientação preferencial é uma propriedade intrínseca de determinados minerais, que corresponde à tendência dos cristais de um mineral moído de se orientarem em determinadas direções segundo um plano cristalográfico preferencial. Alguns minerais de fácil clivagem formam agulhas ou placas que, quando colocadas no porta-amostra e pressionadas, mostram orientação preferencial com aumento das intensidades dos picos correspondentes aos planos de clivagem. Isso resulta em uma frequência maior de ocorrência desses planos e leva à alteração das intensidades relativas das reflexões dos planos cristalográficos podendo, ainda, gerar deslocamento de picos (FORMOSO, 1984).

A presença de quantidades significativas de materiais amorfos modifica o *background* dos difratogramas, tornando-o não linear. Tal fenômeno pode causar dificuldades na separação de picos pouco intensos, que não se destacam claramente do *background* (GOBBO, 2003).

Outro fator importante que interfere em um difratograma é a temperatura da amostra, que leva em conta as vibrações dos átomos em suas posições médias na

célula unitária. Com o aumento da temperatura, a amplitude das vibrações aumenta resultando em expansão da célula unitária com consequente modificação nas distâncias interplanares e, portanto, nas posições dos picos difratados (deslocamento de picos). A elevação da temperatura da amostra pode, ainda, acarretar a diminuição das intensidades dos picos difratados e aumento da intensidade de *background* (ANTONIASSI, 2010; CULLITY, 2001).

➤ Preparação de amostras

Fatores relacionados à preparação de amostras são considerados as maiores fontes de erro para as três informações fundamentais de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil de pico.

A superfície da amostra, por exemplo, é um fator importante que garante a geometria parafocal Bragg-Brentano. Desta forma, é necessário que amostra seja acondicionada no porta-amostras de maneira que sua superfície fique perfeitamente nivelada à superfície do mesmo. Amostras não niveladas (mais altas ou mais baixas em relação à superfície do porta-amostras) promovem a fuga do ponto focal da óptica do difratômetro, ocasionando deslocamentos nas posições dos picos e alargamento assimétrico dos perfis.

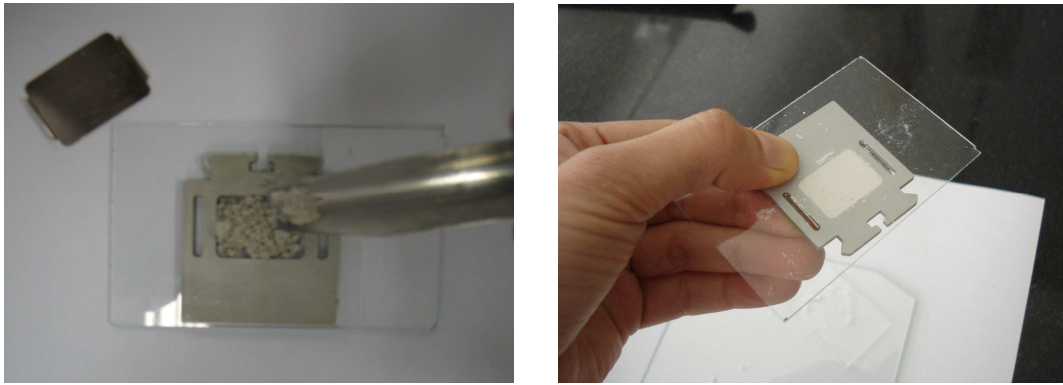
A granulometria das amostras é um fator amplamente discutido em diversas literaturas. O objetivo da amostra em forma de pó é garantir que todos os planos cristalinos sejam expostos e assim ocorram todas as reflexões possíveis a partir dos planos. Para que tal condição seja satisfeita, a amostra deve possuir uma granulometria de cerca de 5  $\mu\text{m}$ , sendo que partículas de tamanho inferior podem levar à formação de fases amorfas. (FORMOSO, 1984; KLUG e ALEXANDER, 1974). Para garantir uma boa estatística de contagem das partículas, caso se torne difícil a obtenção de uma granulometria ideal das mesmas, Antoniassi (2010) recomenda a prática de rotação da amostra durante a leitura no difratômetro. Para amostras rotacionárias, a probabilidade de reflexão pode aumentar em 60 vezes por partícula para uma granulometria maior (18, 30 e 41  $\mu\text{m}$ ) em relação a amostras estacionárias de granulometria menor (5, 8 e 10  $\mu\text{m}$ ).

Outro fator interferente à análise por difração de raios X e que está diretamente relacionado à granulometria das amostras é o tempo de moagem. Amostras moídas em excesso podem gerar alterações das dimensões cristalográficas dos cristais,

influenciando no alargamento de picos além de levar a formação de fases amorfas. Bravo e Neumann (2008) demonstraram o efeito da produção de fases amorfas ao moer amostras de dolomita por 20 e 25 minutos. Ao final da moagem puderam constatar que nas amostras moídas por 20 minutos a cristalinidade do mineral havia sido mantida, entretanto, a moagem por 25 minutos havia levado à formação de uma população de partículas com tamanho de 0,4 a 0,5  $\mu\text{m}$ , atribuídas a material amorfo.

O fator orientação preferencial, propriedade intrínseca do material, pode ser intensificado na preparação da amostra durante a etapa de sua fixação (prensagem) ao porta-amostras. Segundo Jenkins e Snyder (1996), para minimizar tal efeito, podem ser adicionados à amostra materiais inertes e/ou amorfos que permitam o posicionamento aleatório dos cristais com orientação preferencial, possibilitando assim, uma estatística de partículas mais próxima ao real, sem privilegiar/intensificar nenhuma das fases componentes. São ainda propostas maneiras de impedir o acomodamento das partículas utilizando-se substâncias colantes viscosas ou mesmo a partir de borrifamento de amostra em pó atomizada sobre uma superfície (spray-drying) (FORMOSO, 1984; ANTONIASSI, 2010).

O problema gerado pela orientação preferencial nas análises por difração de raios X não pode ser eliminado, contudo pode ser minimizado mediante uma preparação adequada da amostra. O método *back loading*, que consiste na prensagem da amostra pelo lado oposto à superfície que será efetivamente irradiada, embora apresente pequenos deslocamentos no difratograma, mostra-se um eficiente método de preparação, pois os pequenos deslocamentos gerados nos difratogramas são considerados desprezíveis por não prejudicarem a caracterização da amostra. (SILVA *et al.*, 2011). Para a realização deste método, destacam-se os porta-amostras do tipo vazado com base de sustentação removível. A Figura 17 mostra a montagem da amostra segundo o método *back loading*.



**Figura 17** - Montagem de amostra em porta-amostras vazado por meio do método *back loading*.

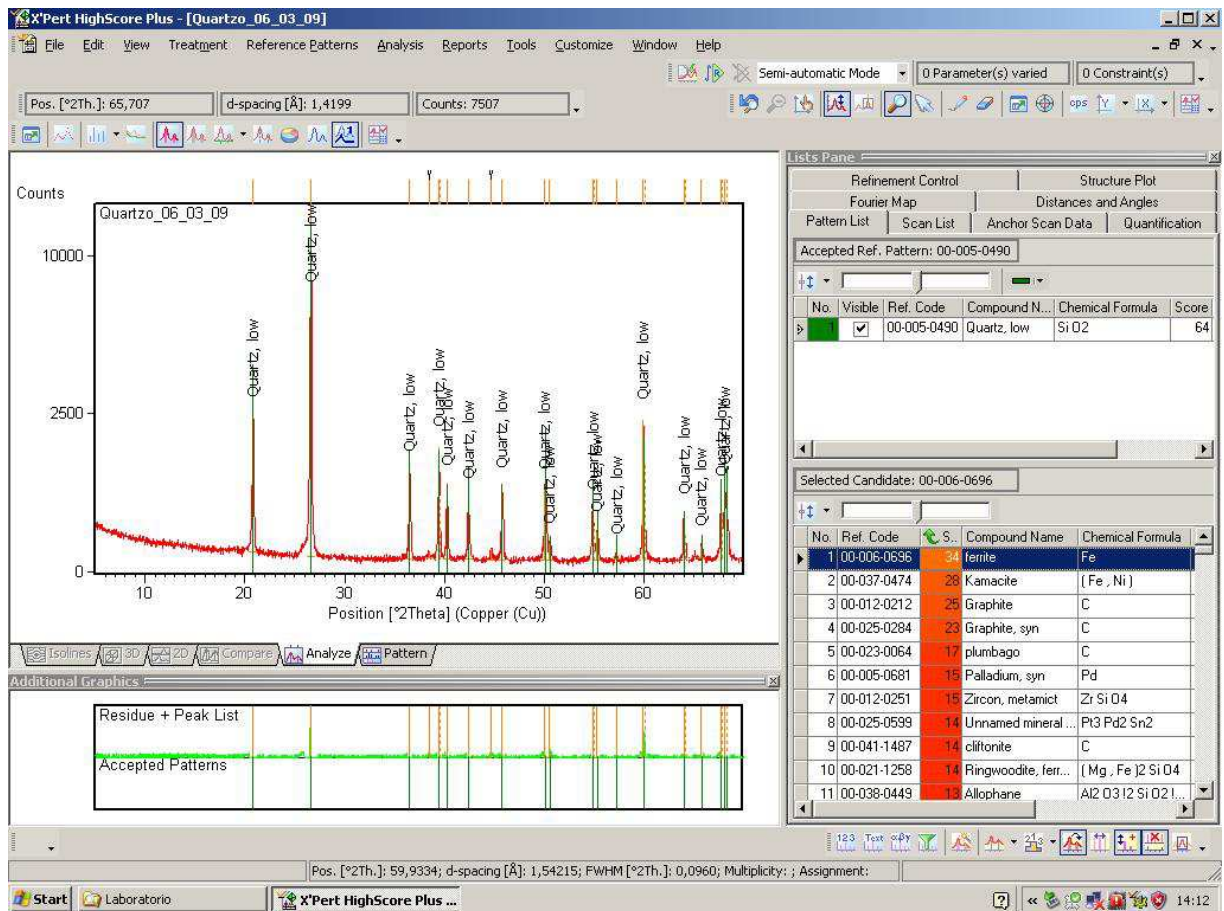
### 2. 2. 6. Caracterização de Minerais

A caracterização de uma amostra é feita por meio da comparação de seu difratograma com padrões de referência, disponíveis em bancos de dados de DRX. Bancos de dados contendo informações cristalográficas, tais como distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos hkl que difratam construtivamente os raios X são mantidos continuamente atualizados pelo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, antigo JCPDS, sediado nos EUA, juntamente com outros órgãos colaboradores (GOBBO, 2009). Um exemplo de ficha de informações cristalográficas do banco de dados *Powder Diffraction File (PDF)* é apresentado na figura 18.

PDF # 130558, Wavelength = 1.5418 (Å)																
13-0558	Quality: I	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>														
CAS Number: 14807-96-6		Magnesium Silicate Hydroxide														
Molecular Weight: 379.27		Ref: Stemple, Brindley, J. Am. Ceram. Soc., 43, 34 (1960)														
Volume[CD]: 904.94																
Dx: 2.784 Dm: 2.580																
S.G.: C2/c (15)																
Cell Parameters:		dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l	dÅ	int	h	k	l
a 5.287	b 9.158	9.3400	100	0	0	2	2.3350	16	0	0	8	1.5270	40	0	6	0
α	β 99.5	4.6600	90	0	0	4	2.2120	20	2	2	1	1.5090	10	3	3	0
SS/FOM: F30=2(0.053,300)		4.5500	30	1	1	1	2.1960	10	2	0	6	1.4600	8b	3	3	2
I/Icor:		3.5100	4	1	1	4	2.1220	8	2	0	4	1.4060	16	3	1	6
Rad: CuKα		3.4300	1	1	1	3	2.1030	20	1	3	6	1.3940	20	1	3	12
Lambda: 1.5418		3.1160	100	0	0	6	1.9300	6b	2	2	4	1.3360	16	3	3	5
Filter:		2.8920	1	0	2	5	1.8700	40	0	0	10	1.3180	10	2	4	8
d-sp:		2.6290	12	2	0	2	1.7250	2	2	4	2	1.2970	10b	2	6	4
Mineral Name:		2.5950	30	1	3	2	1.6820	20b	1	5	2	1.2690	10	1	7	0
Talc-2M		2.4760	65	1	3	2	1.5570	20	0	0	12	1.1690	6	3	5	8

**Figura 18** - Ficha de padrão de referência do talco (KAHN, 2000).

Atualmente, microcomputadores munidos de sistemas automáticos de busca são utilizados no processo de identificação de materiais cristalinos por DRX. Neste procedimento, os picos mais intensos de cada composto cristalino presente no banco de dados são comparados aos picos do difratograma da amostra. Terminado o processo de busca e comparação, os valores dos resultados de busca são expressos em ordem decrescente de pontuação. A coincidência de valores, ou a quase coincidência, leva a identificação do mineral (KAHN, 2000), como ilustrado na Figura 19.



**Figura 19** - Sistema de identificação de fases onde prováveis fichas de substâncias são propostas (software XPERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

## 2.3. ICP-MS

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) corresponde a um método<sup>2</sup> analítico multielementar de grande eficiência para determinação de elementos traços, ultratraços e análises isotópicas, sendo capaz de determinar um grande número de elementos da tabela periódica, com limites de detecção da ordem de ppt (SEVERO *et al.*, 2004; HOUK *et al.*, 1980). Tais características tornam o ICP-MS um método analítico adequado para análise de materiais geológicos, sobretudo para a determinação de ETR e taxas isotópicas (TAYLOR *et al.*, 1998).

O método ICP-MS foi desenvolvido no final da década de 1970, com o objetivo de aliar as características analíticas da técnica de espectrometria de massa (MS) à tecnologia do plasma indutivamente acoplado (ICP), utilizado largamente na década de 1970 juntamente com a técnica de espectrometria de emissão óptica (OES) (HIEFTJE, 1998).

Os baixos limites de detecção bem como a boa exatidão e a boa precisão do método são conferidos à técnica de espectrometria de massa.

### 2.3.1. Princípios da Espectrometria de Massa

A espectrometria de massa é uma técnica<sup>3</sup> analítica baseada na medida da razão entre a massa do elemento químico a ser dosado e sua carga iônica ( $m/z$ ).

Tal técnica consiste em ionizar os átomos de uma amostra gerando partículas eletricamente carregadas (íons). Estes íons são acelerados ao longo de uma região sob a ação de um campo magnético e/ou elétrico, fazendo com que os íons adquiram trajetórias diferentes conforme suas massas, promovendo assim, a separação dos íons gerados (ROLLINSON, 1993).

---

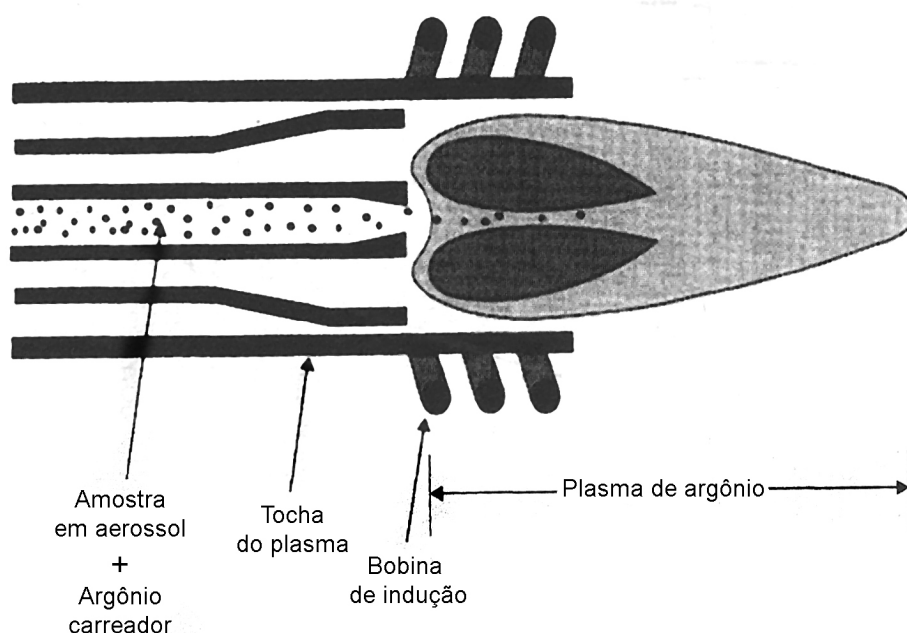
<sup>2,3</sup> Segundo Krug e Nóbrega (2008), não há um consenso na literatura quanto ao emprego dos termos *técnica* e *método*, e o que se observa na prática é o uso de ambos como sinônimos. Não obstante, o termo *técnica* pode ser empregado em um sentido mais amplo, com referência ao *princípio analítico*, e o *método* como o meio de se utilizar este princípio.

Para a aplicação da espectrometria de massa é necessário que haja uma fonte formadora de íons que, em se tratando de ICP-MS, corresponde ao plasma formado por acoplamento indutivo.

### 2.3.2. Formação do Plasma Indutivamente Acoplado

O plasma é um gás parcialmente ionizado e altamente energizado, atingindo temperaturas de 8000 a 10000 K. O argônio é o gás mais empregado para a formação do plasma, pois além de possuir uma melhor relação custo-benefício, possui um elevado potencial de ionização (15,68 eV) e também uma elevada densidade eletrônica ( $2 - 6 \times 10^{15} \text{ e}^- \text{ cm}^3$ ), favorecendo a diminuição da ocorrência de interferências de ionização (GUIMARÃES-SILVA, 2012).

O plasma é formado por um fluxo de gás argônio ( $8 - 20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) que é aspirado ao longo de um conjunto de três tubos concêntricos de quartzo, conhecido por *tocha de plasma*. A tocha é envolvida em sua extremidade por uma bobina de indução, feita de cobre, conectada a uma fonte geradora de radiofrequência (RF) de 27 ou 40 MHz. Um campo magnético é gerado pela corrente de RF e por este campo passa o fluxo de gás argônio. Uma centelha de Tesla libera uma descarga de elétrons no fluxo de gás, tornando o mesmo condutivo, antes que este alcance o campo magnético. Um esquema da tocha de plasma é apresentado na Figura 20.

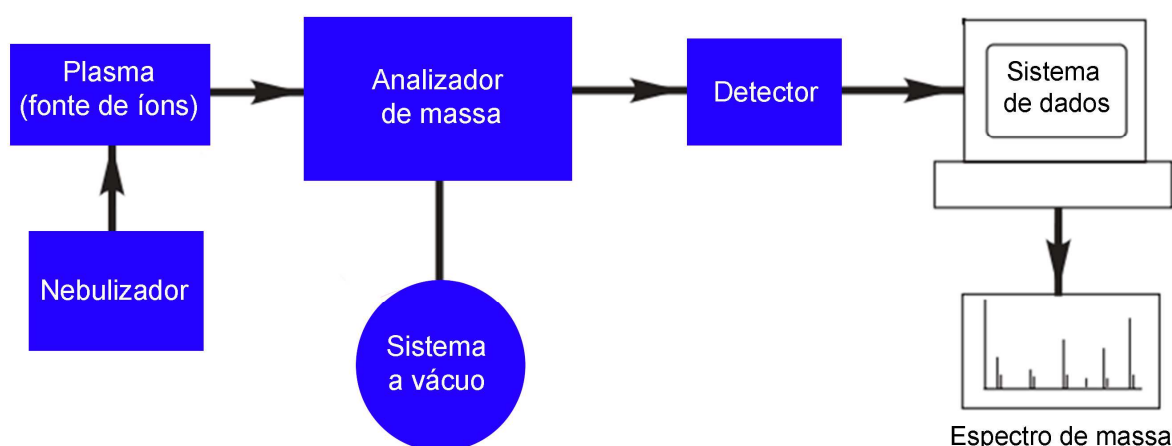


**Figura 20** - Esquema de uma tocha de plasma de argônio (MONTASER *et al.*, 1998).

Quando o gás condutivo com a descarga de elétrons chega ao início do campo magnético, as partículas eletricamente carregadas, íons e elétrons, são acelerados no campo magnético oscilante e ocorre um processo de aquecimento por colisões entre as espécies existentes. O plasma é instantaneamente formado e sua estabilidade é mantida enquanto o campo magnético é suficientemente elevado e o fluxo de gás permanece constante (MONTASER *et al.*, 1998; CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

### 2.3.3. Espectrômetro de Massa

O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado é constituído de diversos sistemas, porém Dass (2007) propõe um diagrama simplificado e bastante didático para apresentar os principais componentes de um espectrômetro de massa. Tal diagrama é apresentado na Figura 21, seguido pela descrição de seus componentes.



**Figura 21** - Componentes básicos de um espectrômetro de massa (DASS, 2007).

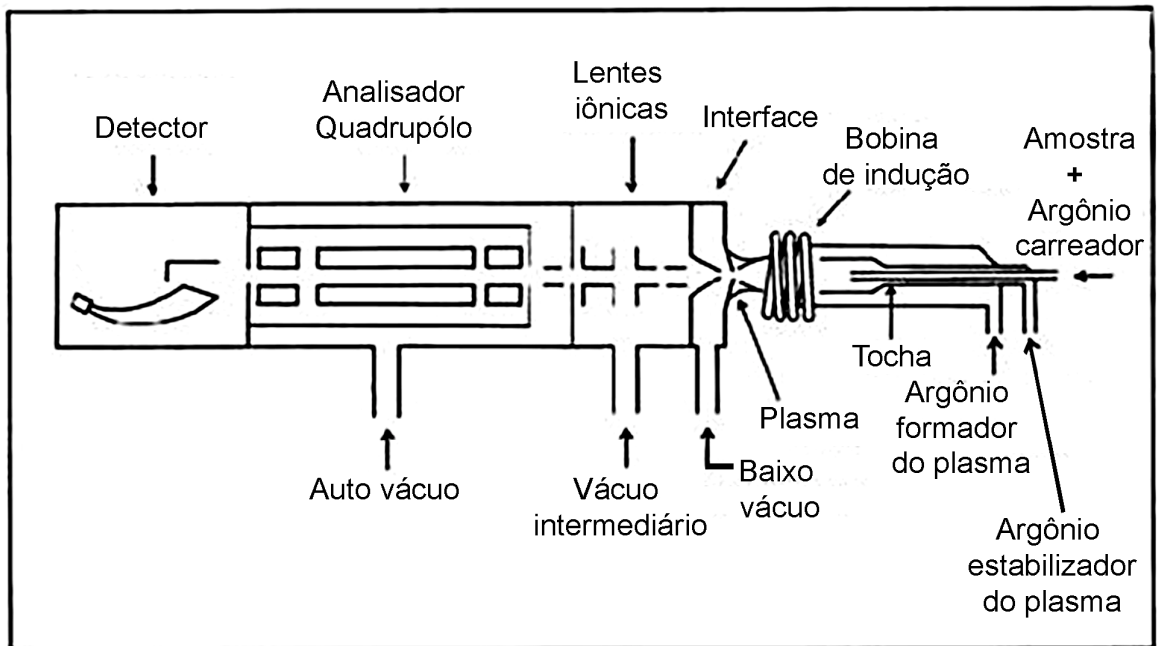
- **Nebulizador**: antes de serem introduzidas no equipamento de ICP-MS, as amostras líquidas ou em solução são convertidas em aerossóis por meio de um nebulizador. Uma pequena fração do aerossol é direcionada ao plasma, onde a amostra é vaporizada, atomizada, excitada e, por fim, ionizada.
- **Plasma**: possui a função de ionizar os átomos neutros da amostra, sendo por isso, considerado a fonte de íons do método. A ionização ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma energia suficiente para ionizar os elementos em

solução. O plasma produz, predominantemente, íons positivos monovalentes e monoatômicos.

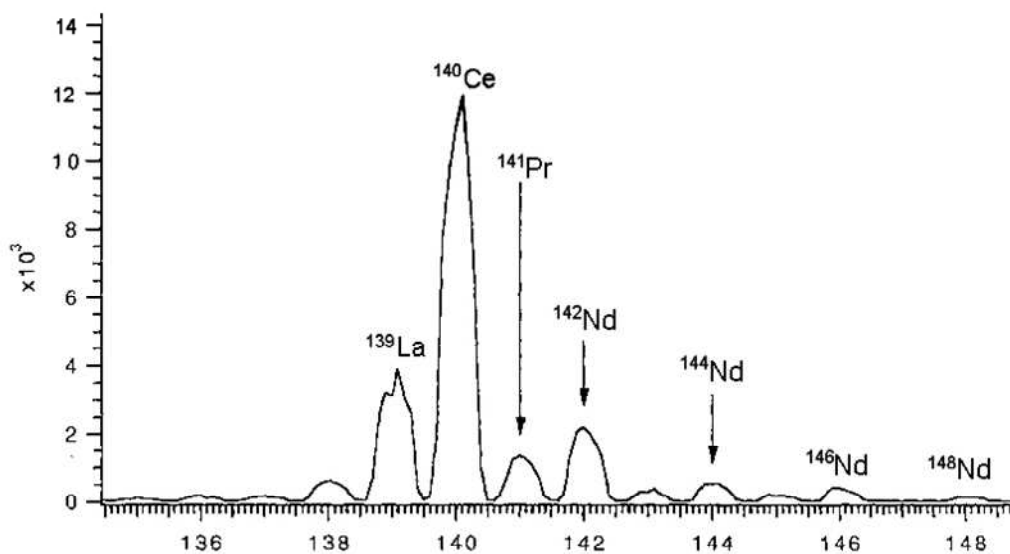
- Analisador de massa: através de uma região de interface e de lentes iônicas os íons gerados no plasma são direcionados ao analisador de massa, que possui a função de separar os íons conforme a relação massa-carga. Dentre os diversos tipos de analisadores de massas existentes no mercado, o *quadrupolo* é o mais utilizado em espectrometria de massa. O quadrupolo consiste de um arranjo retangular formado por quatro cilindros metálicos paralelos. Os íons atravessam o quadrupolo e são separados com base na estabilidade de suas trajetórias sob a ação do campo elétrico criado por oscilações elétricas aplicadas aos cilindros metálicos. Apenas os íons de uma determinada relação massa-carga mantêm a trajetória estável ao longo do quadrupolo e alcançam o detector.
- Sistema a vácuo: permite que os íons se movam livremente no espaço sem colidir ou interagir com outras espécies. Colisões podem promover a produção de novas espécies, o que reduz a sensibilidade do método e gera diversos fatores de interferência.
- Detector: possui a função de receber os íons previamente separados no analisador de massa e conduzi-los a um sistema de conversão de íons em sinais elétricos. Os detectores do tipo *channeltron* são os mais utilizados nos equipamentos de ICP-MS (JARVIS *et al.*, 1992 *apud* GINÉ, 1999). O princípio de operação deste detector é a multiplicação de elétrons, causada pelo choque dos íons com uma superfície semicondutora cônica, na qual uma diferença de potencial é aplicada. Depois de passar por um pré-amplificador e um discriminador digital, os pulsos vão para um circuito de contagem para, em seguida, serem enviados ao sistema de dados.

O esquema de um equipamento de ICP-MS e de seus componentes é apresentado na Figura 22.

O sistema de dados atua no armazenamento e processamento dos dados recebidos. A separação dos íons, após o processamento dos dados, pode ser exibida em um padrão chamado *espectro de massa* (Figura 23).



**Figura 22** - Esquema simplificado de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (adaptado de POTTS, 1987).



**Figura 23** - Espectro de massa apresentando terras raras (HORLICK e MONTASER, 1998).

A relação massa/carga dos íons pode ser medida por sua posição no referido espectro. Por meio desta informação, é possível identificar um elemento ou um isótopo na amostra e realizar uma análise qualitativa. A análise quantitativa, por sua vez, é realizada com base em curvas de calibração preparadas com padrões ou materiais de referência (ROLLINSON, 1993; GINÉ, 1999; DASS, 2007).

#### 2.3.4. Abertura de Amostras

A abertura completa da amostra é essencial para a obtenção de resultados com apreciável exatidão e precisão. A abertura incompleta de minerais refratários, como zircão, pode gerar valores errôneos na determinação quantitativa de elementos terras raras, uma vez que os referidos minerais concentram os ETR presentes em alguns tipos de rocha (KINGSTON e WALTER, 1998; BAYON *et al.*, 2009).

Os métodos de abertura para materiais geológicos frequentemente descritos na literatura são:

- Dissolução ácida em chapa elétrica: tal dissolução exige longo tempo de realização, podendo durar de horas a dias, além de apresentar potencial perda de materiais voláteis (KINGSTON e WALTER, 1998).
- Abertura por fusão: os fundentes mais utilizados são metaborato de lítio, tetraborato de lítio e carbonato de sódio, que garantem a rápida e completa abertura de todos os minerais constituintes das rochas, inclusive os minerais refratários (BAYON *et al.*, 2009).
- Abertura assistida por micro-ondas: o processo ocorre em sistema fechado sob pressão e temperatura controladas. A energia eletromagnética das micro-ondas é absorvida e convertida em energia térmica para o meio reacional, promovendo a abertura da amostra. Segundo Nogueira *et al.* (2008), o aquecimento por micro-ondas proporciona aberturas mais rápidas e perdas menores de material que os métodos descritos anteriormente, porém, segundo Navarro *et al.* (2008), este método é incapaz de atacar totalmente amostras que contenham minerais refratários, o que torna seu uso inviável para rochas altamente silicáticas (também denominadas *rochas ácidas*), por conterem tais minerais em quantidades consideráveis.
- Abertura em bombas de alta-pressão: o processo ocorre em sistema fechado sob aquecimento e alta pressão (até 10 atm) por até 5 dias. Embora seja um procedimento relativamente demorado, mostra-se inteiramente eficiente, com dissolução total dos minerais refratários (NAVARRO, 2004).

### 2.3.5. Interferências

As interferências existentes no método ICP-MS são comumente classificadas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais, por sua vez, se subdividem em interferências isobáricas e interferências moleculares.

As interferências isobáricas correspondem aos efeitos provocados por elementos diferentes de mesma massa nominal ( $m/z$ ) do elemento de estudo. Um exemplo de interferência isobárica é a sobreposição espectral dos isótopos  $^{112}\text{Cd}$  e  $^{112}\text{Sn}$ . Segundo Navarro (2004), softwares específicos são capazes de corrigir o efeito levando em consideração a abundância isotópica dos elementos.

As interferências moleculares correspondem aos efeitos gerados pela formação de espécies poliatômicas como óxidos e dímeros. Os íons formados no plasma podem reagir com átomos provenientes do plasma (Ar), da atmosfera (O, N, C), dos ácidos utilizados na dissolução (O, H, Cl, S) ou átomos da própria matriz, gerando as espécies interferentes (GINÉ, 1999). A otimização de parâmetros instrumentais como alta potência do plasma e baixa velocidade de fluxo do gás nebulizador para aumentar o tempo de residência são algumas das estratégias utilizadas para reduzir a interferência gerada por óxidos. Além da otimização de parâmetros instrumentais, correções matemáticas nos resultados obtidos são, em geral, necessárias (NAVARRO, 2004).

As interferências não espectrais podem ser identificadas pela mudança na inclinação da curva analítica (perda de sensibilidade), provocada pelo efeito da matriz complexa dos materiais geológicos. Acredita-se que estas interferências são devidas principalmente a efeitos de transporte, em que ocorre mudança de propriedades físico-químicas das amostras, como viscosidade, densidade e tensão superficial. As interferências não espectrais podem ser minimizadas por meio de padronização interna com In e Pt. Navarro (2004) descreve detalhadamente este procedimento.

## 2.4. Técnicas Complementares ao Trabalho

Além de DRX e ICP-MS, outros métodos e técnicas foram utilizados para complementação dos resultados analíticos, sendo apresentados a seguir:

### 2.4.1. Fluorescência de Raios X

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) corresponde a uma técnica analítica multielementar para determinação de composição química de diversos materiais, sendo largamente utilizada em materiais geológicos como rochas, solos e sedimentos. Capaz de realizar análises qualitativas e quantitativas, possui uma ampla capacidade de detecção, cobrindo um número considerável de elementos em concentrações que variam de alguns ppm a 100% (DUTRA e GOMES, 1984).

A Fluorescência de raios X pode ser classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios X (usualmente tubos de raios X), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas (efeito fotoelétrico).

Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, emitindo, simultaneamente, raios X fluorescentes (ou secundários) cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis nas transições eletrônicas envolvidas.

Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos. (NAGATA *et al.*, 2001). Já para a realização de análises semiquantitativas, essas podem ser processadas pela simples comparação das alturas dos picos com os espectros-padrão previamente preparados ou, então, por meio de curvas de calibração (DUTRA e GOMES, 1984).

Dutra e Gomes (1984) descrevem detalhadamente a aplicação desta técnica a materiais geológicos.

### 2.4.2. Microscopia Óptica

A microscopia óptica é uma técnica que permite determinar a composição mineralógica e a natureza da rocha por meio da observação do comportamento óptico de seus minerais constituintes e das relações de tamanho, contato, intercrescimento, etc entre os mesmos. O instrumento utilizado para a aplicação desta técnica é o microscópio petrográfico, que difere dos microscópios convencionais, basicamente, por possibilitar o uso de luz polarizada (BRUHNS e RAMDOHR, 1964).

Para o estudo de minerais não opacos, utiliza-se o microscópio de luz transmitida, o qual requer que os minerais da rocha sejam relativamente transparentes à luz visível e tenham espessura suficientemente fina para que a luz possa atravessá-los. Para tanto, são utilizadas seções delgadas da rocha a ser estudada, na espessura de 0,03 mm, preparadas de modo a obter lâminas das rochas. Neste microscópio, a fonte de luz é posicionada sob a lâmina, na parte inferior do microscópio. Conduzida por um sistema óptico, a luz atravessa a seção da lâmina, permitindo que esta seja observada. A imagem resultante é ampliada por um sistema de objetivas e oculares, permitindo uma maior percepção visual da rocha. (BRUHNS e RAMDOHR, 1964; MESQUITA, 2007).

O microscópio petrográfico de luz transmitida possui ainda uma *platina rotativa* e *dois filtros polarizadores* (também denominados *nicóis*). A função da platina rotativa é possibilitar a variação da direção em que a luz atravessa a lâmina da rocha, permitindo a observação das propriedades ópticas dos minerais, uma vez que a maioria dos minerais se comporta de maneira diferente conforme a direção em que a luz os atravessa.

Abaixo da platina rotativa está situado um dos filtros polarizadores, chamado simplesmente de *polarizador*, e acima da platina situa-se o outro filtro polarizador, denominado *analizador*. Sabe-se que a luz é formada por ondas que vibram em todas as direções, porém quando atravessa o polarizador, as respectivas ondas passam a vibrar em apenas um plano, permitindo a observação da amostra sob luz polarizada simples. No microscópio, o polarizador e o analisador são dispostos de maneira que os respectivos planos de polarização sejam perpendiculares. Assim, o uso simultâneo dos dois filtros polarizadores (nicóis cruzados) permite a observação da rocha sob um plano polarizado cruzado.

As distintas condições de observação promovidas pelo uso da platina rotativa e dos polarizadores auxiliam a identificação mineralógica da rocha (MESQUITA, 2007).

### **2.4.3. Separação Magnética por Frantz**

A caracterização mineralógica de rocha por DRX é considerada uma prática relativamente difícil pelo fato de as rochas serem constituídas por muitas fases minerais. Dessa forma, é frequentemente necessário separar os minerais da rocha total e, assim, realizar análises isoladas dos minerais separados.

A separação magnética baseia-se na susceptibilidade magnética dos minerais. Susceptibilidade magnética é a propriedade de um material que determina sua resposta a um campo magnético. Com base nessa propriedade os minerais são classificados em três categorias:

- Ferromagnéticos: atraídos fortemente pelo campo magnético;
- Paramagnéticos: atraídos fracamente pelo campo magnético;
- Diamagnéticos: apresentam fraca repulsão a campos magnéticos de natureza externa.

É essencial conhecer quais minerais constituem a amostra e se estes minerais possuem distintas susceptibilidades magnéticas entre si de maneira que possam ser separados uns dos outros (SAMPAIO e LUZ, 2004; KLEIN e HURLBUT, 1985; HUTCHINSON, 1974).

O instrumento utilizado para as separações é o separador magnético isodinâmico Frantz. Tal instrumento é composto, de maneira simplificada, por uma calha vibratória com inclinações variáveis nas direções vertical e horizontal, localizada entre dois eletroímãs de corrente regulável, que definem a densidade de fluxo do campo magnético. A separação dos minerais ocorre principalmente em função do campo magnético, todavia os fatores inclinações vertical e horizontal da calha, intensidade da vibração da calha (velocidade de escoamento das partículas) e quantidade de material alimentado no funil influenciam as separações.

As amostras devem possuir granulometrias maiores que aquelas requeridas para caracterização mineralógica por DRX e análises químicas em geral, de modo que não ocorra entupimento na calha do separador.

Antes de se iniciar os trabalhos no separador Frantz, é aconselhável realizar uma separação prévia dos minerais ferromagnéticos (como magnetita) com um ímã de mão. Esta separação possibilita que, além dos minerais ferromagnéticos, eventuais fragmentos do britador e/ou meio moedor sejam retirados pelo ímã. A realização desta etapa é de grande importância para a separação no Frantz, pois, segundo Neumann *et al.* (2004), caso não sejam separados previamente, volumes elevados de minerais magnéticos podem entupir a entrada da calha e prejudicar o bom funcionamento do separador.

A separação magnética dos minerais é realizada aplicando-se diversas intensidades de corrente elétrica ao Frantz, gerando, assim, diferentes valores de campo magnético para atrair os minerais. Há na literatura valores tabelados de corrente e seus respectivos minerais. No entanto, adicionalmente, deve-se atentar para as demais condições do instrumento e da amostra para uma separação eficiente, como inclinações vertical e horizontal da calha, granulometria da amostra, etc.

A primeira intensidade de corrente utilizada na operação regular do Frantz é 0,1 A, como medida de segurança, para retenção das partículas ferromagnéticas que eventualmente não são eliminadas na separação prévia. Em seguida, continua-se a separação aumentando as intensidades de corrente até a intensidade máxima do instrumento ou a finalização da separação.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente capítulo apresenta a região de estudo e os procedimentos experimentais realizados durante o trabalho.

#### **3.1. Região de Estudo**

A região sul do estado da Bahia corresponde a uma das sete mesorregiões do referido estado brasileiro, ocupando uma superfície de 91.819 km<sup>2</sup> entre a costa do Atlântico e o meridiano 40° 30' W e os paralelos 13° 15' e 18° 20' S (CARVALHO, 2000).

Tal região é subdividida em duas regiões econômicas: a região Extremo Sul, que faz divisa com os estados de Minas Gerais e do Espírito Santo, e a região Litoral Sul, cujas cidades principais são Ilhéus e Itabuna. Na região Litoral Sul localiza-se, em quase sua totalidade, a bacia do rio Cachoeira, a qual é formada principalmente pelos rios Colônia, Salgado e Cachoeira, situando-se entre as coordenadas geográficas 39° 01' e 40°09' W e 14° 42' e 15° 20' S (OLIVEIRA, 1994 *apud* CARVALHO 2000).

O rio Salgado tem sua nascente no município de Firmino Alves, possuindo um curso de 64 km ao longo dos municípios de Santa Cruz da Vitória, Floresta Azul, Ibicaraí e Itapé. O rio Colônia, por sua vez, inicia seu curso d'água no município de Itororó, a uma altitude de 800 metros. Após estender-se por 100 km banhando os municípios de Itororó, Itapetinga e Itaju do Colônia, o rio Colônia tem sua confluência com o rio salgado no município de Itapé, passando então a receber o nome de rio Cachoeira, o qual banha o município de Itabuna e atinge seu patamar mais baixo na superfície litorânea de Ilhéus (NACIF, 2000).

A área de estudo deste trabalho abrange seis municípios banhados pela bacia do rio Cachoeira, sendo quatro municípios localizados na região econômica Litoral Sul (Itabuna, Itapé, Ibicaraí e Itaju do Colônia) e dois municípios localizados na região sudoeste do estado da Bahia (Itororó e Itapetinga).

O acesso à área foi feito pela rodovia BR 415, partindo-se de Ilhéus a Itabuna, e pela rodovia BA 120, a partir de Itapé. A Figura 24 apresenta mapas de localização da região.

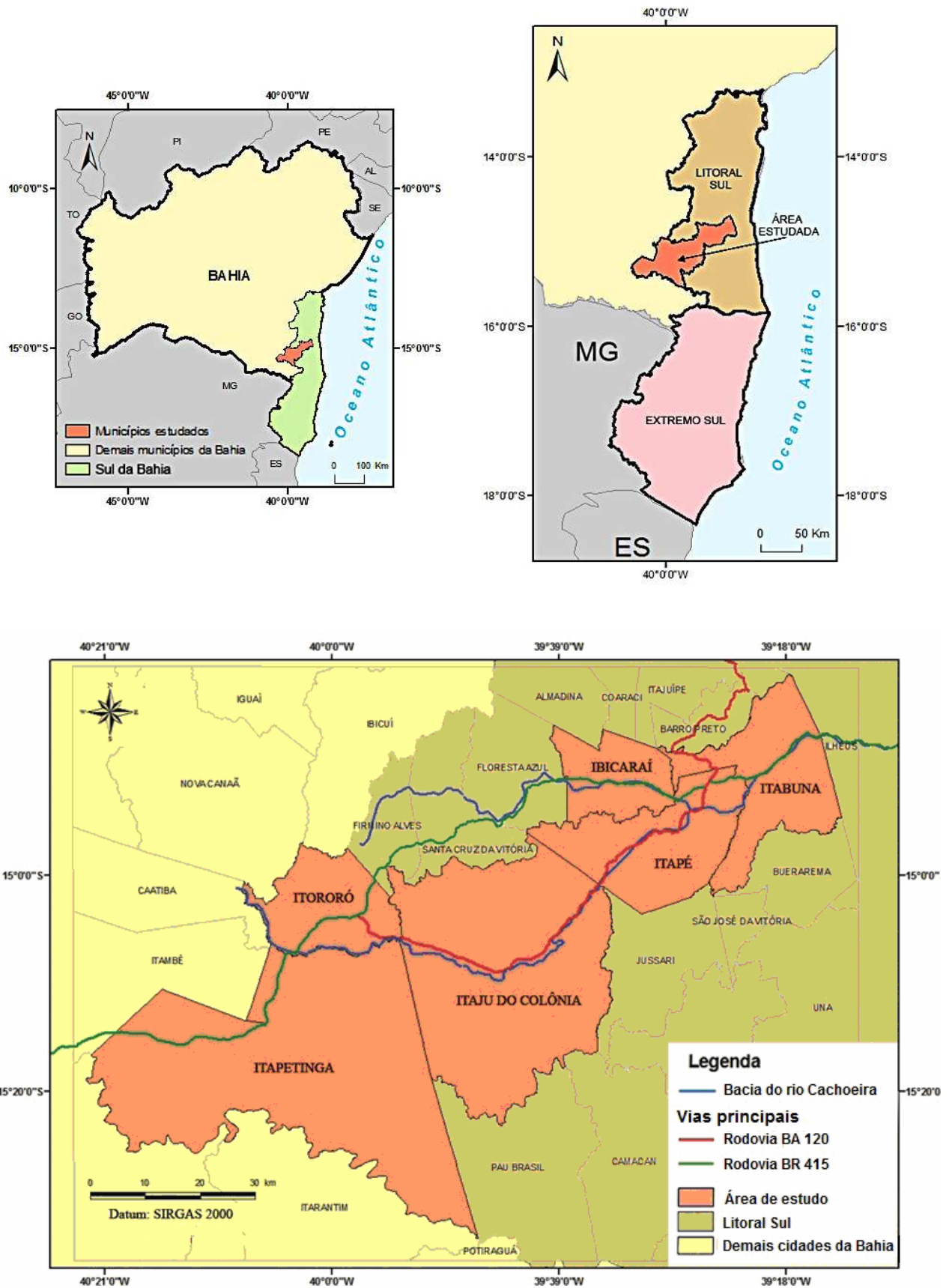


Figura 24 - Mapas de localização da região de estudo (modificado de IBGE, 2010).

### 3.2. Amostragem

Durante o trabalho de campo foram coletadas cerca de 05 amostras de rocha em cada um dos 06 municípios de estudo (sempre que possível, amostragens realizadas às margens da bacia do rio Cachoeira), gerando um total de 30 amostras. Para garantir a representatividade das amostras em relação aos afloramentos (conforme o tamanho dos cristais constituintes das rochas), foram coletadas amostras de massa média de 3 Kg. As amostras foram coletadas com auxílio de martelo geológico e marreta, e os pontos de amostragem (Tabela 3 e Figuras 26 e 27) foram registrados por GPS. A Figura 25 apresenta afloramentos amostrados e os rios da bacia do rio Cachoeira.



**Figura 25** - Margens do rio Salgado em Itapé (A.1 e A.2); margem do rio Cachoeira (B.1) e corte de estrada (B.2), ambos em Itabuna; margem do rio Colônia em Itaju do Colônia (C.1) e em Itororó (C.2).

**Tabela 3 - Pontos de amostragem**

Municípios	Pontos de localização nos mapas (Figuras 26 e 27)	Amostras	Coordenadas Geográficas	
			Sul	Oeste
ITABUNA	1	ITB-01	14° 50' 55,1"	39° 22' 57,5"
	2	ITB-02	14° 50' 57,2"	39° 20' 02,5"
	3	ITB-03	14° 46' 25,6"	39° 15' 22,5"
	4	ITB-04	14° 47' 17,9"	39° 15' 17,3"
ITAPÉ	5	ITP-01	14° 52' 25,6"	39° 25' 35,1"
	6	ITP-02	14° 53' 26,4"	39° 25' 35,3"
	7	ITP-03	14° 53' 55,1"	39° 25' 47"
	8	ITP-04	14° 54' 33,3"	39° 27' 26,9"
	9	ITP-05	14° 56' 09"	39° 28' 12,3"
	10	ITP-06	14° 53' 08,8"	39° 27' 58,1"
IBICARAÍ	11	IBI-01	14° 51' 21,2"	39° 34' 20,0"
	12	IBI-02	14° 51' 33,8"	39° 32' 20,3"
	13	IBI-03	14° 51' 42,9"	39° 30' 13,8"
	14	IBI-04	14° 52' 21,5"	39° 29' 30,8"
	15*	IBI-05	14° 51' 18,0"	39° 39' 43,4"
ITAJU DO COLÔNIA	16	ITJ-01	15° 04' 13,8"	39° 45' 37,6"
	17	ITJ-02	15° 08' 38,3"	39° 43' 19,8"
	18	ITJ-03A e B	14° 58' 44,3"	39° 34' 00,9"
	19	ITJ-04	15° 03' 04,3"	39° 37' 02,7"
	20	ITJ-05	15° 07' 22,3"	39° 40' 42,5"
ITORORÓ	21	ITO-01	15° 08' 38,8"	40° 04' 41,8"
	22	ITO-02	15° 06' 00,8"	40° 04' 06,6"
	23	ITO-03	15° 07' 26,9"	40° 04' 06,4"
	24	ITO-04	15° 06' 53,9"	40° 03' 10,3"
ITAPETINGA	25	IGA-01	15° 14' 38,4"	40° 17' 49,5"
	26	IGA-02	15° 15' 15,1"	40° 16' 05,4"
	27	IGA-03	15° 17' 10,6"	40° 16' 51,9"
	28	IGA-04	15° 14' 23,2"	40° 13' 47,8"
	29	IGA-05	15° 15' 00,6"	40° 13' 32,7"

\*Ponto referente ao município de Floresta Azul.

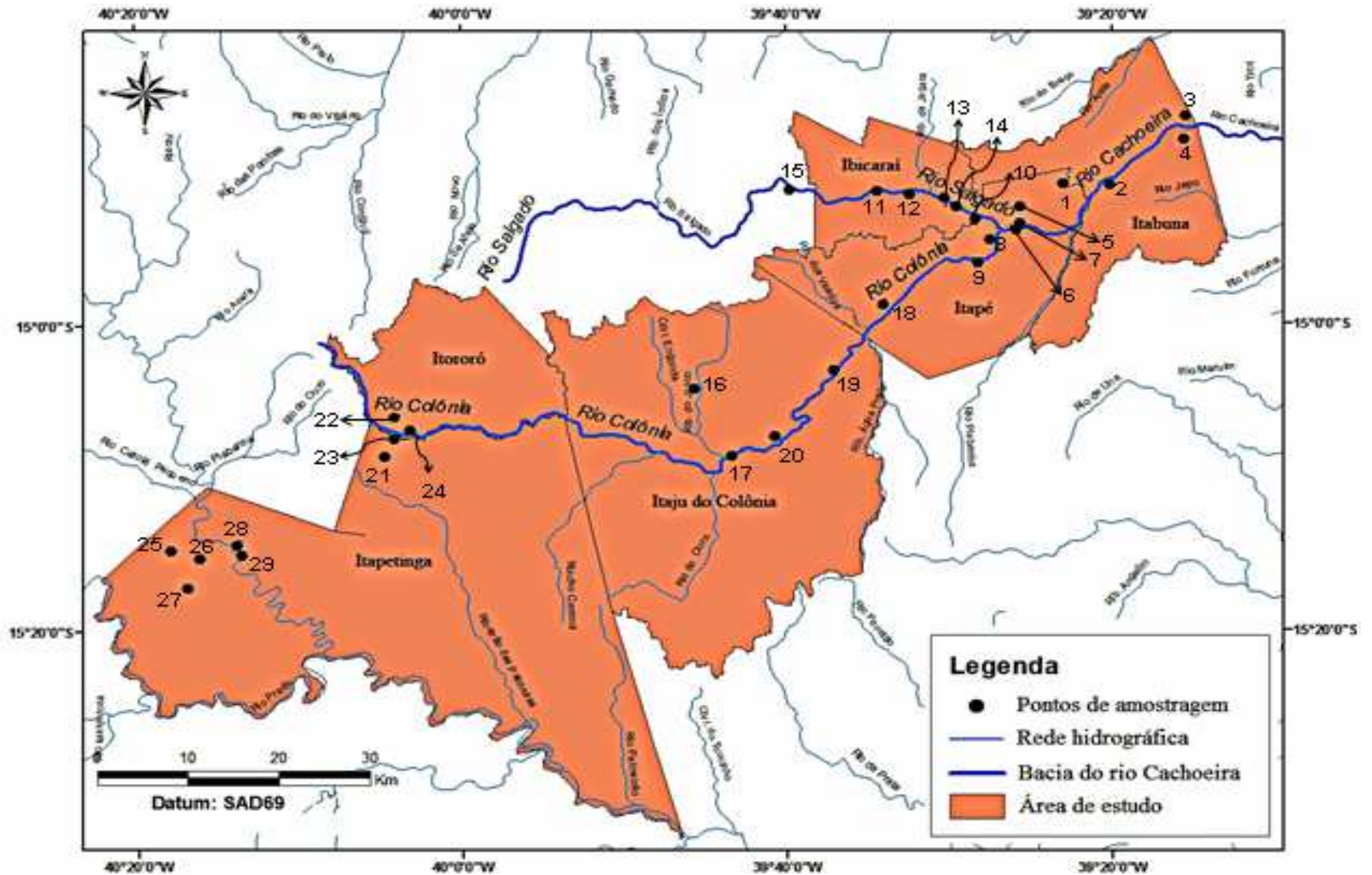


Figura 26 - Pontos de amostragem sobrepostos à rede hidrográfica da região (modificado de DALTON DE SOUZA *et al.*, 2003).

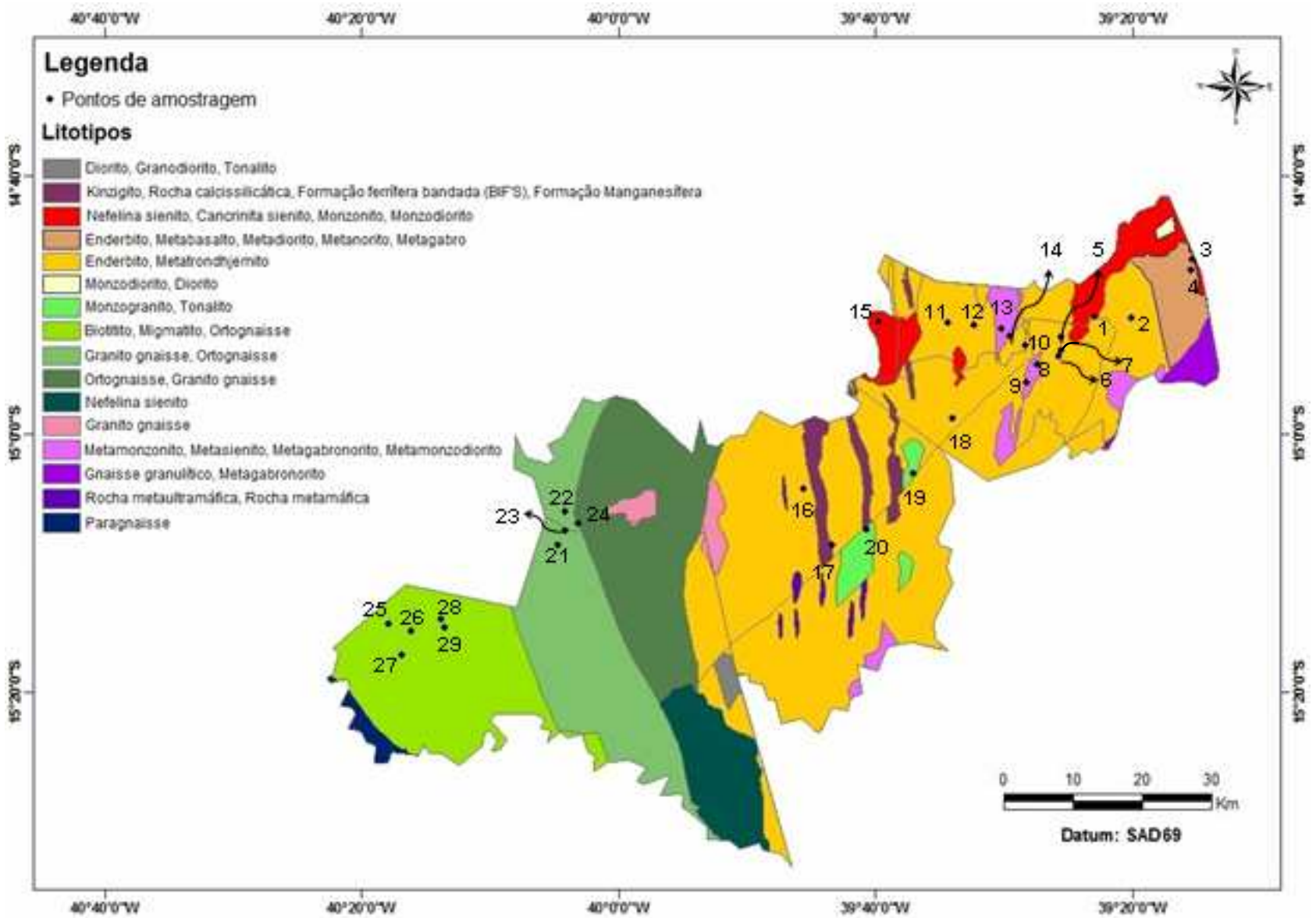


Figura 27 - Pontos de amostragem sobrepostos à litologia da região (modificado de DALTON DE SOUZA *et al.*, 2003).

### 3.3. Procedimento Experimental

Para a realização de ensaios químicos e caracterização mineralógica foi necessário reduzir o tamanho das amostras a partículas menores (de dimensões adequadas à execução das análises), porém em quantidades que fossem representativas do afloramento amostrado. Assim, a amostra bruta (rocha) foi submetida a diversas operações de cominuição até que se atingisse a granulometria da amostra final (pó). Estas operações são representadas no esquema da Figura 28.

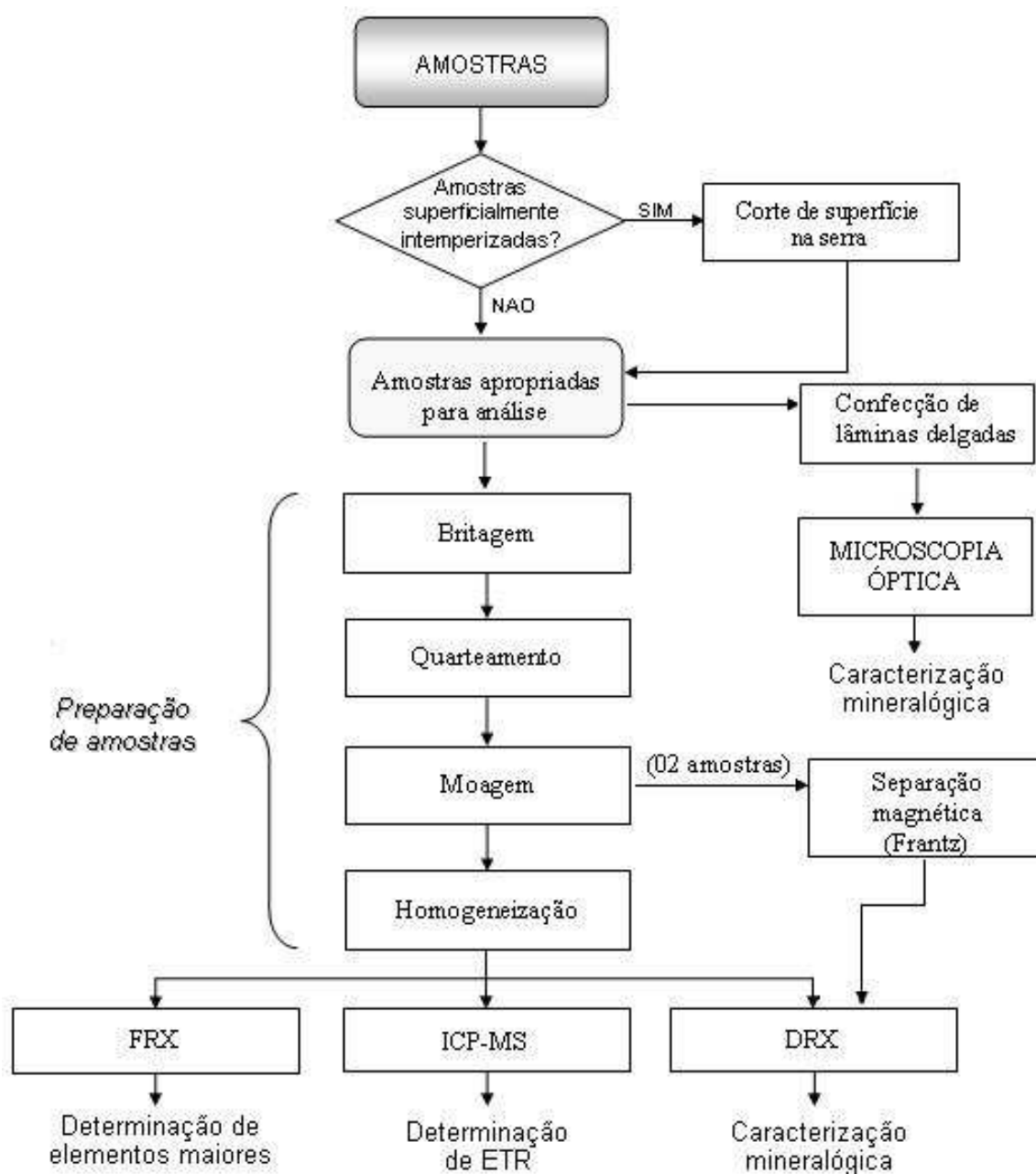


Figura 28 - Procedimento experimental geral

Com exceção da homogeneização, todas as etapas do processo de preparação de amostras (britagem, quarteamento e moagem) foram realizadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira da Costa, do Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais (CPMTC-IGC-UFGM).

Com o intuito de aproveitar as amostras superficialmente intemperizadas (alteradas física ou quimicamente na superfície da Terra), as mesmas foram submetidas ao corte em serra elétrica, em que toda a superfície de alteração de cada amostra foi retirada até que se obtivesse uma amostra sem sinais de intemperismo em toda sua extensão. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Corte do CPMTC.

As amostras originalmente não intemperizadas e aquelas cortadas na serra foram submetidas aos processos de cominuição, obedecendo primeiramente a um processo de redução grosseira de tamanho das amostras (britagem) seguido de um processo de redução fina (moagem). Os processos da preparação de amostras são descritos a seguir:

- Britagem: as rochas amostradas no campo foram britadas em um britador de mandíbulas, gerando fragmentos de rocha de dimensões de aproximadamente 3 cm.
- Quarteamento: as amostras britadas foram quarteadas manualmente a porções de 100 gramas. O processo de quarteamento consiste na homogeneização e na redução da quantidade de amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial. O quarteamento foi realizado segundo o trabalho de Brisola e Fernandes (2008).
- Moagem: as amostras previamente quarteadas foram moídas a 200 *mesh* em moinho de discos vibratórios (também conhecido por moinho de panelas) por 1:45 minutos.
- Homogeneização: as amostras moídas foram homogeneizadas manualmente. Para a execução deste procedimento, as amostras previamente moídas (100 g) foram colocadas em sacos plásticos de volume tal que cada fração das amostras ocupasse menos de 1/3 do volume total do saco plástico. Os sacos plásticos foram

preenchidos de ar e agitados vertical e horizontalmente 10 vezes em cada direção, repetindo 3 vezes essa sequência.

Findo o processo de preparação de amostras, foram retiradas alíquotas para análises por DRX, ICP-MS e FRX.

➤ DRX

As análises por DRX foram realizadas no Laboratório de Raios X do CPMTC-IGC. Das amostras previamente moídas e homogeneizadas, foram coletadas alíquotas de aproximadamente 600 mg, as quais foram prensadas em porta-amostras do tipo vazado utilizando-se o método de montagem *back loading*.

O equipamento utilizado para a realização das análises foi o difratômetro X'Pert PRO da marca PANalytical com configuração  $\theta$ - $\theta$ , tubo de cobre e detector a gás do tipo proporcional. Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de medida do difratômetro, descritas na Tabela 4.

**Tabela 4 - Condições de medida do difratômetro**

<b>Parâmetros</b>	<b>Condições</b>
Radiação	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )
Tensão	40 kV
Corrente	45 mA
Faixa angular de varredura ( $2\theta$ )	5 a 90°
Passo angular ( $2\theta$ )	0,02°
Tempo de varredura por passo	0,5 s
Tempo de varredura total	35 min
Fenda sollar (óptica primária)	0,04 rad
Fenda sollar (óptica secundária)	0,04 rad
Fenda de divergência (polegada)	1°
Fenda receptora (polegada)	1°
Máscara	15 mm

Os dados gerados durante a leitura das amostras no difratômetro foram coletados, processados e armazenados pelo software *Data Collector* da PANalytical. Este software apresenta os dados coletados pelo detector na forma de difratogramas a serem interpretados/caracterizados.

As caracterizações das amostras foram realizadas a partir do *software High Score Plus 2.0* da PANalytical, por meio da comparação dos difratogramas gerados com padrões de referência organizados em fichas, disponíveis no banco de dados ICDD PDF2.

#### ➤ ICP-MS

As análises por ICP-MS para a determinação dos ETR foram realizadas pela SGS GEOSOL. Segundo o minimétodo fornecido pela empresa, das amostras previamente moídas e homogeneizadas foram coletadas alíquotas de 0,1000 g, as quais foram fundidas com metaborato de lítio em mufla a  $950 \pm 25$  °C. As massas fundidas das amostras foram transferidas para béqueres contendo soluções de ácidos nítrico e tartárico, sendo os béqueres mantidos sob agitação até completa dissolução das massas fundidas. As soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, avolumadas com a solução de ácido nítrico e ácido tartárico, homogeneizadas e submetidas às devidas diluições para a determinação de ETR no ICP-MS.

O equipamento utilizado para a realização das análises foi o espectrômetro ELAN DRC II da marca PerkinElmer SCIEX. A Tabela 5 apresenta os limites de detecção e os limites superiores de análise do método IMS95A da SGS GEOSOL para determinação de ETR.

#### ➤ FRX

As análises por FRX para a determinação dos óxidos maiores foram realizadas no Laboratório de Raios X do *Service Central d'Analyse, Institut des Sciences Analytiques, Centre National de la Recherche Scientifique (SCA-ISA-CNRS)* localizado na cidade de Lyon, na França.

**Tabela 5** - Limites de detecção para determinação de ETR por ICP-MS segundo método IMS95A da SGS GEOSOL

<b>Elemento</b>	<b>Limite de Detecção (<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Limite Superior de Análise (%)</b>
La	0,01	1
Ce	0,01	1
Pr	0,05	0,1
Nd	0,1	1
Sm	0,1	0,1
Eu	0,05	0,1
Gd	0,05	0,1
Tb	0,05	0,1
Dy	0,05	0,1
Ho	0,05	0,1
Er	0,05	0,1
Tm	0,05	0,1
Yb	0,1	0,1
Lu	0,05	0,1
Y	10	10

➤ **Microscopia Óptica**

Para a realização das análises por microscopia óptica, lâminas delgadas das rochas foram confeccionadas pelo Laboratório de Laminação do CPMTC.

As análises por microscopia óptica (descrição das lâminas) foram realizadas com auxílio dos monitores de Mineralogia, graduandos em Geologia do IGC, no Laboratório de Caracterização de Rochas Ornamentais do CPMTC, utilizando-se o microscópio de luz transmitida Axioskop 40 da marca Zeiss.

➤ Separação magnética

Foram selecionadas duas amostras para a separação magnética, uma amostra com baixo teor de sílica e outra com alto teor de sílica, as quais foram moídas em moinho de panelas por 15 segundos, obtendo-se partículas de 40 a 60 *mesh*.

Inicialmente, foi realizada uma separação prévia dos minerais ferromagnéticos (principalmente magnetita) com um imã de mão. Após esta etapa, as separações foram realizadas utilizando-se o separador magnético isodinâmico Frantz, no Laboratório de Separação Magnética do CPMTc.

As amostras foram introduzidas no Frantz apenas uma vez a cada intensidade de corrente. As configurações de separação para as amostras selecionadas foram definidas mediante separações prévias realizadas com as próprias amostras, observando-se as condições que favoreciam separações mais eficientes visualmente para cada amostra. Tais configurações são mostradas na Tabela 6.

**Tabela 6** - Configurações do Frantz para separação magnética das amostras

Inclinação Horizontal		Corrente (A)
Amostra ITP-04 (baixo teor de sílica)	Amostra ITO-03 (alto teor de sílica)	
10°	5°	0,1
		0,3
		0,5
		0,7
5°	5°	1,0
		1,3
	3°	1,7
	1°	
	0°	

**OBS.:** inclinação vertical fixa em 7°.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados experimentais e discussões acerca dos mesmos.

### 4.1. Caracterização Mineralógica

A caracterização mineralógica foi realizada essencialmente mediante análises por difratometria de raios X. Complementarmente, foram realizadas análises petrográficas e mineralógicas por microscopia óptica, para identificar, principalmente, minerais acessórios não identificados pela difração de raios X.

#### 4.1.1. Caracterização Mineralógica por DRX

Todas as amostras analisadas pela difração de raios X apresentaram mais de uma fase mineral por amostra (de 03 a 07 fases minerais) após a caracterização, o que era esperado por se tratar de materiais rochosos (constituídos por diversas fases minerais, em geral).

Das 30 amostras caracterizadas, 29 apresentaram minerais da série dos feldspatos plagioclásios, que, por sinal, constituem importantes indicadores da presença de ETR em rochas basálticas. Os feldspatos plagioclásios formam uma série completa de solução sólida desde a albita pura,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , até a anortita pura,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Na solução sólida dos plagioclásios, o cálcio substitui total ou parcialmente o sódio, com substituição concomitante do silício pelo alumínio em uma parte (DANA, 1969). A Figura 29 apresenta um diagrama de variação da composição dos feldspatos. Como se vê, a composição dos minerais do grupo dos feldspatos pode ser representada em termos de um diagrama triangular, cujos vértices são  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  e  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , correspondendo respectivamente aos minerais ortoclásio (Or), albita (Ab) e anortita (An). Reconhecem-se duas séries composicionais, a dos plagioclásios, que envolve a substituição entre Na e Ca e a série dos feldspatos alcalinos, que envolve a substituição entre Na e K.

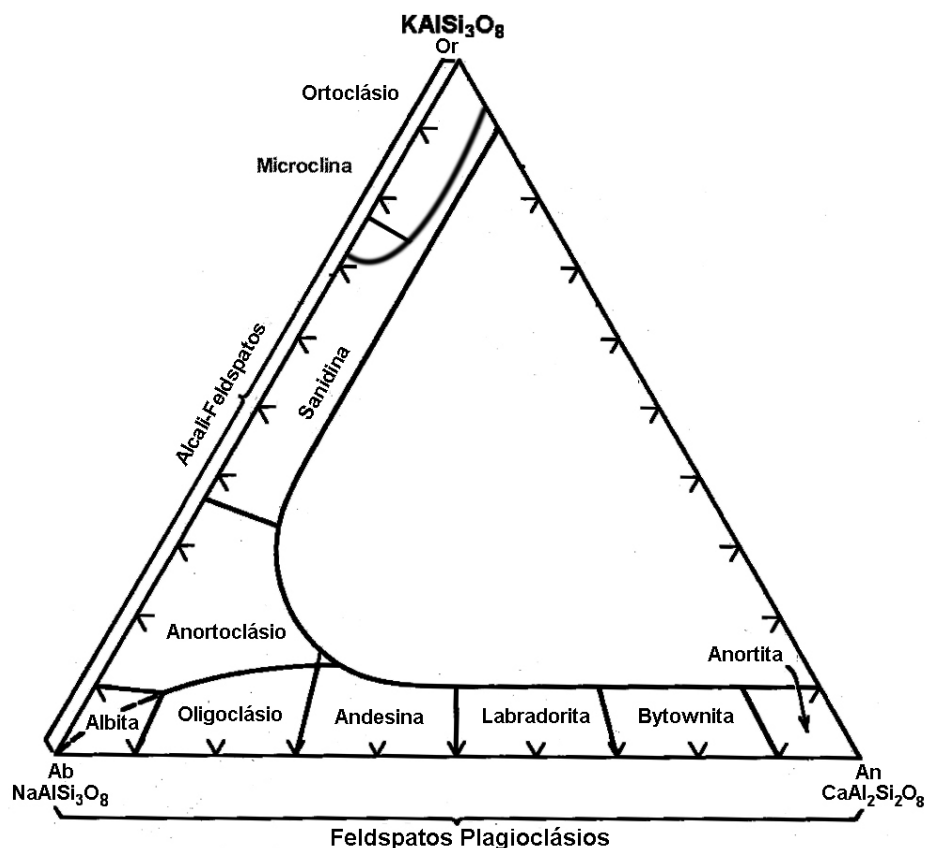
Os termos extremos da série dos plagioclásios, albita e anortita, ocorrem em rochas de composição química distinta. Plagioclásios sódicos são encontrados em rochas ácidas, isto é, contendo mais sílica, como os granitos. À medida que o conteúdo em

sílica diminui, o plagioclásio se torna mais cálcico. Frequentemente, encontram-se plagioclásios de composição intermediária entre albita e anortita.

As substituições envolvendo íons de cálcio e sódio na série dos plagioclásios provoca apenas ligeiras alterações nas dimensões da célula unitária, o que pode dificultar a caracterização de minerais da série dos plagioclásios.

A dificuldade em identificar os feldspatos plagioclásios pôde ser constatada no processo de busca (realizado pelo software) aos picos mais intensos dos minerais presentes no banco de dados e que apresentavam valores de  $d$  semelhantes aos valores de  $d$  do difratograma. Dentre os plagioclásios selecionados na busca, albita e anortita foram igualmente predominantes para diversas amostras.

Como exemplo do exposto acima, pode-se citar a amostra ITJ-01: no início do processo de sua caracterização, grande parte dos minerais sugeridos pelo banco de dados foram albita e anortita, sendo ambas igualmente frequentes, como pode ser visto na Figura 30.

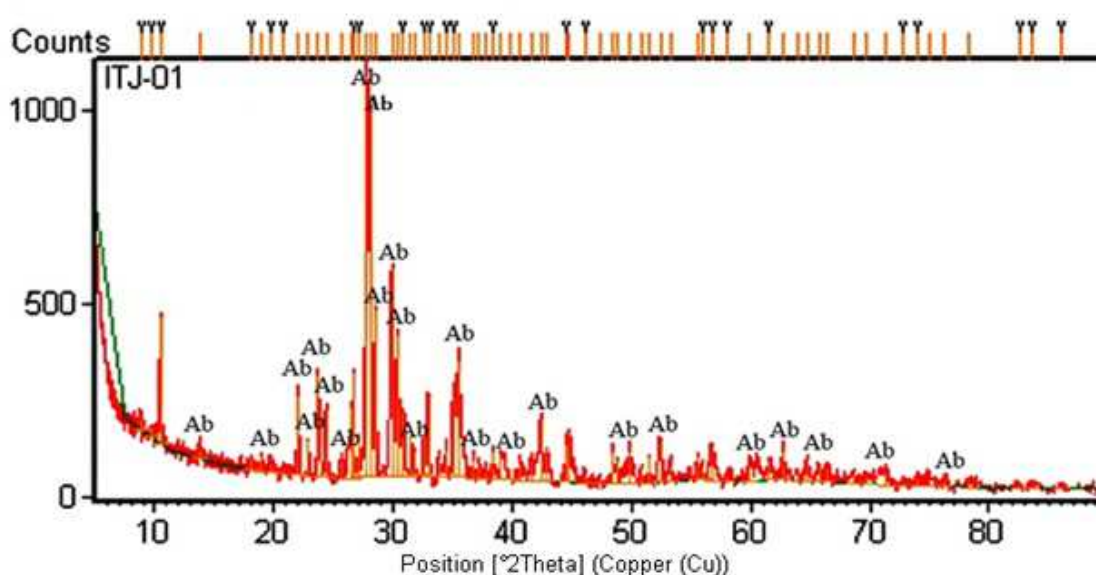


**Figura 29** - Diagrama da variação da composição de feldspatos (adaptado de KLEIN e HURLBUT, 1985).

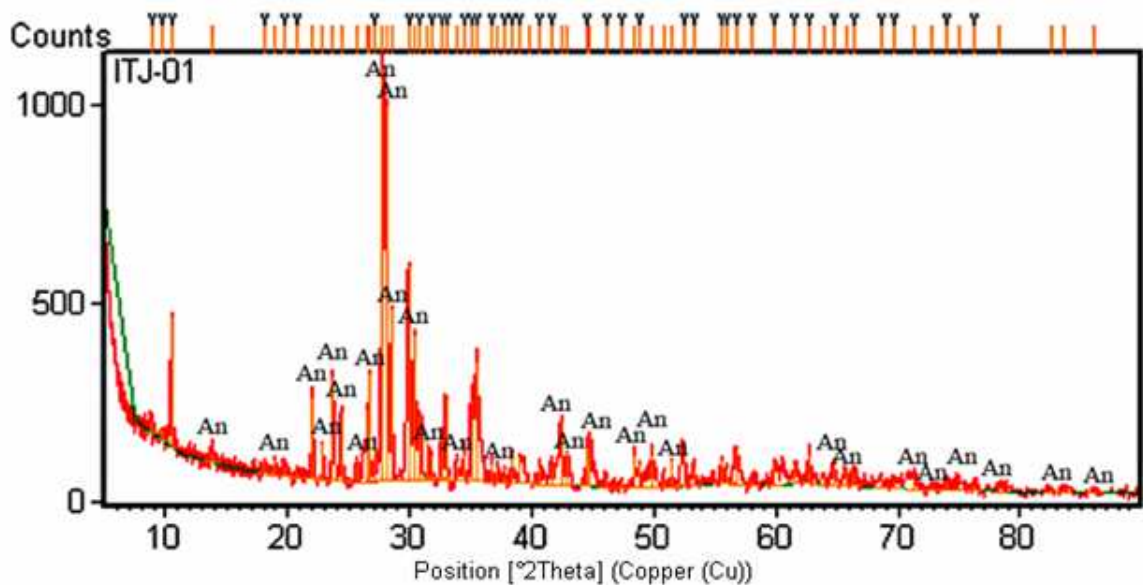
No.	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
1	00-018-1202	52	Anorthite, sodian	$(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$
2	00-020-0548	48	Albite, calcian	$(Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$
3	00-041-1480	46	Albite, calcian	$(Na, Ca)Al(Si, Al)_3O_8$
4	00-041-1483	45	Augite, aluminian	$Ca(Mg, Fe^{+3}, Al)(Si, Al)_2O_6$
5	00-020-0572	44	Albite	$NaAlSi_3O_8$
6	00-010-0393	44	Albite	$Na(Si_3Al)O_8$
7	00-041-1370	44	Diopside	$Ca(Mg, Al)(Si, Al)_2O_6$
8	00-041-1486	40	Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$
9	00-017-0318	40	Diopside	$CaMg(SiO_3)_2$
10	00-011-0654	40	Diopside	$CaMg(SiO_3)_2$
11	00-041-1481	39	Anorthite, sodian	$(Ca, Na)(Si, Al)_4O_8$
12	00-020-0528	39	Anorthite, sodian	$(Ca, Na)(Al, Si)_2Si_2O_8$

**Figura 30** - Imagem do banco de dados ICDD PDF2 indicando os 12 primeiros minerais candidatos à caracterização da amostra, apresentando minerais da série dos plagioclásios e do grupo dos piroxênios. Albite e anortita são representadas pela mesma quantidade de fichas.

Durante a caracterização mineralógica, observou-se que a amostra poderia ser caracterizada tanto pela albite quanto pela anortita, pelo fato destes minerais apresentarem valores de  $d$  muito próximos. As Figuras 31 e 32 apresentam difratogramas da amostra ITJ-01 identificada por ambos os plagioclásios citados.



**Figura 31** - Identificação de plagioclásio na amostra ITJ-01. Difratograma apresentando albite (Ab) como fase identificada (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).



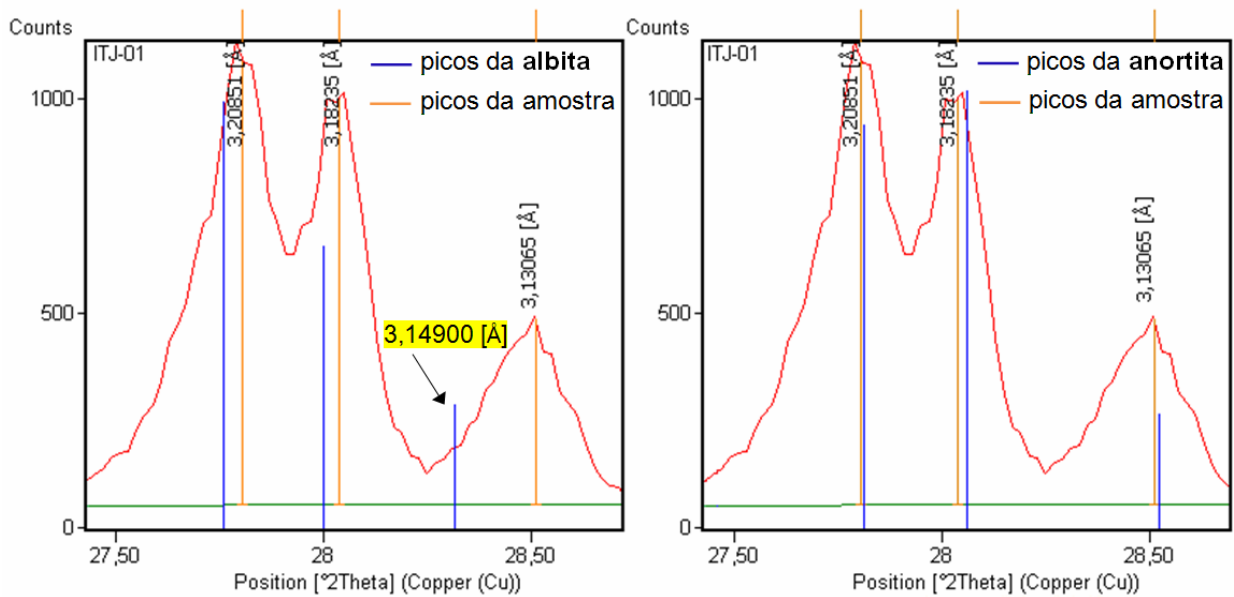
**Figura 32** - Identificação de plagioclásio na amostra ITJ-01. Difratoograma apresentando anortita (An) como fase identificada. A ausência de marcadores pretos sobre os prolongamentos dos picos indica os picos identificados (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Como observado nas Figuras 31 e 32, ambos os minerais apresentam picos no difratograma na região dos plagioclásios, gerando incerteza na determinação do mineral. O fato de a albita ter apresentado mais picos que a anortita não foi suficiente para determinar o mineral, dando, assim, prosseguimento à avaliação de outros parâmetros da análise, sendo:

- Comparação entre os valores das distâncias interplanares do difratograma e dos padrões de referência da albita e da anortita (Tabela 7);
- Análise visual da posição dos picos dos minerais no difratograma (Figura 33).

**Tabela 7** - Variação entre distâncias interplanares da amostra ITJ-01 e padrões de referência

Picos mais intensos da região dos plagioclásios (27 a 29° 2θ)	Amostra ITJ-01	Albita (ficha 00-020-0548)		Anortita (ficha 00-041-1481)	
	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	Variação de <i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	Variação de <i>d</i> (Å)
1	<b>3,20851</b>	3,21100	$2,5 \times 10^{-3}$	3,20522	$3,3 \times 10^{-3}$
2	<b>3,18235</b>	3,18400	$1,6 \times 10^{-3}$	3,17723	$5,1 \times 10^{-3}$
3	<b>3,13065</b>	<b>3,14900</b>	$1,8 \times 10^{-2}$	3,12702	$3,6 \times 10^{-3}$



**Figura 33** - Visão ampliada da região dos picos mais intensos dos plagioclásios no difratograma, apresentado picos da albita e picos da anortita (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Conforme apresentado na Tabela 7, houve uma diferença da ordem de  $10^{-2}$  Å entre um dos picos da albita e o pico correlato do difratograma, sendo considerada uma diferença elevada com relação às diferenças entre os outros picos (da ordem de  $10^{-3}$  Å). Essa elevada diferença é claramente percebida na Figura 33, onde o pico 3,14900 referente à albita encontra-se bem distante do pico 3,13065 do difratograma. Em contrapartida, o pico correlato da anortita encontra-se sobreposto ao pico do difratograma. Diante de tais observações, pôde-se concluir que a anortita é o plagioclásio presente na constituição mineralógica da amostra.

Além da anortita, outros minerais foram identificados na amostra. Assim, o resultado da caracterização mineralógica da amostra ITJ-01 foi: anortita *sódica*<sup>4</sup>, augita (grupo dos piroxênios), hornblenda (grupo dos anfibólios) e biotita (grupo das micas).

<sup>4</sup> O termo anortita *sódica* diz respeito a um plagioclásio de composição química intermediária. O uso desta nomenclatura é descrito detalhadamente no próximo item intitulado *identificação de minerais intermediários da série dos plagioclásios*.

### **Composição química de rocha total**

Por meio de fluorescência de raios X, foram realizadas análises para determinação de *elementos maiores* nas amostras (elementos de concentração comumente superior a 1% em massa na composição da crosta terrestre) (PRESS *et al.*, 2006). As concentrações dos óxidos dos elementos maiores dosados nas amostras são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8** - Concentração de óxidos maiores nas amostras obtidos por FRX

Amostra	Concentração (%)								SOMA
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	
ITB-01	52,00	19,26	7,83	1,67	4,60	6,34	4,96	1,60	98,26
ITB-02	64,40	17,38	3,53	5,73	3,55	2,00	1,64	0,79	99,02
ITB-03	69,07	17,42	2,75	1,93	5,11	2,23	0,79	0,29	99,59
ITB-04	53,10	16,08	7,40	6,14	2,15	6,40	5,61	1,28	98,16
ITP-01	48,14	15,00	14,64	1,70	3,21	8,36	6,37	1,63	99,05
ITP-02	42,13	16,74	15,33	1,32	3,32	8,78	7,35	3,40	98,37
ITP-03	70,31	16,07	1,90	4,93	3,67	1,65	0,74	0,26	99,53
ITP-04	46,40	16,43	11,81	1,65	2,70	11,07	8,22	0,95	99,23
ITP-05	49,55	19,22	7,54	4,72	3,83	6,00	5,50	1,60	97,96
ITP-06	48,90	17,90	9,11	3,11	2,53	7,87	7,48	1,47	98,37
IBI-01	53,85	21,03	6,25	2,63	4,44	6,56	3,14	0,96	98,86
IBI-02	67,16	17,88	2,37	1,94	5,07	3,27	1,50	0,34	99,53
IBI-03	54,55	18,03	7,16	5,06	3,88	5,50	3,34	0,70	98,22
IBI-04	47,26	19,22	12,42	0,30	4,30	8,95	5,04	1,47	98,96
IBI-05	68,91	17,13	2,15	1,53	5,28	3,11	1,13	0,30	99,54
ITJ-01	44,90	16,85	12,72	0,46	3,14	11,86	6,68	2,30	98,91
ITJ-02	44,00	17,14	12,05	0,90	3,00	10,93	9,46	1,72	99,20
ITJ-03A	56,88	19,17	6,88	1,23	4,14	6,47	3,84	0,59	99,20
ITJ-03B	40,33	16,04	15,21	0,89	2,54	11,30	8,56	3,86	98,73
ITJ-04	46,17	12,79	18,26	1,01	4,50	8,56	4,72	2,87	98,88
ITJ-05	46,16	25,70	5,97	1,50	4,43	10,31	2,66	1,36	98,09
ITO-01	69,37	17,20	1,33	5,43	4,34	1,20	0,55	0,22	99,64
ITO-02	64,50	16,84	5,20	5,19	3,41	2,37	1,12	0,69	99,32
ITO-03	68,38	18,38	1,57	3,62	4,94	1,85	0,64	0,24	99,62
ITO-04	70,36	16,55	2,76	0,93	4,23	3,66	0,79	0,34	99,62
IGA-01	66,44	15,37	5,60	5,88	2,81	0,93	1,40	0,94	99,37
IGA-02	68,51	17,80	2,22	3,82	4,40	2,05	0,64	0,28	99,72
IGA-03	49,57	8,97	9,40	0,48	0,70	13,57	16,38	0,24	99,31
IGA-04	66,53	17,78	2,44	5,61	3,94	1,95	0,83	0,41	99,49
IGA-05	69,14	16,86	2,04	5,21	3,82	1,71	0,66	0,28	99,72

As concentrações de óxido de cálcio (CaO) e de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) encontradas para a amostra ITJ-01 foram 11,86% e 3,14%, respectivamente, ou seja, Ca > Na. Tal resultado foi condizente com aquele obtido pela DRX, em que o plagioclásio identificado foi a anortita (feldspato cálcico).

Assim como a amostra ITJ-01, todas as demais amostras que apresentaram anortita em sua constituição mineralógica, mediante resultados da DRX, apresentaram Ca > Na.

As amostras que apresentaram albita pura (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) na caracterização mineralógica por DRX também tiveram resultados coerentes com a análise química, pois apresentaram concentrações de Na > Ca.

No entanto, esta prática de conjugação da composição química do mineral com a análise química da rocha foi usada apenas para orientar a análise mineralógica, uma vez que não se pode garantir que o cálcio total dosado na rocha seja proveniente apenas da anortita, já que outros minerais que possuem cálcio em suas composições químicas também estão presentes nas rochas, como, por exemplo, os minerais augita e hornblenda.

Assim como as concentrações de Ca e Na, os teores de potássio (K) e de sílica (SiO<sub>2</sub>) foram utilizados para orientar a caracterização mineralógica, subsidiando a identificação de feldspatos potássicos e de quartzo, respectivamente.

### ***Identificação de minerais intermediários da série dos plagioclásios***

Por meio da caracterização mineralógica por DRX foram identificados os seguintes plagioclásios nas amostras:

- Anortita sódica

Fichas de referência: 00-018-1202 - (Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

00-041-1481 - (Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

00-020-0528 - (Ca,Na)(Al,Si)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

- Albita cálcica  
Fichas de referência: 00-041-1480 -  $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$   
00-020-0548 -  $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$
- Albita (pura)  
Ficha de referência: 00-020-0554 -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Entretanto, mineralogicamente, não há *albita cálcica* e *anortita sódica*, pois, como visto no diagrama dos feldspatos (Figura 29), a albita e a anortita localizam-se nas extremidades da série dos plagioclásios, sendo a albita o extremo sódico e a anortita o extremo cálcico da série.

A diferente nomenclatura atribuída aos padrões de referência corresponde a resultados de análise química contidos nas fichas, expressos em concentrações relativas de cálcio e sódio ou de albita (Ab) e anortita (An), sendo, por vezes, o potássio e o ortoclásio (extremo potássico) também expressos nas concentrações.

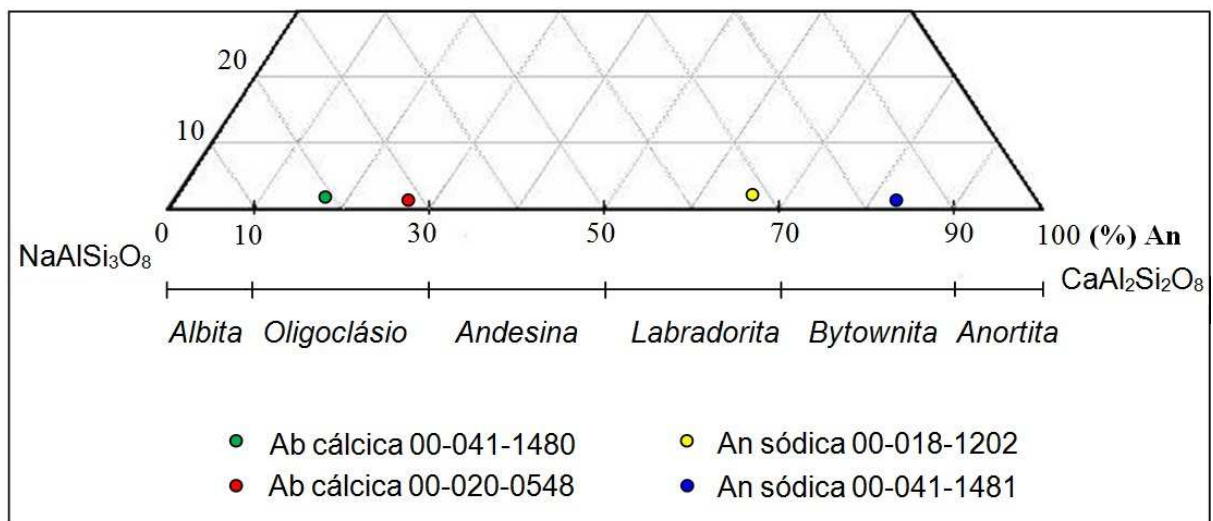
As composições químicas relativas dos plagioclásios referentes às fichas selecionadas são:

- Albita cálcica 00-041-1480 \_\_\_\_\_  $[\text{Na}_{0,76}; \text{Ca}_{0,19}; \text{K}_{0,05}]$
- Albita cálcica 00-020-0548 \_\_\_\_\_ Ab 71; An 29
- Anortita sódica 00-018-1202 \_\_\_\_\_ An 67,2 ; Ab 31,5; Or 1,3
- Anortita sódica 00-041-1481 \_\_\_\_\_  $[\text{Ca}_{0,83}; \text{Na}_{0,17}]$
- Anortita sódica 00-020-0528 \_\_\_\_\_ não informado.

Diante desses resultados e baseando-se nas quantidades relativas de albita e anortita (Tabela 9), foi possível identificar os minerais intermediários da série dos plagioclásios (Figura 34).

**Tabela 9** - Quantidades relativas de albita e anortita (DANA, 1969)

	% de Albita	% de Anortita
Albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	100-90	0-10
Oligoclásio	90-70	10-30
Andesina	70-50	30-50
Labradorita	50-30	50-70
Bytownita	30-10	70-90
Anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	10-0	90-100



**Figura 34** - Identificação de minerais intermediários da série dos plagioclásios

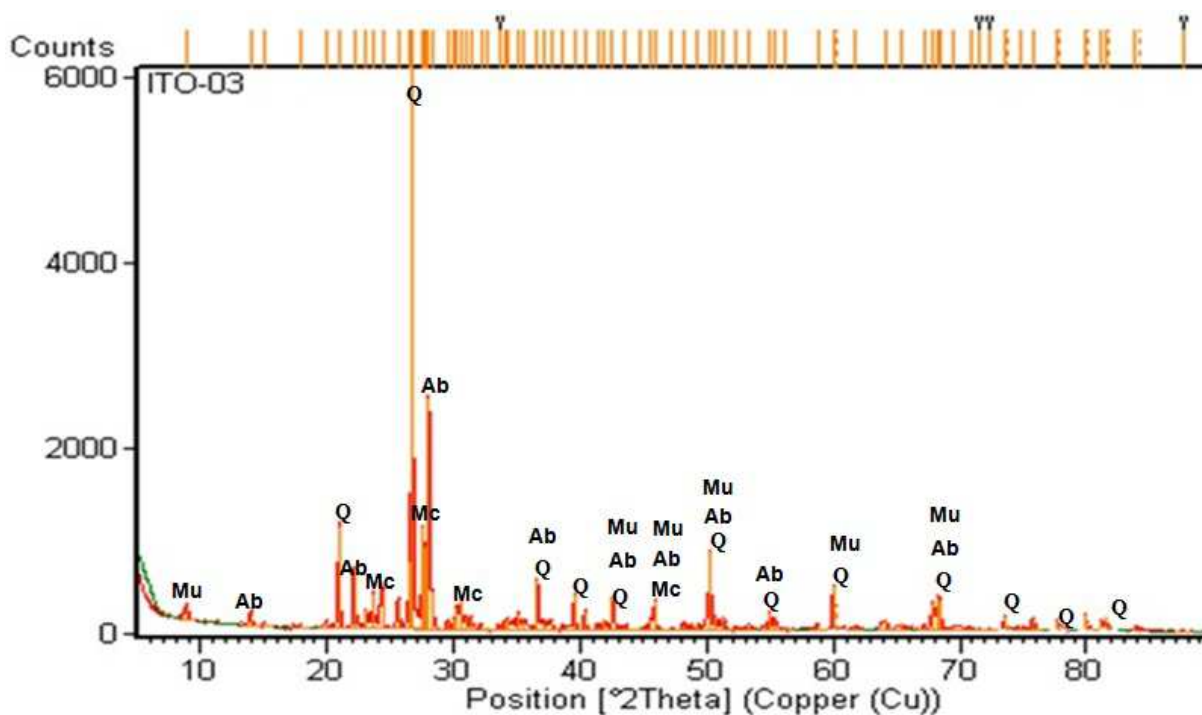
Assim, todas as amostras inicialmente identificadas como *albita cálcica* pela DRX foram classificadas como oligoclásio, e as amostras identificadas com as fichas *anortita sódica* 00-018-1202 e 00-041-1481, como labradorita e bytownita, respectivamente.

Pelo fato de a ficha 00-020-0528 não apresentar resultados de análise química, foi mantida a classificação *anortita sódica* para as amostras identificadas com aquela ficha, ressaltando-se, porém, a inexistência da espécie *anortita sódica* na mineralogia.

### ***Separação magnética como método auxiliar à DRX***

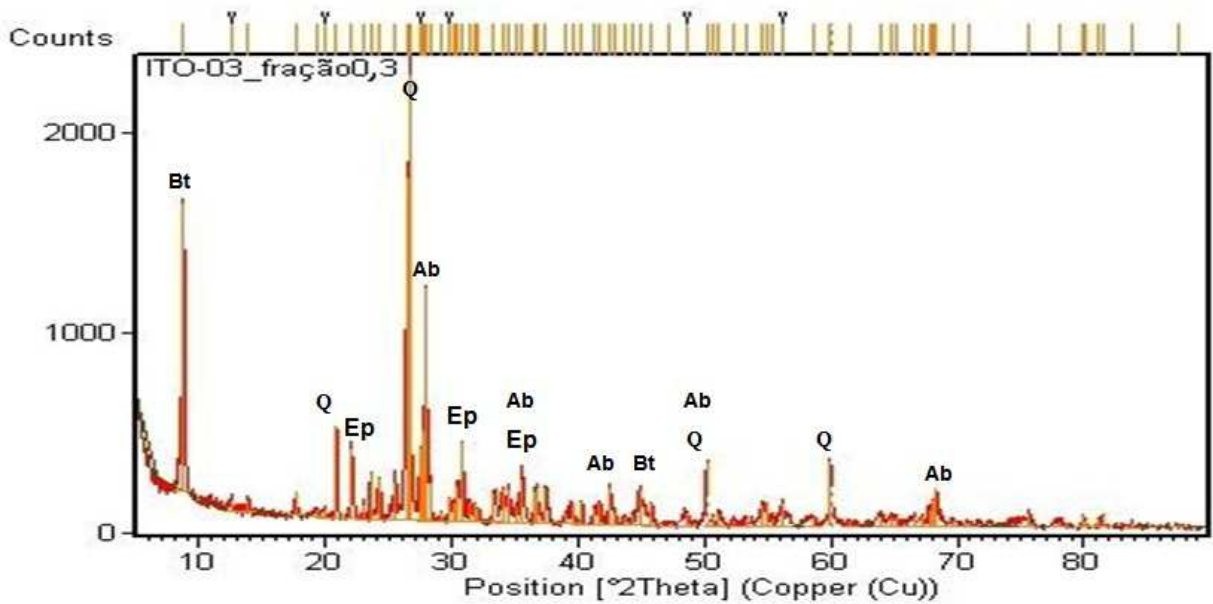
Para a grande maioria das amostras, a caracterização mineralógica por DRX permitiu identificar apenas os minerais principais, não sendo possível a identificação de minerais acessórios, os quais são os principais concentradores de ETR em alguns tipos de rocha (CLARK, 1984). Diante disso, duas amostras foram submetidas à separação magnética no Frantz, ITO-03 e ITP-04, objetivando separar frações de minerais acessórios para posterior identificação por DRX.

A caracterização mineralógica da amostra total ITO-03, como era esperado, apresentou apenas os minerais principais constituintes da rocha amostrada, como pode ser visto na Figura 35.



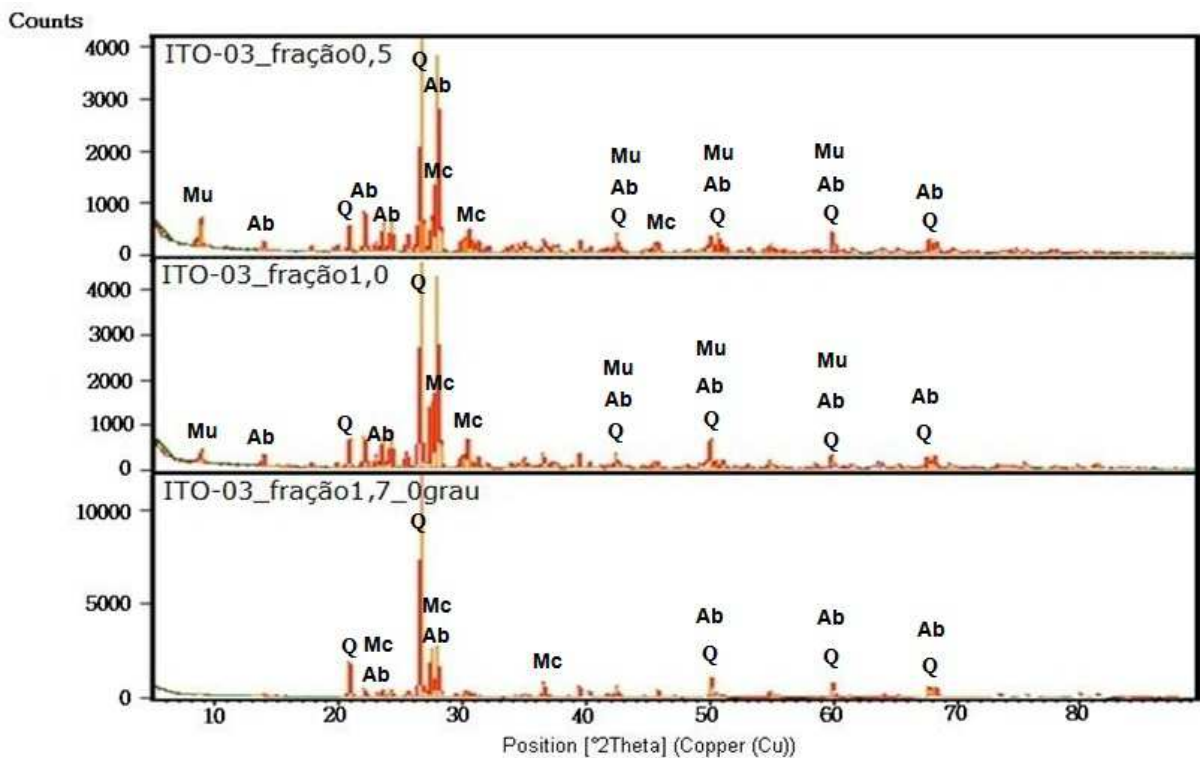
**Figura 35** - Caracterização mineralógica da amostra total ITO-03, apresentando os minerais principais constituintes da rocha amostrada: quartzo (Q), albita cálcica (Ab), microclina (Mc) e muscovita (Mu) (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Todas as frações da amostra ITO-03 obtidas pelo Frantz foram caracterizadas pela DRX e apenas na fração obtida a 0,3 A de corrente foi identificado um mineral acessório, o epidoto. A Figura 36 traz o difratograma da referida fração, apresentando o mineral epidoto como uma das fases identificadas.



**Figura 36** - Caracterização mineralógica da fração da amostra ITO-03 obtida por separação magnética a 0,3 A de corrente, apresentando o mineral acessório epidoto (Ep), além dos minerais biotita (Bt), quartzo (Q) e albita cálcica (Ab) (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

As demais frações apresentaram os mesmos minerais caracterizados na amostra total, como mostra a Figura 37.

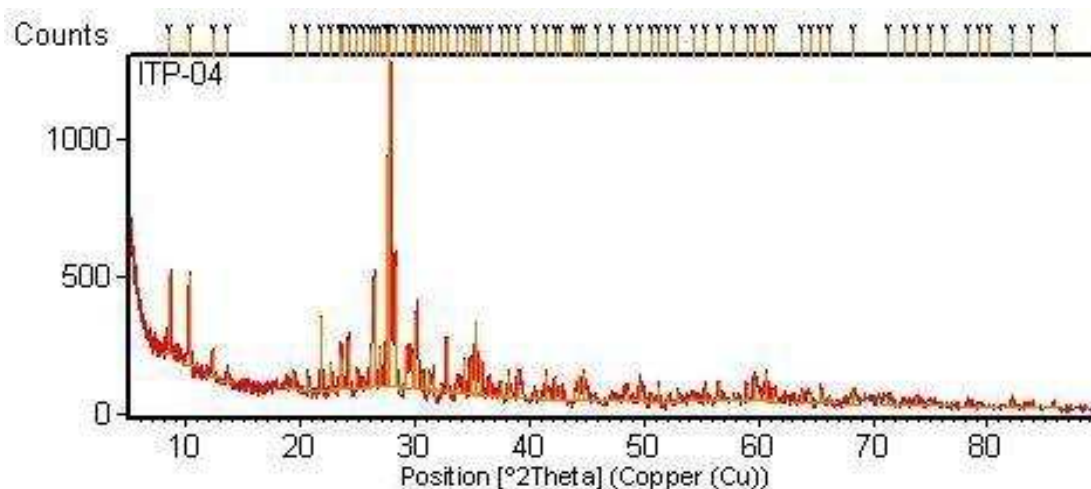


**Figura 37** - Difratogramas das frações 0,5, 1,0 e 1,7 A da amostra ITO-03 obtidas no Frantz apresentando os minerais presentes na amostra total: quartzo (Q), albita cálcica (Ab), microclina (Mc) e muscovita (Mu) (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Como pode ser visto nos difratogramas da amostra ITO-03, o separador magnético Frantz não foi capaz de separar os minerais da amostra, mas sim concentrá-los. A incapacidade para a separação mineral pode ser atribuída a muitos fatores, como inclinação vertical e horizontal da calha, intensidade de vibração da calha (velocidade de escoamento das partículas), quantidade de material alimentado no funil, intensidade de vibração do funil, tamanho das partículas e intervalo das intensidades de corrente selecionadas. Contudo, acredita-se que uma das principais razões para a separação ineficiente seja o fato de amostra ter sido submetida a cada intensidade de corrente apenas uma vez. Amostras submetidas a uma mesma corrente por mais vezes podem apresentar maior eficácia na separação mineral.

Embora não tenha sido possível realizar a separação dos minerais, o método mostrou-se eficiente, pois a simples concentração das fases possibilitou a identificação de um mineral acessório, o qual não pôde ser determinado na amostra total.

Com relação à amostra ITP-04, não foi possível realizar a caracterização mineralógica da amostra total. Assim como as demais amostras de rochas que foram caracterizadas, o difratograma de ITP-04 apresentou um número excessivo de picos (Figura 38). Todavia, tal excesso de picos, em conjunto, favoreceu a indicação de minerais pouco prováveis à constituição das amostras pelo banco de dados ICDD PDF2, como pode ser visto na Figura 39.



**Figura 38** - Difratograma da amostra total ITP-04 apresentando número excessivo de picos (X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Selected Candidate: 00-018-1202

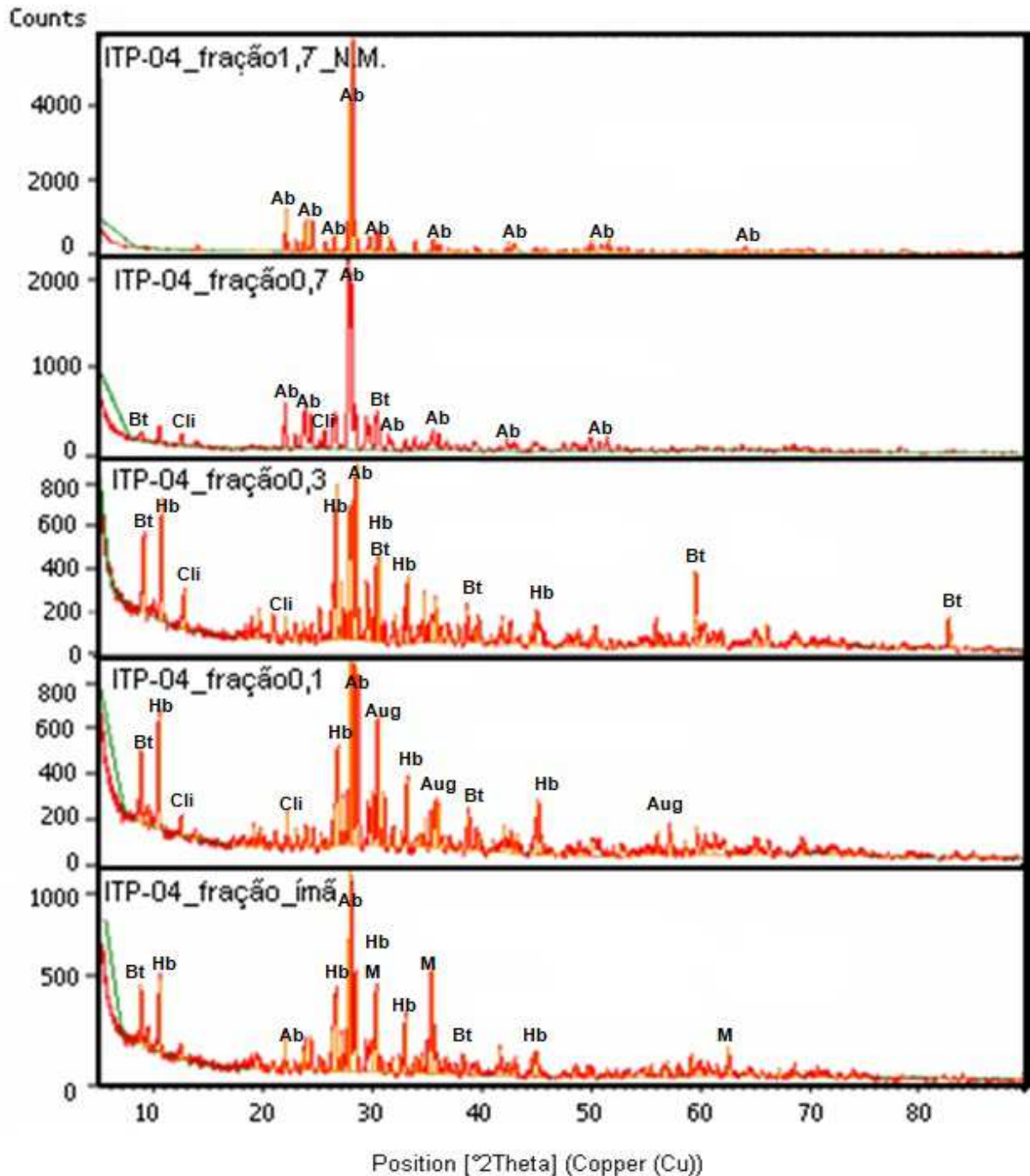
No.	Ref. Code	S.	Compound Name	Chemical Formula
1	00-023-0118	45	Ferroactinolite	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
2	00-038-0448	38	Opal	SiO <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O
3	00-031-0615	38	Sekaninaite, syn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
4	00-017-0746	38	Pyrochlore	(Ca, Na) <sub>2</sub> (Nb, Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> F
5	00-017-0525	38	Sekaninaite, syn	Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
6	00-026-1373	36	Ferrorichterite, syn	Na <sub>2</sub> Ca Fe <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
7	00-014-0466	36	Boron phlogopite, syn	K Mg <sub>3</sub> B Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>
8	00-031-0616	35	Sekaninaite	Fe <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
9	00-018-1202	33	Anorthite, sodian, intermed..	(Ca, Na)(Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
10	00-010-0361	32	Anorthoclase, syn	Na <sub>0.71</sub> K <sub>0.29</sub> Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
11	00-029-1258	32	Ferrohornblende, sodian	(Na, K) Ca <sub>2</sub> (Fe, Mg) <sub>5</sub> (Al, Si)...
12	00-040-0496	30	Esseneite	Ca Fe Al Si O <sub>6</sub>
13	00-042-1432	29	Efremovite	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
14	00-020-0528	29	Anorthite, sodian, ordered	(Ca, Na)(Al, Si) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
15	00-029-0865	28	Kanoite	(Mn, Mg) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )

**Figura 39** - Indicação de minerais para a caracterização da amostra total de ITP-04. Detalhe para o plagioclásio *anortita sódica* indicado como nono candidato (X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

Como todas as amostras apresentaram composições mineralógicas similares, sendo que houve a identificação de plagioclásio em quase todas as amostras, supunha-se que ITP-04 também fosse constituída por plagioclásio, contudo a indicação da anortita (provável à caracterização) na nona colocação no banco de dados gerou dúvidas quanto à sua escolha.

Diante da incerteza na interpretação do difratograma, a amostra ITP-04 foi submetida à separação magnética não apenas com o objetivo de determinar minerais acessórios, mas, sobretudo, para auxiliar a caracterização mineralógica da amostra total.

A Figura 40 apresenta as caracterizações mineralógicas de algumas das frações obtidas no Frantz.



**Figura 40** - Difratogramas da amostra ITO-03 das seguintes frações: 1,7 não magnética (N.M.), 0,7, 0,3 e 0,1 A obtidas no Frantz e fração magnética ao ímã. Difratogramas apresentando albita cálcica (Ab), biotita (Bt), clinocloro (Cli), magnésio-hornblenda (Hb), augita (Aug) e muscovita (M) (modificado de X' PERT HIGH SCORE PLUS, 2006).

A separação magnética da amostra ITP-04 em diversas frações possibilitou a obtenção de difratogramas com menor número de picos e com picos mais bem

definidos e de maiores intensidades relativas, o que favoreceu a interpretação dos espectros e, conseqüentemente, a caracterização mineralógica.

A fração 1,7 não magnética (N.M) corresponde à última fração obtida no Frantz, em que a amostra foi submetida a 1,7 A e não foi atraída pelo magneto do separador, concentrando os minerais de menor susceptibilidade magnética presentes na amostra. Como pode ser visto na Figura 39, na fração 1,7 N. M., a albita *cálcica* foi identificada como o plagioclásio constituinte da rocha, diferentemente do que ocorria na análise total da amostra, em que o banco de dados sugeria a anortita *sódica* como o provável plagioclásio (Figura 39).

Na fração 0,7 A, além da albita, foram identificados a biotita e o clinocloro; e na fração 0,3 A, a hornblenda. Na fração 0,1 A, o piroxênio augita foi identificado, além dos minerais já citados. Já na fração obtida com o ímã, os picos da augita e o do clinocloro desaparecem e a magnetita é identificada. Em se tratando de minerais acessórios concentradores de ETR, nenhum desses foi encontrado nas frações obtidas pelo Frantz.

De posse dos resultados de caracterização mineralógica de cada fração, pôde-se chegar à composição mineralógica da rocha total, sendo: albita *cálcica* (plagioclásio), hornblenda (anfibiólio), biotita (mica), augita (piroxênio), clinocloro (clorita) e magnetita (óxido).

Com exceção da amostra ITP-04, todas as amostras *totais* foram caracterizadas por DRX. Para determinar a constituição mineralógica de ITP-04 foi necessário recorrer a um método de separação de minerais (no caso, separação magnética) para possibilitar as análises por DRX. Assim, pôde-se concluir que é *possível* realizar a caracterização mineralógica de rochas por DRX, contudo, o referido método não é o mais adequado para análise de materiais que possuem muitas fases a serem identificadas - como é o caso das rochas - pois o grande número de fases minerais gera um excesso de picos, podendo haver sobreposição dos mesmos e induzir a identificações errôneas.

A Tabela 10 apresenta os resultados da caracterização mineralógica das amostras *totais* por DRX.

**Tabela 10 - Caracterização mineralógica das amostras por DRX**

ITABUNA (ITB)					
ITB-01	ITB-02	ITB-03	ITB-04		
Oligoclásio Quartzo Clinocloro Mg-hornblenda* Microclina	Quartzo Microclina Oligoclásio Clinocloro	Quartzo Oligoclásio	Microclina Oligoclásio Quartzo Biotita Mg-hornblenda Clinocloro		
ITAPÉ (ITP)					
ITP-01	ITP-02	ITP-03	ITP-04	ITP-05	ITP-06
Mg-hornblenda Oligoclásio Clinocloro Epidoto	Mg-hornblenda <i>Anortita sódica</i> Clinocloro	Oligoclásio Quartzo Microclina	Oligoclásio Mg-hornblenda Biotita Augita Clinocloro Magnetita	Oligoclásio Microclina Biotita Mg-hornblenda	Labradorita Biotita Augita Clinocloro Microclina Quartzo
IBICARÁ (IBI)					
IBI-01	IBI-02	IBI-03	IBI-04	IBI-05	
Oligoclásio Quartzo Microclina Biotita Diopsídio	Oligoclásio Quartzo Microclina	Oligoclásio Microclina Enstatita	Oligoclásio Augita Enstatita	Quartzo Oligoclásio Microclina Biotita	
ITAJU DO COLÔNIA (ITJ)					
ITJ-01	ITJ-02	ITJ-03A	ITJ-03B	ITJ-04	ITJ-05
Bytownita Augita Mg-hornblenda Biotita	Mg-hornblenda <i>Anortita sódica</i> Clinocloro Augita	Oligoclásio Quartzo Diopsídio	Augita Labradorita Mg-hornblenda Biotita Ilmenita	Oligoclásio Mg-hornblenda Fe-hornblenda** Allanita	Oligoclásio Biotita Ortooclásio Fluoroapatita
ITORORÓ (ITO)					
ITO-01	ITO-02	ITO-03	ITO-04		
Quartzo Albita Microclina Biotita	Quartzo Albita Microclina Biotita	Quartzo Albita Microclina Sericita	Quartzo Albita Microclina Biotita		
ITAPETINGA (IGA)					
IGA-01	IGA-02	IGA-03	IGA-04	IGA-05	
Quartzo Microclina Biotita Oligoclásio	Quartzo Oligoclásio Microclina Biotita	Tremolita	Quartzo Oligoclásio Microclina Biotita	Quartzo Oligoclásio Microclina Biotita	

\* Magnésio-hornblenda

\*\* Ferro-hornblenda

Minerais acessórios concentradores de ETR destacados em azul

#### 4.1.2. Caracterização Mineralógica por Microscopia Óptica

Do número total de amostras coletadas no campo, 27 foram analisadas por microscopia óptica, com os seguintes objetivos:

- Determinar a composição mineralógica das amostras e comparar os resultados obtidos com a caracterização mineralógica realizada por DRX;
- Identificar os minerais acessórios, principais concentradores de ETR, não caracterizados por DRX.

Os resultados de composição mineralógica das amostras são apresentados pela Tabela 9.

Como pode ser visto na referida tabela, foram identificados os minerais (principais e acessórios) constituintes das amostras e foi determinado o tipo de rocha correspondente a cada amostra.

Comparando os resultados obtidos pelo método da DRX e pelo método da microscopia óptica, pôde-se observar que quase a totalidade dos minerais identificados por DRX foi também identificada pela microscopia óptica, confirmando os resultados obtidos pela DRX e validando este método para identificação de minerais principais – uma vez que, na maioria das amostras, a DRX foi capaz de identificar apenas os minerais principais.

A microscopia não possibilitou a identificação de alguns minerais, senão de seus grupos, como ocorreu ao se identificar *clorita* e *plagioclásio*. Assim, a identificação dos minerais pertencentes a estes grupos foi realizada por meio da DRX, onde o clinocloro foi o mineral identificado pertencente ao grupo das cloritas e albita, oligoclásio, labradorita e bytownita foram os plagioclásios encontrados.

Na maioria das amostras, não foi possível identificar os minerais acessórios por meio da DRX, devido à quantidade relativa destes minerais na rocha, o que dificulta a identificação dos mesmos, como pode ser visto no item intitulado *separação magnética como método auxiliar à DRX*. Todavia, mediante a microscopia óptica, foi possível identificar os minerais acessórios, como mostra a Tabela 11.

**Tabela 11 - Composição mineralógica das amostras por microscopia óptica**

LÂMINAS ITB						
Lâmina	ITB-01	ITB-02	ITB-03	ITB-04		
<b>Mineralogia</b>	Feldspato potássico Plagioclásio Hornblenda Clorita Quartzo Hidróxidos Minerais opacos <i>Apatita</i>	Plagioclásio Quartzo Minerais opacos Clorita <i>Epidoto</i> <i>Apatita</i> <i>Zircão</i> Caulinita	Quartzo Plagioclásio Biotita Hornblenda Opacos e hidróxidos Biotita	Não houve lâmina		
<b>Rocha</b>	Granulito quartzo-feldspático	Granulito quartzo-feldspático	Granulito quartzo-feldspático			
LÂMINAS ITP						
Lâmina	ITP-01	ITP-02	ITP-03	ITP-04	ITP-05	ITP-06
<b>Mineralogia</b>	Plagioclásio Hornblenda Clorita Opacos <i>Clinozoisita</i> <i>Epidoto</i>	Plagioclásio Augita alterando para clorita e serpentina Hornblenda Opacos Carbonatos	Microclina pertítica** Clinopiroxênio augita Ortopiroxênio enstatita Opacos	Augita Plagioclásio Hornblenda Opacos Biotita Clorita	Microclina pertítica** Plagioclásio Biotita Augita alterada para clorita <i>Apatita</i> <i>Epidoto</i> <i>Clinozoisita</i> Hidróxidos e carbonatos	Microclina Hiperstênio Augita Biotita Plagioclásio Quartzo Hidróxidos <i>Apatita</i>
<b>Rocha</b>	Indefinida *	Gabro	Granulito quartzo-feldspático	Piroxênio granulito	Granulito quartzo-feldspático	Charnockito
LÂMINAS IBI						
Lâmina	IBI-01	IBI-02	IBI-03	IBI-04	IBI-05	
<b>Mineralogia</b>	Microclina Plagioclásio Quartzo Diopsídio Enstatita <i>Apatita</i> Biotita e opacos	Quartzo Microclina pertítica Plagioclásio Hiperstênio Hidróxido <i>Apatita</i> Opacos	Diopsídio Microclina pertítica** Enstatita Quartzo Biotita <i>Apatita</i> Opacos	Hiperstênio alterado para serpentina Augita Plagioclásio Óxido	Quartzo Microclina pertítica** Biotita Hornblenda Plagioclásio <i>Clinozoisita</i>	
<b>Rocha</b>	Charnockito	Charnockito	Charnockito	Norito	Granulito quartzo-feldspático	

\* Indefinida, devido ao avançado estágio de alteração.

\*\* Microclina com intercrescimento de plagioclásio sódico.  
Minerais acessórios concentradores de ETR destacados em azul.

**Tabela 11 – Composição mineralógica das amostras por microscopia óptica - continuação**

LÂMINAS ITJ						
Lâmina	ITJ-01	ITJ-02	ITJ-03A	ITJ-03B	ITJ-04	ITJ-05
<b>Mineralogia</b>	Plagioclásio Clinopiroxênio (augita e titano-augita) Hornblenda Ortopiroxênio (enstatita) Opacos Biotita Boulingita	Plagioclásio <b>Epidoto</b> <b>Clinozoisita</b> Hornblenda	Não houve lâmina	Plagioclásio Augita (passando a hornblenda) Opacos Biotita Boulingita	Hornblenda Plagioclásio Opacos <b>Epidoto</b> Biotita <b>Allanita</b>	Ortoclásio perítico Plagioclásio Augita Biotita Quartzo <b>Apatita</b> Opacos
<b>Rocha</b>	Gabro	Indefinida *		Contato basalto - diabásio	Piroxênio granulito	Granulito quartzo-feldspático
LÂMINAS ITO						
Lâmina	ITO-01	ITO-02	ITO-03	ITO-04		
<b>Mineralogia</b>	Quartzo Microclina Plagioclásio Biotita <b>Granada</b>	Microclina Plagioclásio Quartzo Biotita Hidróxido de ferro	Microclina Plagioclásio Quartzo Biotita	Microclina Plagioclásio <b>Epidoto</b> Óxido Biotita		
<b>Rocha</b>	Granulito quartzo-feldspático	Gnaisse	Gnaisse	Granulito quartzo-feldspático		
LÂMINAS IGA						
Lâmina	IGA-01	IGA-02	IGA-03**	IGA-04	IGA-05	
<b>Mineralogia</b>	Microclina Quartzo Plagioclásio Biotita	Quartzo Plagioclásio Microclina Biotita Minerais opacos Muscovita <b>Zircão</b>	Piroxênio (augita) Anfibólio (tremolita)	Quartzo Microclina Plagioclásio Biotita Muscovita Clorita <b>Apatita</b> <b>Zircão</b>	Não houve lâmina	
<b>Rocha</b>	Granulito quartzo-feldspático	Granulito quartzo-feldspático	Piroxenito	Granulito quartzo-feldspático		

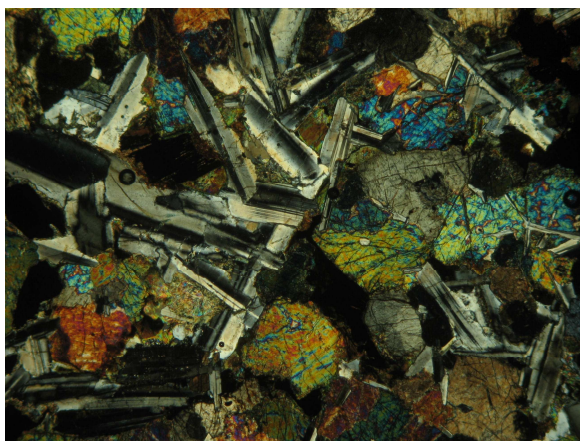
\* Indefinida, devido ao avançado estágio de alteração.

\*\* Não se sabe se a amostra é representativa do que ocorre no campo, ou se é uma porção restrita. Minerais acessórios concentradores de ETR destacados em azul.

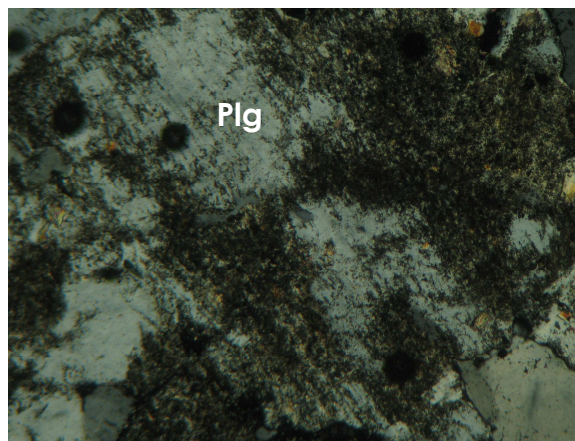
Considerando que a DRX possibilitou a identificação dos minerais principais (ao passo que a microscopia não foi capaz de identificar alguns minerais, mas sim seus grupos) e a microscopia óptica permitiu identificar os minerais acessórios nas amostras totais, ambos os métodos podem ser considerados complementares para a caracterização mineralógica de rochas.

Além da composição mineralógica, foi determinado o tipo de rocha correspondente a cada amostra, entretanto, não foi possível realizar tal determinação para algumas amostras, devido ao avançado estágio de alteração das mesmas. Mediante a descrição das lâminas delgadas, foi constatado que a maioria das amostras analisadas corresponde a rochas metamórficas e uma pequena minoria a rochas ígneas. As rochas metamórficas encontradas foram *granulito quartzo-feldspático*, *piroxênio granulito*, *charnockito*, *norito* e *gnaisse*. Já as rochas ígneas encontradas foram *gabro*, *basalto*, *diabásio* e *piroxenito*.

As Figuras 41 e 42 correspondem a fotomicrografias de duas amostras analisadas, apresentando a visão geral de uma rocha (Figura 41) e uma rocha evidenciando um mineral em estágio de alteração (Figura 42).



**Figura 41** - Fotomicrografia de gabro. (Fotomicrografia em luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 2,5 X. Amostra ITJ-01).



**Figura 42** - Fotomicrografia de alteração de plagioclásio (Plg). (Fotomicrografia em luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 10 X. Amostra IBI-05).

## 4.2. Determinação de ETR

A determinação de ETR foi realizada por ICP-MS pela empresa SGS GEOSOL. Os resultados são apresentados pela Tabela 12.

### 4.2.1. Determinação de ETR por ICP-MS - Avaliação dos Resultados

Como pode ser visto na Tabela 12, as concentrações dos elementos terras raras são expressas em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (ppm), e os elementos hólmio (Ho), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) apresentam concentrações abaixo do limite de detecção para algumas amostras. Assim como a Tabela 12, a Tabela 4 apresenta os limites de detecção para a determinação de ETR também em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

No entanto, a espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado corresponde a um método analítico indicado para a determinação de traços e ultratraços, podendo atingir limites de detecção da ordem de  $\text{pg.g}^{-1}$  (ppt). Além disso, o equipamento utilizado, o ELAN DRC II da PerkinElmer, oferece limites de detecção de análise também da ordem de  $\text{pg.g}^{-1}$ . Porém, a PerkinElmer adverte que tais limites são alcançados somente em certas condições de análise, como uso de ácidos ultrapuros, sala branca (*class-100 clean room*), entre outros (PERKINELMER, 2004).

Segundo Madinabeitia *et al.* (2008), materiais geológicos constituem matrizes muito complexas, fato que já contribui para um ligeiro aumento nos limites de detecção por ICP-MS. Conforme informações da SGS GEOSOL, a metodologia utilizada (IMS95A) envolve o uso de equipamentos otimizados apenas para análise de materiais geológicos, os quais apresentam concentrações de ETR consideravelmente elevadas, variando de  $\mu\text{g.g}^{-1}$  a porcentagem em massa. A empresa informou ainda que os *limites superiores de análise* (Tabela 3) dizem respeito aos limites de sua curva analítica, a qual é utilizada para os diversos tipos de materiais geológicos recebidos.

Embora não tenha havido dados para a validação dos resultados, decidiu-se pelo uso dos mesmos neste trabalho, devido à pequena quantidade de resultados abaixo do limite de detecção e ao reconhecimento que a SGS GEOSOL possui no mercado.

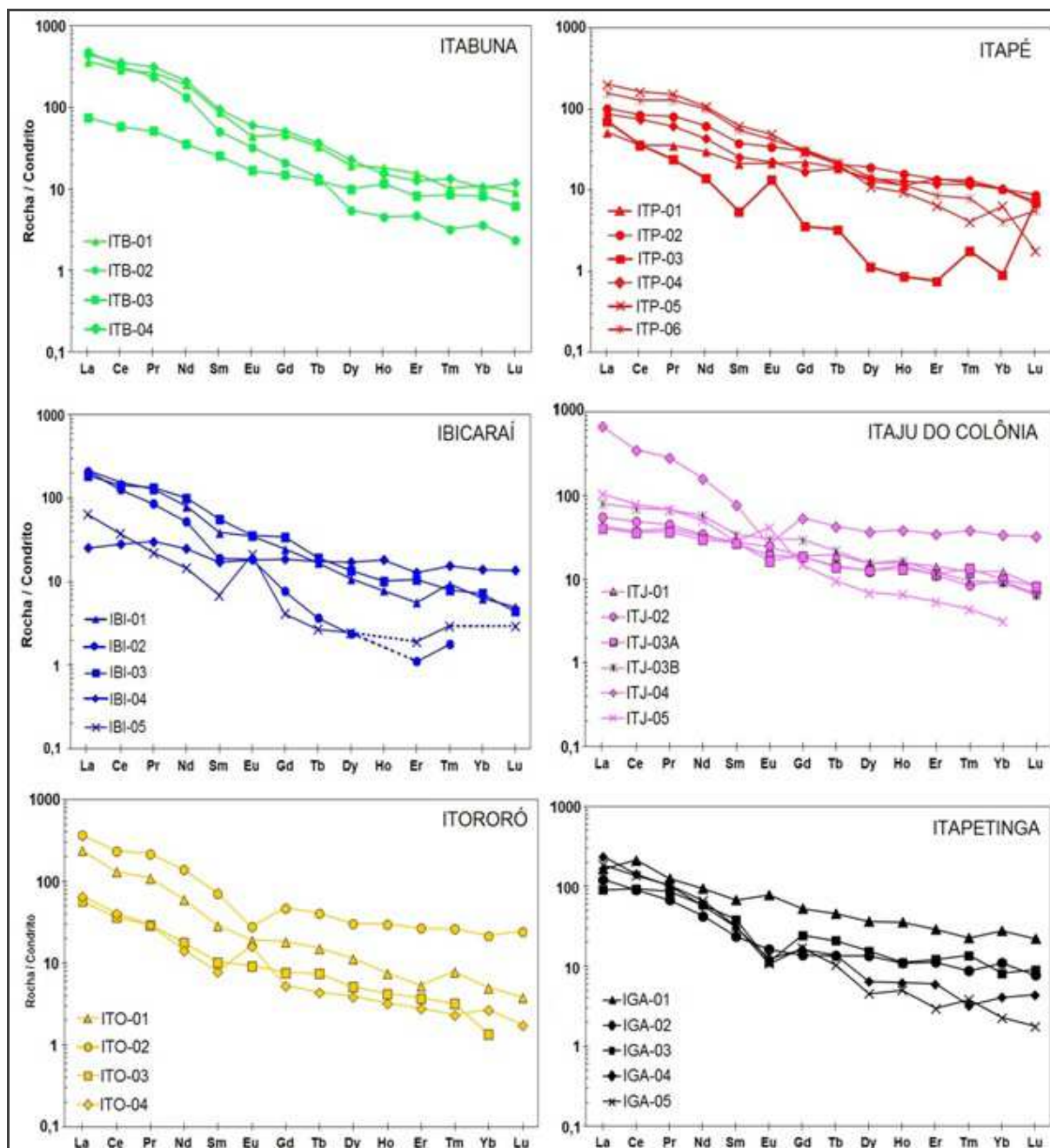
**Tabela 12 - Concentrações de ETR nas amostras segundo análise da SGS GEOSOL realizada por ICP-MS**

Amostra	Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ITB-01	120,8	251,7	29,71	121,3	17,8	3,43	12,8	1,74	6,62	1,27	3,45	0,35	2,4	0,31
ITB-02	160,7	279,8	26,63	84,9	10,3	2,49	5,8	0,72	1,89	0,32	1,06	0,11	0,8	0,08
ITB-03	24,8	50,6	5,79	22,4	5,2	1,29	4,09	0,66	3,42	0,81	1,83	0,29	1,8	0,21
ITB-04	146	309,1	35,57	132,8	19,3	4,63	14,03	1,93	7,87	1,07	2,85	0,46	2,3	0,4
ITP-01	17,2	31	3,98	18,9	4,3	1,66	6,09	0,98	4,5	0,81	3,09	0,42	2,3	0,25
ITP-02	34,1	73,8	9,08	39,1	7,8	2,67	8,31	1,08	6,62	1,12	3,07	0,45	2,3	0,3
ITP-03	23,4	31,4	2,67	8,8	1,1	1,03	0,99	0,17	0,39	0,06	0,17	0,06	0,2	0,24
ITP-04	28,8	64,8	6,93	27,4	5,2	1,73	4,71	0,97	4,78	0,91	2,68	0,4	2,3	0,23
ITP-05	66,2	142,3	17,18	68,1	12,7	3,79	8,12	1,08	3,79	0,66	1,44	0,14	1,4	0,06
ITP-06	51,8	110,7	14,38	63,2	11,2	3,23	8,72	1,17	4,95	0,8	1,95	0,27	0,9	0,19
IBI-01	71,3	134,5	14,4	50,7	7,9	2,73	6,8	0,88	3,7	0,55	1,28	0,32	1,4	0,17
IBI-02	69,2	109,2	9,54	33,1	3,9	1,44	2,1	0,19	0,81	<0,05	0,25	0,06	<0,1	<0,05
IBI-03	62,1	124	15,08	63,7	11,5	2,78	9,51	1,01	4,66	0,71	2,38	0,27	1,6	0,15
IBI-04	8,4	24,3	3,39	15,6	3,5	1,4	5,17	0,91	5,84	1,29	2,9	0,53	3,1	0,46
IBI-05	21,2	32,7	2,49	9,2	1,4	1,63	1,15	0,14	0,84	<0,05	0,43	0,1	<0,1	0,1
ITJ-01	14,4	32,6	4,55	21,1	5,7	1,87	5,28	1,02	5,36	1,11	3,21	0,42	2,7	0,28
ITJ-02	18,2	42,4	5,09	22	5,5	1,51	5,16	0,76	4,29	1,05	2,5	0,29	2,1	0,23
ITJ-03A	13,5	31,5	4,19	19	5,6	1,3	5,27	0,73	4,45	0,94	2,59	0,46	2,2	0,28
ITJ-03B	26,7	61	7,65	36,8	7	2,35	8,23	1,15	5,35	1,17	2,72	0,33	2	0,22
ITJ-04	222,6	305,9	32,24	101,9	15,9	2	14,99	2,25	12,67	2,73	7,82	1,31	7,5	1,11
ITJ-05	34,4	68,7	7,66	32	5,7	3,19	4,14	0,5	2,35	0,46	1,22	0,15	0,7	<0,05
ITO-01	79	114,3	12,51	38,4	5,9	1,48	5,09	0,8	3,96	0,53	1,2	0,27	1,1	0,13
ITO-02	121,6	206,8	24,44	88,9	14,7	2,17	13,2	2,13	10,51	2,12	6,09	0,9	4,8	0,84
ITO-03	19	31,9	3,33	11,4	2,1	0,72	2,14	0,39	1,78	0,3	0,85	0,11	0,3	<0,05
ITO-04	21,9	35,6	3,32	9,2	1,6	1,26	1,49	0,23	1,34	0,23	0,64	0,08	0,6	0,06
IGA-01	53,9	183,3	13,91	59,3	13,7	5,94	14,63	2,38	12,34	2,47	6,54	0,77	6,1	0,75
IGA-02	40	77,5	7,54	26,7	4,8	1,25	3,83	0,7	4,65	0,77	2,52	0,3	2,4	0,26
IGA-03	29,8	81,6	9,66	37	7,8	0,88	6,81	1,09	5,3	0,78	2,76	0,47	1,8	0,31
IGA-04	78,2	123	11,47	36,2	6,2	0,96	4,51	0,72	2,22	0,44	1,35	0,11	0,9	0,15
IGA-05	61	117,7	11,73	41,6	6,4	0,83	4,68	0,54	1,55	0,35	0,67	0,13	0,5	0,06

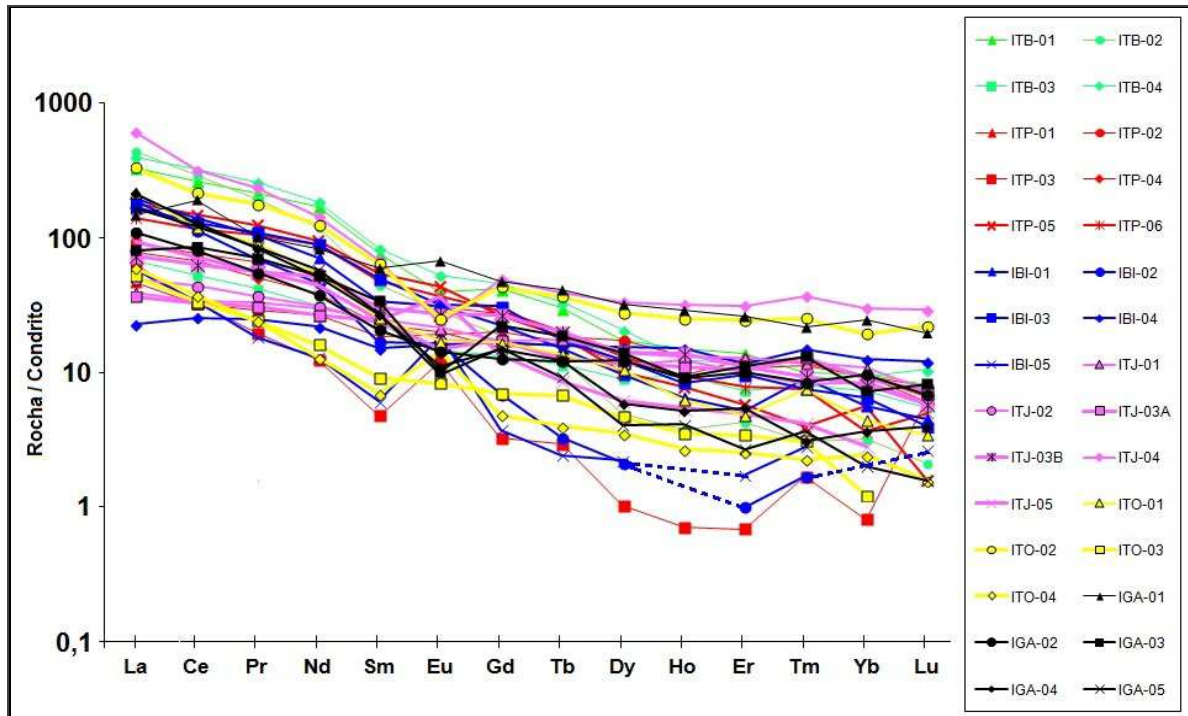
Obs.: valores destacados em vermelho indicam concentrações abaixo do limite de detecção da metodologia de análise.

#### 4.2.2. Comportamento geral dos ETR nas amostras do sul da Bahia

A interpretação dos resultados de ETR obtidos para as amostras foi realizada por meio de diagramas de normalização condrítica (conforme descrito no item 2.1.3), sendo utilizados, neste trabalho, os valores condríticos de Nakamura (1974). A Figura 43 apresenta os padrões de ETR das amostras por município, enquanto a Figura 44 traz um diagrama reunindo os padrões de ETR de todas as amostras.



**Figura 43** - Padrões de ETR para as amostras de rocha do sul da Bahia agrupadas por município. Seguimentos pontilhados e ausência de pontos referem-se aos elementos não dosados, cujas concentrações foram abaixo do limite de detecção conforme análise por ICP-MS.



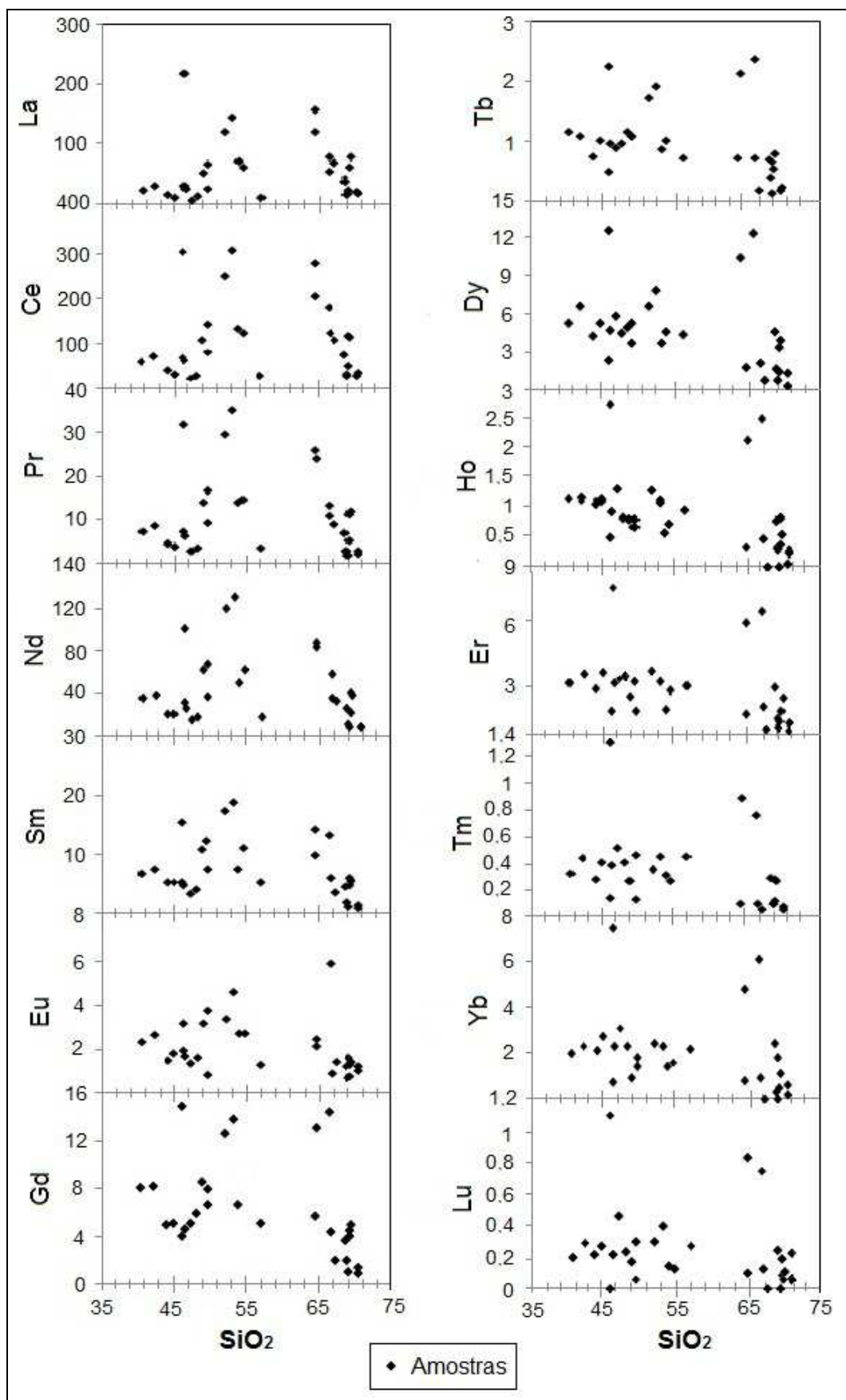
**Figura 44** - Padrões de ETR normalizados ao condrito para as amostras de rocha do sul da Bahia

Como pode ser observado na Figura 43, amostras de um mesmo município apresentaram padrões de ETR distintos entre si. Como exemplo, cita-se o município de Itororó, onde a amostra ITO-02 apresentou anomalia negativa de európio, a amostra ITO-04 anomalia positiva de európio e as demais amostras (ITO-01 e ITO-03) não apresentaram nenhuma dessas anomalias.

De fato, havia a expectativa de que houvesse uma certa variação no comportamento dos ETR nas amostras, visto que muitas dessas possuem composições mineralógicas e/ou os tipos de rocha diferentes (Tabelas 9 e 10).

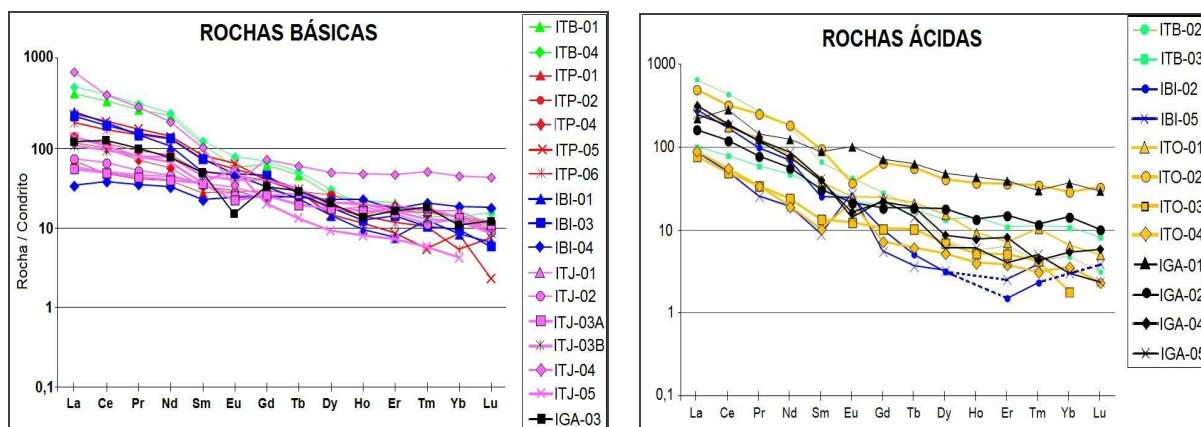
Embora a amostra ITP-03 tenha apresentado um padrão discrepante dos demais padrões de Itapé (Figura 43), houve certa semelhança entre tal padrão e os padrões das demais amostras (Figura 44), sugerindo que a amostra ITP-03 tenha composição mineralógica e/ou tipo de rocha similar a amostras de outros municípios.

Com o objetivo de obter mais informações acerca do comportamento dos ETR nas amostras, foram construídos diagramas de Harker (Figura 45) envolvendo as concentrações dos ETR e os teores de SiO<sub>2</sub>, estes últimos, dosados por FRX.



**Figura 45** - Diagramas de Harker envolvendo as concentrações dos ETR nas amostras de rocha do sul da Bahia. Concentrações de ETR expressas em ppm.

Analisando os diagramas da Figura 45, pode-se observar que as amostras de rochas *básicas* (aquelas com baixos teores de sílica), possuem, em geral, concentrações maiores de ETR pesados que as rochas *ácidas* (aquelas com teores de sílica acima de 65%, em média). Os diagramas de ETR para as amostras básicas e para as amostras ácidas (Figura 46) confirmam a tendência de as rochas básicas serem melhores concentradoras de ETR pesados.

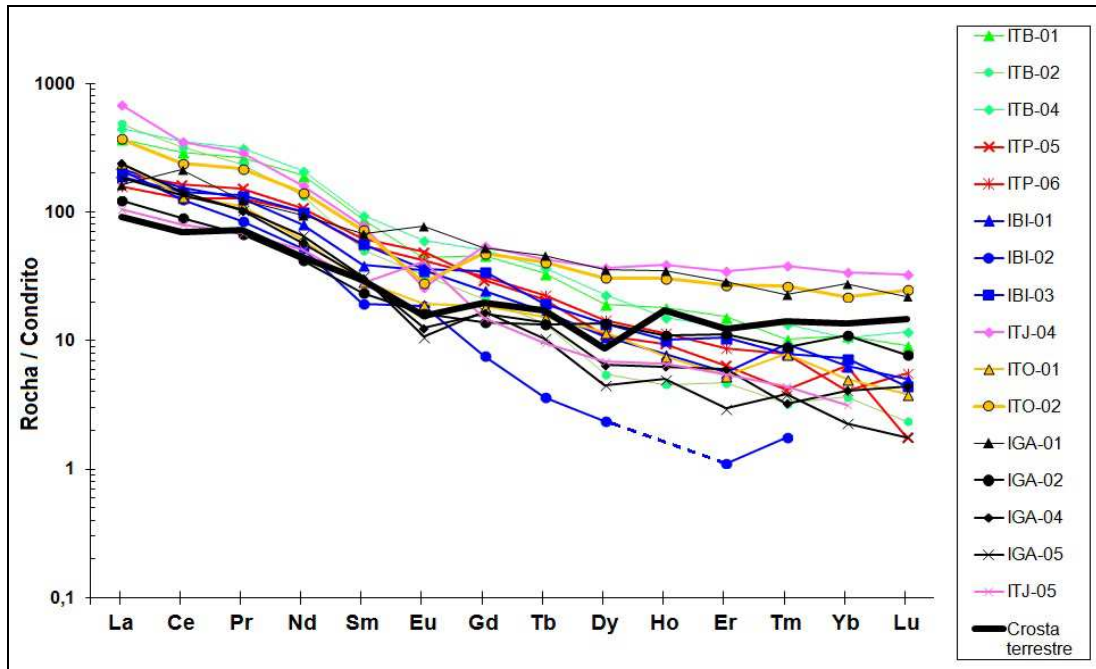


**Figura 46** - Comparação entre padrões de ETR para as amostras de rochas básicas e para as amostras de rochas ácidas

Como pode ser visto na Figura 46, grande parte dos ETRP está concentrada nas rochas básicas - entre 10 e 100 vezes o valor do condrito - enquanto nas rochas ácidas, os ETRP encontram-se distribuídos igualmente entre 1 e 100 vezes o valor do condrito, o que evidencia a tendência de as rochas básicas concentrarem ETRP.

#### 4.2.3. Relação entre concentrações dos ETR e composições mineralógicas

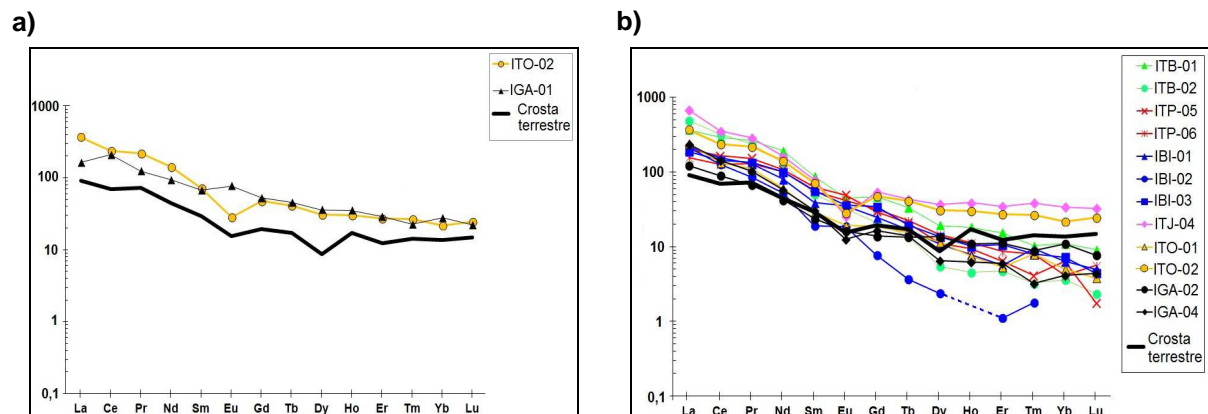
As amostras de rocha do sul da Bahia apresentaram larga amplitude de concentrações de ETR, variando de 1 a aproximadamente 1000 vezes o valor do condrito. Tomando como referência as abundâncias estimadas de ETR na crosta terrestre continental segundo Taylor (1964, *apud* HENDERSON, 1984), foi possível determinar que mais de 50% das amostras apresentam-se enriquecidas em ETR leves. A Figura 47 apresenta tais amostras, cujos valores de ETRL normalizados ao condrito, em geral, são maiores que os valores normalizados para a crosta terrestre.



**Figura 47** - Amostras enriquecidas em ETRL em relação aos valores estimados de abundância de ETR na crosta terrestre segundo Taylor (1964, *apud* HENDERSON, 1984).

Segundo Clark (1984), minerais principais (como feldspatos, piroxênios e anfibólios) podem concentrar ETR. Todavia, maiores concentrações de ETR ocorrem em minerais acessórios de algumas rochas.

Objetivando determinar os minerais portadores de ETR nas amostras do sul da Bahia, separaram-se aquelas enriquecidas em ETRL em dois grupos: a) amostras em cuja caracterização mineralógica apenas os minerais principais foram determinados; e b) aquelas em que também os minerais acessórios foram identificados (Figura 48).



**Figura 48** - Padrões de ETR para amostras enriquecidas em ETRL: a) amostras que possuem apenas minerais principais; b) amostras que possuem minerais acessórios concentradores de ETR.

Como mostra a Figura 48, dentre as 16 amostras enriquecidas em ETRL com relação à crosta terrestre (Figura 47), 02 possuem apenas minerais principais e 12 possuem minerais acessórios <sup>5</sup>.

Como pode ser observado na Figura 48.a, as amostras ITO-02 e IGA-01, constituídas apenas por minerais principais, além de enriquecidas em ETR leves, apresentaram enriquecimento em ETR pesados em relação à crosta terrestre. Ambas as amostras são rochas metamórficas e possuem mesma composição mineralógica: *microclina*, *plagioclásio*, *quartzo* e *biotita*. Entretanto, não é possível afirmar a origem dos ETR em ITO-02 e IGA-01, visto que outras amostras (não enriquecidas em ETR) apresentaram mesma mineralogia e classificação quanto ao tipo de rocha. Para tanto, o recomendado seria realizar a separação mineral de cada amostra e dosar os ETR de cada fração mineral obtida. O mineral que apresentasse altas concentrações relativas de ETR seria o principal portador de ETR na amostra total.

### ***Relação entre concentrações dos ETR e minerais acessórios***

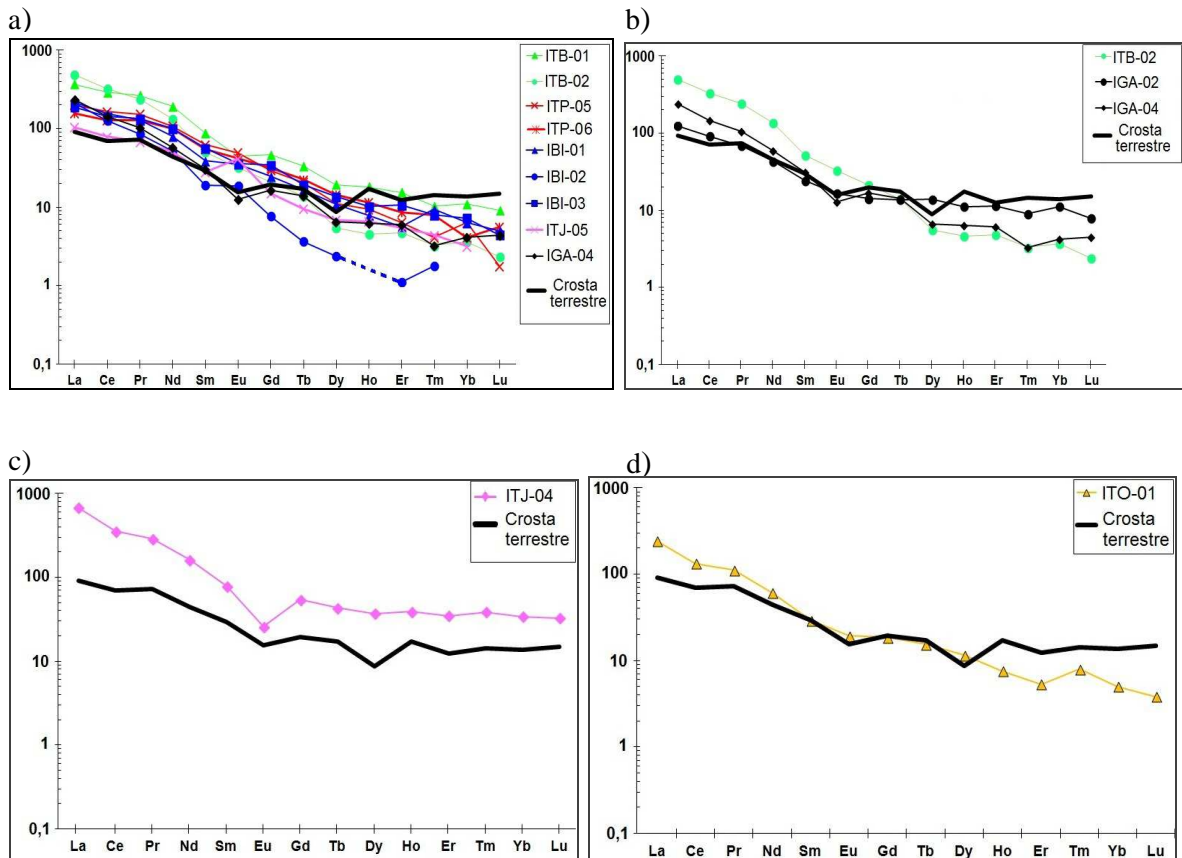
Os minerais acessórios concentradores de ETR, segundo Clark (1984), identificados nas amostras foram: *apatita*, *zircão*, *granada*, *epidoto*, *allanita* e *clinozoisita* (os três últimos, minerais do grupo do epidoto).

Todas as amostras em que *apatita*, *zircão*, *allanita* ou *granada* foram caracterizados, apresentaram enriquecimento de ETRL (Figura 49) em relação à crosta terrestre. Estas amostras são: ITB-01, ITB-02, ITP-05, ITP-06, IBI-01, IBI-02, IBI-03, ITJ-04, ITJ-05, ITO-01, IGA-04 e IGA-05. As Figuras 50, 51 e 52 trazem fotomicrografias de alguns destes minerais nas amostras.

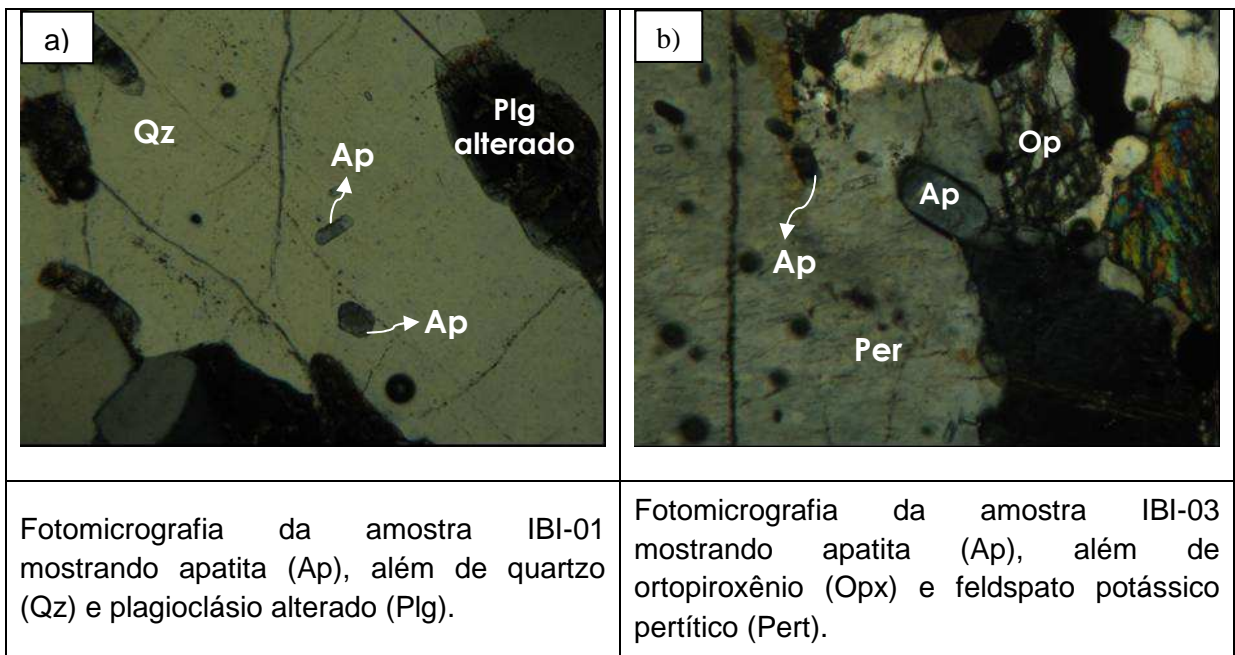
No entanto, as amostras que possuíam como minerais acessórios apenas *epidoto* e/ou *clinozoisita* não apresentaram enriquecimento em ETRL. Tais amostras são: ITP-01, IBI-05, ITJ-02 e ITO-04. As amostras em que *epidoto* e/ou *clinozoisita* foram caracterizados e que apresentaram enriquecimento de ETR eram, também, constituídas por *apatita*, *zircão* ou *allanita* (Figura 53).

---

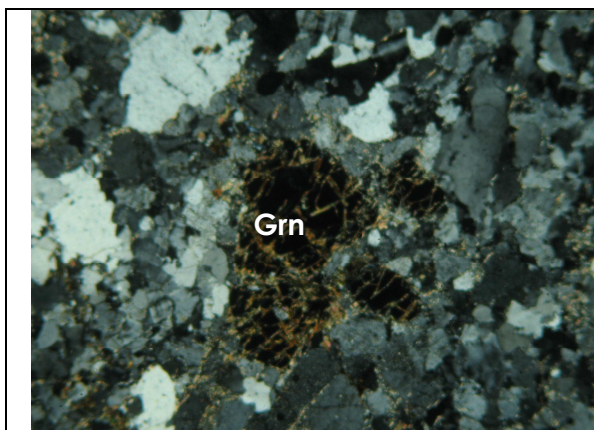
<sup>5</sup> As amostras ITB-04 e IGA-05 não foram analisadas por microscopia óptica, não sendo, portanto, possível classificá-las quanto à presença de minerais acessórios.



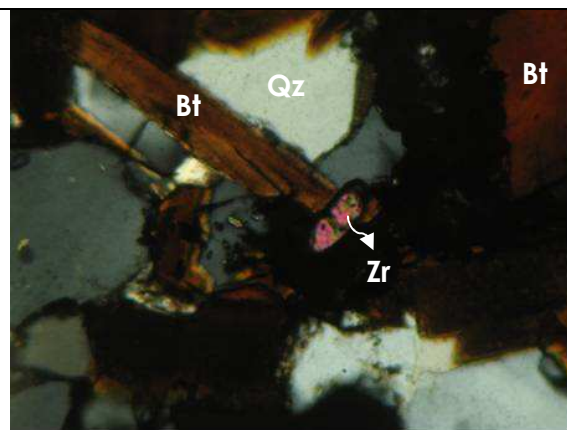
**Figura 49** - Padrões de ETR para amostras que possuem os seguintes minerais acessórios concentradores de ETR: a) apatita ; b) zircão; c) allanita; d) granada. Obs.: outros minerais acessórios estão presentes em algumas amostras das figuras a e b.



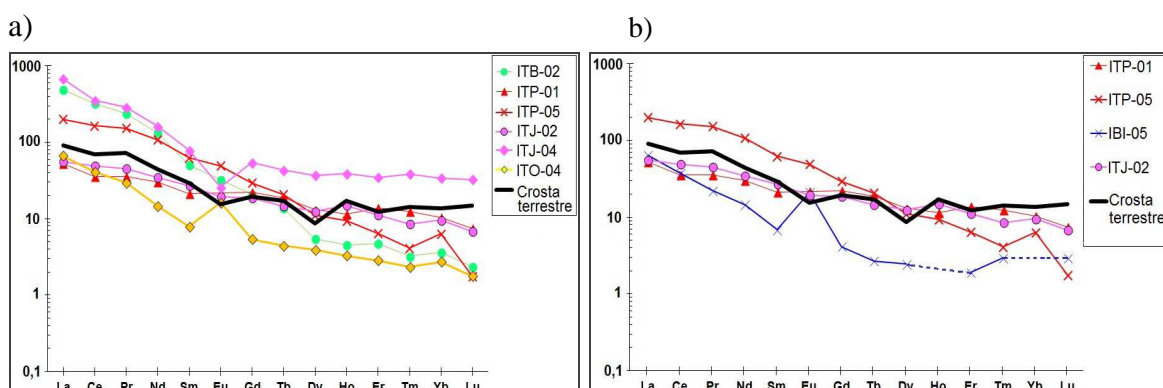
**Figura 50** - Fotomicrografias mostrando apatita nas amostras: a) IBI-01 e b) IBI-03. (Fotomicrografias em luz transmitida, nicóis cruzados e objetivas de 10 X).



**Figura 51** - Fotomicrografia da amostra ITO-01 mostrando o mineral granada (Grn). (Luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 2,5 X).



**Figura 52** - Fotomicrografia da amostra IGA-02 mostrando o mineral zircão (Zr), além de quartzo (Qz) e biotita (Bt). (Luz transmitida, nicóis cruzados, objetiva: 10 X).



**Figura 53** - Padrões de ETR para amostras que possuem os seguintes minerais acessórios concentradores de ETR: a) epidoto e b) clinozoisita. Obs.: outros minerais acessórios também estão presentes em algumas das amostras de a e b.

Os resultados obtidos indicam que os minerais acessórios *apatita*, *zircão*, *granada* e *allanita* são, possivelmente, os principais responsáveis pelos elevados teores de ETRL em relação à crosta terrestre encontrados em algumas amostras de rocha do sul da Bahia. Deve-se atentar que os resultados deste trabalho foram obtidos por meio de determinação de ETR em amostras de rochas e não de minerais, fornecendo, desta maneira, indícios, e não conclusões definitivas, acerca da origem dos ETR nas amostras de estudo.

## 5. CONCLUSÕES

- Todas as amostras analisadas pela difração de raios X apresentaram mais de uma fase mineral por amostra (de 03 a 07 fases minerais) após a caracterização mineralógica por difração de raios X, o que era esperado por se tratar de materiais rochosos, constituídos por diversas fases minerais, em geral.
- Visto que as amostras eram constituídas por muitas fases minerais, na maioria das amostras foi possível identificar apenas os minerais principais constituintes das rochas, não sendo possível a identificação de minerais acessórios, por estes se apresentarem em menores quantidades nas rochas.
- O método da separação magnética por Frantz - embora não tenha sido capaz de separar os minerais das amostras, senão concentrá-los - mostrou-se eficiente para a identificação de minerais acessórios por DRX e para a caracterização de difratogramas com excessivo número de picos.
- É possível realizar a caracterização mineralógica de rochas por DRX, contudo, o referido método não é o mais adequado para análise de materiais que possuem muitas fases a serem identificadas - como é o caso das rochas – pois o grande número de fases minerais presentes em uma amostra de rocha gera um excesso de picos no difratograma, podendo haver sobreposição dos mesmos e induzir a identificações errôneas.
- DRX e microscopia óptica podem ser considerados métodos complementares para a caracterização mineralógica de rochas, uma vez que a DRX possibilitou a identificação dos minerais principais (ao passo que a microscopia não foi capaz de identificar alguns minerais, mas sim seus grupos) e a microscopia óptica permitiu identificar os minerais acessórios nas amostras totais.
- Das 30 amostras caracterizadas, 29 apresentam minerais da série dos feldspatos plagioclásios. Somente a amostra IGA-03 não apresenta nenhum

feldspato. Não se sabe se a amostra é representativa do que ocorre no campo, ou se é uma porção restrita.

- As amostras do sul da Bahia apresentam diferenças quanto à mineralogia e ao tipo de rocha, sendo constituídas por rochas metamórficas: *granulito quartzo-feldspático*, *piroxênio granulito*, *charnockito*, *norito* e *gnaisse* e, em menor quantidade por rochas ígneas: *gabro*, *basalto*, *diabásio* e *piroxenito*.
- Assim como a mineralogia e o tipo de rocha, o comportamento dos ETR e suas concentrações variaram entre amostras de um mesmo município.
- As amostras de rochas básicas (rochas com baixos teores de sílica) mostraram tendência em concentrar ETR pesados.
- Apenas duas amostras (ITO-02 e IGA-01) apresentaram enriquecimento em todos os ETR (leves e pesados) em relação à abundância de ETR na crosta terrestre, sendo as amostras constituídas apenas por minerais principais, não possuindo minerais acessórios em suas composições mineralógicas.
- Mais de 50% das amostras de rocha do sul da Bahia apresentam enriquecimento de ETR leves em relação à crosta terrestre, sendo que a maioria destas amostras possui em sua composição mineralógica minerais acessórios ditos concentradores de ETR, segundo a literatura.
- Embora os minerais *epidoto* e *clinozoisita* (ambos do grupo do epidoto) sejam descritos na literatura como minerais acessórios concentradores de ETR, aquelas amostras que possuíam apenas o *epidoto* e/ou a *clinozoisita* como minerais acessórios, não apresentaram enriquecimento de ETR.
- Todas as amostras que possuíam em suas composições mineralógicas os minerais *apatita*, *zircão*, *allanita* e *granada* apresentaram enriquecimento de ETR leves em relação à crosta terrestre, sugerindo que tais minerais possam ser os responsáveis pelos elevados teores de ETR leves nas rochas totais.
- Todos os municípios apresentam ao menos uma amostra enriquecida em ETR leves em relação à crosta terrestre, sendo Ibicaraí o município com maior número de amostras (três amostras).

## 5.1. Propostas para Trabalhos Futuros

- Realizar a separação mineral de algumas das amostras que apresentaram enriquecimento de ETR, por meio de separação magnética e separação por densidade, para posterior identificação mineralógica por DRX e determinação de ETR das frações minerais obtidas, a fim de se determinar, com certeza, a origem dos ETR nas rochas amostradas;
- Determinar quantitativamente a composição mineralógica das rochas por meio da difratometria de raios X associada ao método Rietveld e comparar os resultados com as porcentagens em massa das frações obtidas por meio da separação mineral, a fim de se validar o método de Rietveld.

## REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, v.66, 1994. 212 p.
- ANTONIASSI, J. L. A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada à bauxita de Porto Trombetas. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ARAMBURU, X. O. BISBAL, J. J. *Radiaciones Ionizantes: Utilización y Riesgos*. Barcelona: Edicions UPC, 1994. v.1, 459 p.
- ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Química Inorgânica*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.
- BARTHELMY, D. *Mineralogy Database*, 2010. Disponível em: <[http://webmineral.com/Alphabetical\\_Listing.shtml](http://webmineral.com/Alphabetical_Listing.shtml)>. Acesso em: 05 de abril de 2013.
- BAYON, G.; BARRAT, J. A.; ETOUBLEAU, J.; BENOIT, M.; BOLLINGER, C.; RÉVILLON, S. Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion. v. 33, issue 1, p. 51-62, 2009.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à difração de raios X em cristais*. Fortaleza. Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p. Apostila de curso.
- BOYNTON, W. V. *Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies*. In: HENDERSON, P. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1984. v.2, p. 63-106.
- BRAVO, L.; NEUMANN, R. Correção de efeitos de orientação preferencial em amostras policristalinas através de procedimentos não matemáticos para a otimização da aplicação do método de Rietveld. In: XVI Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 2008, Rio de Janeiro. Anais da XVI JIBIC/CETEM, 2008. p. 222-228.

BRISOLA, D. F.; FERNANDES, T. L. A. P. Otimização no preparo de amostras para análise em espectrômetro de fluorescência de raios X. In: XVI Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 2008, Rio de Janeiro. Anais da XVI JIBIC/CETEM, 2008. p. 202-208.

BRUHNS, W; RAMDOHR, P. *Petrografía*. Sección 4: Ciencias Naturales. 1 ed. México: UTEHA, 1964. 125 p.

CARVALHO, F. R. Espectrometria de massa acoplada a uma fonte de plasma (ICP-MS) e ativação neutrônica instrumental (INAA) como métodos de análise na determinação das concentrações das terras raras na bacia do rio Cachoeira – região sul da Bahia. 53 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2000. 606 p.

CLARK, A. M. Mineralogy of the Rare Earth Elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1984. v.2, p. 33-54.

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005. Norfolk, UK: RSC Publishing/IUPAC 2005, p.51.

CORNELL, D. H. Rare Earths from Supernova to Superconductor. *Pure & Applied Chemistry*, v. **65**, n. 12, p. 2453-2464, 1993.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed, Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 678 p.

DALTON DE SOUZA, J.; KOSIN, M.; MELO, R. C.; SANTOS, R. A.; TEIXEIRA, L. R.; SAMPAIO, A. R.; GUIMARÃES, J. T.; VIEIRA BENTO, R.; BORGES, V. P.; MARTINS, A. A. M.; ARCANJO, J. B.; LOUREIRO, H. S. C.; ANGELIM, L. A. A. *Mapa Geológico do Estado da Bahia – Escala 1:1.000.000*. Salvador: CPRM, 2003. Versão 1.1. Programas Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo e Levantamentos

Geológicos Básicos do Brasil (PLGB). Convênio de Cooperação e Apoio Técnico-Científico CBPM-CPRM. Disponível em: <<http://geobank.sa.cprm.gov.br/>>. Acesso em 30 de outubro de 2012.

DANA, J. D. Manual de Mineralogia, 1 ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1969. 642p.

DASS, C. *Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience series on mass spectrometry. Hoboken, N. J.: John Wiley & Sons, Inc., 2007. 585 p.

DOITPOMS - Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science, 2008. Disponível em: <[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller\\_indices/printall.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/printall.php)>. Acesso em: 16 de outubro de 2012.

DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. A Fluorescência de Raios X na Geologia. . In: GOMES, C. B. (Org.). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984, p. 85-120.

EISBERG, R. RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1986. 928 p.

FORMOSO, M. L. L. Difratomia de Raios X. In: GOMES, C. B. (Org.). *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1984, p.1-43.

FORMOSO, M. L. L.; NARDI, L. V. S.; HARTMANN, L. A. *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica. Rio de Janeiro, 1989. 152 p.

GINÉ, M. F. A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Série Didática. Piracicaba: CPG/CENA, 1999. v. 4, 118 p.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. 157 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios X e método Rietveld no estudo de cimento Portland. 251 p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GROMET, L. P., SILVER, L. T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 47, p. 925-939, 1983.

GUIMARÃES-SILVA, A. K. Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas. 135 p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1984. v.2, p. 1-28.

HIEFTJE, G. M. Foreword. In: MONTASER, A. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1998. p. xx-xxii.

HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCHE, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L.; TAYLOR, C. E. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Analytical chemistry*, vol. 52, n.14, p. 2283-2289, 1980.

HORLICK, G.; MONTASER, A. Analytical Characteristics of ICPMS. In: MONTASER, A. (Ed.). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1998. p. 506-614.

HUMPHRIES, M. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. CRS Report for Congress. Congressional Research Service. 7-5700. R41347. June, 2012. Disponível em: <<http://www.fas.org/sqp/crs/natsec/R41347.pdf>>. Acesso em: 02 de setembro de 2012.

HUTCHINSON, C. S. Laboratory Handbook of Petrographic Technics. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974. 527 p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística 2010. Malhas\_digitais, município\_2010, ba.zip. Disponível em <[http://downloads.ibge.gov.br/downloads\\_geociencias.htm](http://downloads.ibge.gov.br/downloads_geociencias.htm)>. Acesso em 23 de outubro de 2012.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. Handbook of ICP MS, Chapman and Hall, New York, 1992 *apud* GINÉ, M. F. *A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)*. 1 ed. Série Didática. Piracicaba: CPG/CENA, 1999. v. 4, 118 p.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. New York: John Wiley & sons, Inc. 1996. 403 p. (Chemical Analysis, v.138).

KAHN, H. Difração de Raios X, 2000. 18 p. Disponível em <[http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)>. Acesso em: 21 de setembro de 2012.

KAPLAN, I. Física Nuclear. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 727 p.

KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J. The Art and Science of Microwave Sample Preparations for Trace and Ultratrace Elemental Analysis. In: MONTASER, A. (Ed.). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1998. p. 33-81.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Jr. Manual of Mineralogy: (after James D. Dana). 20 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1985. 596 p.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974. 966p.

KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2000. 802 p.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A. A Sequência Analítica. In: KRUG, F. J. (Org.). *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. 1 ed. Piracicaba: edição do autor. 2008. p. 1-12.

LAPIDO LOUREIRO, F. E. V. *Terras Raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas*. Rio de Janeiro, CETEM, 1994.183 p.

MADINABEITIA, S. G.; LORDA, M. E. S.; IBARGUCHI, J. I. G. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta*, v. 625, p. 117-10, 2008.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, v.28, n.1, p.111-117, 2005.

MESQUITA, S. M. O. *Práticas em Microscopia Ótica de Minerais não Opacos*. 1 ed. Salvador: EDUFBA, 2007. 154 p.

MONTASER, A.; McLENAN, J. A.; LIU, H.; MERMET, J-M. An Introduction to ICP for Spectrometries for Elemental Analysis. In: MONTASER, A. (Ed.). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1998. p. 1-31.

NACIF, P. G. S. *Ambientes naturais da bacia hidrográfica do rio Cachoeira, com ênfase aos domínios pedológicos*. 119 p. Tese (Doutorado em Ciências) Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2000.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementares na análise quantitativa por fluorescência de raios X. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NAKAMURA, N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 38, p. 757-775, 1974.

NAVARRO, M. S. *A implantação de rotina e seu refinamento para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiuna (SP) e Cunhaporanga (PR)*. 132 p. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

NAVARRO, M. S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C. B.; GIRARDI, V. A. V. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using

ICP-MS: testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.32, n.2, p.167-180, 2008.

NEUMANN, R.; SCHENEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. Caracterização Tecnológica de Minério. In: *Tratamento de Minérios*. 4 ed. CETEM: Rio de Janeiro, 2004, p. 55-109.

NOGUEIRA, A. R. A.; MORAES, D. P.; FLORES, E. M. M.; KRUG, F. G.; KNAPP, G.; NÓBREGA, J. A.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F. Decomposições Assistidas por Radiação Micro-Ondas. In: KRUG, F. J. (Org.). *Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. 1 ed. Piracicaba: edição do autor. 2008. p. 276-325.

OLIVEIRA, M. C. R. As relações ambientais da bacia do rio Cachoeira (sul da Bahia). Guarapuava, UNICENTRO, 1994 *apud* CARVALHO, F. R. *Espectrometria de massa acoplada a uma fonte de plasma (ICP-MS) e ativação neutrônica instrumental (INAA) como métodos de análise na determinação das concentrações das terras raras na bacia do rio Cachoeira – região sul da Bahia*. 53 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Técnicas Nucleares) - Departamento de Engenharia Nuclear, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

PANALYTICAL, X-Pert PRO: X-ray diffraction system. User's Guide. 4 ed. 2002.

PERKINELMER SCIEX, Elan DRC II, 2004. Disponível em: <<http://www.esc.cam.ac.uk/esc/files/Department/facilities/icp-ms/drcii-b.pdf>>. Acesso em: 07 de dezembro de 2012.

POTTS, P. J. *A Handbook of Silicate Rock: Analysis*. 1 ed. London: Blackie Academic & Professional, 1987. 622 p.

PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H.; MENEGAT, R.; FERNANDES, P. C. D.; FERNANDES, L. A. D.; PORCHER, C. C. *Para Entender a Terra*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 656 p.

ROSENTAL, S. Terras Raras. In: *Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações*. CETEM: Rio de Janeiro, 2008, p. 817–840.

ROLLINSON, H. R. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Longman Scientific & Technical, 1993. 352 p.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. Separação Magnética e Eletrostática. In: *Tratamento de Minérios*. 4 ed. CETEM: Rio de Janeiro, 2004, p. 305-335.

SEVERO, M. I. G.; BARBIER, F.; OLIVEIRA, A. H.; LOUSTALOT, M. F. G.; CARNEIRO, C. G.; SILVA, M. R. S. INAA and ICP-MS Methods for Biological Tissues Studies. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 17, n. 3, p. 110-115, 2004.

SILVA, A. L.; OLIVEIRA, A. H.; FERNANDES, M. L. S. Influence of Preferred Orientation of Minerals in the Mineralogical Identification Process by X-Ray Diffraction. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2011 – INAC 2011, Belo Horizonte. Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference. Rio de Janeiro: ABEN, 2011. p. 1-11. 1 CD-ROM.

STOA USP – StoaWiki - Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://wiki.stoa.usp.br/Usu%C3%A1rio:Clovisdsn>> Acesso em: 30 de outubro de 2012.

SPEEDING, F. H. Prologue. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J. R.; LEROY, E. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 1978. v.1, p. xv-xxv.

TAUHATA, L.; SALATI, I. P. A.; DI PRINZIO, R.; DI PRINZIO, A. R. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, 1999. 182 p.

TAYLOR, H. E.; HUFF, R. A.; MONTASER, A. Novel Applications of ICP-MS. In: MONTASER, A. (Ed.). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & sons, Inc. 1998. p. 681-807.

TAYLOR, S. R.; The abundance of chemical elements in the continental crust – a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 28, p.1273-1285, 1964 *apud* HENDERSON, P. *Rare Earth Element Geochemistry*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1984. 510p.

USGS. Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology. U.S. Geological Survey, Fact Sheet 087-02. 2002, p.4.

USGS. Rare Earth Elements – End Use and Recyclability. U.S. Geological Survey, Scientific Investigations Report, 2011. 16 p.

X'PERT High Score Plus *Software*. Version 2.2a. Release 1-Sep–2006. PANalytical, 2006. (Licensed modules PW3212). 1 CD-ROM.