

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Técnicas instrumentais não destrutivas
aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul

Organizadora
Ruth Hinrichs

Porto Alegre – RS
2014

TÉCNICAS instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul./ [Org.] Ruth Hinrichs. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.
204 p.

ISBN: 978-85-61424-43-5

1. Geologia. 2. Gemas. 3. Técnicas instrumentais. 4. Rio Grande do Sul. I. Título.

CDU 550

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Veleida Ana Blank CRB 10/571

SUMÁRIO

Apresentação	5
Léo Afraneo Hartmann	
Prefácio	7
Ruth Hinrichs	
Capítulo 1 Introdução	9
Ruth Hinrichs	
Capítulo 2 Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata	15
Léo Afraneo Hartmann	
Capítulo 3 Opala no Rio Grande do Sul	27
Tania Mara Martini de Brum, Pedro Luiz Juchem	
Capítulo 4 Materiais gemológicos do RS	45
Pedro Luiz Juchem	
Capítulo 5 O meteorito Putinga	59
Graziele Rogowski de Araújo, Ruth Hinrichs	
Capítulo 6 Técnicas de identificação e certificação de gemas	69
Pedro Luiz Juchem, Tania Mara Martini de Brum	
Capítulo 7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo	93
Ruth Hinrichs, Marcos A. Z. Vasconcellos	

Capítulo 8 Microanálise em baixo vácuo por dispersão em energia de raios X característicos.....	107
Marcos A.Z. Vasconcellos, Ruth Hinrichs	
Capítulo 9 PIXE para análise de traços	133
Ana Paula L. Bertol, Ruth Hinrichs, Marcos A. Z. Vasconcellos	
Capítulo 10 Espectroscopia micro-Raman.....	145
Ruth Hinrichs, Marcos A.Z. Vasconcellos	
Capítulo 11 Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD).....	159
Ruth Hinrichs	
Capítulo 12 Catodoluminescência.....	173
Ruth Hinrichs, Carla Cristine Porcher	
Capítulo 13 Testes instrumentados de dureza.....	183
Eduardo Blando, Marcos A.Z. Vasconcellos	
Anexo 1	199
Glossário de unidades	
Anexo 2	201
Lista de amostras analisadas	
Anexo 3	203
Glossário de siglas	

Apresentação

Léo Afraneo Hartmann

Professor Titular, Instituto de Geociências, UFRGS
Membro Titular da Academia Brasileira de Ciências
leo.hartmann@ufrgs.br

Este livro apresenta resultados abrangentes e diversificados dos estudos de vários pesquisadores sobre minerais presentes no Grupo Serra Geral do Rio Grande do Sul, principalmente gemas. Esse grupo vulcânico recobre cerca de metade da área do estado e é o maior produtor mundial de geodos de ametista (400 t/mês) e também de ágata. Também foram estudados o quartzo e minerais de coleção como calcita e gipsita. O grupo vulcânico ainda abriga o meteorito Putinga, cujo estudo tem alcance na origem do sistema solar.

Os estudos relatados incluem a geologia e gemologia e também a composição e estrutura interna dos minerais. Um aspecto muito positivo do livro é a utilização de várias técnicas analíticas no estudo dos minerais, incluindo a descrição dessas técnicas. Essa abordagem só foi possível através da associação de pesquisa entre geólogos e físicos experimentais, principalmente do Instituto de Geociências e do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A caracterização adequada e precisa de gemas e outros minerais é a base do conhecimento exigido para o entendimento da evolução e utilização desses materiais.

Este livro apresenta resultados obtidos com o apoio de vários projetos (CNPq, FAPERGS, FINEP, CAPES), inclusive um projeto excelência PRONEX-FAPERGS/CNPq sobre minerais estratégicos do sul do Brasil, coordenado por Léo A. Hartmann. Antevejo um sucesso muito significativo para o livro, devido à alta qualidade e abrangência dos estudos apresentados.

Prefácio

Neste livro apresentamos um conjunto de técnicas analíticas não destrutivas que foram aplicadas a um grupo restrito de amostras: gemas do Estado do Rio Grande do Sul. Nos limitamos a técnicas disponíveis em nossa sede: o Instituto de Geociências e o Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, localizados no Campus do Vale, na Avenida Bento Gonçalves, 9500, em Porto Alegre. Inúmeras novas idéias surgiram da interação dos especialistas geólogos (gemólogos) e os da área microanalítica. A *expertise* do Laboratório de Gemologia (Labogem do Instituto de Geociências) nas técnicas de rotina de identificação, aliado ao profundo conhecimento de materiais gemológicos dos seus coordenadores, juntou-se à experiência do Laboratório de Microanálise (do Instituto de Física) em técnicas mais modernas de caracterização. As técnicas apresentadas complementam os métodos tradicionais de descrição e identificação gemológica, oferecendo a análise de elementos químicos e de composição de fases cristalográficas. A interação entre os especialistas foi positiva e frutífera, permitindo antever aprofundamentos em vários aspectos de análise que surgiram no decorrer da preparação deste livro.

Escrevemos este conjunto de textos principalmente para a comunidade emergente de gemas e joias no RS – descrevendo nos primeiros 5 capítulos as amostras gemológicas provenientes daquela parte da província vulcânica Paraná que está contida no Estado do Rio Grande do Sul. Nos 8 capítulos seguintes estão descritas técnicas instrumentais disponíveis no estado, ao alcance da comunidade de gemas e joias, e resultados provenientes das análises de materiais gemológicos do RS.

Entre a descrição das amostras e a descrição das técnicas existe uma transição nítida para uma terminologia mais relacionada aos processos físicos utilizados para caracterização das amostras. Tentamos evitar uma terminologia excessivamente física ou geológica, chegando a uma linguagem que esperamos estar ao alcance do leitor interessado, sem, entretanto, termos simplificado os conceitos a um ponto que eles não mais

estejam corretamente colocados. Em muitos casos optamos por manter as siglas herdadas do inglês, porque já se embutiram no vernáculo. Porém ao primeiro uso nos capítulos específicos, o leitor encontrará a origem da abreviatura.

Os textos pretendem oferecer ao leitor uma visão geral, que permita a aproximação aos métodos analíticos e, eventualmente, à literatura mais aprofundada, porque de todas as técnicas existem livros que abordam de forma abrangente e profunda tanto os fenômenos físicos quanto as aplicações. As referências bibliográficas de cada capítulo mencionam os livros-texto mais conhecidos.

Este livro foi escrito por estímulo do professor Léo Afraneo Hartmann, que, por décadas e de forma consistente, tem apoiado a pesquisa da Geologia do Grupo Serra Geral, atuando como pesquisador, mentor e professor, como coordenador de laboratórios analíticos, como provedor de fundos para publicação e pesquisa através dos projetos que tem atraído para o Instituto de Geociências da UFRGS. A ele dedicamos este livro.

Porto Alegre, 29 de janeiro de 2014.

Ruth Hinrichs
Professora associada
Departamento de Geologia
Instituto de Geociências, UFRGS

Capítulo 1

Introdução

Ruth Hinrichs^{1,2}

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Palavras chave: análise não destrutiva, gemas, materiais preciosos

Para analisar gemas e materiais preciosos é preciso respeitar uma particularidade destas amostras: a necessidade da preservação de sua integridade. Nem gemas, nem amostras arqueológicas, nem obras de arte, nem evidências forenses podem ser alteradas no processo analítico [1-4]. Nos capítulos que se seguem, após apresentar os materiais gemológicos do Rio Grande do Sul, é apresentada uma coletânea de técnicas que podem ser utilizadas para sua análise, sem que as amostras sejam alteradas por metalização, dissolução ácida ou moagem.

Em particular esse livro se dedica a amostras gemológicas do Rio Grande do Sul, provenientes das regiões cobertas pelas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral, como descrito por Wildner *et al.* [5]. Trata principalmente da análise de opala, ágata e quartzo, mas também de minerais de coleção encontrados nesta região como calcita e gipsita. Adicionalmente trata de uma amostra poliminerálica excepcional que fortuitamente caiu na província vulcânica Paraná: o meteorito Putinga. Após a colisão com o planeta Terra, o meteorito passou a fazer parte da formação geológica da região, e seu local de queda no município de Putinga, RS, serviu com álibi para incluí-lo na lista das amostras a serem analisadas, principalmente porque sua constituição permite exemplificar as potencialidades de algumas técnicas de

forma mais abrangente que as amostras monominerálicas. Justifica-se esta inclusão do meteorito também pelo conceito mais amplo de gemas, como sendo minerais e rochas cobiçadas por colecionadores. O meteorito, pela sua raridade e preciosidade, se inclui naturalmente neste conjunto.

Os capítulos que compõem este livro foram escritos por acadêmicos de duas origens distintas - Geociências e Física. Os capítulos 2-5 contemplam os aspectos geológicos e mineralógicos das amostras analisadas, o contexto de sua origem e de sua formação. O capítulo 2 descreve a origem geológica dos geodos de ametista e ágata no RS. O capítulo 3 apresenta a origem da opala, o capítulo 4 apresenta as características mineralógicas dos principais minerais de coleção: ágata, ametista, calcita e gipsita. O capítulo 5 descreve a origem e a mineralogia do meteorito Putinga.

Os capítulos 6-13 apresentam técnicas de análise de materiais e o linguajar passa a ser mais físico. No capítulo 6 são apresentadas técnicas de rotina utilizadas para identificação de gemas em laboratórios de gemologia. No capítulo 7 a microscopia eletrônica de varredura, muitas vezes desconsiderada pelos gemólogos pela tradicional necessidade de metalização de superfícies isolantes, é apresentada na versão compatível com análise de gemas: a microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo. Tanto as micrografias como as microanálises descritas nos capítulos 7 e 8 foram realizadas em baixo vácuo, em que o gás residual presente na câmara de amostras remove o excesso de carga da superfície, tornando a metalização desnecessária [6-8]. No capítulo 9 é descrita uma técnica pouco usual, porém disponível no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: o PIXE, uma poderosa ferramenta para análise de traços até limites de detecção de 1 ppm, sem a necessidade de dissolver a amostra, como é o caso de técnicas de espectrometria de massa ou de emissão óptica, que têm limites de determinação semelhantes. A espectroscopia Raman, descrita no capítulo 10, está cada vez mais presente em laboratórios do Rio Grande do Sul. Vários institutos dispõem de equipamentos modernos e capazes de investigações mais precisas que as apresentadas neste livro. Porém mesmo o equipamento disponível no Laboratório de Microanálise do IF-UFRGS, menos sofisticado que os equipamentos comerciais, permite identificar minerais [9, 10], constatar presença de água em opala, etc. A difração de raios X

(DRX), técnica das mais antigas em investigações da composição de fases de amostras geológicas, é apresentada no capítulo 11 em uma configuração um pouco diferente: foi utilizada a geometria de “incidência rasante” e foram obtidos resultados de várias amostras policristalinas sem necessidade de transformá-las em pó. Os difratogramas obtidos mostraram relação sinal-ruído melhor que os obtidos em amostras maciças na geometria de DRX convencional. No capítulo 12 são apresentados os princípios de funcionamento da catodoluminescência, juntamente com resultados ainda preliminares de quartzo e ágata, tendo em vista que o equipamento está operacional há pouco tempo no Laboratório de Geologia Isotópica do IG-UFRGS. Os testes instrumentados de dureza do capítulo 13 são apresentados no contexto deste livro como uma proposta de caracterização das propriedades mecânicas de gemas, baseada no conceito de que defeitos superficiais não aparentes em lupa de 10 aumentos não são significantes para a avaliação da gema [1]. Ensaios de dureza em gemas são muito arriscados, tanto pela marca residual impressa, como pela possibilidade de clivar a gema. Com os ultramicrodurômetros modernos são possíveis ensaios com carga muito baixa, que não causam fissuras laterais e deixam marcas residuais menores que 1 μm . Mesmo assim apresentam resultados confiáveis de dureza e de módulo de elasticidade. Ambas informações podem ser relevantes na escolha de métodos para a lapidação e de utilização do mineral em joalheria. Adicionalmente, os autores do capítulo propuseram a utilização do indentador do microdurômetro como uma ferramenta de marcação para certificação de origem, método de baixo custo se comparado com as marcações feitas com laser ou com feixe de íons.

A intenção deste livro é apresentar as técnicas para leigos em análise instrumental - sejam eles principiantes na área da análise ou profissionais de outras áreas interessados na aplicabilidade das técnicas para solução de problemas mineralógicos e gemológicos específicos. Nos capítulos de técnicas instrumentais se encontra uma breve introdução às peculiaridades de cada uma das técnicas, sem ter a pretensão de ser abrangente nas particularidades dos processos que ocorrem durante o procedimento analítico. Em todos os capítulos estão indicados livros-texto, que podem e devem ser consultados para aprofundamento, e literatura científica adicional, que contém informações sobre análises em amostras semelhantes. Em alguns

casos não foi possível abrir mão de algumas fórmulas e equações, mas tentamos evitar afugentar usuários interessados nas técnicas pelo excesso de exposição à complexidade matemática contida nos processos físicos correspondentes.

Para facilitar a leitura, no anexo 1 encontra-se um glossário de unidades, tendo em vista que algumas são corriqueiras apenas para os especialistas da área. Para auxiliar na localização dos resultados de alguma amostra analisada por diferentes técnicas, foi compilada uma lista no anexo 2 que descreve a proveniência das amostras e enumera as figuras e as tabelas onde podem ser encontrados resultados referentes a esta amostra específica. No anexo 3 listamos as siglas utilizadas no texto em ordem alfabética.

Referências bibliográficas

- [1] READ, P.G.; *Gemmology* (3rd ed.); Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [2] WEBSTER, R.; *Gems*. Butter Worths, England, 1983.
- [3] SCHUMANN, W.; *Gemas do Mundo*. Editora Disal, São Paulo, 2006.
- [4] VASCONCELLOS, M.A.Z., HINRICH, R.; Microanálise na caracterização de gemas e joias. In: Hartmann, L.A., Silva, J.T. (Orgs.); *Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração*. Porto Alegre: UFRGS/IGEO, p.117–132, 2010.
- [5] WILDNER, W., HARTMANN, L.A., LOPES, R.C.; Serra Geral Magmatism in the Paraná Basin - A new stratigraphical proposal, chemical stratigraphy and geological structures. I Workshop - Problems in Western Gondwana Geology, RGEOTEC, 8 p., 2007.
- [6] HINRICH, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Identificação de gemas e metais preciosos em joalheria. In: Hartmann, L.A., Silva, J.T. (Orgs.) *Mostra de resultados de pesquisas aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: UFRGS/IGEO, p. 18–19, 2012.
- [7] HINRICH, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Instrumental analysis methods applied to forensic evidence. In: Humboldt Kolleg 2013 Sciences & technology in contemporary life: impacts and horizons, p. 45–48, 2013.
- [8] HINRICH, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo e microanálise aplicadas à determinação de sequência de escrita em documentos. In: *Congresso Nacional de Criminalística: A perícia a serviço da sociedade*, Brasília, p. 18–19, 2013.

[9] HINRICHS, R., SCHAAN, R.B., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Identificação de gemas em joalheria: espectrometria Micro - Raman de turmalinas. In: Hartmann, L.A., Silva, J.T. (Orgs.) Mostra de pesquisas, produtos e tecnologias aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, UFRGS/IGEO, p. 26–29, 2013.

[10] HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Chlorapatite identification in Putinga meteorite using Raman spectroscopy; In: European Conference on Mineralogy and Spectroscopy. Abstracts, p. 34. Potsdam: GFZ, 2011

Capítulo 2

Geologia da riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata

Léo Afraneo Hartmann
Instituto de Geociências, UFRGS
leo.hartmann@ufrgs.br

Resumo

Os controles geológicos da grande riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata (produção de 400 t/mês) foram estabelecidos e são similares ao longo de toda a área e estratigrafia da província basáltica Paraná. A coincidência de vários fatores geológicos propiciou a formação de muitas jazidas no grupo vulcânico, incluindo a presença de um grande aquífero sob as rochas vulcânicas, areia solta nesse aquífero, a composição quartzosa da areia, o aumento do grau geotérmico para aquecer o aquífero, a presença de rochas passíveis de alteração (o piroxênio do basalto ou o vidro do riodacito), a posição horizontal do derrame que está sendo alterado para confinar o fluido. Também atividade sísmica pode ser necessária para romper o selo e possibilitar a injeção de areia no derrame. Os geodos foram formados a 150 °C e preenchidos com quartzo e ametista (calcita, selenita) a 50 °C. Somente basaltos intensamente alterados (>2 peso% perda ao fogo) estão mineralizados. Há jazidas em vários tipos químicos de basaltos, e também em riodacitos. O controle geológico essencial para a mineralização foi a intensa alteração hidrotermal das porções mineralizadas. Essas porções podem ser identificadas na superfície pela presença de solos saturados em água, os sílica gossans.

Palavras chave: Geologia, geodos, ametista, ágata

1 | Introdução

A riqueza do Rio Grande do Sul em geodos de ametista e ágata (também calcita e selenita) está exibida na produção de 400 t/mês em Ametista do Sul (figura 1), maior produtor mundial, somente secundada pela produção em Artigas, Uruguai. A riqueza também está expressa na industrialização e comercialização distribuída em vários polos no estado, inclusive em Ametista do Sul, mas focalizada em Soledade.

O conhecimento geológico dessa riqueza é fundamental para o pleno desenvolvimento da mineração e consequente incremento da qualidade de vida da população envolvida. O minério ocorre ao longo de toda a província basáltica Paraná, que recobre a metade norte do estado e se estende por 917.000 km² do Brasil e países limítrofes (Paraguai, Argentina, Uruguai). Há produção de geodos em outros estados (Chopinzinho, Paraná; Entre Rios, Santa Catarina) e também na Argentina (Wanda) e Uruguai (Artigas), mas este trabalho descreve a geologia do minério no Rio Grande do Sul. O conhecimento atual dos controles geológicos sugere que o volume de minério presente foi apenas explorado de forma muito incipiente. Um futuro de riqueza em geodos pode ser esboçado para o estado.

Durante décadas, foi estabelecido um paradigma incorreto sobre a origem do minério, pois a origem das cavidades geólicas foi atribuída à degasificação da lava a cerca de 1150 °C [1, 2]. Por exemplo, Leinz e Amaral [3] mencionam que: “Nos basaltos vesiculares dá-se ... o preenchimento das vesículas, formando amígdalas, que podem constituir-se de ágata, quartzo, zeólitas, ... que resultam dos últimos fluxos do magma recém-consolidado ... Belos cristais de quartzo-ametista são explorados no Rio Grande do Sul, no interior de grandes amígdalas, ocas por dentro e atapetadas internamente por cristais de quartzo-ametista.” A descrição correta dos processos epigenéticos de abertura das cavidades em temperatura de 150 °C foi feita em várias publicações, iniciada por Duarte *et al.* [4] e continuada em Duarte *et al.* [5, 6], Hartmann [7], Hartmann *et al.* [8-15], Hartmann & Silva [16], Rosenstengel & Hartmann [17]. Os dados e interpretações dos estudos liderados por Léo A. Hartmann na UFRGS constituem a base de referência para este capítulo. O objetivo é o entendimento dos controles geológicos da riqueza do estado em geodos

de ametista e ágata, de forma que geólogos e outros interessados possam usufruir do conhecimento desenvolvido.



Figura 1
Mapa geológico da província vulcânica Paraná, que abrange o Grupo Serra Geral.

2 | Metodologia

Métodos de estudo diversificados foram utilizados de forma integrada, incluindo geologia de campo, petrografia, análises químicas de centenas de amostras de rocha, análises químicas de minerais por microsonda eletrônica e *laser ablation*, isótopos estáveis de oxigênio, enxofre e carbono em rochas e minerais, geocronologia por microsonda iônica e também gama-espectrometria portátil no campo. Foram utilizados laboratórios da UFRGS, Universidade de Stuttgart e Universidade de Western Australia. Geólogos do Serviço Geológico do Brasil (CPRM) participaram de algumas atividades de campo. Todos os dados obtidos foram avaliados em computadores da UFRGS.

3 | A província vulcânica Paraná

A província é uma das maiores dos continentes e consiste de uma superposição de lavas basálticas e riodacíticas, intercaladas em alguns locais (por exemplo, Entre Rios em Santa Catarina [13]), mas geralmente com basaltos na base e topo e riodacitos no meio (por exemplo, cuesta basáltica Serra Geral [15]). Ocorrem geodos de ametista e ágata em todos os tipos de lavas; por exemplo, basalto (derrame Veia Alta, Ametista do Sul), andesito basáltico (derrame Cordillera, Artigas), andesito (derrame Catalán, Artigas) e riodacito (Caxias do Sul [18]). O minério ocorre em vários tipos químicos de basaltos definidos por Peate *et al.* [19], incluindo Gramado (baixo-Ti; derrames Catalán e Cordillera) e Pitanga (alto-Ti; derrame Veia alta).

A província é constituída principalmente por lavas pahoehoe [20], mas uma lava *aa* foi descrita em Artigas por Hartmann *et al.* [8, 9]. Da mesma forma, os minérios ocorrem principalmente em lavas pahoehoe (por exemplo, derrames Cordillera e Veia Alta), mas o derrame Catalán é do tipo *aa* e possui jazidas de classe mundial.

A província apresenta espessura máxima (1.755 m em furo de sonda) no Pontal do Paranapanema (São Paulo) e amplas extensões (entre a região de São Paulo e o norte do Rio Grande do Sul) com espessura de 500-1.000 m. A produção de escala mundial ocorre nos primeiros derrames

(derrames Catalán e Cordillera) e também em elevação estratigráfica de 1.000 m (derrame Veia Alta).

O vulcanismo teve seu clímax próximo a 135 Ma (Cretáceo Inferior), conforme datado por Ar-Ar [21] e U-Pb em zircão por SHRIMP [22] e SIMS [23] e continuidade até 119 Ma [24]. As cavidades geódicas foram formadas logo após a efusão e esfriamento de cada derrame [11], sendo preenchidas parcialmente assim que a temperatura do fluido diminuiu para cerca de 50 °C [6, 25]. A cristalização de alguns minerais continuou até os dias de hoje, principalmente calcita e possivelmente também ametista.

Dentre todas as províncias basálticas continentais, a província vulcânica Paraná apresenta uma particularidade geológica que a torna única, pois está posicionada acima do grande aquífero Guarani [26]. Outras grandes províncias, como Colúmbia River (EUA), Karoo (África do Sul) e Deccan (Índia), apresentam aquíferos muito fracos e descontínuos abaixo das rochas vulcânicas. A interpretação de dados gravimétricos sugere a presença de grande volume de rochas basálticas na forma de *sills* intrusivos na crosta, abaixo das lavas. Por exemplo, Mariani *et al.* [27] modelam a presença de 10.000 m de *sills* básicos abaixo da província vulcânica Paraná. O esfriamento dos *sills* no Cretáceo deve ter causado o aumento do grau geotérmico de toda a Bacia do Paraná, incluindo os basaltos.

4 | Formação do minério

A interpretação da gênese dos geodos de ametista e ágata exige uma avaliação inicial dos controles geológicos. Por exemplo, há minério em vários tipos químicos de basaltos e também em riocititos. Há minas produtivas em várias posições estratigráficas e ao longo de toda a distribuição areal do Grupo Serra Geral.

Várias características das lavas mineralizadas são significativas para o entendimento da gênese. Somente basaltos maciços e sem disjunção colunar são mineralizados; o derrame Cordillera apresenta disjunção colunar na parte superior do núcleo e está mineralizado apenas na parte inferior do núcleo em que não há disjunção colunar. Em nenhuma ocorrência de basalto foram observados geodos na porção do núcleo que possui disjunção

colunar. Essa descrição exige que a formação dos geodos tenha ocorrido após a formação da disjunção colunar, ou seja, abaixo de 900 °C; é conhecido que a desgasificação da lava é interrompida abaixo de 1.150 °C [28].

Em todo o Grupo Serra Geral (que constitui a província vulcânica Paraná), não há minerais descritos que tenham sido formados entre 900-200 °C, por exemplo, anfibólio, biotita ou epidoto. Os minerais que preenchem as amígdalas (antes vesículas de desgasificação da lava em alta temperatura) foram formados <150 °C (por exemplo, clinoptilolita, uma zeólita). O preenchimento parcial dos geodos com quartzo e ametista ocorreu a 50 °C. Os estudos de Gilg *et al.* [29] mostraram que o fluido (dominantemente água) que transportou os íons e depositou os minerais de sílica dos geodos teve sua origem na Formação Botucatu (aquífero Guarani). Não há zonação da mineralização ao longo do derrame [30].

Com isso, é necessário descrever um mecanismo de aporte de água quente ao derrame de basalto (ou riocacito) que ocasione intensa alteração. Basalto magmático é constituído essencialmente de plagioclásio e piroxênio, sem capacidade de deformação dúctil em baixa temperatura; a abertura de cavidade geódica requer ductilidade da rocha. Nas minas, são observadas fraturas horizontais posicionadas 1-2 m abaixo do nível mineralizado e que atingem a base dos geodos através de fraturas inclinadas; as fraturas estão preenchidas com os mesmos minerais dos geodos. Essas fraturas constituem os canais de acesso do fluido aquoso ao basalto para formação das cavidades geódicas por expansão de vapor [11].

Esse processo hidrotermal gerou intensa alteração (>60 vol.%) do basalto para minerais de baixa temperatura, principalmente esmectita e zeólitas. Em riocacitos, a alteração afeta o vidro; minérios só ocorrem em riocacitos vítreos na província. Essa alteração tornou a rocha dúctil em baixa temperatura. Cavidades foram abertas e preenchidas pelos minerais de sílica. As porções mineralizadas dos derrames basálticos possuem elevado (4-8 peso%) conteúdo de água, medido pela perda ao fogo em análises químicas. É necessário avaliar a proveniência da sílica (SiO₂) para a formação de quartzo e ametista, pois os basaltos não possuem sílica livre (quartzo).

Esse evento hidrotermal mineralizador foi o terceiro (H3) a alterar as rochas ao longo de todo o Grupo Serra Geral, e só foi possível porque dois outros eventos haviam ocorrido antes. O grande aquífero

Guarani foi confinado por cada derrame à medida que as lavas basálticas e riodacíticas extravasaram na superfície do deserto. O aumento do grau geotérmico elevou a temperatura do aquífero a 150 °C, forçando a água quente e seu vapor a ascenderem através do derrame selante. Em decorrência, a porosidade (talvez 30 %) do derrame foi selada pela precipitação de minerais em fraturas e poros (por exemplo, vesículas foram transformadas em amígdalas) nesse evento H1. Somente silicatos foram formados durante essa alteração silicática dos derrames. Não houve a precipitação de minerais de sílica.

Esse primeiro evento selante do derrame causou o aumento da pressão do fluido, que culminou no rompimento do selo e a injeção de areia, proveniente das dunas subjacentes. Esse evento H2 gerou diques, *sills* e extruditos de areia; a continuidade da percolação de água quente nessa nova porosidade ocasionou um novo selamento do derrame. Com isso, as condições geológicas ficaram maduras para a alteração lenta e continuada do derrame e a abertura das grandes cavidades. A areia (90% de quartzo) disponibilizou grande volume de sílica, já posicionada dentro do derrame de basalto, para a ação do fluido, que lixiviou a sílica e reprecipitou dentro dos geodos.

A sequência de eventos hidrotermais H1, H2 e H3 (figura 2) foi necessária para a formação e preenchimento dos geodos, e só foi possível devido à coincidência de vários fatores geológicos. É conhecido que a formação de uma jazida hidrotermal exige a coincidência de fatores. Para formar o minério, é necessária a presença de um grande aquífero sob as rochas vulcânicas, a presença de areia solta nesse aquífero, a composição quartzosa da areia, o aumento do grau geotérmico para aquecer o aquífero, a presença de rochas passíveis de alteração (o piroxênio do basalto ou o vidro do riodacito), a posição horizontal do derrame que está sendo alterado para confinar o fluido. Também atividade sísmica pode ser necessária para romper o selo e possibilitar a injeção de areia no derrame; províncias vulcânicas possuem invariavelmente atividade sísmica intensa.

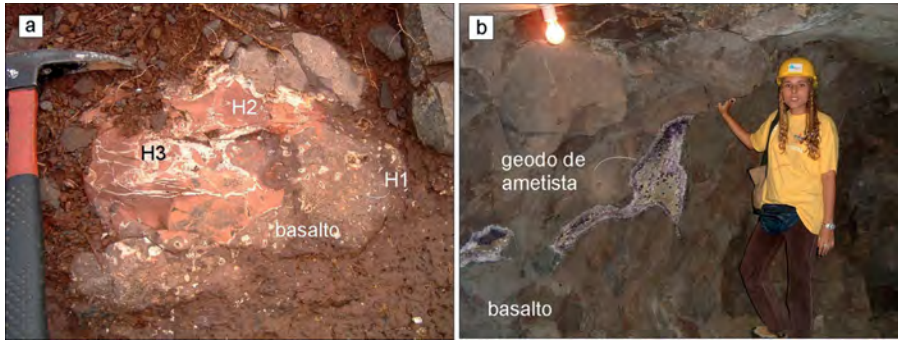


Figura 2

a) Registro dos eventos hidrotermais H1, H2 e H3 em basalto de Três Passos, Rio Grande do Sul. Zeólitas e argilas nas amígdalas registram o evento H1; um stockwork de arenito silicificado corresponde ao H2; veios interconectados de quartzo são do evento H3; b) Grandes geodos de ametista em basalto, Mina do Museu, Ametista do Sul.

No Grupo Serra Geral, esses fatores geológicos ocorreram no mesmo local em curto espaço de tempo (uma jazida de geodos). Nas demais províncias vulcânicas continentais, alguns desses fatores não ocorreram, resultando em ausência de jazidas significativas de geodos de ametista e ágata. O principal fator parece ser a presença (ou ausência) de um grande aquífero em dunas eólicas sob as rochas vulcânicas.

Na superfície do terreno, acima das jazidas, ocorrem solos ricos em esmectita, diferentes dos solos geralmente formados pela alteração de basalto e que são ricos em caulinita. Como a esmectita é expansiva, observam-se banhados e lagos nesses locais, com ausência de árvores na Mata Atlântica e grama mais verde no pampa. Esses sílica gossans são o produto final da sequência de complexos processos, iniciados com a efusão das lavas e sua alteração hidrotermal e mineralização há 135 Ma, e finalmente a intensa alteração intempérica, com a formação supergênica de sílica gossans [31] nos últimos milhões de anos.

5 | Conclusões

No Rio Grande do Sul a geologia favorável criou riqueza mineral no Grupo Serra Geral, que hoje traz maior qualidade de vida para uma parcela da população. O estado contém uma grande área de rochas vulcânicas, formadas em ambiente intraplaca e que permanecem em grande parte em posição horizontal desde o Cretáceo. O estado também possui o aquífero Guarani como riqueza de grande escala; como o aquífero está posicionado abaixo das rochas vulcânicas há 135 Ma, o seu aquecimento e interação com as rochas vulcânicas ocasionou a mineralização das rochas em geodos de ametista e ágata. A água quente e o vapor do aquífero causaram a alteração das lavas e a sua mineralização.

A procura por jazidas ainda não conhecidas deve concentrar nas porções alteradas das lavas, conforme medido pela perda ao fogo nas análises químicas, pelo alto conteúdo de esmectitas e zeólitas, e pela manifestação superficial, supergênica, do processo mineralizador, que são os sílica gossans.

Agradecimentos

Os estudos realizados contaram com o apoio financeiro de projeto de excelência PRONEX-FAPERGS/CNPq sobre minerais estratégicos do sul do Brasil, coordenado pelo autor.

Referências bibliográficas

[1] PROUST, D., FONTAINE, C.; Amethyst geodes in the basaltic flow from Triz quarry at Ametista do Sul (Rio Grande do Sul, Brazil): magmatic source of silica for the amethyst crystallizations. *Geological Magazine* 144: 731–739, 2007.

[2] MORTEANI, G., KOSTITSYN, Y., PREINFALK, C., GILG, H. A.; The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guarani aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *International Journal of Earth Sciences* 99: 927–947, 2010.

- [3] LEINZ, V., AMARAL, S.E.; *Geologia Geral*. Cia Editora Nacional, 6ª. Edição, cap. II – Minerais e Rochas, 1975.
- [4] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., JUCHEM, P.L., MEDEIROS, J.T.N., PERTILLE, J., ARENA, K.R., DUARTE, S.K.; Epigenetic geode formation in the world class amethyst deposit of the southern Paraná Basaltic Province. *Simpósio Brasileiro de Metalogenia*. Foz do Iguaçu. CD-Rom, 6p, 2005.
- [5] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., VASCONCELLOS, M.A.Z., MEDEIROS, J.T.N., THEYE, T.; Epigenetic formation of amethyst-bearing geodes from Los Catalanes gemological district, Artigas, Uruguay, southern Paraná Magmatic-Province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 184: 427–436, 2009.
- [6] DUARTE, L.C., HARTMANN, L.A., BERNER, Z., THEYE, T., MASSONE, H. J.; Stable isotope and mineralogical investigation of the genesis of amethyst geodes in the Los Catalanes gemological district, Uruguay, southernmost Paraná volcanic province. *Mineralium Deposita* 46: 239–255, 2011.
- [7] HARTMANN L.A.; *Geodos de ametista formados por água quente no tempo dos dinossauros*. Ed. Gráfica da UFRGS, Porto Alegre, 66 p, 2008.
- [8] HARTMANN, L.A., DUARTE, S.K., PERTILLE, J., TECHERA, J.; *Roteiro de campo, excursão geológica a Quaraí - Los Catalanes, Brasil e Uruguai*. UFRGS, 60 p., 2010.
- [9] HARTMANN, L.A., WILDNER, W., DUARTE, L.C., DUARTE, S.K., PERTILLE, J., ARENA, K.R., MARTINS, L.C., DIAS, N.L.; Geochemical and scintillometric characterization and correlation of amethyst geode-bearing Paraná lavas from the Quaraí and Los Catalanes districts, Brazil and Uruguay. *Geological Magazine* 147: 954–970, 2010.
- [10] HARTMANN, L.A., ARENA, K.R., DUARTE, S.K.; Geological relationships of basalts, andesites and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Torres, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 237/238: 97–111, 2012.
- [11] HARTMANN, L.A., DUARTE, L.C., MASSONNE, H.-J., MICHELIN, C., ROSENSTENGEL, L.M., BERGMANN, M., THEYE, T., PERTILLE, J., ARENA, K.R., DUARTE, S.K., PINTO, V.M., BARBOZA, E.G., ROSA, M.L.C.C., WILDNER, W.; Sequential opening and filling of cavities forming vesicles, amygdales and giant amethyst geodes in lavas from the southern Paraná volcanic province, Brazil and Uruguay. *International Geology Review* 54: 1–14, 2012.
- [12] HARTMANN, L.A., MEDEIROS, J.T.N., PETRUZZELLIS, L.T.; Numerical simulations of amethyst geode cavity formation by ballooning of altered Paraná volcanic rocks, South America. *Geofluids* 12: 133–141, 2012.

- [13] HARTMANN, L.A., ANTUNES, L.M., ROSENSTENGEL, L.M.; Stratigraphy of amethyst-bearing lavas and fault-block structures of the Entre Rios mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (aceito para publicação), 2013.
- [14] HARTMANN, L.A., ARENA, K.R., DUARTE, S.K., PERTILLE, J.; Long distance lava correlation in the Lower Cretaceous Paraná volcanic province along the Serra Geral cuesta, southeastern Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 102: 1655–1669, 2013.
- [15] HARTMANN, L.A., BAGGIO, S.B., DUARTE, S.K.; Decoding geochemical and gamma-spectrometric signatures from lavas and sand injectites at the base of the Paraná volcanic province, Novo Hamburgo, Brazil. *International Geology Review* 55: 510–524, 2013.
- [16] HARTMANN, L.A., SILVA, A.O.; Visita técnica - Geologia e mineração nos garimpos de Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. UFRGS, 10 p., 2011.
- [17] ROSENSTENGEL, L.M., HARTMANN, L.A.; Geochemical stratigraphy of lavas and fault-block structures in the Ametista do Sul geode mining district, Paraná volcanic province, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 48: 332–348, 2012.
- [18] SIRTOLI, M., JUCHEM, P.L., AUGUSTIN, A.H.; Depósitos de ametista em Caxias do Sul (RS) nas rochas vulcânicas da Formação Serra Geral. *Anais do III Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*. Cabo Frio, RJ. Sociedade Brasileira de Geologia (Núcleo RJ/ES) 1: 53–58, 2005.
- [19] PEATE, D.W., HAWKESWORTH, C.J., MANTOVANI, M.S.M.; Chemical stratigraphy of Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology* 55: 119–139, 1992.
- [20] WAICHEL, B.L., LIMA, E.F., LUBACHESKY, R., SOMMER, C.A.; Pahoehoe flows from the central Paraná Continental Flood Basalts. *Bulletin of Volcanology* 68: 599–610, 2006.
- [21] RENNE, P.R., ERNESTO, M., PACCA, I.G., COE, R.S., GLEN, J., PREV, M., PERRIN, M.; The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic–Cretaceous boundary. *Science* 258: 975–979, 1992.
- [22] PINTO, V.M., HARTMANN, L.A., SANTOS, J.O.S., MCNAUGHTON, N.J., WILDNER, W.; Zircon U–Pb geochronology from the Paraná bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at ~135 Ma. *Chemical Geology* 281: 93–102, 2011.
- [23] JANASI, V.A., FREITAS, V.A., HEAMAN, L.H.; The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. *Earth and Planetary Science Letters* 302: 147–153, 2011.

- [24] BRÜCKMANN, M., HARTMANN, L.A., KNIJNIK, D.B., ANDRADE, R.H.P., SATO, K.; Extended duration of Paraná volcanism 135-119 Ma. XIV Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, Chapada dos Guimarães. Sociedade Brasileira de Geologia, res., 1p, 2013.
- [25] JUCHEM, P.L.; Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. PhD Thesis, Universidade de São Paulo, Brazil, 1999.
- [26] ARAÚJO, L.M., FRANÇA, A.B., POTTER, P.E.; Hydrogeology of the Mercosul aquifer system in the Paraná and Chaco-Paraná Basins, South America, and comparison with the Navajo-Nugget aquifer system, USA. *Hydrological Journal* 7: 317–336, 1999.
- [27] MARIANI, P., BRAITENBERG, C., USSAMI, N.; Explaining the thick crust in Paraná basin, Brazil, with satellite GOCE-gravity observations. *Journal of South American Earth Sciences* 45: 209–223, 2013.
- [28] MARSH, B.D.; On some fundamentals of igneous petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166: 665–690, 2013.
- [29] GILG, H.A., MORTEANI, G., KOSTITSYN, Y., PREINFALK, C., GATTER, I., STRIEDER, A.J.; Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita* 38: 1009–1025, 2003.
- [30] COMMUN-FISCHER, A., BERGER, G., POLVÉ, M., DUBOIS, M., SARDINI, P., BEAUFORT, D., FORMOSO, M.; Petrography and chemistry of SiO₂ filling phases in the amethyst geodes from the Serra Geral Formation deposit, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 29: 751–760, 2010.
- [31] PERTILLE, J., HARTMANN, L.A., DUARTE, S.K., ARENA, K., ROSA, M.L.C.C., BARBOZA, E.G.; Gossan characterization in the Quaraí and Los Catalanes amethyst geode districts (Brazil and Uruguay), Paraná volcanic province, using rock geochemistry and gamma-spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration* 124: 127–139, 2013.

Capítulo 3

Opala no Rio Grande do Sul

Tania Mara Martini de Brum, Pedro Luiz Juchem
Laboratório de Gemologia, Departamento de Mineralogia e Petrologia
Instituto de Geociências, UFRGS
labogem@ufrgs.br

Resumo

No Rio Grande do Sul existem depósitos de opala associados à ágata em geodos e em fraturas nas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral e também cimentando brechas ou depositada ao longo de estruturas de fluxo dessas rochas. A opala que ocorre nesses depósitos é do tipo microcristalina, com uma variação significativa no grau de cristalinidade, sendo identificadas opala-CT e opala-C. Esse mineral tem sido extraído esporadicamente na região entre os municípios de Soledade e Salto do Jacuí, representando uma nova fonte de recursos para a região. A opala apresenta cores variadas, destacando-se a vermelha e a azul que são as mais valorizadas no mercado. Uma parte significativa da produção é lapidada, produzindo um material de boa qualidade gemológica.

Palavras chave: Opala, Grupo Serra Geral, mineralizações em geodos.

1| Introdução

O Rio Grande do Sul se destaca no cenário mineiro mundial pelos extensos depósitos de ágata e de ametista que ocorrem nas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral (Bacia do Paraná). Junto a esses depósitos são registradas várias ocorrências de opala em diferentes áreas da região sul do Brasil. Depósitos de opala com interesse econômico, no entanto, são conhecidos até o momento somente na região central do RS. Embora a opala do RS seja ainda pouco conhecida no mercado de gemas do País, nos últimos anos esse mineral passou a ser explorado de forma mais sistemática, representando uma nova fonte de renda para os garimpeiros e comerciantes locais, gerando divisas para as regiões produtoras.

O mapa da figura 1 mostra a localização geográfica dos principais depósitos de materiais gemológicos no Rio Grande do Sul e seu contexto geológico. Além da ágata e da ametista, que são as gemas mais conhecidas, ocorrem ainda quartzo rosa, cristal de rocha, ônix, jaspe, cornalina, opala, calcita, gipsita, zeólitas e apofilita, em depósitos nas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral. Registram-se ainda depósitos de serpentinitos em rochas do embasamento cristalino no sudoeste do estado e madeiras fossilizadas em rochas sedimentares Gondwânicas, na região próxima a Santa Maria.

A opala é encontrada em depósitos de pequena extensão entre os municípios de Soledade, Espumoso, Tunas, Campos Borges, Barros Cassal, Fortaleza dos Valos e Salto do Jacuí (figura 1). Dentre as variedades de opala que ocorrem no RS, algumas se destacam pela qualidade gemológica, em especial a opala vermelha e a opala azul; além dessas, outras variedades podem ser aproveitadas como gemas lapidadas, atingindo valores expressivos no mercado nacional e internacional de gemas.

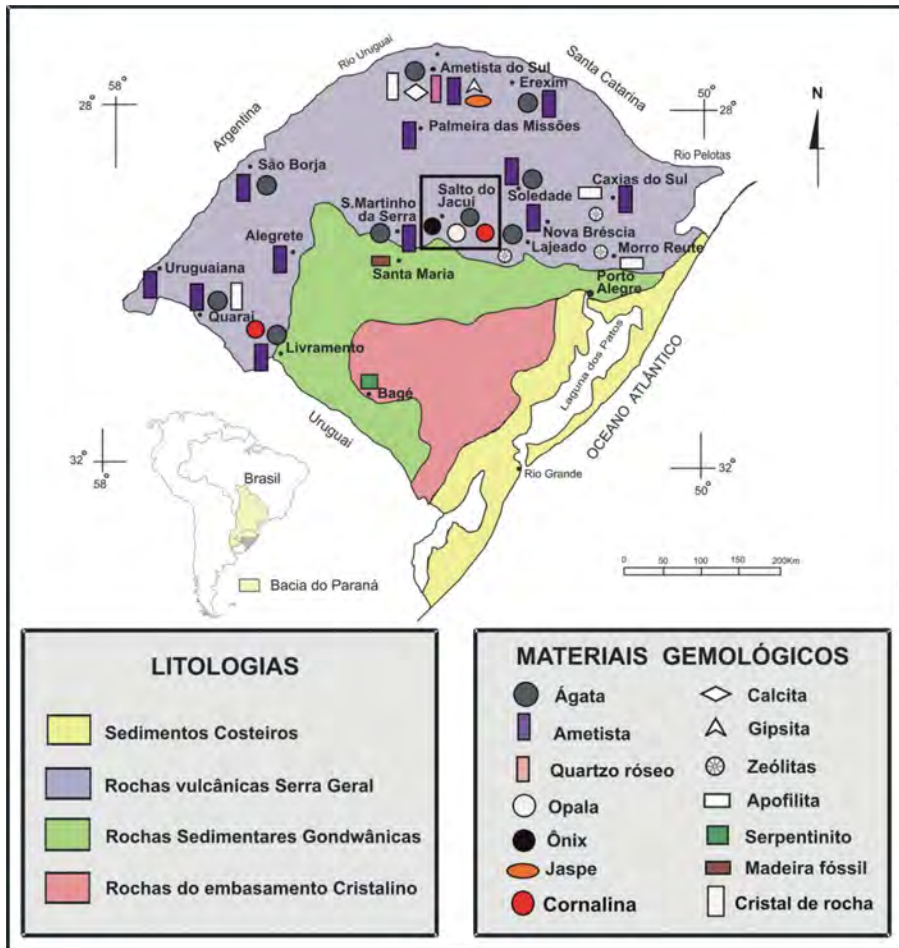


Figura 1

Mapa gemológico do Rio Grande do Sul indicando os principais depósitos de gemas e seu contexto geológico. Na área assinalada, a principal região onde ocorrem depósitos de opala. Modificado de Juchem *et al.*[1].

2 | Metodologia

Nas pesquisas de campo foram utilizadas cartas topográficas na escala 1:50.000, fotografias aéreas na escala 1:60.000, imagens *Google Earth* e receptor de sinais de satélite (*GPS*). As rochas e a opala foram caracterizadas em laboratório utilizando microscopia óptica e eletrônica (*MEV*) e difratometria de raios X (*DRX*) através do método do pó. Polariscópio, refratômetro de contato, balança de densidade e microscópio gemológico de imersão foram utilizados na caracterização gemológica da opala. Análises químicas de rocha total e da opala foram obtidas por fluorescência de raios X e por espectrometria por emissão de plasma (*ICP-MS - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

3 | Geologia dos Depósitos

As rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral [2], originadas pelo intenso vulcanismo fissural relacionado à ruptura do Gondwana durante o Cretáceo Inferior, cobriram um espesso pacote sedimentar depositado em uma grande unidade geotectônica denominada Bacia do Paraná [3]. São constituídas predominantemente por basaltos toleíticos (>90% do volume total) e por rochas ácidas, riolitos e riodacitos (~ 3% de volume total), que ocorrem predominantemente no topo da sequência vulcânica.

A opala no RS pode ocorrer junto à ágata (em minas do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí) ou como pequenos depósitos encontrados por agricultores durante a preparação das terras para o plantio ou durante a abertura ou manutenção de estradas (figura 2). Nesses depósitos, a opala pode ocorrer em geodos, em fraturas, em feições de fluxo da rocha hospedeira e também cimentando brechas (figura 3), em quantidades que podem variar desde pequenas acumulações até várias centenas de quilogramas desse mineral.

As rochas portadoras de opala são afaníticas e semivítreas com cores cinza a cinza escuro e castanho avermelhado, sempre bastante alteradas. Podem exibir vesículas centimétricas parcialmente preenchidas por calcedônia e quartzo.

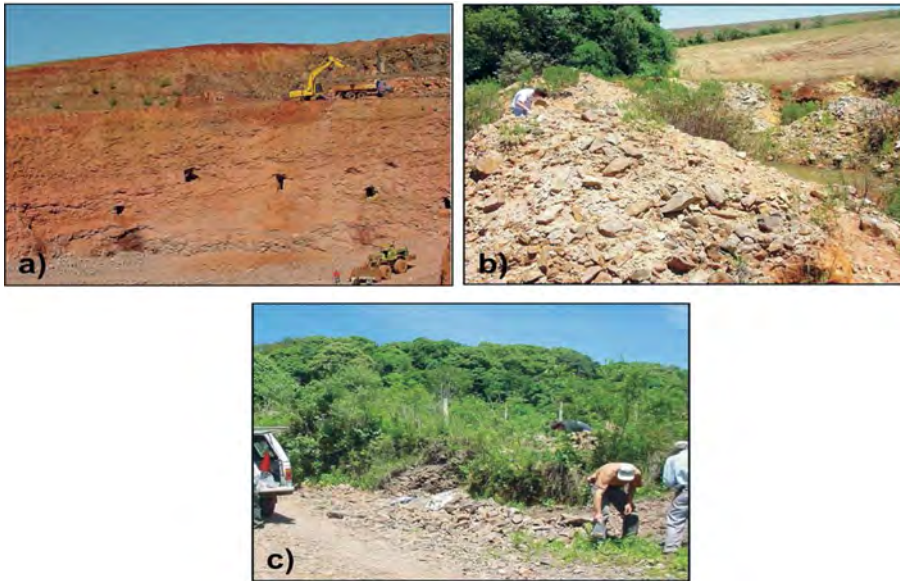


Figura 2
Tipos de depósitos de opala: a) mina de ágata em Salto do Jacuí, onde a opala ocorre associada à ágata; b) depósito explorado em área de lavoura; c) depósito encontrado em corte de estrada.

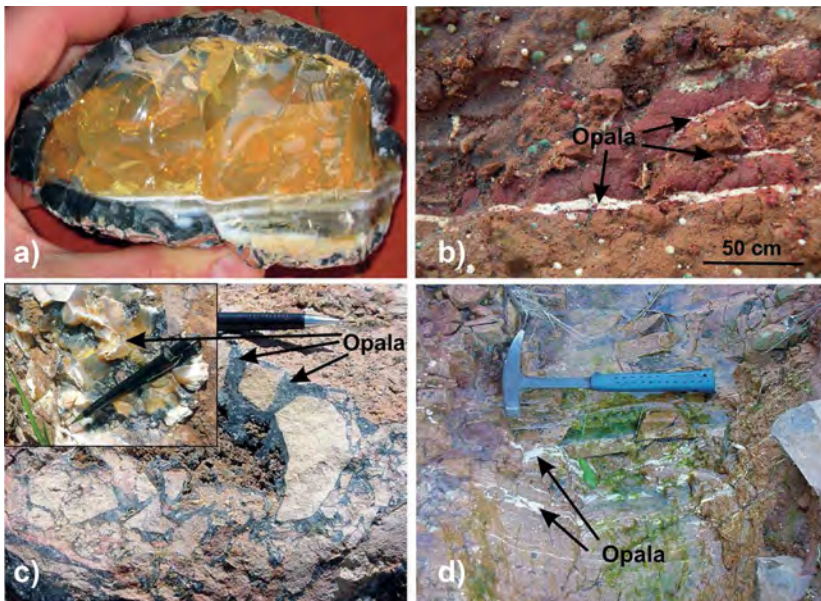


Figura 3
Ocorrências de opala: a) opala amarela preenchendo um geodo, associada à ágata; b) opala branca leitosa em fraturas da rocha hospedeira; c) opala preta e amarelo alaranjada (no detalhe) cimentando uma brecha; d) opala branca leitosa depositada em feições de fluxo da rocha hospedeira.

Ao microscópio petrográfico são identificados microfeno­cristais de plagioclásio (labradorita), piroxênio (augita) e minerais opacos (mag­netita/ilmenita), imersos em uma matriz semivítrea bastante alterada. Na matriz ocorrem micrólitos de plagioclásio e de piroxênio e cristalitos aci­culares por vezes dispostos em arranjos radiados a esferulíticos. É comum a rocha conter fraturas preenchidas por quartzo macrocristalino, quartzo microcristalino granular e fibroso (calcedônia) e por vezes opala (figura 4).

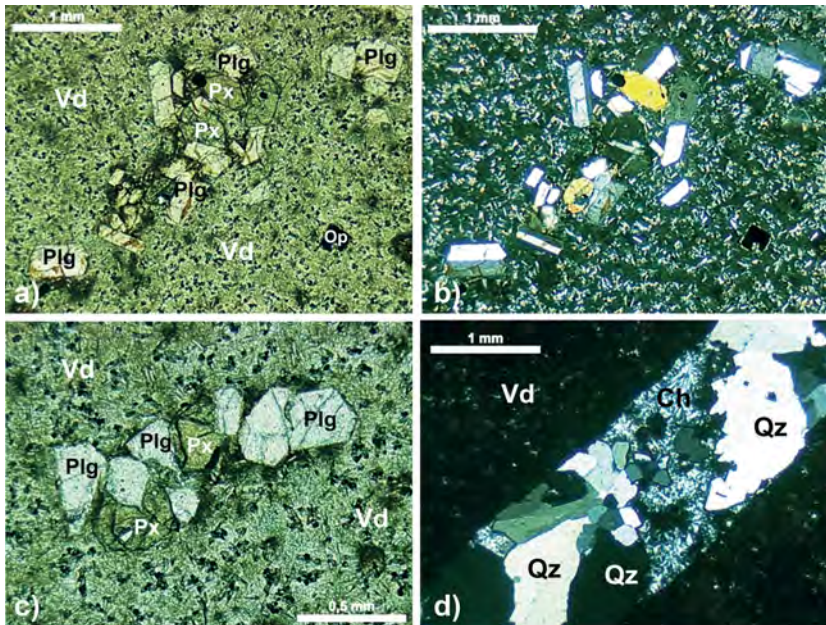


Figura 4

Fotomicrografias da rocha portadora de opala obtidas ao microscópio petrográfico: aspecto geral da rocha em a) LN e b) LP com microfeno­cristais de plagioclásio (Plg) e piroxênio (Px) e de opacos (Op) em uma matriz vítrea (Vd) com micrólitos de mesma composição e cristalitos aciculares; c) Glomeropórfiros de plagioclásio e piroxênio na matriz vítrea, com vários cristalitos aciculares formando agregados esferulíticos (LN). d) Detalhe em LP de um veio de quartzo (Qz) e calcedônia (Ch) fibrosa na matriz semivítrea isótropa (Vd) e com micrólitos.

A tabela 1 mostra os resultados de análises químicas realizadas nas rochas portadoras de opala, indicando que são ácidas, com o conteúdo de SiO_2 variando entre 63% e 72%. Esses dados quando dispostos em gráficos de classificação geoquímica de rochas [4], indicam que as rochas são riodacitos e riolitos (figura 5), cujas características petrográficas e químicas permitem correlacioná-las com o fácies Palmas do Grupo Serra Geral, como descrito em Nardy *et al.* [5].

Tabela 1. Composição química das rochas portadoras de opala, em porcentagem em peso da amostra.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
OP1-2	63,40	12,75	8,80	0,08	0,91	2,88	2,92	3,73	1,21	0,35	2,80	99,80
OP1-3	63,26	12,58	9,35	0,14	0,56	1,72	2,30	4,15	1,21	0,37	4,20	99,80
OP1-4	64,50	12,41	9,21	0,14	1,30	3,94	3,05	3,21	1,16	0,36	0,50	99,79
OP3-1	71,31	11,88	5,26	0,09	0,28	1,49	2,41	5,21	0,63	0,18	1,10	99,83
OP-6	71,95	11,74	4,99	0,05	0,24	0,91	2,25	5,54	0,62	0,18	1,30	99,77
OP11-1	68,05	12,36	4,86	0,07	0,69	1,88	2,40	3,99	0,66	0,18	4,60	99,78
OP11-2	65,67	12,57	6,50	0,11	1,38	3,32	2,77	3,43	0,91	0,27	2,90	99,83
OP13-1	68,89	12,15	5,11	0,08	0,59	2,00	2,66	3,91	0,64	0,18	3,60	99,80
OP18	63,14	12,36	9,62	0,15	1,45	4,18	3,38	2,74	1,20	0,34	1,20	99,79
OP19	70,83	11,91	5,62	0,10	0,24	1,38	2,42	5,34	0,62	0,19	1,10	99,79
OP22	68,48	13,56	5,38	0,04	0,32	0,17	1,49	4,95	0,73	0,14	4,60	99,85
OP27-B	70,99	11,93	5,48	0,07	0,22	0,55	1,71	6,18	0,63	0,17	1,90	99,80

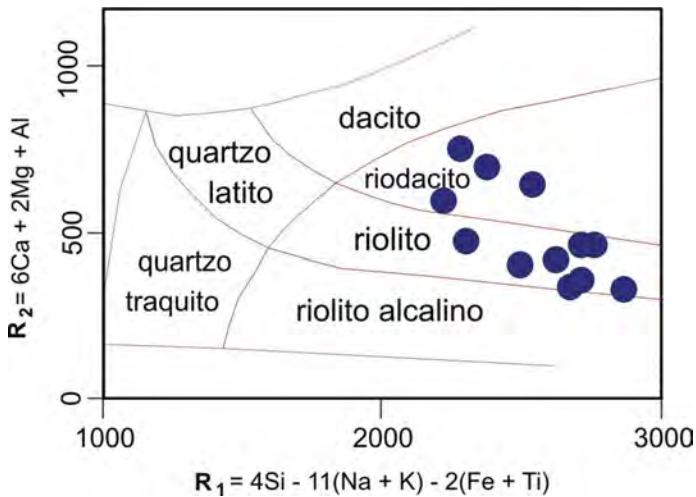


Figura 5
Classificação litogeoquímica das rochas portadoras de opala com o diagrama multicatiônico de De La Roche *et al.* [4], indicando que as rochas são classificadas como riodacitos e riolitos.

4 | Opala

O oxigênio e o silício são os elementos químicos mais abundantes da litosfera e como consequência os silicatos (minerais compostos basicamente por Si, O e outros elementos) são os minerais mais comuns da grande maioria das rochas. A sílica – $(\text{SiO}_2)_n$ – pode ocorrer também isolada, como substância amorfa (certos tipos de opala) ou como substâncias cristalinas; dentre estas, destaca-se o quartzo e suas variedades macrocristalinas (incolor, ametista, citrino, etc.) e microcristalinas (calcedônia, ágata, etc.) como um dos principais constituintes da crosta terrestre. Existem ainda outros minerais de sílica, menos abundantes e com estruturas cristalinas diferente do quartzo, como a tridimita e a cristobalita que ocorrem sempre em agregados micro a criptocristalinos. Esses minerais podem cristalizar em temperaturas altas (variedades β) ou baixas (variedades α), que apresentam estruturas cristalinas compatíveis com as suas condições de cristalização. A α -tridimita cristaliza no sistema ortorrômbico em temperaturas inferiores à 117 °C e a α -cristobalita cristaliza no sistema tetragonal em temperaturas inferiores à 200 °C [6].

A opala, variedade não-cristalina a microcristalina de sílica, é conhecida e utilizada pelo homem desde a Antiguidade na confecção de utensílios e também como gema. Sua composição química é $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde o SiO_2 é o constituinte principal, ocorrendo sempre em proporções iguais ou superiores a 90%. A água ocorre em teores médios que variam entre 4,0 e 10,0%, podendo, no entanto, ocorrer com valores extremos entre 0,8 e 21,0%. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO e álcalis são também encontrados em proporções variadas; e como elementos-traço, são comuns Ba, Sr, Rb, Mn, Ti e U.

A opala, considerada inicialmente como uma substância amorfa, teve suas características estruturais estabelecidas com o avanço das técnicas analíticas utilizadas na identificação dos minerais, especialmente a difração de raios X (DRX) [7, 8]. Com essa técnica, Jones *et al.* [9], mostraram que a estrutura da opala varia desde material praticamente amorfo, até α -cristobalita quase perfeita. Em 1971, Jones & Segnit [7] classificaram e nomearam, baseados em DRX, três fases de sílica hidratada de baixa temperatura: opala amorfa (opala-A); α -cristobalita com empilhamento acentuado de α -tridimita (opala-CT); e α -cristobalita ordenada com empilhamento mais restrito de α -tridimita (opala-C). Segundo Graetsch [10], estudos mais detalhados da estrutura desse mineral mostram que na opala-CT o empilhamento é da ordem de 50% de α -tridimita e 50% de α -cristobalita. Na opala-C o empilhamento é de 20 a 30% de α -tridimita e o restante de α -cristobalita. Já Elzea & Rice [11] propõem que a opala-C e a opala-CT sejam parte de uma série contínua de intercrescimentos entre termos finais de seqüências empilhadas de α -cristobalita e de α -tridimita.

A opala pode apresentar duas características ópticas especiais: a opalescência e o jogo de cores. A opalescência, fenômeno que pode ocorrer em diversos tipos de opala, é provocada pela dispersão da luz pela estrutura interna desse mineral, causando um aspecto leitoso. O jogo de cores, efeito presente na opala nobre é causado pela superposição da reflexão e difração da luz na estrutura desse mineral, provocando o aparecimento parcial ou total das cores do espectro luminoso. Essa opala, bastante valorizada no mercado de gemas, é classificada como opala-A, apresentando um arranjo tridimensional regular formado por esferas de sílica com diâmetro entre 150 e 350 nm [12, 13].

A opala do RS ocorre em agregados maciços ou colomorfos, apresentando cores variadas – incolor, branco, branco azulado, rosa, amarelo, azul, azul acinzentado, castanho, preto e diferentes tonalidades de laranja e vermelho, caracterizando a variedade “opala de fogo” (figuras 6 e 7).

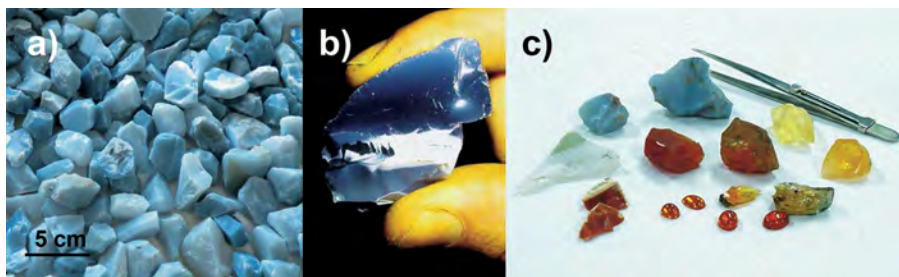


Figura 6

Variedades de opala do RS. a) Opala bruta azul em diferentes tonalidades; b) amostra de opala de cor azul intenso com opala branca intercalada; c) amostras brutas de opala do RS em diferentes cores, com quatro amostras de opala de fogo lapidadas em cabochão.

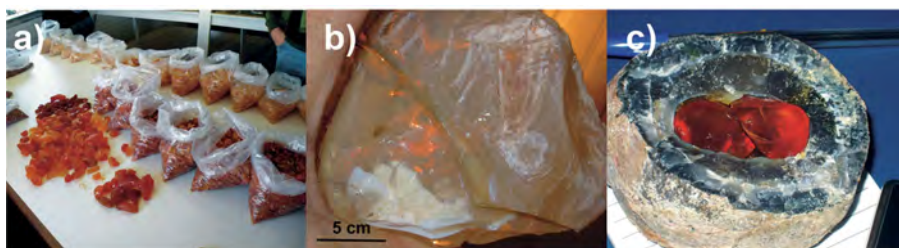


Figura 7

Opala de fogo do RS. a) Lotes de opala de fogo selecionados pela intensidade da cor e tamanho, para exportação; b) opala laranja mostrando um fraco jogo de cores em tons de vermelho e amarelo; c) dois nódulos de opala de fogo de cor vermelha intensa, depositados no interior de um geodo preenchido parcialmente com ágata.

Eventualmente, amostras de opala amarela, laranja e vermelha podem apresentar um leve jogo de cores; foi identificada ainda opalescência em amostras de opala incolor, amarela e laranja. O brilho é vítreo a resinoso e as amostras podem ser transparentes a translúcidas e eventualmente até opacas. A fratura é conchoidal a irregular, quebrando em lascas cortantes e em algumas amostras podem ser identificadas fraturas devidas à desidratação. A densidade é sempre baixa, variando entre 1,95 a 2,25 g/cm³ e a

dureza Mohs varia entre 5,5 e 6,5 nas diferentes amostras testadas. Sob luz UVC somente a opala vermelha exibe uma reação fraca a moderada, emitindo diferentes tonalidades de verde. Já sob luz UVL, foi observada reação fraca a moderada nas amostras de cor branca e azul, que emitem cor violeta. Ao microscópio petrográfico, a opala apresenta um comportamento isótropo a fracamente anisótropo, o que evidencia sua estrutura microcristalina (figura 8). No polariscópio e no refratômetro a opala exibe um comportamento isótropo, mas o índice de refração pode variar nas diferentes amostras, exibindo valores entre 1,439 e 1,475.

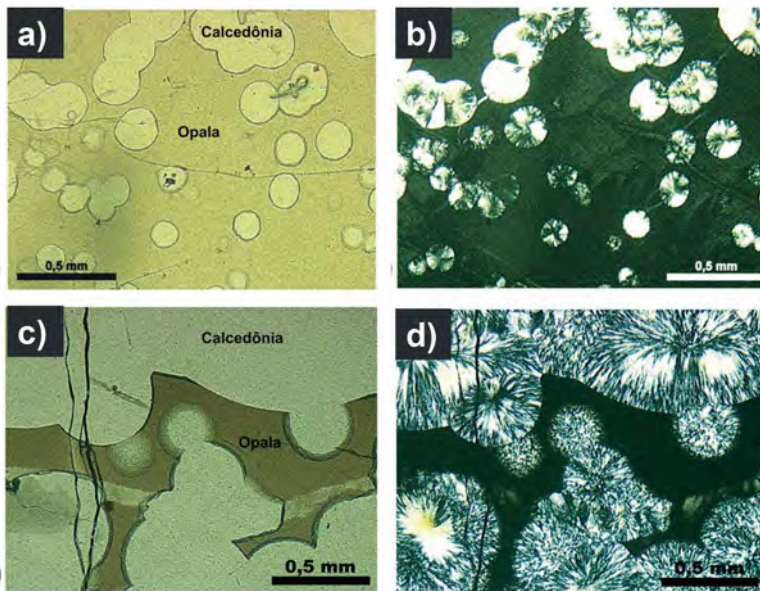


Figura 8

Características da opala do RS em fotomicrografias obtidas ao microscópio petrográfico: a) opala associada a glóbulos de calcedônia (LN) que em b) LP aparecem como esferulitos de quartzo microcristalino fibroso; a opala exibe uma fraca anisotropia, evidenciando seu caráter microcristalino; c) veios de opala em calcedônia (LN); d) idem em LP, exibindo o caráter isótropo da opala e a calcedônia constituída por esferulitos de quartzo microcristalino fibroso.

A figura 9 mostra padrões de DRX representativos de amostras de opala do RS (figura 9a), comparados com DRX de cristobalita, tridimita, opala-CT e opala-C apresentados por Graetsch [10] (figura 9b). Observa-se que as amostras do RS exibem padrões compatíveis com aqueles apresentados para a opala-CT e opala-C e que há uma variação significativa na

cristalinidade das amostras, evidenciada pela maior intensidade e quantidade de picos de reflexão da amostra A em direção à amostra F (figura 9a). Nos difratogramas das amostras de opala-CT (figura 9a, gráficos A, B e C), observa-se a presença de dois picos principais em $2\theta=20,6$ e $21,7$ correspondendo respectivamente aos picos de α -tridimita e de α -cristobalita. Já nos difratogramas da opala-C (figura 9a, gráficos D, E e F), há um grande predomínio do pico correspondente à α -cristobalita sobre o α -tridimita; observa-se também que, à medida que o pico principal da α -cristobalita aumenta de intensidade, o da α -tridimita vai ficando menos intenso e que aparecem outros picos típicos da α -cristobalita em $2\theta=28,4$; $2\theta=31,4$ e $2\theta=36,0$.

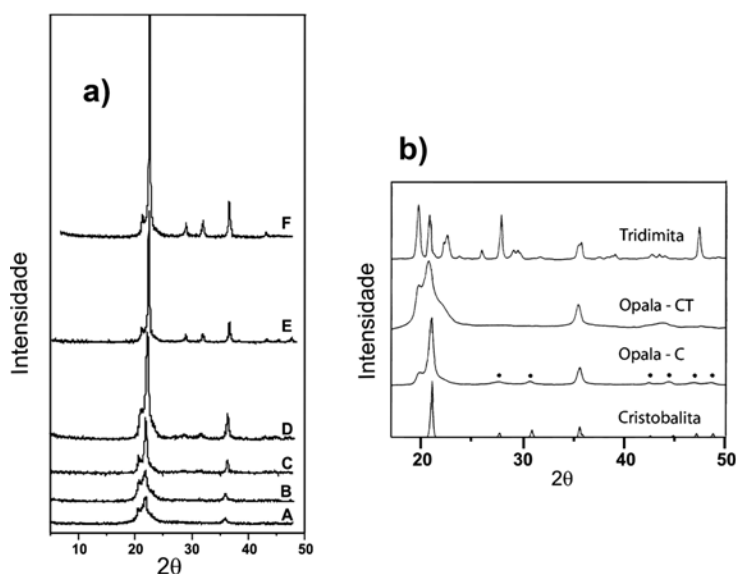


Figura 9

a) DRX representativos de opala do RS; b) DRX de tridimita, cristobalita, opala-CT e opala-C de Graetsch [10], indicando que a opala do RS varia desde opala-CT (A, B e C) a opala-C (D, E e F), com variação significativa no grau de cristalinidade do gráfico A para o gráfico F.

Análises químicas da opala RS indicam variações no teor de sílica entre 92 e 98% nas diversas amostras analisadas (tabela 2). Foram identificados também teores variados de Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 e MgO . A perda ao fogo medida teve variações entre 0,9% e 9,3%, observando-se que quanto maior o teor de sílica, menor é a perda ao fogo [14].

Tabela 2. Composição química da opala do RS, em porcentagem em peso da amostra.

	OP1 ¹	OP5 ¹	OP7 ¹	OP50 ¹	SJ2 ¹	OP11.4 ²	OP11.8 ²	OP27 ²
SiO ₂	95,67	94,53	92,88	98,31	97,92	95,26	96,83	89,49
Al ₂ O ₃	0,49	0,41	0,77	0,47	0,34	0,38	0,31	0,37
Fe ₂ O ₃	0,19	0,02	0,05	0,02	0,03	0,85	1,31	0,67
MnO	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,01	0,01	<0,01
MgO	0,05	<0,001	0,01	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	0,03
CaO	0,12	0,12	0,12	0,1	0,07	0,07	0,03	0,10
Na ₂ O	0,03	0,04	0,09	0,06	0,06	0,05	0,04	0,02
K ₂ O	0,03	0,08	0,07	0,14	0,08	0,09	0,09	0,06
TiO ₂	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01
P ₂ O ₅	0,003	<0,001	0,001	0,001	0,001	<0,01	<0,01	<0,01
PF	3,4	4,8	6,0	0,9	1,4	3,3	1,4	9,3

¹ Análises realizadas por FRX; ² Análises por ICP-MS.

No exame ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), Augustin [14] identificou na opala do RS a presença de lepisferas (esferulitos) formadas por lamelas de α -cristobalita com empilhamento de α -tridimita (figura 10). Foram identificados ainda microcristais tetragonais de α -cristobalita associados a essas lepisferas, confirmando que essas fases minerais ocorrem associadas na opala do RS.

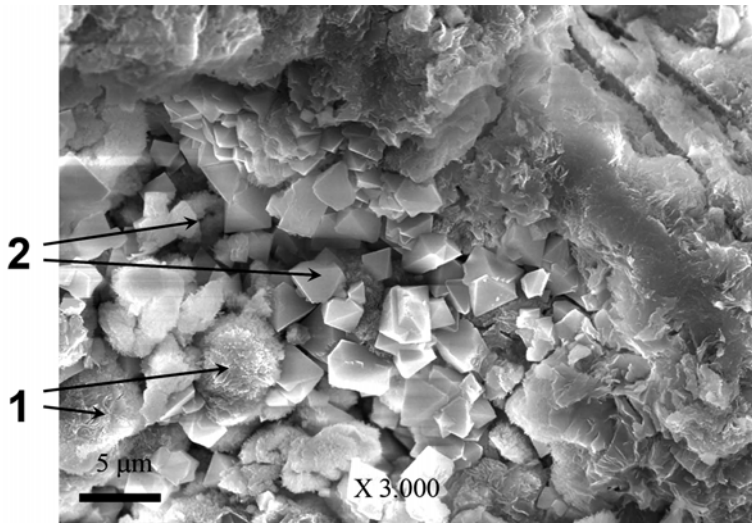


Figura 10

Imagem obtida ao MEV de opala RS, mostrando 1 – lepisferas constituídas de lamelas com empilhamento de α -cristobalita e de α -tridimita, e 2 – cristais de α -cristobalita. Modificado de [14].

5 | Considerações finais

O Rio Grande do Sul apresenta um grande potencial como produtor de opala, com depósitos associados às rochas vulcânicas ácidas do Grupo Serra Geral. Esses depósitos, que são explorados de maneira esporádica, rendem um volume apreciável de material, representando uma nova fonte de divisas para as regiões produtoras. As características geológicas, mineralógicas e geoquímicas apontam para uma origem hidrotermal de baixa temperatura para esses depósitos, posterior ao vulcanismo Serra Geral [15]. Os modos de ocorrência (em geodos, estruturas de fluxo, fraturas e cimentando brechas) em riodacitos e riolitos e a origem hidrotermal, são características geológicas importantes para o estabelecimento de critérios de prospecção na busca de novos depósitos econômicos.

Todos os estudos realizados indicam que a opala RS é do tipo microcristalina, classificada como opala-CT e opala-C. Essa característica estrutural é a responsável pela não ocorrência de amostras com jogo de cores (variedade opala nobre), a mais valorizada no mercado de gemas. No entanto, a variedade de cores com que a opala do RS ocorre e a limpidez da grande maioria das amostras, produzem um material gemológico de excelente qualidade e que a cada dia passa a ser mais conhecido e valorizado no mercado de gemas nacional e internacional.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processo 481617/2007-8) pelo auxílio financeiro concedido para o desenvolvimento das atividades de pesquisa de campo e de laboratório e à PROPESQ-UFRGS e à FAPERGS pelas bolsas de iniciação científica concedidas. Agradecimento especial ao Geólogo Claudir Kellermann, de Salto do Jacuí (RS), por permitir o desenvolvimento de parte das pesquisas de campo na sua área de mineração (figura 2a) e disponibilizar sua coleção de minerais para estudos e fotografias, à qual pertencem as amostras das figuras 3a, 7b e 7c.

Referências bibliográficas

[1] JUCHEM, P.L., BRUM, T.M.M., CHODUR, N.L., LICCARDO, A.; Gem Materials in the South of Brazil. In: 11 GIA International Gemological Symposium, Carlsbad, CA; *Gems&Gemology* 47: 137–138, 2011.

[2] WILDNER, W., HARTMANN, L.A., LOPES, R.C.; Serra Geral Magmatism in the Paraná Basin - A new Stratigraphic proposal, chemical stratigraphy and geological structures. I Workshop - Problems in Western Gondwana Geology, RGEOTEC, 8 p., 2007.

[3] MELFI, A.J., PICCIRILLO, E.M., NARDY, A.J.R.; Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: an introduction. In *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. E.M. Piccirillo & A.J. Melfi (eds.). IAG-USP, São Paulo, p. 1–13, 1988.

- [4] DE LA ROCHE, H., LETERRIER, J., GRANDCLAUDE, P.A.; Classification of volcanic and plutonic rocks and associations. *Chem. Geol.* 29: 183–210, 1980.
- [5] NARDY, A.J.R., MACHADO, F.B., OLIVEIRA, M.A.F.; As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímicas estratigráficas; *Re. Bras. Geoc.* 38 (1): 178–195, 2008.
- [6] FRONDEL, C.; *The System of Mineralogy of J.D. Dana & E.S. Dana*, Yale University, 1837–1892 ed. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
- [7] JONES, J.B., SEGNI, E.R.; The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of the Geological Society of Australia* 18 (1): 57–68, 1971.
- [8] FLÖRKE, O.W., GRAETSCH, H., MARTIN, B., RÖLLER, K., WIRTH, R.; Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure; *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 163 (1): 19 – 42, 1991.
- [9] JONES, J.B., SANDERS, J.V., SEGNI, E.R.; Structure of opal; *Nature* 204 (4962): 990–991, 1964.
- [10] GRAETSCH, H.; Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. In: *Silica physical behavior, geochemistry and materials applications*. P. J. Heaney, C. T. Prewitt, G. V. Gibbs (eds.). *Reviews in Mineralogy* 29: 209–232, 1994.
- [11] ELZEA-JESSICA, M., RICE-STEPHEN, B.; TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal; *Clays and Clay Minerals* 44 (4): 492–500, 1996.
- [12] DARRAGH, P.J., GASKIN, A.J., SANDERS, J.V.; Opals; *Scientific American* 234: 84–95, 1976.
- [13] FRITSCH, E., OSTROUMOV, M., RONDEAU, B., BARREAU, A., ALBERTINI, D., MARIE, A.M., LASNIER, B., WERY, J.; Mexican gem opals nano-and micro-structure, origin of colour, comparison with other common opals of gemological significance; *Australian Gemmologist* 21: 230–233, 2002.
- [14] AUGUSTIN, A.H.; Geologia e mineralogia dos depósitos de opala da região do Salto do Jacuí, RS, Brasil. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia, Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

[15] BRUM, T.M.M., JUCHEM, P.L., HARTMANN, L.A., AUGUSTIN, A.H., HOPPE, B.; Características geológicas e geoquímicas dos depósitos de opala em rochas vulcânicas ácidas no Rio Grande do Sul. In: 13º Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, RS. 1 CD-ROM. CPGQ 07, T25, p. 1517–1520, 2011.

Capítulo 4

Materiais gemológicos do RS

Pedro Luiz Juchem

Laboratório de Gemologia, Departamento de Mineralogia e Petrologia
Instituto de Geociências, UFRGS
labogem@ufrgs.br

Resumo

O Rio Grande do Sul é conhecido internacionalmente por possuir extensas jazidas de ágata e ametista nas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral (Bacia do Paraná), que são as principais gemas produzidas na região Sul do Brasil. Dentre os minerais que ocorrem associados, destacam-se a calcita e a gipsita (variedade selenita), que são utilizadas como gemas ornamentais e de coleção. A produção desses minerais tem uma importância econômica cada vez maior para o RS, que é o segundo estado com maior produção e exportação de gemas do país.

Palavras chave: gemas no RS, ágata, ametista, calcita, gipsita

1 | Introdução

No Rio Grande do Sul existem importantes depósitos de materiais gemológicos em diferentes unidades geológicas [1, 2]. O mapa gemológico do RS (figura 1, capítulo 3) mostra a localização geográfica dos principais depósitos de materiais gemológicos do RS e seu contexto geológico. As gemas mais importantes produzidas nesse estado são a ágata e a ametista, que são explotadas desde a segunda metade do século XIX. Esses minerais ocorrem preenchendo cavidades centimétricas a métricas nas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná que passaram a ser denominadas de Grupo Serra Geral [3]. A qualidade dessas gemas e o volume produzido tornaram esse estado um dos maiores fornecedores de ágata e ametista para o mercado internacional. Associado a essas gemas, pode ocorrer ônix, cornalina, quartzo cristal de rocha, quartzo rosa, barita, jaspe, apofilita, zeólitas, opala, calcita e gipsita, destacando-se estes três últimos como os minerais mais conhecidos e comercializados depois da ágata e da ametista.

As características mineralógicas e gemológicas da opala são descritas com mais detalhe no capítulo 3. Apresenta-se aqui uma caracterização mineralógica e gemológica da ágata, ametista, calcita e gipsita, como um exemplo da aplicação de várias técnicas de caracterização desses materiais.

2 | Ágata

Os principais depósitos de ágata estão localizados na região central do RS, denominada de Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (figura 1, capítulo 3). Os depósitos são explotados através de atividade garimpeira em ambas as margens dos rios Jacuí e Ivaí [2]. Cavidades arredondadas a elípticas, em geral decimétricas a métricas e totalmente preenchidos por ágata ou ágata e quartzo, são extraídas da rocha vulcânica intemperizada em garimpos a céu aberto, onde podem ser abertas também galerias horizontais subterrâneas (figura 1).

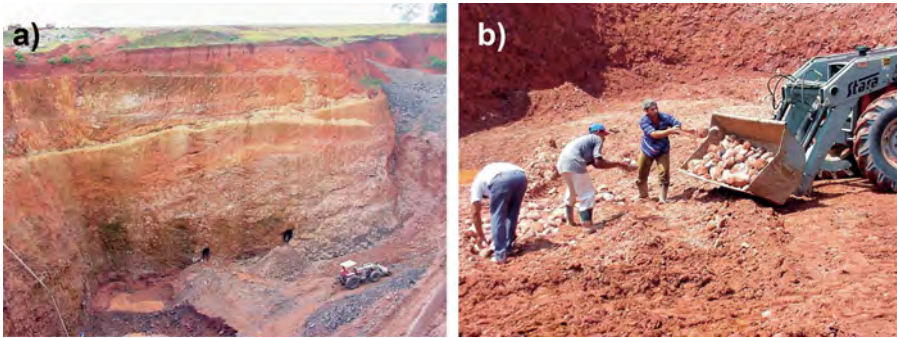


Figura 1

Garimpo de ágata em Salto do Jacuí (RS). a) cava de exploração a céu aberto, observando-se dois túneis subterrâneos; b) cata manual dos geodos mineralizados com ágata na rocha alterada remobilizada por tratores de esteira.

As principais características físicas e ópticas da ágata do RS estão descritas na tabela 1. A ágata pode ocorrer como bandas horizontais e/ou concêntricas em relação às paredes das cavidades, podendo exibir padrões complexos de deposição (figura 2a, 2b e 2d) e gerando peças exóticas muito apreciadas no comércio de gema [4]. As cores das diferentes bandas podem ser cinza, cinza azulado, castanho, vermelho, preto, branco e, mais raro, azul e verde. Ágata preta (ônix) e vermelha a laranja (cornalina) ocorrem nas proximidades de Salto do Jacuí, sendo esta última encontrada também em Livramento (RS). A variedade de cores e de padrões de deposição das bandas gera um grande número de variedades de ágata, destacando-se no RS a ágata orbicular e a ágata cênica (ágata paisagem), dentre outras (figura 2c e 2e).

Calcita, agregados radiados de minerais opacos (óxidos de Fe e Mn), opala e, mais raramente, ametista, podem ocorrer associados, em geral como fases minerais mais tardias. Minúsculos cristais de quartzo incolor e óxidos de Fe e Mn, em geral em agregados dendríticos, podem ocorrer como inclusões na ágata, frequentemente acompanhando o bandamento (figura 2f).

A ágata é uma variedade bandada de calcedônia, que é constituída de quartzo micro a criptocristalino granular e fibroso [5] (figura 2g). Essa estrutura microcristalina da ágata origina um grande número de microporos, o que permite que ela seja tingida (figura 3). O tingimento é um tratamento químico e/ou térmico comum utilizado para alterar ou acentuar as cores da ágata, obtendo-se cores como o vermelho, azul intenso, rosa, violeta, verde e preto.

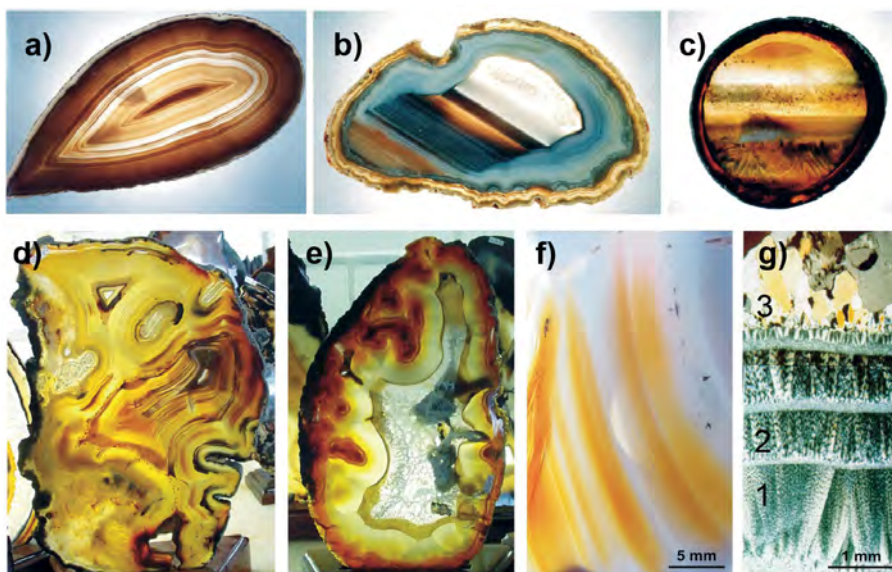


Figura 2

Exemplos de ágata do RS. a) Ágata com bandas concêntricas; b) ágata com bandas concêntricas e paralelas; c) ágata paisagem; d) ágata com padrão de bandamento complexo; e) ágata orbicular; f) detalhe de uma placa de ágata mostrando inclusões pretas de óxidos de Fe e Mn ao longo das bandas de deposição; g) fotomicrografia de ágata obtida ao microscópio petrográfico (LP), mostrando o bandamento causado pela alternância de camadas de quartzo microcristalino 1 – fibroso e 2 – granular, seguido de 3 – quartzo macrocristalino.



Figura 3

Tingimento da ágata do RS. a) Processo de tingimento em que as amostras são colocadas dentro de tonéis aquecidos, com produtos químicos corantes; b) placas de ágata tingidas em diferentes cores.

Tabela 1. Principais características mineralógicas da ágata do RS

Características mineralógicas da ágata do RS	
Formas cristalinas, hábitos e agregados	Agregados micro a criptocristalino de quartzo. Agregados maciços, bandados concêntricos e/ou paralelos e complexos; agregados colomorfos.
Cor, pleocroísmo e fluorescência	Cor em várias tonalidades de cinza, cinza azulado, castanho, vermelho, branco e preto; mais raro azul e verde. Pleocroísmo não observado. As bandas de cores mais claras podem ser fracamente reativas (UVC) a reativas (UVL), emitindo luz em diferentes tons de verde, amarelo e violeta.
Transparência e brilho	Translúcida a semitransparente; opaca. Brilho resinoso a vítreo; fosca
Dureza (Mohs) e densidade	Dureza (D) = 6,5 a 7,0; Densidade (d) = 2,63 g/cm ³ (+0,02;-0,04)
Características ópticas	Polariscópio: anisótropa Refratômetro: No(n_o)=1,536 a 1,540; Ne(n_e)=1,540 a 1,544 Birrefringência=0,00 a 0,008 Caráter e sinal óptico: U (+)
Inclusões	Minúsculos cristais de quartzo e óxidos de Fe e Mn (por vezes dendríticos), podem acompanhar o bandamento.

3 | Ametista

Os principais depósitos de ametista estão situados no norte do RS, no Distrito Mineiro de Ametista do Sul, onde existem cerca de 500 garimpos ativos ou inativos distribuídos em oito municípios, com a maior produção concentrada em Ametista do Sul, Iraí, Planalto e Frederico Westphalen. Os garimpos são desenvolvidos no basalto inalterado, em galerias horizontais subterrâneas que podem ultrapassar 200 m de extensão e eventualmente em cavas a céu aberto [2]. O desmonte da rocha é feito com explosivos e os geodos extraídos manualmente com auxílio de martelos e talhadeiras ou com marteletes pneumáticos (figura 4).

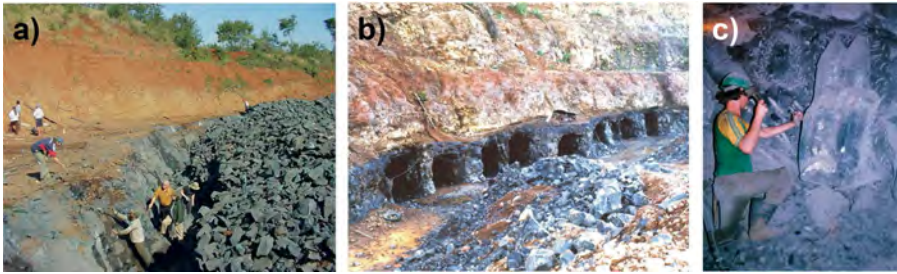


Figura 4

Garimpos de ametista no Distrito Mineiro de Ametista do Sul. a) Cava a céu aberto com extração de geodos mineralizados no basalto, após a retirada da camada de rocha intemperizada; b) galerias horizontais subterrâneas abertas no basalto inalterado; c) extração manual de um geodo bifurcado no interior de uma galeria subterrânea.

Nessa região são comuns as cavidades tubulares (geodos) com dimensões que podem chegar a 4 metros de comprimento (figura 5). Outros depósitos de ametista ocorrem entre Livramento e Quaraí. Em Caxias do Sul e na região entre Fontoura Xavier e Nova Bréscia foram identificados depósitos em rochas ácidas (riodacitos) [2, 6].

As principais características físicas e ópticas da ametista do RS estão descritas na tabela 2. Os geodos em geral estão parcialmente preenchidos por uma sequência de calcedônia/ágata, seguida de quartzo incolor a leitoso que grada progressivamente para ametista. Calcita, gipsita, quartzo rosa e barita podem ocorrer associados, em geral como fases minerais mais tardias. A ametista ocorre como cristais bem formados, com dimensões que variam desde 1 mm até cerca de 15 cm de comprimento. Os cristais têm um contorno hexagonal e são constituídos por um prisma e dois romboedros, um positivo e um negativo, como mostrado no cristal modelo da tabela 1. Como na maioria das vezes os cristais crescem perpendicularmente às paredes dos geodos, apresentam uma só terminação e geralmente exibem o hábito piramidal predominando sobre o prismático. A cor varia desde violeta muito claro até violeta escuro em diferentes tonalidades, mais intensa na parte apical dos cristais, sendo comum a zonação de cor (figura 6a) e a distribuição irregular de cor.

Parte da produção de ametista é submetida a tratamento térmico, que modifica a sua cor originando citrino, a variedade amarela de quartzo [7]. As cores obtidas variam de amarelo fraco até amarelo intenso, podendo alguns cristais exibir tonalidades castanhas e/ou avermelhadas (figura 5c).

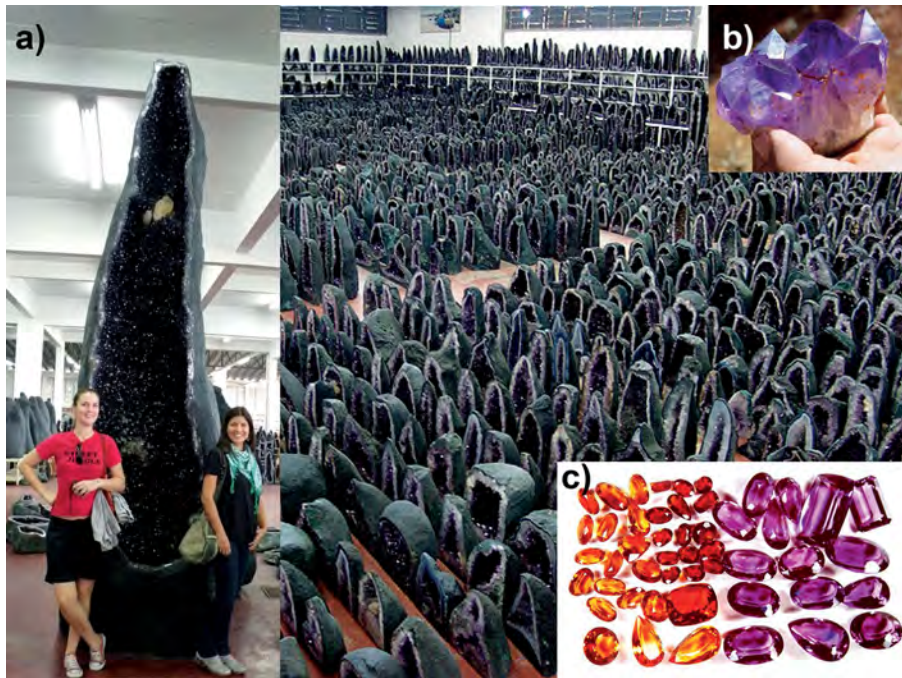


Figura 5

Ametista do RS, mostrando ao fundo geodos de ametista com diferentes dimensões, abertos e expostos para venda em uma loja em Soledade (RS); a) geodo parcialmente preenchido com ametista e alguns cristais de calcita tardia, com quase 4 m de altura; b) fragmento de um geodo de ametista mostrando o hábito piramidal e a variação de cor da base dos cristais (incolor/esbranquiçado) até a ponta (violeta); c) ametista e citrino (ametista tratada) lapidados.

As principais inclusões identificadas na ametista são marcas de crescimento como finas linhas paralelas às faces cristalinas, fraturas secas e cicatrizadas e inclusões cristalinas de goethita, calcita e calcedônia, além de inclusões fluidas monofásicas aquosas (figura 6). Estudos de inclusões cristalinas, de inclusões fluidas e de isótopos de oxigênio, indicam que esses depósitos se originaram por processos hidrotermais de baixa temperatura, posteriores ao vulcanismo Serra Geral, sendo as rochas vulcânicas as hospedeiras e não as geradoras desses depósitos de ametista [7, 8, 9].

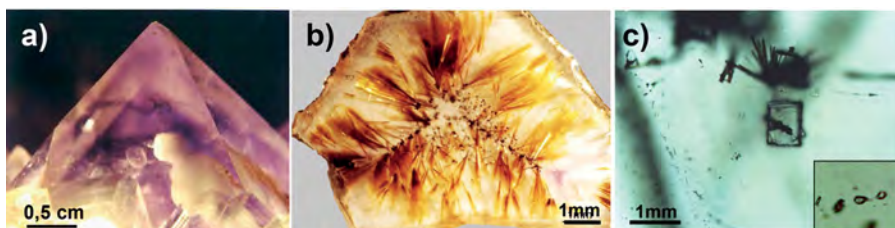
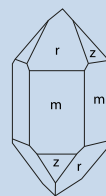


Figura 6

Inclusões na ametista. a) Ponta de um cristal de ametista mostrando zonação de cor e inclusões globulares de calcedônia; b) fragmento de um cristal de ametista, mostrando inclusões aciculares radiadas de cristais de goethita de cor castanho avermelhado a dourado; c) fotomicrografia de ametista vista ao microscópio gemológico, mostrando uma inclusão maior de calcita, inclusões aciculares radiadas de goethita envolvendo um grão de calcita e trilhas de inclusões fluidas; no destaque, uma parte dessa trilha indicando que as inclusões fluidas são monofásicas. Extraído de [7].

Tabela 2. Principais características mineralógicas da ametista do RS

Características mineralógicas da ametista do RS	
Formas cristalinas, hábitos e agregados	Um prisma hexagonal (m); dois romboedros, positivo (r) e negativo (z). Hábito piramidal a prismático curto. Cristais milimétricos a centimétricos euédricos a subédricos, em agregados irregulares a subparalelos.
Cor, pleocroísmo e fluorescência	Cor violeta claro a escuro, com zonação e distribuição irregular de cor. Mais raros cristais violeta com tonalidades rosadas, azuladas e cinzentas Pleocroísmo fraco a intenso em tons de violeta azulado a violeta avermelhado; e violeta rosado a azul violeta. Cristais inertes à UVL e UVC
Transparência e brilho	Cristais transparentes (romboedros) a translúcidos (prisma). Brilho vítreo; graxo em fraturas recentes.
Dureza (Mohs) e densidade	Dureza (D) = 7,0. Densidade (d) = 2,65 g/cm ³ (+0,02; -0,01)
Características ópticas	Polariscópio: cristais anisótipos. Refratômetro: No(ω)=1,540 e Ne(ϵ)=1,550 Birrefringência=0,010 Caráter e sinal óptico: U (+)
Inclusões	Marcas de crescimento; fraturas irregulares secas e cicatrizadas. Inclusões cristalinas de goethita, calcita e calcedônia. Inclusões fluidas primárias e pseudo-secundárias, monofásicas aquosas; raras bifásicas secundárias.



4 | Calcita

Dentre os minerais associados à ametista, a calcita é o mais comum, ocorrendo em geral como cristais bem formados com dimensões milimétricas a centimétricas crescidos sobre a ametista, indicando uma fase de cristalização mais tardia [2, 7]. Eventualmente ocorrem cristais de calcita depositados entre a ágata e o quartzo incolor ou entre os cristais de ametista e, ainda, incluídos na ametista (figura 6c).

A tabela 3 mostra as principais características físicas e ópticas da calcita do RS. As formas cristalinas identificadas são o prisma hexagonal, o romboedro e o escalenoedro, podendo ocorrer cristais com uma só terminação ou biterminados. Apesar das poucas formas cristalinas, os hábitos são bastante variados, sendo os mais comuns o romboédrico, o prismático (figura 7a) e a “calcita dente de cão”, quando o escalenoedro é alongado (figura 7b), como mostrado nos cristais modelo da tabela 3. Os cristais de calcita ocorrem geralmente como agregados irregulares, paralelos ou radiados. Podem ocorrer agregados de granulação muito fina em estruturas concêntricas ou recobrimdo grãos de quartzo e ocasionalmente agregados em roseta constituídos de cristais lenticulares. Pode ocorrer ainda pseudomorfose de quartzo sobre calcita e por vezes moldes de cristais de calcita preservados por quartzo de granulação muito fina.

As cores mais comuns são o incolor, branco, amarelo acastanhado, laranja e cinza. Ocasionalmente foram observados cristais com zonação de cor. A clivagem romboédrica é facilmente identificável nos cristais centimétricos e está presente mesmo nos cristais prismáticos ou escalenoédricos. O brilho é vítreo, mas pode ser perláceo nas faces de clivagem; por vezes as faces externas são embaçadas, o que dá um aspecto gorduroso aos cristais.

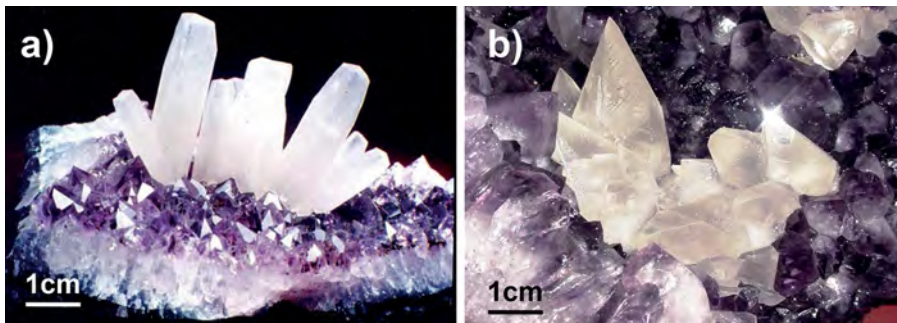
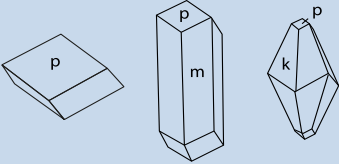


Figura 7
Cristais de calcita do RS, incolores a esbranquiçados, crescidos sobre ametista com a) hábito prismático e b) hábito “dente de cão”.

Tabela 3. Principais características mineralógicas da calcita do RS.

Características mineralógicas da calcita do RS	
Formas cristalinas, hábitos e agregados	<p>Prisma hexagonal (m) Romboedro (p) Escalenoedro (k)</p>  <p>Hábitos romboédrico, prismático e escalenoédrico (dente de cão); lenticular</p> <p>Cristais milimétricos a centimétricos, em agregados irregulares e radiados; agregados microcristalinos e em roseta.</p> <p>Moldes de calcita preservados por quartzo microcristalino e pseudo-morfose de quartzo e calcedônia sobre calcita.</p> <p>Clivagem em três direções. Geminação "cauda de andorinha" e "cauda de baleia" ocasionais.</p>
Cor, pleocroísmo e fluorescência	<p>Comum o incolor, branco, amarelo acastanhado, laranja e cinza. Ocasionalmente com zonação de cor. Pleocroísmo não observado. Inerte à UVC ou fracamente reativa emitindo cor verde claro; reação moderada a fraca à UVL, emitindo cor rosa avermelhado ou verde, em diferentes tonalidades.</p>
Transparência e brilho	<p>Cristais transparentes a translúcidos.</p> <p>Brilho vítreo em fratura recente, a perláceo nas superfícies de clivagem. As faces externas podem ser embaçadas, gerando um aspecto gorduroso.</p>
Dureza (Mohs) e densidade	<p>Dureza (D) = 3,0 Densidade (d) = 2,71 g/cm³</p>
Características ópticas	<p>Polariscópio: cristais anisótropos</p> <p>Refratômetro: No(ω)=1,658 a 1,680; Ne(ϵ)=1,480 a 1510 Birrefringência: 0,140 a 0,200 Caráter e sinal óptico: U (-)</p>
Inclusões	<p>Óxidos de Fe e de Mn.</p>

5 | Gipsita

Em dois garimpos localizados no Distrito Mineiro de Ametista do Sul (no município de Planalto), é extraída comercialmente gipsita hialina (variedade selenita), comercializada como gema ornamental ou de coleção. A gipsita ocorre em agregados paralelos ou irregulares de cristais prismáticos a tabulares sempre bem formados, com dimensões que variam

desde alguns centímetros até um metro de comprimento. A cristalização em geodos, as formas cristalinas perfeitas, a limpidez e as dimensões dos cristais, fazem com que esse seja um depósito único e excepcional desse mineral em todo o planeta [2].

A tabela 4 mostra as principais características mineralógicas da gipsita (variedade selenita) do RS, enquanto que a figura 8 mostra alguns exemplares desse mineral. Foram identificadas várias formas cristalográficas nos cristais de gipsita, que podem ser constituídos por 5 prismas monoclinicos e 3 pinacóides, como mostrado no cristal modelo da tabela 4. A clivagem em três direções está sempre presente e é facilmente identificada, o brilho dos cristais é vítreo, mas algumas faces podem estar embaçadas ou apresentar marcas de crescimento, que ocorrem como estrias verticais (figura 8b). Os cristais de gipsita são sempre muito límpidos, podendo conter nos seus bordos alguns cristais de quartzo, ametista ou calcita, incluídos durante a sua cristalização.

Estudos de isótopos de enxofre indicam que esse mineral se originou a partir de um episódio hidrotermal tardio, posterior ao que originou os depósitos de ametista e que aparentemente ainda está ativo atualmente [10].

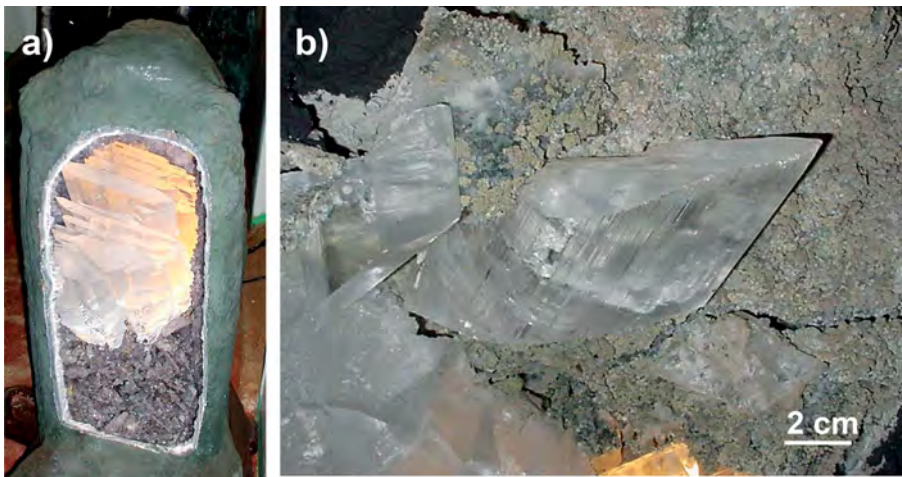
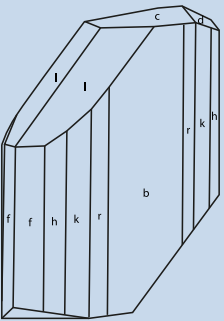


Figura 8

Gipsita (variedade selenita) do RS. a) Agregado paralelo de cristais tabulares de gipsita cristalizados dentro de um geodo com aproximadamente 1m de comprimento; b) cristais de gipsita em um fragmento de geodo, destacando-se o cristal mais ao centro, com as faces laterais estriadas verticalmente.

Tabela 4. Principais características mineralógicas da gipsita (variedade selenita) do RS.

Características mineralógicas da gipsita (variedade selenita) do RS	
Formas cristalinas, hábitos e agregados	<p>Prismas monoclínicos (f), (h), (k), (r), (l). Pinacóides (b), (c) e (d). Clivagem em 3 direções. Hábito prismático a tabular. Cristais euédricos decimétricos, em agregados paralelos a irregulares.</p> 
Cor, pleocroísmo e fluorescência	Cristais incolores. Não há pleocroísmo. Cristais inertes à UVL e inertes a fracamente reativos à UVC, podendo emitir luz esverdeada.
Transparência e brilho	Cristais transparentes, hialinos. Brilho vítreo; algumas faces podem ser embaçadas ou estriadas verticalmente.
Dureza (Mohs) e densidade	Dureza (D) = 2,0 Densidade (d) = 2,31 g/cm ³ (+0,01; -0,05)
Características ópticas	Polariscópio: cristais anisótropos Refratômetro: Np(α)=1,517 a 1,520; Nm(β)=1,521 a 1,527 Ng(γ)=1,527 a 1,529 Birrefringência=0,009 a 0,010 Caráter e sinal óptico: B (+)
Inclusões	Cristais de quartzo, calcita e ametista. Raras inclusões fluidas monofásicas e bifásicas aquosas.

6 | Conclusões

Os quatro materiais gemológicos descritos neste capítulo – ágata, ametista, calcita e gipsita – constituem bens minerais estratégicos para o Rio Grande do Sul. A extração, beneficiamento e comércio desses minerais têm uma importância cada vez maior no desenvolvimento econômico e social de vários municípios do estado. Dessa forma, é também de importância cada vez maior o desenvolvimento de pesquisas geológicas e mineralógicas desses

materiais, buscando critérios de prospecção e de cubagem dos depósitos, bem como melhorar as técnicas de beneficiamento desses materiais gemológicos. O maior conhecimento científico desses bens minerais fará com que sejam mais conhecidos e valorizados no mercado nacional e internacional de gemas.

Agradecimentos

O autor agradece às seguintes instituições de auxílio à pesquisa pelo apoio financeiro aos vários projetos de pesquisa desenvolvidos no Laboratório de Gemologia da UFRGS e que geraram os dados aqui apresentados: PROPESQ-UFRGS, CAPES, FAPERGS e CNPq (em especial ao Projeto Universal 479848/2006-8).

Referências bibliográficas

- [1] JUCHEM, P.L., BRUM, T.M.M. , FISCHER, A.C., LICCARDO, A., CHODUR, N. L.; Potencial Gemológico da Região Sul do Brasil. In: Anais do I Seminário sobre Design e Gemologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul. Editora da Universidade de Passo Fundo, RS. Disponível em: http://usuarios.upf.br/~ctpedras/sdgem/artigos/Art22_Juchem_FINAL.pdf
- [2] JUCHEM, P.L., STRIEDER, A.J., HARTMANN, L.A., BRUM, T.M.M., PULZ, G.M., DUARTE, L.C.; Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul; In: 50 anos de Geologia. Instituto de Geociências. Contribuições. 01. Editora Comunicação e Identidade, CIGO e IG-UFRGS, Porto Alegre, 2007.
- [3] WILDNER, W.; HARTMANN, L.A.; LOPES, R.C.; Serra Geral Magmatism in the Paraná Basin - A new Stratigraphic proposal, chemical stratigraphy and geological structures. In: Workshop - Problems in western Gondwana geology, I, 2007, Gramado, Brasil. Anais. Gramado, rgeotec. 8 p.
- [4] BRUM, T.M.M., JUCHEM, P.L., AGOSTINI, I.M., FIORENTINI, J.A.; Classificação da Ágata. In: Ágata do Rio Grande do Sul. Brasília, DF. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Série Difusão Tecnológica 5(3): 37–63, 1998.
- [5] FRONDEL, C.; The System of Mineralogy of J.D. Dana & E.S. Dana, Yale University, 1837–1892 ed. 7 ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

[6] JUCHEM, P. L.; Depósitos de ametista em riodacitos nas rochas vulcânicas do Grupo Serra Geral no Rio Grande do Sul. In: Léo Afraneo Hartmann; Juliano Tonezer da Silva. (Org.). II Mostra de resultados de pesquisas aplicadas ao arranjo produtivo de gemas e joias do Rio Grande do Sul. 01ed. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, v. 1, p. 12-15, 2013.

[7] JUCHEM, P. L.; Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul. São Paulo, 225 p. (Tese- Doutorado) Curso de Pós Graduação em Geociências, programa de mineralogia aplicada. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1999.

[8] FISCHER, A.C.; Petrografia e geoquímica das fases silicosas dos geodos mineralizados à ametista (região do Alto Uruguai, RS, Brasil). Porto Alegre, 159 p. (Tese-Doutorado) Programa de Pós Graduação em Geociências. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

[9] JUCHEM, P. L., HARTMANN, L. A., MASSONNE, H. J., THEYE, T.; Oxygen isotope composition of amethyst and related silica minerals in volcanic rocks from the Paraná Province, southern Brazil. In: XII Cong. Bras. Geoquímica, Ouro Preto, MG. Geochimica Brasiliensis. UFOP, v. único. p. 01-04, 2009.

[10] JUCHEM, P. L., HARTMANN, L. A.; Isótopos de enxofre no Distrito Mineiro de Ametista do Sul, RS In: Anais XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, RS. 1 CD-ROOM; CPGQ 04; T03; p.1183–1186, 2011.

Capítulo 5

O meteorito Putinga

Graziele Rogowski de Araújo^{1,2}, Ruth Hinrichs^{2,3}

¹ Acadêmica de Geologia, UNISINOS, São Leopoldo, RS, Brasil

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

³ Instituto de Geociências, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

O meteorito Putinga (queda em 16 de agosto de 1937) foi classificado como um condrito ordinário com teor baixo de ferro (L). O meteorito não é diferenciado e conserva a microtextura com côndrulos identificáveis, com fraturamento marcante resultante de impactos sofridos após a aglomeração. Sua caracterização petrológica é descrita como tipo 6 – indicativa de eventos térmicos e metamórficos. Consiste majoritariamente de olivina, ortopiroxênio e fração metálica de níquel-ferro, com fração menor de maskelynita e troilita, além de minerais acessórios whitlockita e cromita.

Palavras chave: meteorito, condrito, Putinga

1 | Introdução

O estudo dos meteoritos tem revelado uma série de processos ocorridos durante a formação e a evolução do Sistema Solar, fornecendo informações sobre os diferentes fenômenos que produziram os corpos planetários modernos [1-3]. A partir da nebulosa que originou o Sistema Solar, ocorreu inicialmente uma condensação de côndrulos: pequenos grãos de minerais refratários. Em sucessivos encontros e impactos, estes grãos formaram corpos maiores (planetesimais) por acreção. Ao alcançar um tamanho crítico, dependendo da história de impactos, estes corpos protoplanetários fundiram e diferenciaram em núcleo metálico e crosta silicática.

A Terra, por exemplo, sofreu diferenciação e não preservou os vestígios do período inicial de formação do Sistema Solar. Os corpos que geraram os meteoritos sofreram impactos, metamorfismo e intemperismo em uma escala muito menor, e preservaram muitas das feições de sua formação precoce durante os bilhões de anos em que vagaram sem serem perturbados, preservados no gélido espaço interplanetário.

Os vestígios preservados em meteoritos são de diferentes origens e de eventos em escalas distintas, fornecendo informações sobre:

- I) a evolução estelar – alguns meteoritos contêm grãos microscópicos (*stardust*) formados no estágio final (supernova) da evolução da estrela anterior à nebulosa solar;
- II) a idade, composição e evolução do Sistema Solar;
- III) a história geológica de corpos planetários – em especial, os meteoritos diferenciados fornecem dados importantes para a elaboração de modelos da estrutura interna dos planetas rochosos;
- IV) a história da vida – supõe-se que grande parte da água atualmente existente na Terra tenha sido trazida no período do intenso bombardeio tardio por meteoritos provenientes das regiões mais frias e distantes do Sistema Solar [2].

A maioria dos meteoritos é proveniente do cinturão de asteroides localizado entre as órbitas de Marte e Júpiter. A origem de alguns meteoritos raros é atribuída ao planeta Marte, outros são da Lua. O campo gravitacional terrestre, mais intenso, coletou os fragmentos ejetados por

impactos nestes nossos vizinhos espaciais. A origem foi determinada por características específicas, como composição química, isotópica e mineralógica [3].

2 | Classificação do meteorito Putinga

Considerando sua origem e evolução, os meteoritos são classificados em diversos grupos ilustrados no esquema da figura 1. Este método sistemático é baseado primariamente em composição química, mineralogia e aspectos texturais [4]. Apenas o meteorito Putinga será utilizado como amostra de análise neste livro. Por isso, o detalhamento descrito abaixo é breve e se direciona a este condrito ordinário L6, permitindo entender sua classificação dentro de um contexto mais amplo.

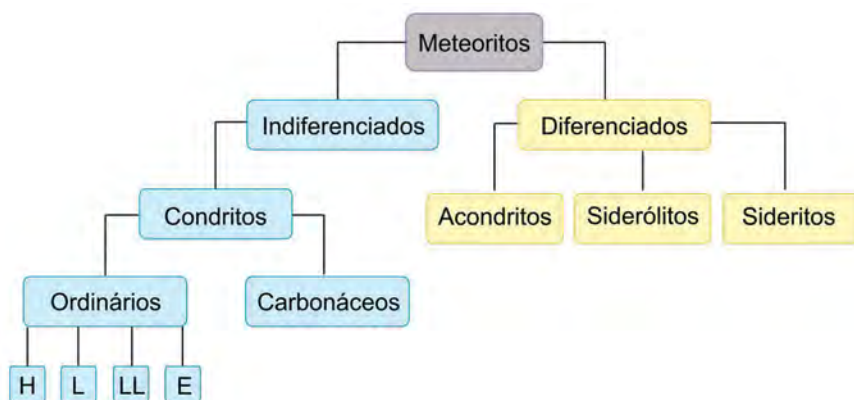


Figura 1

Classificação de meteoritos a partir de sua composição química, mineralogia e aspectos texturais. Adaptado de [4].

Meteoritos são classificados em duas categorias principais: meteoritos *indiferenciados* – agregados de grãos precoces que nunca chegaram a fundir completamente e preservam as características primordiais do Sistema Solar – e *diferenciados* – que apresentam origem em corpos parentais que sofreram diferenciação em núcleo metálico e crosta silicática [2, 4, 5].

Os meteoritos indiferenciados ou condritos podem ser subdivididos em ordinários, que são compostos principalmente por minerais de

alta temperatura (não contendo água ou hidroxila em sua estrutura) e carbonáceos, que são caracterizados pela presença de compostos orgânicos e minerais formados em temperatura comparativamente baixa (que podem conter água ou hidroxila).

Os meteoritos diferenciados são provenientes de corpos parentais grandes o suficiente para produzir o calor necessário para a fusão do material com a consequente separação dos materiais silicáticos (crosta) e metálicos (núcleo). Após a fragmentação de um corpo parental deste tipo podem se formar meteoritos acondríticos (da crosta), siderólitos (da interface crosta/núcleo, contendo porções dos dois) e sideritos (do núcleo) [2].

Os condritos ordinários apresentam subdivisões, H, L, LL e E, que representam seu conteúdo de ferro metálico: H (do inglês *high*), para altos teores de metal (10 vol.%); L (*low*), para teor de metal em torno de 5 vol.% e LL (*ultralow*) para teores de metal em torno de 2 vol.%. A categoria “E” é formada por meteoritos ricos em enstatita ($MgSiO_3$) e muito pobre em silicatos que contém óxido de ferro. Nesta categoria o ferro está principalmente na forma metálica, devido a condições extremamente redutoras de formação dos cêntrulos [4].

Os condritos constituem um dos materiais mais primitivos em nosso Sistema Solar, sendo o grupo mais abundante dos meteoritos encontrados na Terra (em torno de 85%). Conforme Dodd [1], este percentual não reflete sua abundância no Sistema Solar, porém, entre o material que cai sobre a Terra, o meteorito do tipo condrítico é o mais comum. Sua origem parece ser de um corpo parental que foi ejetado do cinturão de asteroides e que não teve acreção de massa suficiente para se diferenciar [1].

O condrito é um agregado de cêntrulos: objetos aproximadamente esféricos, com dimensões submilimétricas a centimétricas, com grande variação mineralógica e textural, geralmente compostos de minerais escuros (máficos). Os cêntrulos são interpretados de acordo com suas relações petrológicas e químicas. Aproximadamente 25 vol.% dos cêntrulos presentes em um condrito ordinário são resultado do resfriamento de gotículas totalmente ou parcialmente fundidas formadas durante eventos de alta temperatura nos tempos iniciais de formação do Sistema Solar (por exemplo, ondas de choque na formação do proto-sol). A grande maioria dos cêntrulos são relacionados a clastos arredondados derivados da

fragmentação de material ígneo previamente cristalizado, dando origem a côndrulos porfiríticos. A matriz que agrega os côndrulos consiste de silicatos finos (eventualmente recristalizados) e é permeada de grãos metálicos de ferro-níquel (taenita, kamacita) e de sulfeto de ferro (troilita) [1].

Os meteoritos condríticos preservam registros das condições físico-químicas da região onde eles foram formados. Depois dos eventos de choque e aquecimentos ocorridos em sua formação no início do Sistema Solar, foram conservados em baixas temperaturas (em torno de 270 °C negativos). O interior dos meteoritos muitas vezes não chega a esquentar na passagem pela atmosfera durante sua queda. Em alguns casos, em que a queda do meteorito foi observada, verificou-se que, apesar da fusão da crosta externa, se formava gelo sobre as faces internas do meteorito, expostas pela fragmentação durante o impacto no solo [1].

Os minerais que compõe os côndrulos são principalmente piroxênios, olivinas e plagioclásio (maskelynita). A maskelynita é uma feição típica de meteoritos e trata-se de uma amorfização por choque de um plagioclásio de composição particular (oligoclásio) [5]. Em torno dos côndrulos, existe uma matriz que também contém minerais silicáticos (em parte os mesmos minerais dos côndrulos, porém não com formato esférico, mas formando agregados amebóides, por exemplo, de olivina). Também ocorrem grãos de ferro-níquel ou de sulfetos destes metais. Acredita-se que os meteoritos condríticos sejam compostos por agregados de grãos que se formaram independentemente no disco protoplanetário [6].

Além dos grupos enumerados acima, os condritos ordinários apresentam uma ampla extensão de tipos petrológicos, propostos por Van Schmus & Wood [4], variando de 3 a 6 conforme o grau de alteração e de metamorfismo. O meteorito Putinga é classificado como meteorito condrítico ordinário com baixo teor total de ferro “L6” (L de “*low iron*” e 6 como o tipo petrológico mais elevado, relacionado a processos térmicos e metamórficos que ainda permitem a discriminação de côndrulos) [7]. Sofreu frequentes severos impactos e estágios de recristalização, antes de finalmente cair sobre a Terra. Seus côndrulos estão parcialmente indistinguíveis da matriz recristalizada, porém ainda é perceptível grande variedade de côndrulos com limites bem definidos, como será mostrado na seção 3 deste capítulo.

A queda do meteorito Putinga em 16/08/1937 foi observada por várias pessoas, sendo descrita como uma bola brilhante que deixou um rastro de fumaça de 15 km, visível também a partir dos municípios vizinhos e que permaneceu no céu até anoitecer [8]. Em um evento análogo, acontecido em fevereiro de 2013 em Cheliabinsk, 180 km a leste de Moscou, fotografias dos espectadores mostram uma cena semelhante àquela, que foi pintada em aquarela por uma contemporânea da queda do meteorito Putinga [9], como pode ser comparado nas imagens da figura 2.

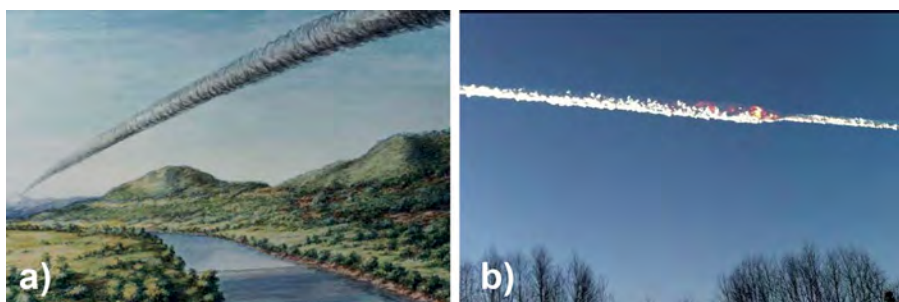


Figura 2

a) Aquarela da queda do meteorito Putinga de autoria de Gisela Schinke, contemporânea do evento, mostrando a queda do meteorito Putinga. Extraído de [9]; b) fotografia de 15/02/2013, quando um meteorito caiu 180 km a leste de Moscou, Rússia. Extraído de [10].

O maior fragmento do meteorito Putinga (figura 3a), pesando aproximadamente 45 kg (dos duzentos kg recuperados), está exposto no Museu de Mineralogia Luiz Englert do Instituto de Geociências da UFRGS. Outros fragmentos estão no Museu Geológico da Bahia em Salvador e no Museu Municipal da cidade de Putinga. Fragmentos pequenos (totalizando ~10 g), como o da figura 3b, doados pelo Museu Luiz Englert, foram utilizados para as análises descritas neste livro.

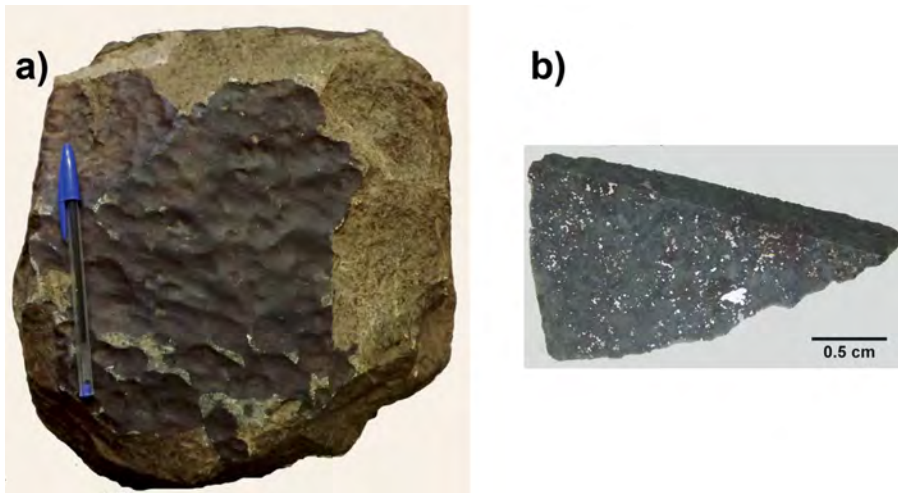


Figura 3

a) O fragmento maior (45 kg) do meteorito Putinga, preservado no Museu Luiz Englert do Instituto de Geociências da UFRGS (a caneta mede 15 cm); b) fragmento de ~5g polido para microanálise qualitativa.

O meteorito Putinga está inserido como exemplo no contexto desse livro, porque sua natureza poliminerálica faz dele uma amostra apropriada para a demonstração de técnicas de mapeamento ou de microanálise, já que as gemas monominerálicas apresentam pouca variação em sua superfície.

3 | Petrografia

Os principais minerais do meteorito Putinga são olivina magnésiana (forsterita, como um dos maiores componentes da matriz e de côndrulos); ortopiroxênios (presentes em côndrulos e, em geral, como grãos menores do que a olivina ao longo da matriz); ferro-níquel metálico; menores concentrações de maskelynita e troilita; além de quantidades acessórias de cromita e whitlockita [7]. Em lâmina delgada são reveladas feições que podem ser associadas a eventos de metamorfismo termal sofridos pelo meteorito ao longo de sua evolução. Estas são caracterizadas por uma matriz altamente recristalizada de granulometria fina (~ 0,15 mm) com côndrulos pouco definidos, deformados e frequentemente integrados à matriz, variando amplamente em forma, textura e composição [7].

As texturas condriticas mais comuns encontradas são as excentro-radiais, barradas e porfiríticas. A preservação dessas texturas depende do grau de metamorfismo termal sofrido pelo meteorito e da composição de cada cõndrulo, uma vez que diferentes tipos de cõndrulos são alterados durante o metamorfismo termal a diferentes taxas. Em toda extensão da amostra se observa extinção ondulante, fraturamento da olivina e ampla distribuição de maskelynita, indicando feições produzidas por choque [1].

Em cõndrulos barrados a olivina cristaliza na forma de barras paralelas com continuidade óptica, ou seja, constituindo um único grão caracterizado pela sua alta birrefringência em luz polarizada. Estas barras, em alguns casos, apresentam porções intersticiais de piroxênio e segmentos descontínuos de plagioclásio (maskelynita), sendo este intercrescimento granular uma feição típica de condritos do tipo petrológico 6 e 7 [1]. De uma forma geral, estes cõndrulos são discerníveis ao longo da matriz, embora bastante deformados. Um exemplo de cõndrulo barrado do meteorito Putinga está mostrado em luz natural (LN) na figura 4a e com luz polarizada (LP, Nicol a 90°) na figura 4b.

Conforme a literatura, cõndrulos excentro-radiais são compostos principalmente por piroxênios em hábito fibroso, cuja textura em forma de leque irradia a partir de um ponto da superfície do cõndrulo. Este tipo de cõndrulo apresenta maior resistência aos processos termais, podendo ser discernível ainda em meteoritos de tipo petrológico alto [1]. O cõndrulo radial apresentado na figura 4c (LP) é de intercrescimento de dois piroxênios (augita e enstatita) e de lamelas de olivina, intercaladas com segmentos descontínuos de maskelynita.

Os cõndrulos porfiríticos são compostos principalmente pelos minerais olivina e piroxênio, altamente desagregados durante a história termal do meteorito. Os limites deste tipo de cõndrulo são difíceis de discernir da matriz recristalizada. Na figura 4d (LP) remanescentes de um cõndrulo porfirítico estão preservados em um aglomerado granular.

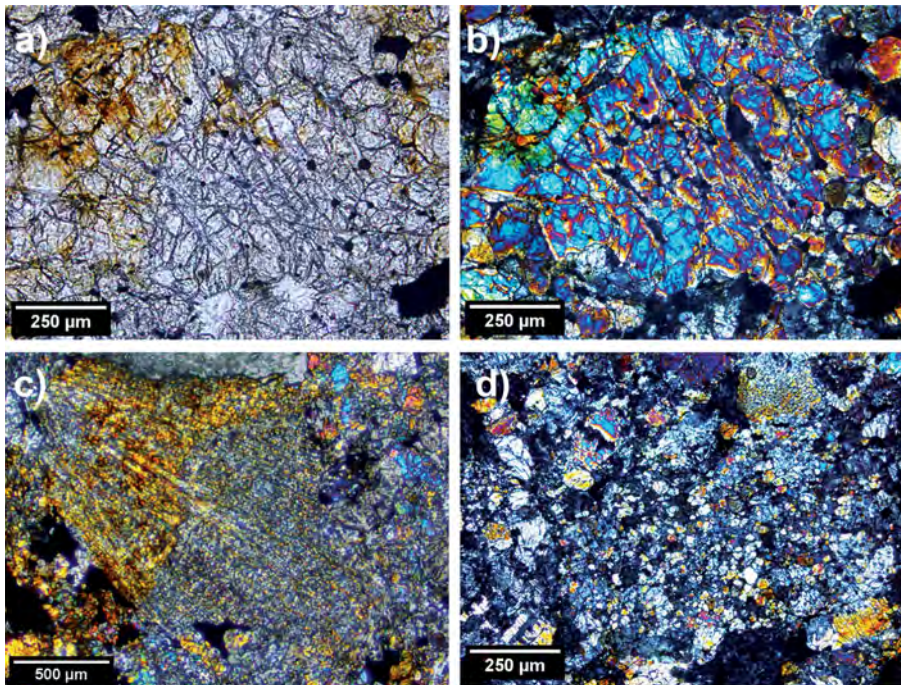


Figura 4.

Micrografias de a) cône drulo barrado em LN; b) mesmo cône drulo barrado em LP; c) cône drulo excentro-radial em LP; d) cône drulo porfí rítico em LP.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Museu de Mineralogia Luiz Englert do Instituto de Geociências da UFRGS a cessão de fragmentos do meteorito Putinga, para execução do projeto de pesquisa da PROPESQ-UFRGS (11963).

Referências bibliográficas

- [1] DODD, R. T.; Meteorites: A petrologic-chemical synthesis; Cambridge University Press, New York, 1981.
- [2] HARRY, Y., McSWEEN, J.R.; Meteorites and their parent planets; Cambridge University Press, New York, 1987.

- [3] FAURE, G., MENSING, T.M.; *Introduction to Planetary Science: The Geological Perspective*; Springer, New York, 2007.
- [4] VAN SCHMUS, W.R., WOOD, J.A.; A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31 (5): 747–765, 1967.
- [5] MILTON, D.J., DE CARLI, P.S.; Maskelynite: formation by explosive shock; *Science* 140: 670–671, 1963.
- [6] WEISBERG, M.K., MCCOY, T.J., KROT, A.N.; Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In: *Meteorites and the Early Solar System II*, D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.); University of Arizona Press, Tucson, 2006.
- [7] KEIL, K., LANGE, D., ULBRICH, M.N.C., GOMES, C.B., JAROSEVICH, E., ROISENBERG, A., SOUZA, M. J.; *Meteoritics* 13 (2): 165–175, 1978.
- [8] BRANCO, P.M.; Procurando o meteorito Putinga. *Jornal da Pedras* 11 (7), 1997.
- [9] Museu de Mineralogia Luiz Englert, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), O meteorito Putinga. <http://www.museumin.ufrgs.br/pormet.htm> (consultado em 18/10/2013).
- [10] <http://www.portugues.rfi.fr/europa/20130215-chuva-de-meteoritos-cai-na-russia-e-deixa-mais-de-400-feridos> (consultado em 18/10/2013).

Capítulo 6

Técnicas de identificação e certificação de gemas

Pedro Luiz Juchem, Tania Mara Martini de Brum
Laboratório de Gemologia, Departamento de Mineralogia e Petrologia
Instituto de Geociências, UFRGS
labogem@ufrgs.br

Resumo

A identificação e certificação de gemas lapidadas exigem a utilização de técnicas analíticas não destrutivas, pois qualquer dano causado pode diminuir sensivelmente o valor desses materiais. As técnicas de rotina de um Laboratório de Gemologia para diferenciar as gemas de produtos sintéticos ou de imitações, incluem a determinação de propriedades físicas e ópticas desses materiais com o uso de equipamentos específicos. Para complementar a identificação de certos produtos sintéticos ou para reconhecer alguns tratamentos de melhoria de qualidade ou ainda para obter mais detalhes sobre a procedência ou origem geológica de certas gemas, pode ser necessária a utilização de algumas técnicas mais sofisticadas, não destrutivas ou minimamente invasivas, que estudam a composição atômica e a estrutura cristalina desses materiais.

Palavras chave: Laboratório de Gemologia, gemologia, gemas lapidadas

1 | Introdução

Gema é toda a substância usada como adorno pessoal, ornamento ou objeto de arte, possuindo como características beleza, durabilidade e raridade. Os materiais gemológicos podem ser utilizados em joias (por exemplo, diamante, ametista), como material de ornamentação (por exemplo, geodos de ametista) ou de coleção (por exemplo, meteoritos), ou ainda como material artístico (por exemplo, esculturas em ágata ou em mármore). Os materiais utilizados como gemas podem ser naturais, sintéticos ou artificiais. Dentre os materiais naturais, a grande maioria é constituída de minerais, como esmeralda e rubi, mas incluem também rochas, como o lápis-lazúli, e materiais orgânicos, como a pérola e o âmbar. As gemas sintéticas são produzidas em laboratório, mas tem um equivalente natural (por exemplo, esmeralda sintética, rubi sintético), enquanto que os produtos artificiais são também fabricados em laboratório para imitar gemas, mas não tem um equivalente natural, como a zircônia cúbica, a principal imitação do diamante.

Na caracterização de minerais de interesse gemológico no estado bruto, os geólogos podem identificar uma série de características inerentes a esses materiais, como formas cristalinas, hábitos dos cristais, tipos de agregados, dureza, clivagem, tenacidade, cor, brilho, densidade, reações a ataques químicos, dentre outras, que na maioria das vezes permitem a sua identificação. Quando um mineral é lapidado, muitas dessas propriedades são destruídas ou mascaradas, dificultando e, na maioria das vezes, impedindo a sua identificação. Uma gema lapidada não pode ser submetida a nenhum tipo de análise destrutiva (como análises químicas ou dureza) sob risco de ser danificada. Em alguns casos podem ser aplicados testes com um microdurômetro, como exemplificado no capítulo 13. O valor comercial que é agregado a uma gema lapidada, por si só já justifica a não realização de qualquer teste que possa danificar a pedra e assim afetar seu valor. Além disso, é comum que as gemas sejam acompanhadas de valor afetivo – fazem parte de joias de família, são lembranças de algum episódio importante ocorrido na vida das pessoas, etc. – o que torna ainda mais trágica a possibilidade de danificar esses materiais com algum teste analítico, mesmo que sejam uma simples imitação de vidro. Por isso, a

identificação de materiais lapidados exige a utilização de técnicas analíticas não destrutivas, algumas relativamente simples e outras mais sofisticadas, mas todas envolvendo uma série de equipamentos específicos e ainda pouco conhecidos do público em geral.

Neste capítulo são apresentadas as técnicas não destrutivas de identificação de gemas lapidadas utilizadas no Labogem/UFRGS. Essas técnicas são as mesmas rotineiramente utilizadas na caracterização de materiais gemológicos em qualquer laboratório no mundo e que servem como base para a emissão de certificados de identificação desses materiais. A caracterização de gemas inclui medidas de densidade e a determinação de suas propriedades ópticas com o uso de equipamentos como polariscópio, dicróscópio, refratômetro, filtros de absorção de cor, luz ultravioleta, lupas, microscópio gemológico e espectroscópio. Essas técnicas fornecem resultados que permitem identificar se uma gema é natural ou sintética, ou se é um produto artificial fabricado para imitar uma gema. Ainda, o estudo de inclusões cristalinas e fluidas pode dar informações sobre a procedência de um material natural e sobre os processos geológicos envolvidos na sua cristalização. Com o incremento das tecnologias envolvidas nos processos de síntese de gemas e de tratamentos de melhoria da qualidade desses materiais, pode ser necessária a utilização de algumas técnicas mais sofisticadas de análise, que serão descritas nos capítulos seguintes deste livro e que estão disponíveis em diferentes laboratórios da UFRGS. Para estudos de detalhe sobre procedência de gemas, alguns laboratórios utilizam uma técnica de análise química minimamente invasiva conhecida como LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Nessa técnica, é extraída com raio laser uma amostra de dimensões micrométricas da cintura da pedra lapidada, que é vaporizada e analisada, deixando uma micro-cavidade só visível com lupa ou microscópio.

2 | Alguns conceitos básicos para a caracterização de gemas

2.1 | A luz nos minerais

A luz é uma forma de energia eletromagnética que se propaga no espaço através de ondas transversais, cujos campos elétricos e magnéticos

vibram perpendicularmente à sua direção de propagação, apresentando as variáveis expressas na figura 1a [1]. As ondas eletromagnéticas correspondem a um espectro que vai desde os raios gama até as ondas longas de rádio. Uma pequena faixa desse espectro, limitada a comprimentos de onda que variam aproximadamente entre 390 e 790 nm, é visível para o olho humano. A cada intervalo de comprimento de onda corresponde uma cor determinada, que vai desde o violeta (~ 400 nm) até o vermelho (~ 700 nm), passando pelo indigo, azul, ciano, verde, amarelo e laranja (figura 1b).

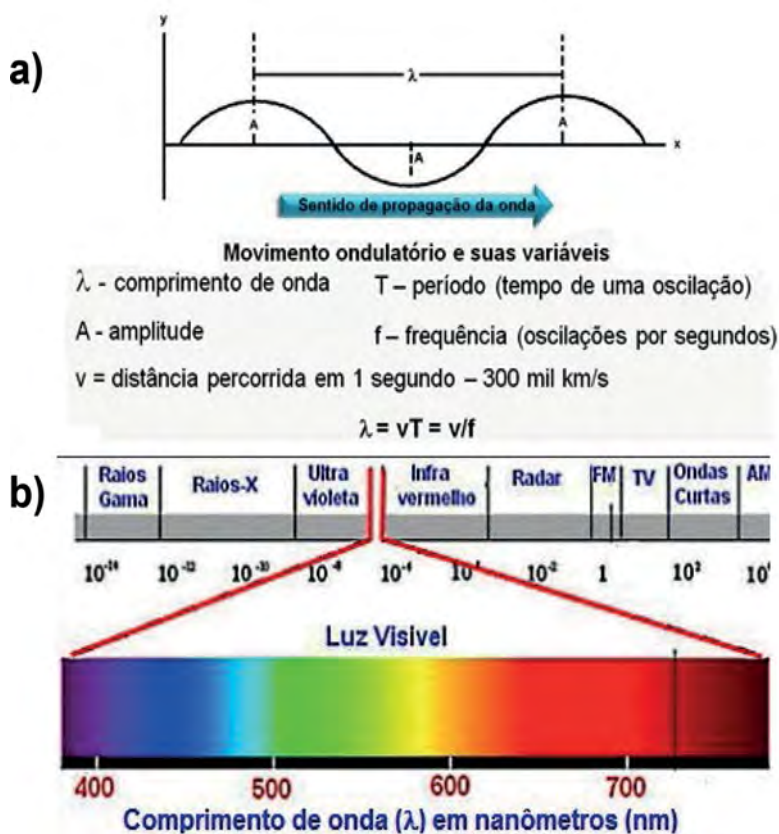


Figura 1

O espectro eletromagnético e a luz. a) Representação esquemática de uma onda transversal e suas principais variáveis. Modificado de [1]; b) o espectro eletromagnético mostrando os principais tipos de ondas, destacando o intervalo correspondente à luz visível pelo ser humano. Modificado de [2].

2.2 | Luz polarizada

Os campos eletromagnéticos que compõe um feixe de luz vibram em todas as direções perpendicularmente à sua direção de propagação (figura 2a). Certas substâncias possuem a capacidade de restringir a vibração da luz a um só plano (como certos polímeros), deixando-a polarizada ou plano polarizada (figura 2b). Essa propriedade é importante porque é aplicada em parte dos equipamentos utilizados na identificação de gemas lapidadas.

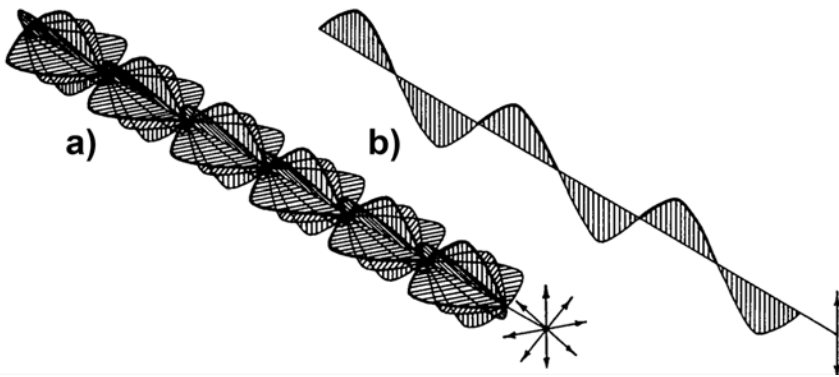


Figura 2

Luz polarizada. a) Um feixe de luz cujos campos eletromagnéticos vibram em todas as direções perpendiculares à sua direção de propagação; b) luz polarizada (ou plano-polarizada), cujo campo eletromagnético vibra somente em um plano que contém a direção de propagação. Extraído de [1].

2.3 | Refração e reflexão da luz

Quando um feixe de luz que se propaga no ar atinge uma superfície que separa dois meios transparentes com densidades diferentes, por exemplo, ar e água (figura 3a), ou ar e uma gema (figura 3b), parte dessa luz é refletida e parte dela penetra no outro meio, onde é transmitida com uma velocidade diferente da inicial. Essa variação de velocidade provoca um desvio na trajetória do feixe de luz que é chamado de refração e pode ser visto facilmente ao mergulharmos um objeto em um copo com água (figura 3a). Quanto maior for a diferença de densidade entre os dois meios, maior será o desvio que o raio sofre, isto é, maior será a refração. O

quanto a luz refrata é uma propriedade constante para cada espécie mineral, sendo por isso uma das principais características diagnósticas utilizadas na identificação de gemas lapidadas [3]. A refração é expressa através do índice de refração (IR), que é definido pela equação 1:

$$IR = V_{\text{ar}} / V_{\text{min}} \quad (1)$$

onde V_{ar} é a velocidade da luz no ar e V_{min} é a velocidade da luz no mineral.

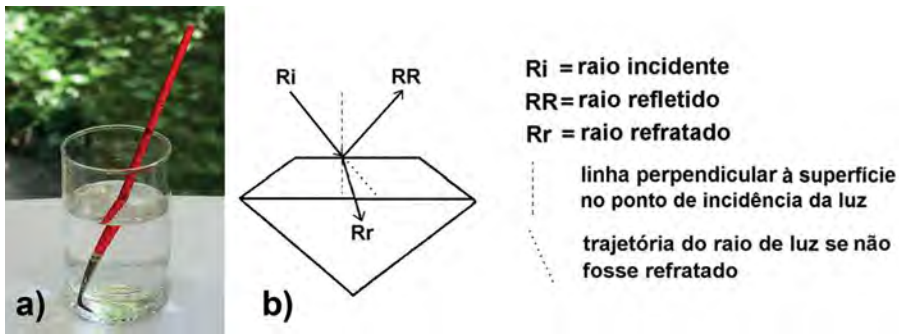


Figura 3

Refração e reflexão da luz; a) refração da luz observada através do deslocamento da imagem de um pincel mergulhado em um copo de água; b) refração e reflexão da luz em uma gema lapidada.

2.4 | Isotropia e anisotropia; dupla refração

Um mineral é isotrópico para a luz quando um raio de luz (polarizado ou não) ao penetrar esse mineral, é refratado igualmente em qualquer direção [4] e, portanto, se desloca sempre com a mesma velocidade dentro do mineral (figura 4a). Esses minerais são chamados de monorrefringentes, porque tem um único índice de refração (Ex. diamante e granadas). Um mineral é anisótropo para a luz quando um raio de luz (polarizado ou não) ao penetrar esse mineral é dividido em dois raios de luz, cada um refratado e polarizado, com planos de polarização perpendiculares entre si (figura 4b) [4]. Esses minerais terão dois índices de refração distintos para os raios plano-polarizados e por isso são denominados de birrefringentes

(Ex. ametista e esmeralda). A birrefringência em geral só é identificada com equipamentos ópticos, mas na calcita pode ser vista em amostras de mão transparentes, e por isso muitas vezes ela é denominada no comércio de “calcita óptica” (figura 4c).

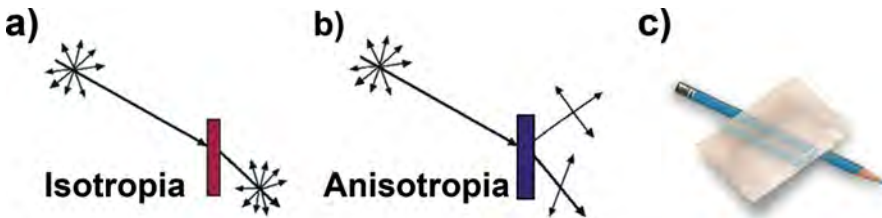


Figura 4

Isotropia e anisotropia da luz. a) Esquema mostrando um feixe de luz não polarizado que ao atravessar um mineral isotrópico, refrata e continua a se deslocar sem polarizar a luz; b) esquema mostrando um feixe de luz não polarizado que ao atravessar um mineral anisotrópico, refrata e se desdobra em dois raios de luz polarizados com planos de polarização perpendiculares entre si, cada um com seu próprio índice de refração; c) cristal de calcita transparente exibindo o fenômeno da dupla refração.

2.5 | Lapidação

A lapidação é o processo de corte e polimento de gemas, sendo o principal beneficiamento e o melhor meio de agregar valor aos materiais gemológicos, pois objetiva mostrar as melhores características de cor e brilho da gema [5]. Consiste em selecionar as partes mais límpidas e com melhor cor de uma gema bruta, cortar esse material em diferentes formatos (redondo, oval, retangular, etc.) e depois polir a pedra, a fim de torná-la mais brilhante e valiosa. Existem basicamente dois tipos de lapidação (figura 5): lisa e facetada. Na lapidação lisa a pedra é apenas polida em uma única superfície, sendo mais utilizada em gemas opacas ou translúcidas. A parte superior pode ser plana ou convexa (cabochão ou *cabochon*) e a inferior plana, convexa ou côncava (figura 5a). Na lapidação facetada, mais utilizada em gemas transparentes (figura 5b), a pedra é dividida em várias facetas e as suas medidas devem ser proporcionadas de tal maneira que toda a luz que penetra na gema seja refletida, retornando ao observador, aumentando assim o seu brilho e realçando sua cor. A parte superior da gema é denominada de coroa e a parte inferior de pavilhão, sendo as

duas partes separadas pela cintura, que em geral não é polida (figura 5c). Existe ainda a lapidação mista, em que uma parte (coroa ou pavilhão) é facetada e a outra parte é lisa.



Figura 5

Tipos de lapidação. a) Lapidação lisa – três cabochões com formato em gota, redondo e oval e duas formas livres, em opala nobre de Pedro II (PI); b) lapidação facetada em ametista e citrino do RS – cinco amostras retangulares, uma oval e uma gota; c) partes de uma gema lapidada. A faceta maior é chamada de mesa.

3 | Técnicas analíticas para identificação e certificação de gemas

3.1 | Massa e densidade

A unidade de medida de peso utilizada para gemas é o quilate (*carat*, em inglês; símbolo = ct), que corresponde a 200 mg (1 ct = 200 mg). O quilate pode ser dividido em 100 pontos, para se referir no comércio ao peso de gemas muito pequenas, mas que ainda podem apresentar um valor significativo, como o diamante.

A densidade é uma medida que expressa a razão entre a massa de um material e o volume por ele ocupado. É uma propriedade específica e característica de cada material, pois está relacionada com a composição química e o arranjo dos átomos que o compõe [3]. A massa é determinada por pesagem (em kg), e seu valor numérico é igual ao módulo da força peso (em kgf), por isto coloquialmente massa e peso são utilizados com o mesmo significado.

Existem várias técnicas para medidas de densidade utilizadas em diferentes materiais. Em gemologia é muito utilizada a balança hidrostática, onde a gema a ser analisada é pesada no ar e depois é pesada mergulhada

em água destilada (figura 6a). Obtém-se a densidade d usando o princípio de Arquimedes pela equação 2 [6]:

$$d = M_{ar} / V \quad (2)$$

onde M_{ar} é a massa da gema no ar, M_{ag} é a massa da gema imersa em água destilada e o volume V é a diferença entre as duas massas ($M_{ar} - M_{ag}$).

No Labogem/UFRGS é utilizada uma balança analítica da marca Marte, para obter a massa de gemas em gramas (precisão de 0,001g) ou diretamente em quilates (precisão de 0,01 ct). Essa mesma balança pode ser adaptada para pesar as gemas dentro de água destilada e assim transforma-se em uma balança hidrostática para obter medidas de densidade (figura 6b).

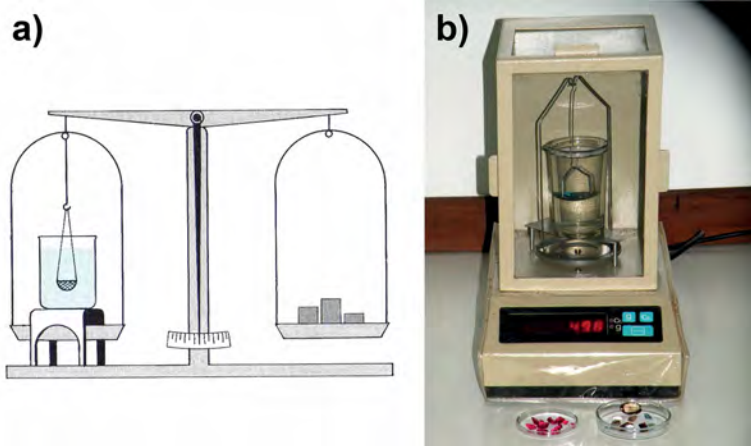


Figura 6 Medidas de massa e de densidade. a) Esquema de uma balança hidrostática, mostrando como uma gema é pesada dentro de um recipiente com água destilada. Extraído de [6]; b) balança de precisão Marte do Labogem/UFRGS, adaptada com o dispositivo para ser usada como balança hidrostática.

3.2 | Isotropia e anisotropia; polariscópio

O polariscópio (figura 7a) é um equipamento utilizado para determinar se uma gema é isotrópica ou anisotrópica. A luz que passa por um polarizador (direção N-S), ao encontrar outro polarizador (analisador), cujo plano está a 90° do primeiro (direção E-O), é totalmente barrada [7]. Assim, olhando através dos dois polarizadores perpendiculares, se observa um campo totalmente escuro (figura 7b). Se os dois polarizadores não estão perpendiculares, parte da luz consegue atravessar (figura 7c), chegando ao máximo quando estão paralelos.

Se entre o polarizador e o analisador for colocada uma gema anisotrópica (por exemplo esmeralda, ametista), a luz proveniente do polarizador ao atravessar o cristal se desdobra em dois raios plano polarizados, com planos de polarização perpendiculares entre si, como exemplificado na figura 4b. Girando-se essa gema, quando o plano de polarização de um desses raios de luz coincidir com o plano do polarizador, ocorre um fenômeno óptico que faz com que esse raio de luz atravesse o mineral sem se desdobrar em dois, mantendo somente a direção do polarizador. Nesse caso, esse raio de luz é barrado pelo analisador e o mineral fica escuro (extinto). Continuando a girar a gema, quando esta sair da posição de coincidência do plano de oscilação de um dos raios de luz com o plano do polarizador, o raio de luz proveniente se desdobra novamente em dois, e uma parte dessa luz consegue atravessar o analisador, permitindo que se observe o mineral em diferentes intensidades de iluminação à medida que se gira a pedra, até completar um giro de 90° da posição inicial, quando o fenômeno de eliminação de um dos raios se repete e a gema volta a ficar extinta. Essa situação se repete a cada 90° e, portanto, 4 vezes em um giro de 360° da gema (figura 7d).

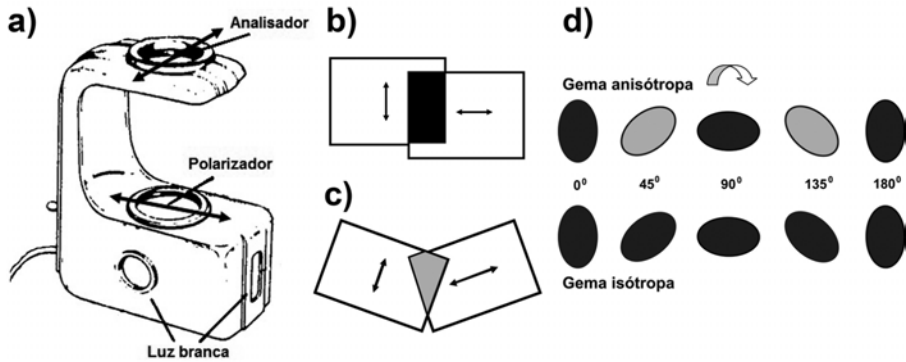


Figura 7

Anisotropia e o polariscópio. a) Esquema de funcionamento de um polariscópio, mostrando o polarizador e o analisador com planos de polarização (setas) perpendiculares entre si. Modificado de [8]; b) observação através de dois polarizadores com planos de polarização a 90°; c) idem a b) com um ângulo diferente de 90°; d) comportamento de uma gema anisótropa e de uma gema isotrópica observadas ao polariscópio.

Se entre os dois polarizadores for colocada uma gema isotrópica (por exemplo, diamante, granada), a luz proveniente do polarizador ao atravessar o cristal se mantém sempre polarizada na mesma direção e, ao chegar ao analisador é barrada. Girando-se essa gema de 360°, ela permanecerá sempre escura (extinta), sem passagem de luz (figura 7d).

3.3 | Cor e pleocroísmo; dicroscópio

A cor é uma das características mais importantes das gemas, pois está ligada diretamente à sua beleza e define as variedades gemológicas da maioria dos minerais. Quando a luz incide em uma gema, uma parte dos seus comprimentos de onda é absorvida e outra parte é refletida e transmitida através da pedra. A cor de uma gema corresponde ao somatório dos comprimentos de onda que não foram absorvidos. Se nenhum comprimento de onda é absorvido, ela é incolor; se toda a luz é absorvida, a pedra aparece preta; e se todos os comprimentos de onda são refletidos com a mesma intensidade, a pedra é branca.

Os minerais coloridos e anisótropos podem apresentar uma absorção seletiva dos comprimentos de onda, de acordo com a direção em

que se propagam. Assim, um mesmo mineral pode exibir uma cor ou tonalidades de cor diferentes, conforme a direção em que é observado [3]. Essa propriedade é denominada de pleocroísmo, e os minerais que a apresentam são pleocróicos. Esse fenômeno na maioria das vezes não é possível de ser observado diretamente nos cristais, porque os olhos transmitem ao cérebro o somatório dos comprimentos de onda que vibram nas duas direções que os interpreta como uma cor só.

O pleocroísmo é identificado nas gemas através de um equipamento simples, denominado dicroscópio, pois permite a observação direta de duas cores de pleocroísmo. É constituído de um pequeno cilindro (aproximadamente 5 cm de comprimento), onde em uma extremidade estão colocados lado a lado dois polarizadores com planos de vibração perpendiculares entre si, e no outro extremo uma lente (figura 8b) [7]. Ao se observar uma gema pleocróica através deste aparelho, ocorre o seguinte fenômeno: o feixe de luz despolarizado ao atravessar a gema se transforma em dois raios de luz polarizados vibrando a 90° entre si, e cada raio transmite uma cor particular (figura 8a). Quando um desses raios de luz coincidir com o plano de vibração de um dos polaróides (da janela esquerda, por exemplo), passa livremente por ele, transmitindo uma determinada cor, sendo barrado no polaróide da direita. Nesse momento, o outro raio de luz, que transmite outra cor, está coincidente com o plano de vibração do polaróide da janela direita, passando livremente por ela, sendo barrado no polaróide da esquerda. Assim, obtêm-se lado a lado nas duas janelas, duas das cores de pleocroísmo dessa gema (figura 8c); ao girar o dicroscópio, as cores das janelas são gradativamente trocadas, ou podem surgir outras cores que essa gema pode transmitir. O pleocroísmo é descrito pela intensidade da variação das cores (forte, médio, fraco) e pela quantidade e tipos de cores exibidas, características que são importantes na identificação de uma gema.

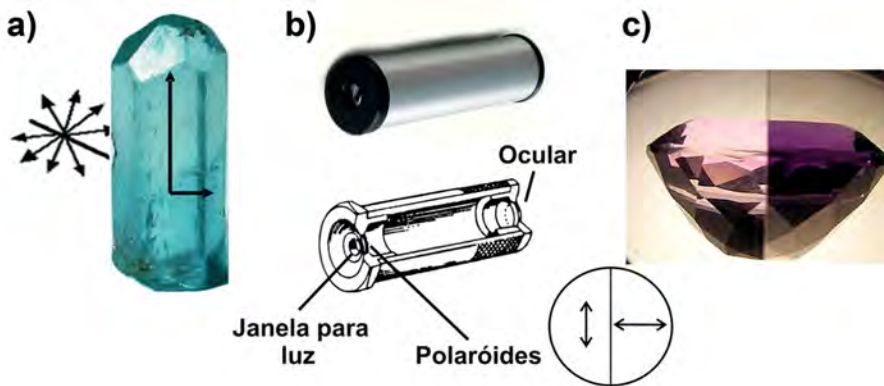


Figura 8

Pleocroísmo e o dicróscópio. a) Um feixe de luz não polarizada ao incidir sobre um mineral anisótropo é desdobrado em dois raios de luz com planos de polarização perpendiculares entre si; b) um dicróscópio e seu esquema de funcionamento, mostrando no detalhe os polaróides com planos de polarização perpendiculares entre si. Modificado de [7]; c) exemplo de dicróismo observado em uma gema lapidada.

3.4 | Índices de refração; refratômetro

Com o refratômetro é possível determinar várias características ópticas importantes de uma gema: o valor numérico dos índices de refração (IR), o caráter óptico (uniaxial ou biaxial), o sinal óptico (positivo ou negativo) e o valor numérico da birrefringência, que é a diferença entre os valores de IR máximo e mínimo [3, 6]. Estas características somadas, associadas ao valor da densidade, praticamente são únicas para uma gema, permitindo na maioria das vezes a sua identificação já nessa fase.

O refratômetro (figura 9) tem seu princípio de funcionamento baseado no ângulo crítico para a reflexão total da luz, que é um ângulo de incidência da luz a partir do qual não há mais refração quando a luz passa de um meio mais refringente para outro menos refringente. Para a leitura dos índices, a gema é colocada na superfície plana de um vidro (“janela” do refratômetro) com $IR=1,81$, sobre um líquido de contato com o mesmo índice, a fim de impedir a formação de uma camada de ar na interface gema/vidro e, conseqüentemente, desvios dos raios de luz. Esse líquido de contato tem também a função de impedir que a gema analisada entre em contato diretamente com a janela de vidro do refratômetro, impedindo

que seja danificada, pois este vidro tem dureza inferior à grande maioria das gemas. Uma fonte de luz monocromática (com comprimento de onda da luz correspondente à cor amarela) emite um feixe de luz que atravessa o vidro e o líquido e incide sobre a superfície da gema. Parte da luz é refratada e outra parte é refletida, a partir de certo ângulo de incidência (ângulo crítico para a reflexão daquela gema que está relacionado com o seu índice de refração). Isso gera um campo claro (onde se desloca a luz refletida) e outro campo escuro no vidro (onde a luz foi refratada) e, interpolando-se uma escala entre o vidro, a lente e o espelho que levam a imagem para a ocular, é possível ler diretamente o valor numérico dos índices de refração daquela gema, no limite da sombra que se observa pela ocular (figura 9a). No caso de gemas anisótropas aparecem duas sombras, porque essas gemas são birrefringentes. Para facilitar a leitura, é colocado um polarizador em frente à ocular que, ao ser girado, ora elimina um raio de luz e ora elimina o outro, permitindo a leitura de cada IR separadamente. Esse refratômetro está limitado à leitura de índices de refração entre 1,30 e 1,81, o que abrange a grande maioria das gemas conhecidas.

No Labogem/UFRGS é utilizado o refratômetro de contato marca *Topcon*, que permite a leitura de índices de refração com precisão de 0,001.

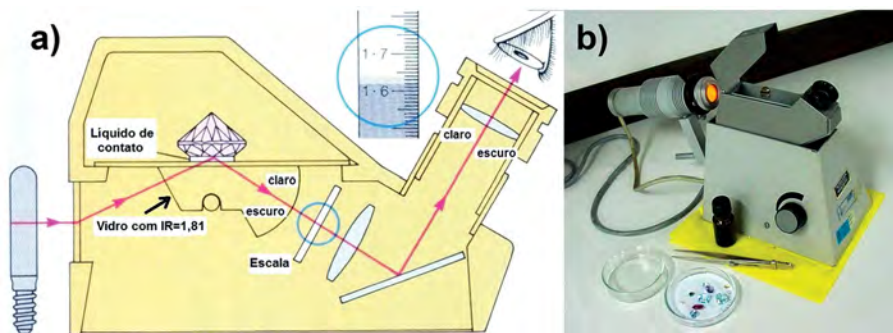


Figura 9

Refratômetro gemológico de contato. a) Esquema de funcionamento: a luz incide sobre a gema após atravessar o vidro e o líquido de contato com $IR=1,81$, sendo parte refratada e parte refletida, a partir de um ângulo crítico para a reflexão, relacionado com o IR da gema, gerando um campo claro e um campo escuro. O valor do IR é lido em uma escala interpolada, exatamente no limite entre a parte clara e escura. Modificado de [6]; b) Refratômetro Topcon do Labogem/UFRGS com o frasco de líquido de contato e uma gema colocada na posição para leitura dos IR.

3.5 | Absorção seletiva da luz; filtros de absorção de cor

Os filtros de absorção cor são utilizados como um método auxiliar na identificação de algumas gemas e consistem em películas de vidro ou resinas, que tem a propriedade de absorver determinados comprimentos de onda da luz. O exame por meio do filtro se baseia na observação da diferença entre a cor que apresenta uma gema quando observada a olho nu e a sua cor residual quando vista através do filtro [3, 7]. Os filtros usualmente empregados em gemologia são o filtro de Chelsea e os filtros de Göttinger e são utilizados basicamente para diferenciar esmeralda natural da sintética (eventualmente de vidro e turmalina verde) e água-marinha das suas imitações comuns (vidro sintético, espinélio sintético e topázio).

O filtro de Chelsea, mais conhecido e utilizado, consiste de uma película de cor verde oliva claro que absorve a maior parte da luz visível e transmite somente o vermelho profundo (690 nm) e o amarelo-verde (570 nm). A esmeralda, apesar de exibir uma cor verde, transmite um componente da luz vermelha (690 nm) e absorve o amarelo-verde (570 nm). Logo, quando observada com o filtro de Chelsea, aparece com a cor vermelha. A esmeralda sintética também aparece vermelha ao exame com esse filtro, porém numa tonalidade mais intensa, fulgurante, o que permite diferenciá-la da natural na maioria das vezes. A água-marinha tende a apresentar tonalidades esverdeadas sob esse filtro, enquanto que imitações como o espinélio sintético e o vidro azul aparecem avermelhadas.

Existem dois filtros de Göttinger, um para esmeralda e outro para água-marinha (figura 10). O filtro de Göttinger para esmeralda consiste em uma película de cor violeta avermelhada, que absorve a maior parte da luz visível e transmite somente o vermelho profundo e o azul violeta. Os efeitos observados para esmeralda natural e sintética são semelhantes aos do Filtro de Chelsea. O filtro de Göttinger para água-marinha é formado por duas películas sobrepostas, uma azul e outra amarela. A água-marinha, quando examinada sob esse filtro, apresenta uma cor verde-azulada, mesma cor que pode apresentar o topázio azul e alguns tipos de vidro, frequentemente usados para imitar água-marinha; já o espinélio sintético, que é uma imitação frequente da água-marinha, exibe em geral uma cor rósea.

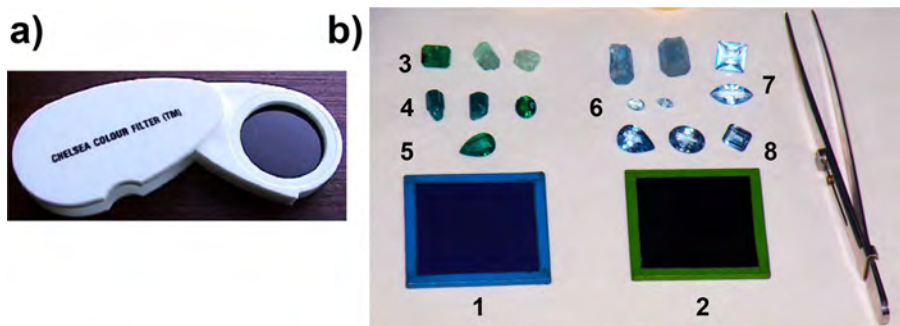


Figura 10

Filtros de absorção de cor. a) Filtro de Chelsea; b) filtro de Göttinger 1 – para esmeralda e 2 – para água-marinha; gemas que em geral são examinadas com os filtros: 3 – esmeralda natural (duas amostras brutas e uma lapidada); 4 – esmeralda sintética (duas amostras brutas e uma lapidada); 5 – vidro sintético; 6 – água-marinha (duas amostras brutas e duas lapidadas); 7 – vidro sintético; 8 – espinélio sintético.

A utilização dos filtros deve ser feita com cautela, porque pequenas variações na composição química de uma gema podem modificar os efeitos descritos na literatura. O seu emprego é bastante útil na observação de lotes de pedras, pois se há imitações misturadas às gemas naturais, elas se destacam dentre as demais.

3.6 | Fluorescência; lâmpada ultravioleta

A fluorescência é o fenômeno de emissão de luz por um mineral, quando este é irradiado com luz ultravioleta de ondas longas (UVL = 315 a 400 nm) ou de ondas curtas (UVC = 200 a 280 nm). O fenômeno ocorre devido à presença de determinados elementos químicos na estrutura cristalina dos minerais que reagem a esses tipos de radiação, emitindo luz [3]. Alguns minerais gemológicos não são fluorescentes e outros podem ou não ser fluorescentes. Somente em algumas espécies minerais a fluorescência emitida apresenta cor constante e, portanto, diagnóstica. Assim, a fluorescência pode ser um auxiliar muito útil na identificação de determinadas gemas, mas deve ser utilizada com cautela, pois raramente serve isoladamente como uma prova definitiva, já que os efeitos de fluorescência descritos na literatura podem variar. Pequenas variações na composição química causada por elementos menores ou até por elementos-traço, o que depende do ambiente geológico em que se formam os minerais,

podem produzir reações diferentes à luz ultravioleta. O diamante, por exemplo, é um mineral cuja fluorescência é considerada diagnóstica. Esse mineral exibe dois comportamentos distintos: pode ser inerte à luz ultravioleta ou emitir fluorescência. No caso de ser fluorescente, emite em geral dois tipos de luz característicos quando irradiado com UVL: azul celeste brilhante ou amarelo esverdeado; pode ainda emitir, por vezes, diferentes tonalidades de azul esverdeado, verde ou rosado [3, 8].

A fluorescência é descrita pela intensidade da emissão das cores (forte, média, fraca) e pelas cores ou tonalidades de cores exibidas. No Labogem/UFRGS são utilizados equipamentos com lâmpadas ultravioletas (UVL e UVC) da marca *Krüss* (figura 11).

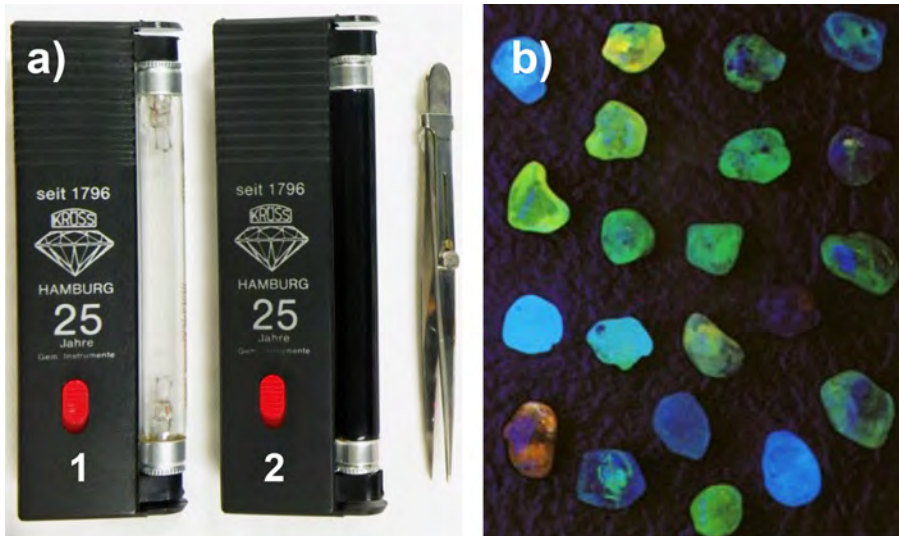


Figura 11

Luz ultravioleta. a) Equipamentos de luz ultravioleta do Labogem/UFRGS da marca *Krüss*: 1 – de onda curta (UVC) e 2 – de onda longa (UVL); b) lote de cristais brutos de diamante exibindo diferentes intensidades de fluorescência em diferentes tonalidades de azul e verde amarelado [9].

3.7 | Microscopia; microscópio gemológico de imersão

A análise microscópica de gemas tem como objetivo a identificação e descrição de suas inclusões, que são todas as irregularidades físicas e ópticas que podem existir no interior das gemas. As inclusões podem ser sólidas (minerais ou substâncias sólidas não cristalizadas), inclusões fluidas (cavidades com resíduos do fluido que originou o mineral), fraturas, linhas de crescimento dos minerais, clivagem, planos de geminação nos cristais, etc. A identificação das inclusões e de seu padrão de distribuição é o método mais utilizado e ainda o mais seguro para determinar se uma gema é natural ou sintética, uma vez que as demais propriedades físicas e ópticas desses materiais podem ser idênticas [3]. Com uma análise mais apurada dos tipos de inclusões em uma gema sintética, é possível identificar o método de síntese que originou aquela pedra (por exemplo, se foi por fusão ou solubilização/recristalização de um material pré-existente). No caso de gemas naturais, a análise detalhada das inclusões pode ser importante para fornecer informações sobre as condições geológicas que originaram o mineral, o que é útil na pesquisa da gênese de depósitos minerais. É possível ainda, pelo padrão de inclusões, bem como pelo tipo de associação de inclusões cristalinas e fluidas, determinar a proveniência geográfica de uma gema natural.

No microscópio gemológico (figura 12), as gemas são examinadas imersas em líquidos especiais, com índice de refração semelhante ao da pedra. Tal procedimento tem como objetivo impedir (ou dificultar ao máximo) a reflexão da luz na superfície da pedra, permitindo uma melhor observação do interior da mesma, a fim de facilitar a identificação e descrição de suas características internas. No Labogem/UFRGS são utilizados microscópios gemológicos de imersão da marca *Schneider* e *Krüss*, que permitem ampliações de até 100 vezes.



Figura 12

Microscópio gemológico de imersão binocular marca Schneider do Labogem/UFRGS. 1 – Fonte de luz; 2 – plataforma móvel sobre a qual é colocada uma cuba de acrílico contendo o líquido de imersão; 3 – pinça móvel para prender a gema a ser examinada; 4 – objetivas; 5 – oculares.

3.8 | Absorção da luz visível; espectroscópio gemológico

Como foi explicado na seção 3.3 sobre pleocroísmo, a cor de uma gema corresponde ao somatório dos comprimentos de onda do espectro da luz visível que não são absorvidos por essa gema. Essa característica está associada com a composição química e a estrutura cristalina do mineral. A figura 13a mostra o espectroscópio marca Schneider do Labogem/UFRGS, um equipamento que permite observar as bandas de absorção no espectro da luz visível, que são produzidas quando a gema é iluminada com uma fonte de luz intensa. Essas bandas podem aparecer como finas linhas pretas, como bandas pretas ou como bandas mais escuras em determinadas cores (figura 13b). As bandas mais escuras indicam que ocorre absorção incompleta da luz naquela cor. Já as bandas ou linhas pretas indicam que houve absorção total da luz naquele intervalo ou comprimento de onda específico.

As observações com o espectroscópio podem ser realizadas em gemas brutas e em gemas lapidadas e, neste caso, as gemas podem estar soltas ou cravadas em joias. Isto torna esse aparelho vantajoso para o exame de pedras em joias em relação aos demais equipamentos gemológicos, que na maioria das vezes só podem ser utilizados em pedras soltas. No entanto, o seu uso requer uma boa prática e domínio, pois nem sempre é possível a visualização de espectros de boa qualidade. A intensidade e a qualidade da luz, a posição da gema quando colocada no equipamento, o tamanho, transparência e intensidade da cor da pedra e a qualidade da lapidação, são fatores que influenciam diretamente a obtenção de um espectro de maior ou menor qualidade.

Um exemplo da aplicação do espectroscópio é seu uso para diferenciar água-marinha de espinélio sintético azul, uma das principais imitações dessa gema (figura 13b). A água-marinha exibe uma banda larga de absorção incompleta entre 400 e 425 nm e uma fina linha em ~450 nm. Já o espinélio sintético azul, exibe 4 bandas largas de absorção localizadas aproximadamente em 400-440 nm, 525-535 nm, 560-690 nm e 620-640 nm. Os espectros de rubi natural e sintético são idênticos e por isso essas pedras só podem ser diferenciadas com o estudo de inclusões ao microscópio gemológico. No entanto, com o espectroscópio é possível diferenciar essas gemas de outros materiais utilizados como imitações, como o espinélio sintético vermelho, mostrado na figura 13b, onde se observa que o rubi (natural ou sintético) exibe duas bandas largas e seis linhas pretas de absorção em diferentes comprimentos de onda. Já o espinélio sintético vermelho exibe três bandas largas de absorção e nenhuma linha preta de absorção total da luz.

Os espectros de absorção da luz podem fornecer indicação sobre a presença de determinados elementos químicos cromóforos (do grego “gerador de cor”) da gema e isso pode ser utilizado para melhor caracterizar certas variedades de gemas. Para facilitar a análise de espectros de absorção óptica, pode-se apresentá-los em forma gráfica. Esses espectros são de grande utilidade para diferenciar, por exemplo, a turmalina azul da turmalina variedade “Paraíba”. Embora ambas apresentem a cor azul, a variedade “Paraíba” exibe uma tonalidade de azul muito peculiar, devido a pequenas quantidades de cobre na sua estrutura cristalina, cuja presença pode ser confirmada através de uma análise espectroscópica [10].

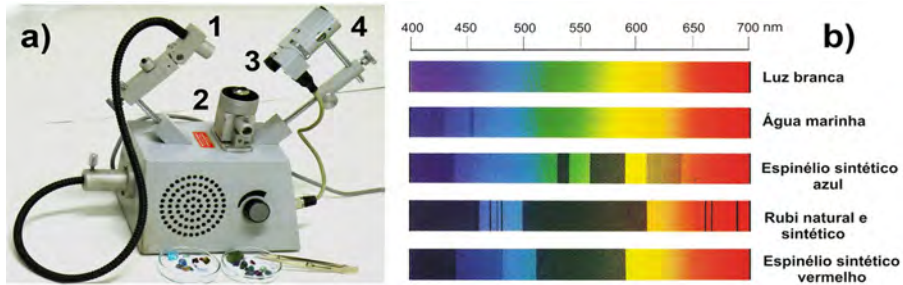


Figura 13

Espectroscopia. a) Espectroscópio gemológico marca Schneider do Labogem/UFRGS: 1 – fonte de luz de fibra óptica; 2 – plataforma sobre a qual é colocada a gema a ser examinada; 3 – lente que capta a luz emitida pela gema; 4 – ocular onde se observa o espectro de absorção óptica; b) exemplos de espectros de absorção óptica de algumas gemas e imitações comuns. Modificado de [11].

3.9 | Reflexão da luz nas gemas; reflexômetro

O brilho de uma gema está relacionado com a quantidade e a qualidade de luz que essa gema reflete. A maior ou menor capacidade de refletir a luz está relacionada diretamente com o índice de refração da pedra, mas também é influenciada pela qualidade do polimento e pela sua transparência [3].

O reflexômetro (figura 14) é um equipamento que mede a intensidade da luz refletida na superfície das gemas e é utilizado principalmente para a identificação do diamante e suas principais imitações (Ex. zircônia cúbica, $IR \approx 2,20$; fabulita, $IR = 2,42$), pois essas gemas têm índices de refração acima da capacidade de leitura do refratômetro ($IR = 1,81$) [7]. O reflexômetro tem um pequeno orifício sobre o qual é colocada a gema. Através desse orifício é emitido um feixe de luz com uma determinada intensidade que incide sobre a gema e é refletido pela superfície da pedra para o interior do aparelho. O reflexômetro mede a diferença entre a intensidade de luz emitida e refletida, que é diagnóstica para o diamante (≥ 95) e característica para suas principais imitações. Esse equipamento só é útil na identificação de gemas com brilho muito intenso e com IR acima da capacidade do refratômetro, pois em gemas com IR menor, os valores lidos no reflexômetro não são diagnósticos.



Figura 14

Reflexômetro e medidor de condutibilidade térmica do Labogem/UFRGS, com uma gema colocada sobre 1 – a fonte de luz para medir a refletividade, cujo valor é lido em 2 – visor digital, e a escala de valores de refletividade para o diamante e suas principais imitações; 3 – sonda térmica que, ao ser encostada sobre um diamante, faz o equipamento emitir um sinal sonoro e acender 4 – a luz central verde.

3.10 | Condutibilidade térmica; termossensor

A maior ou menor capacidade de conduzir calor é uma característica específica de cada material. O termossensor, ou medidor de condutibilidade térmica (também conhecido como *diamond pen*) é um equipamento que utiliza essa propriedade para identificar o diamante, pois essa gema tem a capacidade de conduzir o calor muitas vezes superior à de todas as suas imitações [7]. Esse equipamento tem uma sonda metálica que é aquecida e colocada em contato por alguns segundos com a superfície da gema a ser analisada. A maioria dos equipamentos existentes no mercado foram adaptados para emitirem um sinal sonoro e/ou acenderem uma lâmpada quando o valor da condutibilidade térmica atingir os valores do diamante. Esse equipamento é especialmente útil para identificar gemas cravadas em joias e cujo engaste não permite a leitura de propriedades ópticas em outros equipamentos.

O Labogem/UFRGS possui um equipamento que mede a reflexão da pedra e no qual foi adaptada uma sonda para leitura da condutibilidade térmica (figura 14).

4 | Considerações finais

O Laboratório de Gemologia (Labogem/UFRGS) é vinculado ao Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Iniciou suas atividades em 1984 e desde então desenvolve atividades de ensino (graduação e pós-graduação), pesquisa e extensão (cursos, palestras e consultoria) na área de gemologia e de geologia de gemas. Instalado no Campus do Vale dessa Universidade, dispõe dos equipamentos básicos para descrição, identificação e certificação de materiais gemológicos descritos anteriormente, além de outros equipamentos auxiliares como lupas binoculares, lupas especiais aplanáticas e acromáticas, paquímetros de precisão, etc. que auxiliam na caracterização de gemas. Possui ainda um acervo didático com cerca de 4.000 amostras de materiais gemológicos (brutos e lapidados) constituído de minerais, rochas e substâncias orgânicas provenientes de diversas partes do planeta, incluindo-se materiais naturais, sintéticos, artificiais e imitações. Constitui uma coleção de valor inestimável, que foi sendo construída e constantemente modificada e modernizada ao longo dos anos, através de doações, compras, trocas ou coletas feitas em trabalhos de pesquisa de campo e que possuem as características didáticas necessárias para o desenvolvimento de um ensino de qualidade e para a divulgação da gemologia como ciência.

Agradecimentos

Para o desenvolvimento de suas múltiplas atividades, o Labogem/UFRGS contou com o apoio de diversas entidades, como a Pró Reitoria de Extensão (PROEXT), a Pró Reitoria de Pesquisa (PROPESQ) da UFRGS, CNPq, FAPERGS e CAPES, às quais os autores agradecem.

Referências bibliográficas

- [1] PHILLIPS, W.R.; Mineral Optics – Principles and Techniques; W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1971.
- [2] www.scienceblogs.com.br. Disponível em https://www.google.com.br/search?q=espectros+da+luz+vis%C3%ADvel&biw=1241&bih=577&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=qPDPUteBCjNsQTtuYCIDA&ved=0CDcQsAQ#imgdii=_
- [3] WEBSTER, R.; Gems. Butter Worths, England, 1983.
- [4] BLOSS, D.F.; Introducción a los métodos de cristalografía óptica; Ediciones Omega, S. A., Barcelona, 1970.
- [5] SINKANKAS, J.; Gem Cutting – A Lapidary Manual; Van Nostrand Reinhold Company; 1984.
- [6] SCHUMANN, W. ; Gemas do Mundo. Editora Disal, São Paulo, 2006.
- [7] READ, P.G.; Gemological Instruments; Newnes-Butterworths, London, 1978.
- [8] HURLBUT Jr, C., KAMMERLING, R.C.; Gemology; John Wiley&Sons, 1991.
- [9] www.diamondsource.com. Disponível em <http://www.diamondsourceva.com/Education/diamonds-fluorescence.asp>
- [10] FURUYA, M.; Cooper-bearing tourmalines from new deposits in Paraíba State, Brazil; *Gems&Gemology* 43(3):236–239, 2007.
- [11] GÜNTHER, B.; Tables of Gemstone Identification; Verlagsbuchhandlung Elisabeth Lenzen, Kirschweiler, 1981.

Capítulo 7

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo

Ruth Hinrichs*^{1,2}, Marcos A. Z. Vasconcellos**²

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

*ruth.hinrichs@ufrgs.br, **marcos@if.ufrgs.br

Resumo

Para análise de gemas, que em geral são amostras eletricamente isolantes e não podem ser alteradas para sua observação, é conveniente utilizar um microscópio eletrônico de varredura (MEV) que tenha capacidade de manter uma condição de baixo vácuo na câmara da amostra. Nesta configuração é possível evitar o carregamento da superfície da amostra e obter micrografias com contraste composicional e de topografia. Na configuração descrita neste capítulo foram adquiridas imagens de gemas de opala e de ametista lapidados, fragmentos clivados de gipsita e calcita, e de um fragmento do meteorito Putinga. Apesar de isolantes, todas as amostras puderam ser observadas sem metalização no MEV de baixo vácuo, utilizando um detector convencional de elétrons retro-espalhados.

Palavras chave: Microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo, amostras isolantes, gemas

1 | Introdução à técnica

A seguir serão descritas as particularidades do microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo e suas aplicações na aquisição de imagens de amostras isolantes que não possam ser metalizadas. Apenas as partes principais que constituem um MEV convencional e as diferenças com o MEV de “baixo vácuo” (ou de “pressão variável”) serão discutidas. Para descrições detalhadas do MEV e da técnica de aquisição de imagens deve-se consultar a bibliografia especializada [1, 2].

No MEV convencional os elétrons para a análise da amostra são extraídos de uma fonte, acelerados por uma diferença de potencial e focalizados por um campo magnético, de modo que um feixe de diâmetro nanométrico atinja a amostra, que se encontra na câmara em vácuo. Os elétrons do feixe são denominados de elétrons primários e podem ser controlados para realizar uma varredura sobre regiões selecionadas da superfície da amostra.

A interação dos elétrons do feixe com a amostra possui duas componentes: i) o espalhamento elástico pelos núcleos dos átomos; ii) o espalhamento inelástico pela eletrosfera dos átomos da amostra. Os dois mecanismos combinados determinam o volume de interação dos elétrons primários na matéria, onde vários efeitos físicos podem ocorrer.

O espalhamento elástico dá origem aos elétrons retro-espalhados, que têm energias semelhantes aos elétrons primários (portanto milhares de eV). Estes elétrons carregam informações sobre o número atômico médio da região amostrada e são utilizados para formar imagens BEI (do inglês *backscattered electron image*). Outro efeito é a geração de elétrons secundários, que têm baixa energia (em torno de 5 eV). Estes são utilizados para obter imagens contendo informações topográficas e permitem obter alta magnificação (imagens SEI, do inglês *secondary electron image*). Efeitos adicionais, como a geração de raios X no espalhamento inelástico e a emissão de luz, serão tratados nos capítulos 8 (Microanálise) e 12 (Cátodoluminescência), respectivamente.

A imagem no MEV é gerada quando o feixe de elétrons percorre pontos individuais da amostra linha por linha, varrendo uma dada área. Simultaneamente com esta varredura ocorre a construção de uma imagem

digital, onde o tom de cinza associado a cada píxel é determinado pela intensidade do sinal registrado pelo detector (de elétrons secundários ou retro-espalhados) em cada ponto da amostra. Em um arquivo de imagem construído com 8 bits por píxel é possível registrar 256 tons de cinza diferentes (0 = preto e 255 = branco).

Para evidenciar sua natureza digital, a figura 1 mostra dois recortes de uma micrografia. Na figura 1a se percebe apenas a falta de nitidez provocada pelo baixo número de píxeis na imagem. O detalhe ampliado na figura 1b mostra os píxeis individualmente com diferentes tons de cinza. Cada um desses píxeis foi adquirido individualmente, linha por linha, e o tom de cinza corresponde ao número de elétrons detectados: quanto mais elétrons, mais claro o píxel na micrografia.

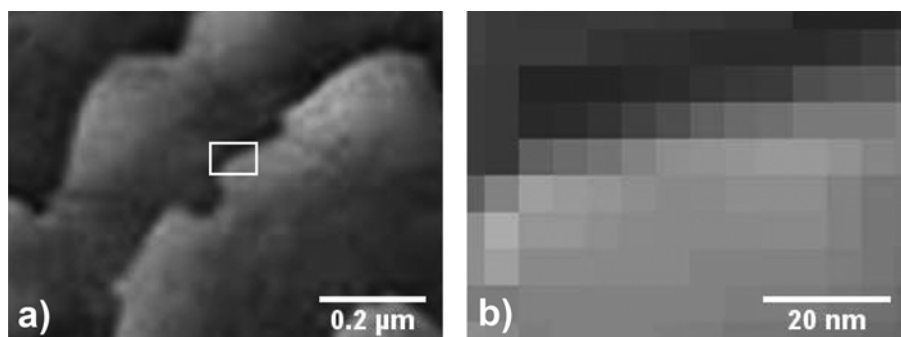


Figura 1

a) Aumento de uma imagem digital obtida no MEV. O detalhe (retângulo branco) está magnificado em b), mostrando que cada píxel em tons de cinza corresponde a um número maior (claro) ou menor (escuro) de elétrons gerados nesta localização da amostra.

Dois aspectos merecem atenção no uso do MEV convencional:

- I) o equipamento necessita de baixa pressão (“alto vácuo”), não apenas na região de geração do feixe e da coluna, mas também na câmara da amostra;
- II) amostras isolantes sofrem acúmulo de cargas (carregamento). Apenas amostras eletricamente condutoras conseguem escoar a carga elétrica depositada pelo feixe para o aterramento do porta-amostras. Quando se analisa amostras isolantes, a carga acumulada na amostra gera campos elétricos intensos, que podem deteriorar

a qualidade das imagens formadas. A principal abordagem para superar esta dificuldade é a deposição de uma camada muito fina (de 1 a 20 nm) de um material condutor (ouro, platina, paládio ou carbono) sobre a superfície da amostra isolante (metalização).

O uso de MEVs capazes de manter a câmara da amostra com pressão mais alta do que a região de extração do feixe é a solução mais adequada para análise de gemas lapidadas, em que a metalização não é conveniente. A neutralização da superfície neste caso é obtida pelos íons positivos, provenientes das colisões dos elétrons do feixe primário com as moléculas de gás presente na câmara. Estes íons são atraídos para os locais em que se acumulou carga negativa, neutralizando-a e permitindo a obtenção de imagens de boa qualidade.

Existem muitos modelos de MEV capazes de operar em “baixo vácuo”, recebendo nomes como LVSEM (do inglês *low vacuum scanning electron microscope*), VPSEM (*variable pressure scanning electron microscope*) ou ESEM (*environmental scanning electron microscope*). Os dois primeiros operam com pressões abaixo de 100 Pa na câmara, enquanto que o ESEM é capaz de operar em pressões mais altas, inclusive na presença de água líquida (acima de 1000 Pa). Pressões entre 10 Pa e 100 Pa são suficientemente altas para a análise de gemas e foram utilizadas nos procedimentos descritos a seguir.

2 | Instrumentação necessária para observação em baixo vácuo

De forma muito simplificada pode-se descrever o MEV como uma coluna que gera um feixe de elétrons e o impacta sobre uma amostra localizada em uma câmara, em que detectores permitem a observação de diferentes efeitos físicos gerados na interação do feixe com a amostra. Em um MEV operado no modo convencional toda configuração é mantida em alto vácuo, para que as moléculas do gás não interfiram na trajetória dos elétrons e para minimizar efeitos de contaminação da fonte de elétrons. O MEV de baixo vácuo pode ser operado em alto vácuo, mas também permite manter apenas a câmara em pressão mais alta. Na figura 2a está um diagrama da coluna e da câmara de um MEV de baixo vácuo

(contendo uma abertura de pressão diferencial entre a coluna e a câmara). Na figura 2b uma fotografia de um MEV de baixo vácuo, indicando na parte inferior a localização das diversas bombas de vácuo e dos controladores de pressão, que permitem estabelecer diferentes condições de pressão na coluna e na câmara.

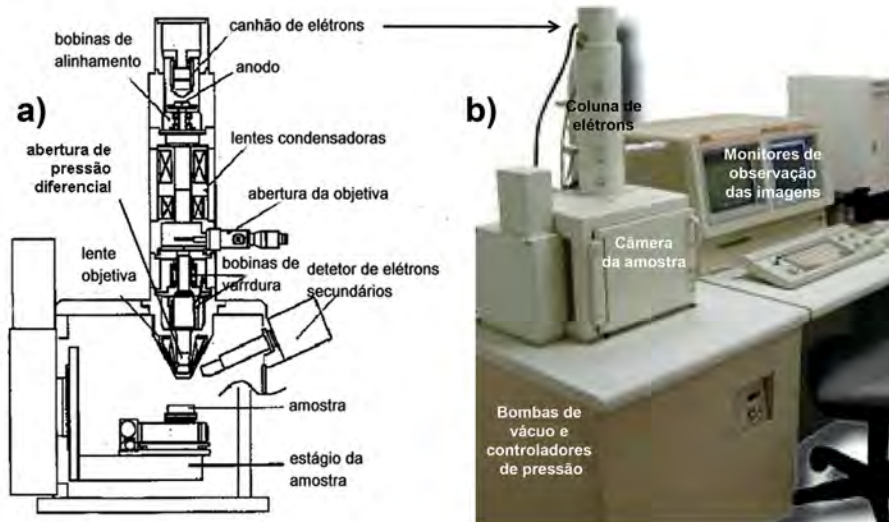


Figura 2

a) Diagrama da coluna e da câmara de um MEV. Neste esquema está indicada a abertura de pressão diferencial, que caracteriza um MEV capaz de operar em baixo vácuo; b) fotografia de um MEV de baixo vácuo, com indicação de seus principais componentes.

A parte central do MEV é a coluna, que consiste de um canhão de elétrons para gerar e acelerar o feixe de elétrons e de lentes eletromagnéticas para focalizar este feixe e com ele percorrer (varrer) a superfície da amostra. O canhão de elétrons consiste de um filamento, um dispositivo de extração de elétrons (“Wehnelt”) e uma região de alta voltagem, em que os elétrons são acelerados. A voltagem usual de trabalho é de 15-20 kV, mas pode ser variada entre 1-30 kV. As lentes eletromagnéticas e as aberturas na coluna controlam a intensidade e o diâmetro do feixe, permitindo sua focalização na superfície da amostra. Um conjunto adicional de lentes faz a varredura do feixe sobre a região da amostra que está sendo visualizada nos monitores.

Dentro da câmara a amostra é fixada sobre um estágio, que permite seu posicionamento lateral e vertical com precisão micrométrica, além de possibilitar sua rotação e inclinação. Na câmara também se encontram os detectores. Os mais usuais são o detector de elétrons secundários (do tipo “Everhardt-Thornley”, ou E-T), que só pode ser utilizado em alto vácuo, e o detector de elétrons retroespalhados (de estado sólido), utilizável tanto em alto como em baixo vácuo.

O conjunto de bombas de vácuo, lentes eletromagnéticas, alta tensão, lentes de varredura, posicionamento do porta-amostras e dos detectores é acoplado a um computador que gerencia as placas eletrônicas dedicadas ao controle das partes integrantes do MEV.

Em um MEV de alto vácuo as pressões no canhão, na coluna e na câmara são mantidas em torno de 10^{-3} a 10^{-5} Pa. Esta condição é necessária no canhão de elétrons, para evitar o faiscamento e prevenir a oxidação do filamento. Na parte intermediária da coluna o alto vácuo é conveniente para permitir a obtenção de um feixe de elétrons muito fino, que permita observar detalhes submicrométricos na amostra. Para preservar o pequeno diâmetro do feixe é preciso que os elétrons não sofram espalhamentos em moléculas de gás enquanto estão sendo focalizados e controlados. A câmara está diretamente acoplada à coluna, e a pressão em todo conjunto se estabiliza em um valor baixo.

Em um MEV de baixo vácuo a câmara de amostras fica em pressão mais alta, o canhão e a coluna são mantidos em alto vácuo. Como as duas regiões são conectadas para permitir a passagem do feixe de elétrons, o gás vaza da câmara para a coluna através da abertura de vácuo diferencial e precisa ser removido com uma bomba de vácuo adicional, que bombeia a região logo acima da abertura, estabelecendo um gradiente de pressão. Esta configuração do sistema de vácuo é parte integrante do MEV e não pode ser adaptada retroativamente em um MEV convencional. Porém o MEV de baixo vácuo pode ser operado na condição de alto vácuo como um MEV convencional.

Quando se pretende observar amostras isolantes num MEV de baixo vácuo, pode-se aumentar a pressão paulatinamente, interrompendo o processo no momento em que a imagem não apresenta mais efeitos de carregamento. Quando esta condição é alcançada, o número de íons gerados é suficiente para compensar as cargas trazidas pelo feixe. Para a

observação das amostras mineralógicas apresentadas neste capítulo, foi utilizada uma pressão de aproximadamente 10 Pa (0,1 mbar), suficientemente alta para permitir a obtenção de imagens com o detector de elétrons retro-espalhados, que funciona normalmente em baixo vácuo.

Um efeito indesejado do gás na câmara é o espalhamento de parte dos elétrons do feixe, alterando sua trajetória para outros pontos da amostra. Este efeito é ilustrado na figura 3, que mostra o feixe de elétrons (cinza escuro) em alto vácuo (figura 3a) e em baixo vácuo, com gás residual presente na câmara (figura 3b). Em alto vácuo o feixe é bem focalizado, mas em baixo vácuo, algumas trajetórias de elétrons, depois do espalhamento com moléculas e íons, saem do cone de focalização. A superposição dos espalhamentos resulta em um cone emborcado (cinza claro), denominado *skirt* (significa “saia” em inglês). Em condições de vácuo como as utilizadas nos exemplos deste livro (~10 Pa) só uma fração pequena dos elétrons é espalhada para fora do feixe. Quanto mais alta a pressão, mais aumenta o efeito *skirt*, tanto em intensidade como em diâmetro. Para compensar a redução do contraste (da relação sinal-ruído) e tornar o desempenho do detector em baixo vácuo comparável com o desempenho em alto vácuo, é conveniente utilizar uma corrente de feixe mais alta.

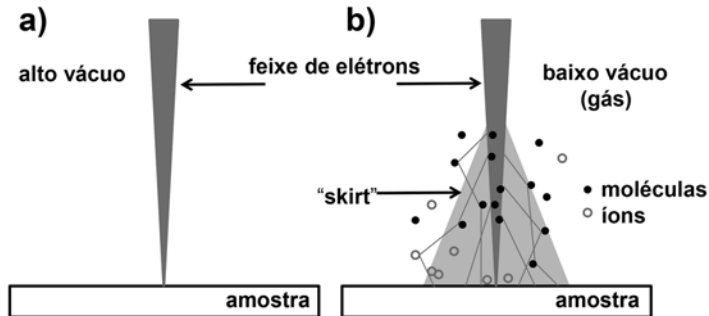


Figura 3

Feixe focalizado de elétrons em a) alto vácuo e b) baixo vácuo, onde ocorre a formação de íons que irão neutralizar superfície da amostra e o “efeito *skirt*”, devido ao espalhamento dos elétrons primários pelas moléculas do gás.

Com os parâmetros utilizados neste trabalho (10 Pa, distância percorrida pelo feixe de 18 mm, aceleração de 20 kV) podemos estimar que o raio do *skirt* é de ~50 micrômetros [3]. Porém ~85% dos elétrons permanecem no feixe focalizado, fração suficientemente alta para garantir que a resolução da imagem (definida pelo diâmetro do feixe) não seja muito alterada [4]. Entretanto, os elétrons da região do *skirt* reduzem a capacidade de diferenciar pequenos contrastes na imagem. O efeito é pequeno em 10 Pa, mas se torna mais perceptível com o aumento da pressão utilizada.

Para exemplificar a utilização de um MEV de baixo vácuo para obtenção de micrografias BEI de uma gema lapidada, na figura 4 estão mostradas imagens de uma opala sintética lapidada em *cabochon*. Na fotografia (figura 4a) a opala apresenta o jogo de cores característico da opala nobre. Na micrografia BEI (figura 4b) o contraste topográfico da curvatura do *cabochon* é predominante e se percebe pouco contraste composicional. Um lineamento sutilmente mais claro está magnificado na figura 4c, onde se reconhece regiões de número atômico mais alto (mais claras), devido à presença do elemento zircônio (detectado com análise dos raios X característicos por EDS, ver capítulo 8), ausente na região mais escura, que é composta apenas de óxido de silício. Vale notar que esta contaminação com Zr da opala sintética não parece estar relacionada com o jogo de cores.

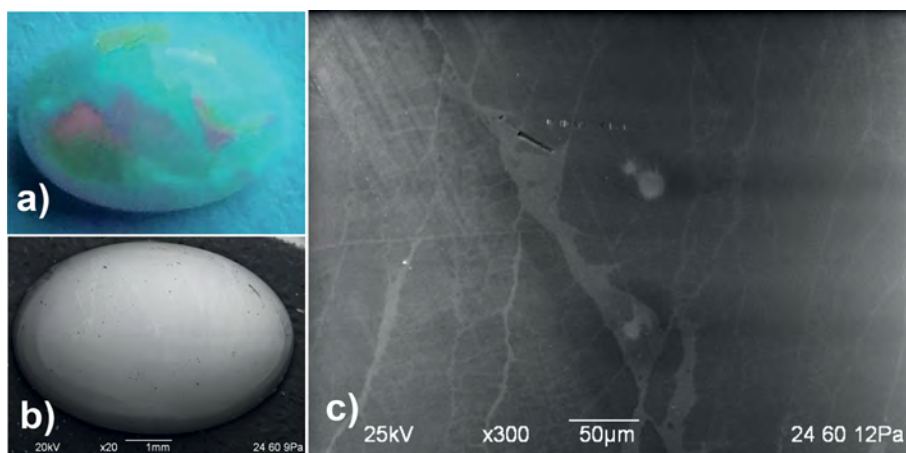


Figura 4

a) Fotografia de uma opala nobre sintética lapidada em cabochon com jogo de cores; b) micrografia BEI na mesma escala; c) micrografia BEI em magnificação maior, indicando um lineamento claro devido à presença de contaminação com o elemento zircônio.

Existem alternativas para evitar a metalização de amostras como, por exemplo, utilizar uma voltagem baixa, de maneira que o número de elétrons incidentes e o número de elétrons emitidos da amostra sejam equalizados. Esta técnica, porém, demanda uma sequência de passos bastante demorada para alcançar a neutralidade elétrica e exige regulagens específicas para cada tipo de amostra [5]. Outra abordagem que dispensa a metalização, como a inclinação da amostra para aumentar a emissão de elétrons secundários, provoca uma distorção da imagem. A utilização de baixo vácuo é comparativamente mais simples e fornece excelentes resultados, como está exemplificado a seguir nas amostras de origem nos garimpos de opala, ágata e quartzo do RS ou do meteorito Putinga.

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

As amostras utilizadas para exemplificar o uso do MEV de baixo vácuo foram um fragmento do meteorito Putinga embutido em resina (para facilidade do manuseio no polimento), polido e sem metalização, uma ametista (de Quaraí, RS) lapidada com facetas, e fragmentos clivados de calcita e gipsita sem preparação alguma, fixados no porta-amostras com fita adesiva dupla face de carbono.

3.2 | Resultados

Na figura 5 está exemplificada uma imagem BEI adquirida em baixo vácuo (7 Pa) de um fragmento do meteorito Putinga. O contraste topográfico (fraturas, rugosidades) é visível simultaneamente com o contraste composicional (tons de cinza contrastantes). Análises químicas (ver os espectros no capítulo 8) mostraram a composição associada aos diferentes tons de cinza:

- I) o mineral kamacita (1: FeNi) tem o número atômico médio mais alto da amostra e apresenta a tonalidade mais clara;
- II) a troilita (2: FeS) e a cromita (3: FeCr₂O₄) tem Z intermediário e apresentam tons de cinza claro;
- III) os silicatos piroxênio (4: (Fe,Mg)₂Si₂O₆), olivina (5: (Fe,Mg)₂SiO₄) e maskelynita (6: composição de oligoclásio com ~90% de albита NaAlSi₃O₈) mostram tons de cinza mais escuros, compatíveis com sua composição.

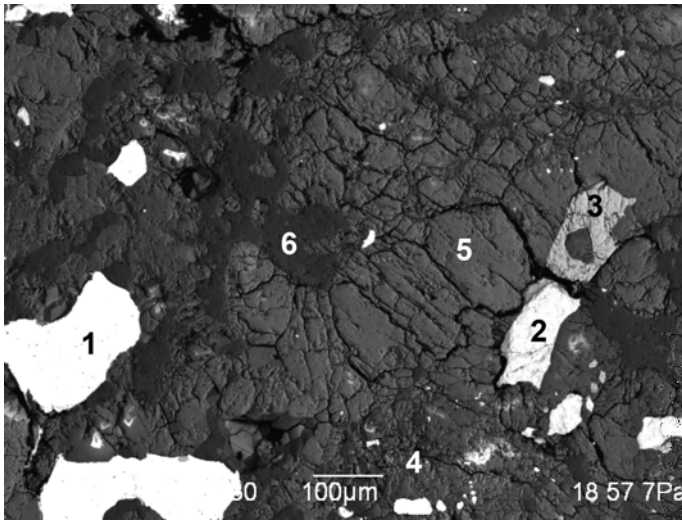


Figura 5

Micrografia BEI obtida em baixo vácuo. Os minerais indicados são 1 – Fe-Ni, 2 – troilita, 3 – cromita, 4 – piroxênio, 5 – olivina e 6 – maskelynita.

Na figura 6 está mostrado um mosaico, montado com sete micrografias BEI obtidas de outro fragmento do meteorito Putinga. Com a montagem de fotos individuais, obtidas com pequena sobreposição nas margens, é possível obter mosaicos representando a imagem completa de amostras com vários milímetros de diâmetro (neste caso 17 mm na dimensão maior). Estes mosaicos são de grande auxílio para localização eficiente de pequenos detalhes a serem analisados em magnificação maior, ou com outras técnicas, eventualmente em outros equipamentos. Podem

ser feitos também de lâminas petrográficas, sem que estas tenham que ser metalizadas. Os tons de cinza do mosaico, decorrentes do contraste de número atômico, correspondem aproximadamente aos minerais descritos na figura 5.

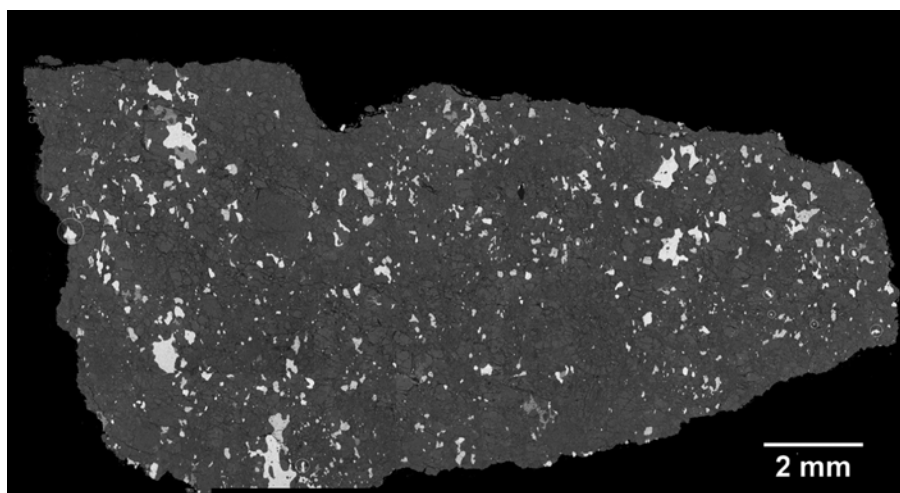


Figura 6

Mosaico de micrografias BEI de um fragmento do meteorito Putinga embutido em resina (fundo preto).

Na figura 7a está uma fotografia de uma ametista lapidada (proveniente de Quaraí, RS). Nas figuras 7b e 7c as micrografias BEI do vértice de convergência das facetadas lapidadas. Em baixa magnificação (figura 7b) o contraste predominante é topográfico, causado pela lapidação facetada da amostra. Apenas na micrografia com magnificação maior (figura 7c) são evidentes os contrastes de número atômico nas variações pontuais da composição química da amostra.

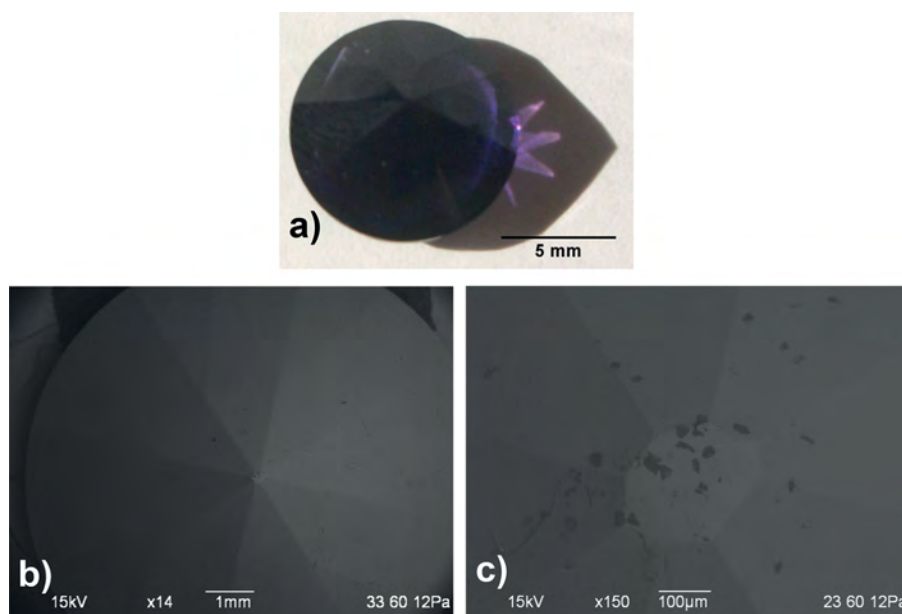


Figura 7

a) Fotografia em luz natural de uma ametista lapidada; b) micrografia BEI em baixo vácuo (15x) e c) micrografia BEI (150x), mostrando detalhes topográficos e de composição.

Nas figuras 8a e 8b estão mostrados fragmentos de gipsita e de calcita, em micrografias BEI obtidas em baixo vácuo (9 Pa). As imagens estão em baixa magnificação, evidenciando a clivagem laminar folhada da gipsita (figura 8a, gipsita com plano basal perpendicular ao plano da imagem) e a clivagem perpendicular a este plano. Nos bordos superiores à direita da figura 8b é visível a clivagem romboédrica da calcita. Na superfície paralela ao plano da imagem se distingue um lineamento de origem composicional que parece estar associado a uma geminação polissintética.

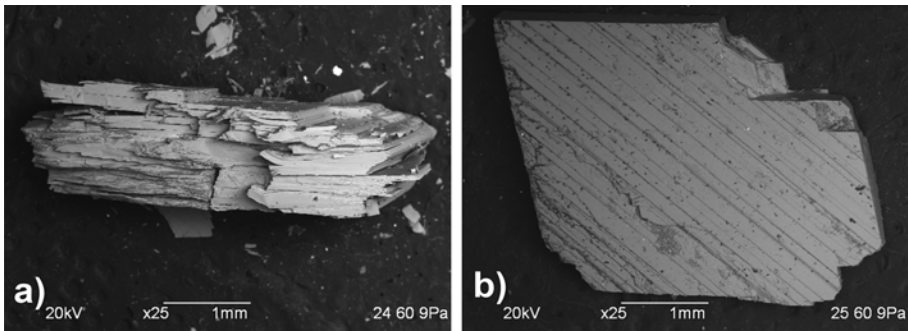


Figura 8
Micrografias BEI de fragmentos de a) gipsita e b) calcita.

Nas figuras 9a e 9b estão mostradas micrografias BEI em magnificações maiores da gipsita da figura 8a, evidenciando a capacidade do MEV em baixo vácuo de fornecer imagens com resolução de aproximadamente 1 micrômetro. A pressão de gás mantida na câmara do MEV para estas aquisições foi de 9 Pa.

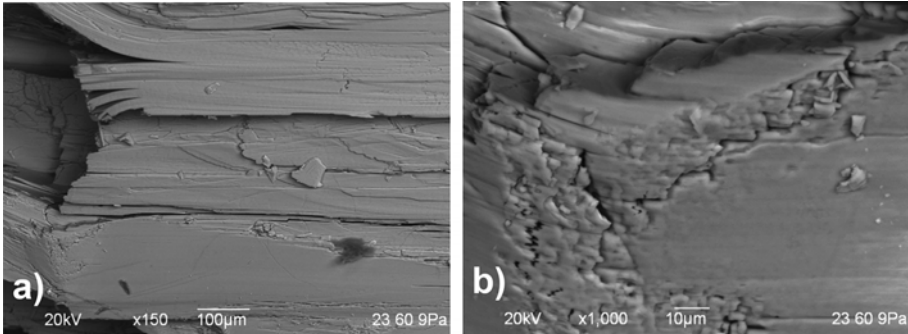


Figura 9
Micrografias BEI de gipsita em magnificação de a) 150x e b) 1000x, evidenciando a capacidade do MEV de baixo vácuo de alcançar magnificações de 1000x com resolução satisfatória.

4 | Conclusões

Os exemplos mostram a aplicabilidade da microscopia eletrônica de varredura em baixo vácuo para caracterização de gemas lapidadas e minerais de coleção sem a necessidade de metalização. Os contrastes de topografia e de número atômico permitem identificar variações composicionais na superfície, defeitos de lapidação ou marcações de superfície com dimensões micrométricas. Por outro lado em baixas magnificações é possível mapear amostras inteiras, permitindo a discriminação de grãos que deverão ser submetidos a um exame mais minucioso ou a outros tipos de microanálise.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da FAPERGS, FINEP, CNPq e a Fundação Alexander von Humboldt pelo apoio na aquisição dos equipamentos e no financiamento de pesquisa.

Referências bibliográficas

- [1] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., JOY, D., LYMAN, C.H., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.; Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis; Springer, New York, 2007.
- [2] REED, S.J.B.; Electron Microprobe Analysis, 2nd edition; Cambridge University Press, 1993.
- [3] DANILATOS, G.D.; Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy; Adv. Electron. Electr. Phys. 71: 109–249, 1988.
- [4] STOKES, D.J.; Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM); John Wiley, West Sussex, 2008.
- [5] JOY, D.C., JOY, C.S.; Low Voltage Scanning Electron Microscopy; Micron 27 (3-4): 247-263, 1996.

Capítulo 8

Microanálise em baixo vácuo por dispersão em energia de raios X característicos

Marcos A.Z. Vasconcellos^{1*}, Ruth Hinrichs^{1,2**}

¹ Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

² Instituto de Geociências, UFRGS

*marcos@if.ufrgs.br, **ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A determinação da composição química com resolução lateral de alguns micrômetros é de extrema utilidade para a identificação de gemas. Com o MEV em baixo vácuo pode-se fazer análise química qualitativa sem a necessidade de metalização. A gema ou o mineral são simplesmente montados no porta-amostras com auxílio de fita adesiva. O espectrômetro por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive spectrometer*) permite detectar elementos presentes com teores de aproximadamente 1% ou mais.

Palavras chave: Espectrometria de raios X característicos, análise qualitativa em baixo vácuo

1 | Introdução à técnica

O objetivo da microanálise é utilizar um dos efeitos do impacto do feixe de elétrons com a amostra para calcular as concentrações dos elementos maiores e menores presentes em um volume micrométrico da amostra (diferentemente da definição usual em Geoquímica, na microanálise elementos maiores são aqueles com teor acima de 10 peso%, elementos menores aqueles entre 1 e 10 peso% e elementos-traço os com teor abaixo 1 peso% [1]). O efeito utilizado para a microanálise no MEV é a emissão de raios X característicos.

A emissão de raios X característicos é decorrente do fato que elétrons primários com energias da ordem de milhares de eV, como utilizados no MEV, são suficientes para provocar uma ionização interna nos átomos da amostra. Neste fenômeno é arrancado um elétron de um orbital interno da eletrosfera de um átomo. A eletrosfera com uma lacuna em um orbital interno é instável (estado excitado) e rapidamente decai para o estado fundamental, com energia mais baixa. A desexcitação se dá pelo preenchimento da lacuna por elétrons de orbitais mais externos. Neste processo é emitido um fóton, cuja energia corresponde à diferença entre o nível inicial e final. Esta energia é característica do elemento e o valor se encontra na região denominada de raios X no espectro de radiação eletromagnética. O que se detecta no espectro de raios X é a existência de “linhas” com energias características, que permitem identificar o elemento [1-3]. Esta é a análise “qualitativa”, cujo objetivo é determinar a presença ou não do elemento. Para a análise “quantitativa” é utilizada a intensidade das linhas, que está relacionada com a concentração deste elemento, porém de forma complexa, e será abordada na seção 3.3 deste capítulo.

A existência de uma correlação entre a energia dos raios X característicos e o número atômico (Z) foi descoberta por Peter Moseley (físico inglês, 1887-1915). A energia dos raios X é maior para elementos mais pesados, obedecendo a uma relação linear entre Z e a raiz quadrada da energia, como pode ser visto na figura 1.

Os raios X são agrupados em “família de linhas K” ($K\alpha$ e $K\beta$), “família de linhas L” ($L\alpha$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, etc. que ocorrem em elementos de número atômico maior) e “família da linhas M” (grupo complexo de linhas,

porém $M\alpha$ é em geral a única mensurável com um espectrômetro EDS). Esta nomenclatura de Siegbahn é baseada no nome do nível eletrônico que foi ionizado (K, L ou M) e da proveniência do elétron que supriu a lacuna (α , β , β_1 , β_2 , ζ , etc.). Na figura 1 estão indicadas as linhas das famílias K (α , β) e L (α , β_1 , β_2) dos elementos de número atômico desde 13 até 79. Para facilitar a visualização, o eixo x está em unidades de “raiz quadrada de energia”, evidenciando a relação linear com o número atômico neste gráfico (lei de Moseley).

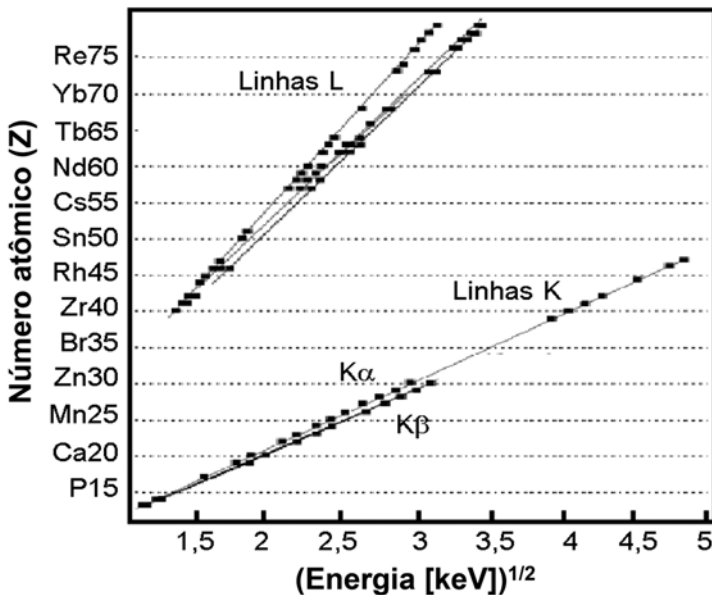


Figura 1

Relação da energia dos raios X característicos com o número atômico (lei de Moseley). Adaptado de [1].

Para que uma linha seja excitada de forma eficiente, é necessário que o feixe de elétrons tenha uma “sobrevoltagem”, isto é, que os elétrons tenham uma energia cerca de duas vezes maior que a energia mínima necessária para remover o elétron do nível a ser ionizado. Para analisar os elementos maiores de minerais formadores de rochas (óxidos de Si, Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Ti, Mn, P), é suficiente excitar a amostra com elétrons de 15 keV e considerar o espectro de raios X até 10 keV.

O volume micrométrico de onde são emitidos os raios X é denominado de “pera de ionização”, cujo tamanho, e, portanto, a resolução espacial, depende da composição da amostra e da energia do feixe. Na figura 2a estão mostrados os volumes ionizados por um feixe de elétrons de 15 keV em carbono (Z=6), ferro (Z=26), prata (Z=47), e urânio (Z=92), simulados com um *software* gratuito denominado CASINO [4]. Na figura 2b estão os volumes de ionização simulados com o mesmo *software* em quartzo (SiO₂), quando excitados com elétrons de diferentes energias (5, 10, 15 e 20 keV).

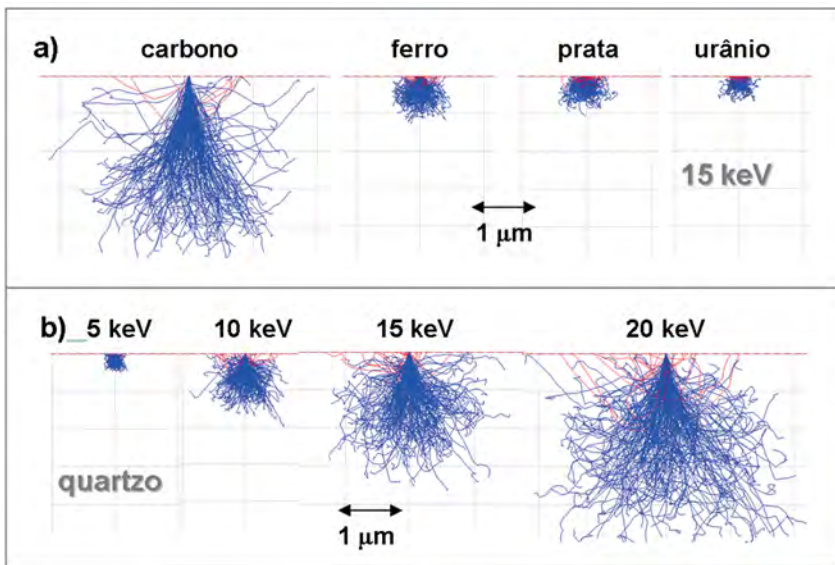


Figura 2

Simulação com o software CASINO do alcance de elétrons: a) trajetórias de elétrons com 15 keV em diferentes materiais (C, Fe, Ag, U); b) trajetórias de elétrons com diferentes energias (5, 10, 15 e 20 keV) em amostra de quartzo.

A profundidade alcançada pela pera de ionização (x) em micrômetros, conforme Potts [5], pode ser estimada pela equação 1:

$$x(\mu m) = (0,1 E_0^{3/2}) / \rho \quad (1)$$

onde E_0 é a energia do feixe e ρ a densidade da amostra.

Mesmo com os diâmetros de feixe comumente utilizados no MEV (3-100 nm), as dimensões da pera de ionização podem atingir diâmetros de vários micrômetros. As simulações mostram que o volume de ionização é tanto menor quanto maior o número atômico da amostra. Para uma amostra com o mesmo número atômico, o volume de ionização aumenta com o aumento da energia do feixe de elétrons. Na microanálise é preciso considerar que toda a pera de ionização vai contribuir para o espectro. Então é necessário escolher para a análise uma região homogênea com dimensão lateral suficientemente grande, para que a pera não alcance grãos vizinhos, que venham a contribuir para o espectro EDS.

Nos MEVs de baixo vácuo o tamanho da pera de ionização pode ser aumentado pelo efeito *skirt* (ver capítulo 7). Este efeito é ilustrado na figura 3, mostrando que os elétrons espalhados pelo gás formam um cone emborcado com diâmetro muito maior que o diâmetro do feixe focalizado. Não só a pera de ionização contribui com raios X (sujeitos ao efeito matriz), como também os elétrons do efeito *skirt* geram raios X fora do ponto de focalização do feixe. Apenas contribuem para o espectro aqueles raios X provenientes da área dos *skirt* limitada pelo ângulo sólido do colimador na frente do detector (linhas vermelhas tracejadas na figura 3).

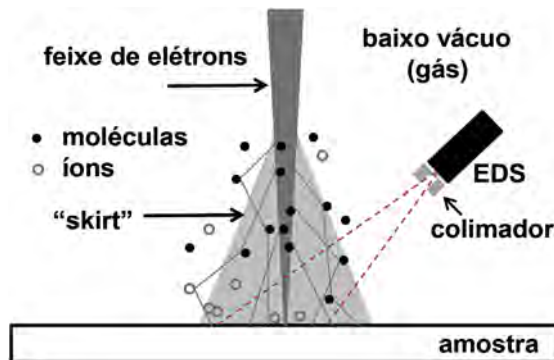


Figura 3

Diagrama do espalhamento dos elétrons do feixe (cinza escuro) pelas moléculas do gás, formando um cone invertido (*skirt*, cinza claro). A posição do detector EDS e o ângulo sólido de aquisição do espectro estão indicados. Adaptado de [6].

O efeito *skirt* foi estudado por Danilatos [7] que propôs calcular o raio desta região pela equação 2:

$$r = \frac{364Z}{E_0} \left(\frac{p}{T} \right)^{1/2} L^{3/2} \quad (2)$$

onde r é o raio desta região na superfície da amostra (μm), Z é o número atômico do gás residual na câmara do MEV, E_0 é a energia do feixe (eV), p é a pressão (Pa), T é a temperatura (K) e L é a distância percorrida pelo feixe no gás (m). É conveniente estimar previamente o diâmetro do efeito *skirt*, para poder avaliar o quanto ele contribui para o espectro adquirido. Por exemplo, neste capítulo foram utilizadas pressões ao redor de 10 Pa, energia do feixe entre 15 e 25 keV e distância percorrida pelo feixe de 18 mm. Conforme a equação 2, o raio do *skirt* para 15 keV é de 75 micrômetros e o percentual de elétrons no feixe focalizado é de 70%. Com 25 keV, o raio reduz para 45 micrômetros e 90% dos elétrons permanecem no feixe focalizado [8].

Os efeitos da pera de ionização e do *skirt* serão discutidos nos exemplos de microanálise efetuados em gemas utilizando um MEV em baixo vácuo. As seções que se seguem apresentam as características do equipamento, exemplos de microanálise qualitativa e quantitativa em pontos específicos das amostras e de perfis e mapas composicionais. Procedimentos e discussão de resultados são apresentados juntamente com os exemplos. As conclusões são apresentadas ao final.

2 | Instrumentação necessária

Os raios X gerados no volume de ionização podem ser detectados em espectrômetros do tipo EDS (do inglês *energy dispersive spectrometer*) ou do tipo WDS (do inglês *wavelength dispersive spectrometer*). Tendo em vista que os espectrômetros WDS são em geral acoplados a microssondas eletrônicas, dedicadas à análise quantitativa com rigorosos protocolos de preparação de amostras, trataremos neste texto apenas dos espectrômetros EDS. Para a aplicação em gemas, as análises EDS podem ser realizadas em baixo vácuo, sem a metalização das amostras.

Os espectrômetros EDS consistem de um detector semicondutor mantido em baixa temperatura e acoplado a um contador multicanal. Em geral o semicondutor é de silício dopado com lítio (Si(Li)) e precisa ser operado em temperatura de nitrogênio líquido. Nos últimos anos tem aumentado o número de detectores que podem funcionar “a seco” sobre refrigeradores do tipo Peltier, a poucas dezenas de graus Celsius negativos. São os detectores denominados de SDD (do inglês *silicon drift detector*) que podem trabalhar com taxas de contagem muito mais altas que os de Si(Li). Na figura 4 estão mostrados detectores dos dois tipos, ambos fornecidos por muitos fabricantes. Na figura 4a está mostrado o detector de Si(Li) (seta vermelha) montado na ponta de uma haste de cobre, cujo extremo oposto está mergulhado em nitrogênio líquido contido no reservatório à esquerda. Na figura 4b um detector do tipo SDD (seta vermelha) está conectado por uma haste de cobre à pastilha de refrigeração Peltier.

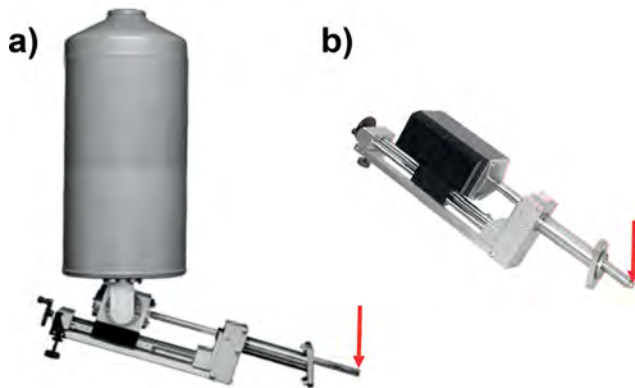


Figura 4
a) Espectrômetro EDS do tipo Si(Li); b) espectrômetro EDS do tipo SDD. As setas vermelhas indicam a posição em que se encontram os detectores.

Quando um fóton de raios X alcança o detector (do tipo Si(Li) ou do tipo SDD), ele excita portadores de carga no semicondutor (elétrons e lacunas) em número proporcional à energia do fóton. Desta forma é gerado um pulso elétrico proporcional à energia dos raios X. A eletrônica analisa este pulso e, se ele tiver o formato correto correspondente à chegada de um único fóton de raios X, o classifica conforme sua energia e incrementa a

contagem no canal correspondente em um contador multicanal (MCA, do inglês *multichannel analyser*). Se o pulso não tiver a forma correta (indicando a chegada de dois fótons consecutivos com sobreposição temporal), a eletrônica considera a contagem “não válida” e declara o período de leitura como “tempo morto” (*dead time*). Em detectores de Si(Li) muitas vezes é necessário reduzir a corrente de feixe (*spot size*) para manter o tempo de sobreposição de pulsos dentro de uma faixa aceitável. Utilizando um *dead time* em torno de 30%, obtém-se uma contagem de pulsos no detector suficiente para garantir a relevância estatística dos picos em um tempo de aquisição razoável, mas se evita o excesso de chegadas de fótons com sobreposição cronológica de pulsos de contagem. Com correntes muito altas ocorre um fenômeno adicional – fótons de raios X chegam simultaneamente ao detector, gerando um pulso bem conformado. Nestes casos a eletrônica não consegue declarar “*dead time*” e aparece um pico com a soma da energia dos dois fótons. Este pico é chamado de “pico de soma” e só ocorre para elementos maiores e com altas taxas de contagem em detectores de Si(Li). Outro artefato possível é o “pico de escape”, onde, por causa da fuga de um fóton de Si-K α gerado no detector, o sinal do elemento apresenta uma redução de energia de 1,74 keV e acaba sendo contado em um canal de energia abaixo da energia nominal.

Em geral o MCA tem 1024 canais e a cada um deles é atribuído uma largura de 10 eV em energia, de modo que o espectro abrange uma faixa de energia de 0-10 keV. A largura de canal pode ser alterada por *software* para alcançar um espectro de 0-20 keV. Acima desta energia o detector de Si(Li) rapidamente perde eficiência, de modo que não é produtivo tentar analisar raios X com energia maior que esta.

Na figura 5 está uma faixa expandida de um espectro, revelando que os picos são formados por um histograma do número de fótons armazenados em cada canal do MCA.

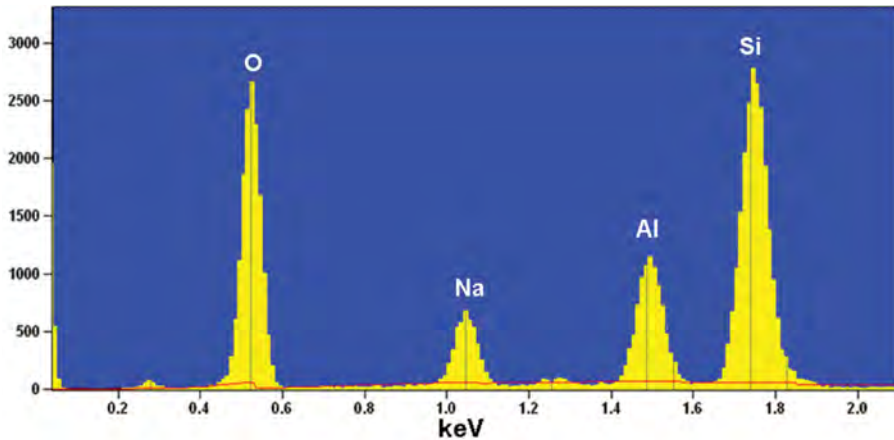


Figura 5

Região de 0 a 2 keV do espectro de raios X característicos de um mineral, registrado em um contador multicanal (MCA). A radiação de *background* está indicada com uma linha vermelha.

3 | Microanálise de pontos

3.1 | Microanálise qualitativa

É enganosamente simples obter um espectro EDS - e frequentemente o usuário desavisado pode produzir resultados que não são compatíveis com a sua amostra. Mesmo para a análise qualitativa é necessário ter alguns cuidados. Por exemplo, o local de análise deve apresentar aspecto homogêneo na micrografia BEI, deve ser plano e ter dimensão lateral suficiente, para conter a pera de ionização e o *skirt* nas condições utilizadas e no tipo de amostra que está sendo analisada (estimativas dessas dimensões podem ser obtidas utilizando as equações 1 e 2). O resultado do processo de contagem e classificação dos fótons provenientes da amostra, quando submetida por algumas dezenas de segundos ao feixe focalizado de elétrons, é um espectro. Na abscissa o gráfico mostra a energia dos fótons e na ordenada a intensidade de contagem, como está mostrado na figura 6.

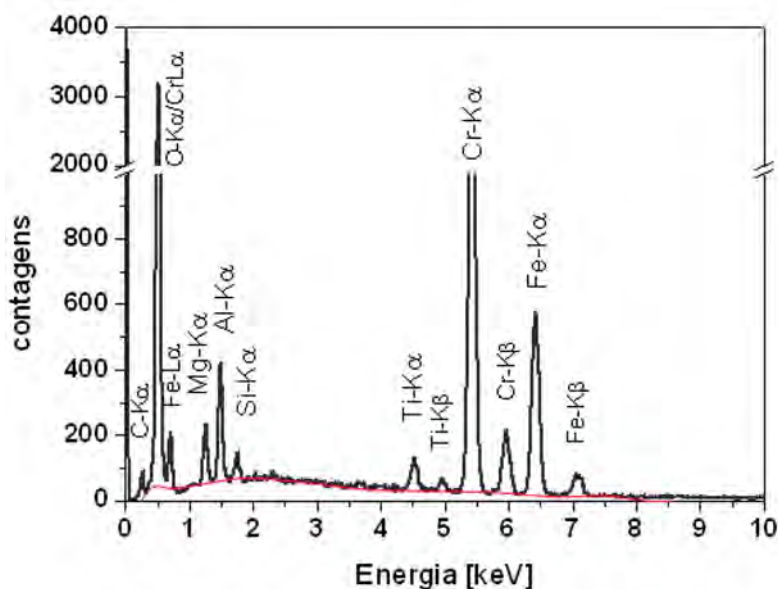


Figura 6

Espectro EDS com picos de raios X característicos e *background* (linha vermelha).

A análise qualitativa do espectro consiste em identificar os elementos presentes na amostra pela posição dos picos. Em geral os picos são facilmente atribuídos aos elementos, mas em amostras complexas, que contenham elementos leves, intermediários e pesados a atribuição pode ser dificultada pela sobreposição de linhas (interferência espectral). As linhas “L” de elementos intermediários ou as linhas “M” de elementos pesados podem sobrepor-se com linhas “K” de elementos leves. Na figura 6, por exemplo, na região de baixa energia existe uma sobreposição das linhas “L” do cromo e do titânio com a linha “K” do oxigênio (ver tabela 1). Esta sobreposição ocorre devido à proximidade das linhas e à baixa resolução espectral do EDS. A resolução de um detector de Si(Li) é função da energia e situa-se entre 80 eV (região de baixa energia) até 130 eV (em Mn-K α) [3]. Dependendo dos elementos presentes, a sobreposição pode ser parcial ou total. No primeiro caso, técnicas de ajuste numérico podem auxiliar na identificação das linhas, mas no segundo caso, a microanálise pode exigir o uso de detectores com melhor resolução como o WDS.

A análise qualitativa é necessariamente o primeiro passo da microanálise, tendo em vista que antes de tentar uma análise quantitativa com

fechamento percentual é imprescindível que se tenha identificado corretamente os elementos constituintes. Apesar das facilidades do *software* de controle, com rotinas de identificação automática, alguns cuidados devem ser tomados nesta etapa aparentemente simples. É útil ter à mão uma tabela com energias dos raios X característicos (tabela 1 para elementos com $5 \leq Z \leq 30$).

Tabela 1. Energias dos raios X característicos dos elementos com $5 \leq Z \leq 30$ [8]

Z	Element	K α	K β	L α_1
5	B	0.1833		
6	C	0.2770		
7	N	0.3924		
8	O	0.5249		
9	F	0.6768		
10	Ne	0.8486		
11	Na	1.0410	1.0711	
12	Mg	1.2536	1.3022	
13	Al	1.4867	1.5575	
14	Si	1.7400	1.8359	
15	P	2.0137	2.1391	
16	S	2.3078	2.4640	
17	Cl	2.6224	2.8156	
18	Ar	2.9577	3.1905	
19	K	3.3138	3.5896	
20	Ca	3.6917	4.0127	0.3413
21	Sc	4.0906	4.4605	0.3954
22	Ti	4.5108	4.9318	0.4522
23	V	4.9522	5.4272	0.5113
24	Cr	5.4147	5.9467	0.5728
25	Mn	5.8988	6.4905	0.6374
26	Fe	6.4038	7.0580	0.7050
27	Co	6.9303	7.6494	0.7762
28	Ni	7.4782	8.2647	0.8515
29	Cu	8.0478	8.9053	0.9297
30	Zn	8.6389	9.5720	1.0117

O procedimento para a identificação dos picos e sua atribuição a determinado elemento está descrito abaixo [1]:

- Iniciar a identificação dos picos pelo lado de alta energia do espectro;
- Identificar picos maiores. Se ocorrer $K\alpha$, procurar por $K\beta$. Lembrar que a razão de intensidade $K\alpha/K\beta$ é de aproximadamente 10/1;
- Se $K\alpha$ e $K\beta$ não se ajustam, procurar L ($L\alpha(1)$, $L\beta_1(0.7)$, $L\beta_2(0.2)$); ou M ($M\alpha(1)$, $M\beta_1(0.6)$), onde os número entre parênteses são as intensidades relativas das linhas;
- Identificar os picos de soma e escape. A magnitude do pico de soma depende da taxa de contagens. A magnitude do pico de escape é uma fração constante do pico do elemento detectado e vai de 1% em P- $K\alpha$ até 0,01% Zn- $K\alpha$;
- Identificar as linhas de baixa intensidade. Eventualmente só as linhas K- α , L- α ou M- α estão visíveis em quantidades menores. São necessários altos tempos de contagem!
- Identificar os picos de baixa energia: para $E < 3$ keV - linhas L de um dado elemento são acompanhadas por suas linhas K na parte de alta energia do espectro, da mesma forma que linhas M de elementos nesta região são acompanhadas por suas linhas L na parte de alta energia.
- Identificar os elementos com energia abaixo de 1 keV - identificação difícil. No caso de amostras contendo elementos com número atômico entre 22 (titânio) e 79 (ouro), linhas L, M e N estão presentes nessa região. Podem ser necessários a deconvolução dos picos ou medidas com espectrômetro WDS.

Como regra geral deve-se considerar apenas os picos estatisticamente significativos, ou seja, aqueles cuja intensidade é maior do que três vezes a raiz quadrada da intensidade do *background*, conforme a equação 3:

$$I_P - I_{BG} \geq 3(I_{BG})^{1/2} \quad (3)$$

onde I_P é a intensidade do pico, I_{BG} é a intensidade do *background*.

No detector do tipo Si(Li) a taxa de contagens deve ser menor que 3000 contagens/s, para evitar *dead time* muito alto. A calibração em energia deve estar correta em 10 eV (convém verificar que o pico Fe-K α está entre 6,40 e 6,41 keV).

3.2 | Exemplos de microanálise qualitativa

A figura 7 repete uma micrografia BEI do meteorito Putinga, mostrada no capítulo 7 (figura 5) e apresenta os espectros de raios X característicos obtidos nos pontos indicados na figura 8 (a-f).

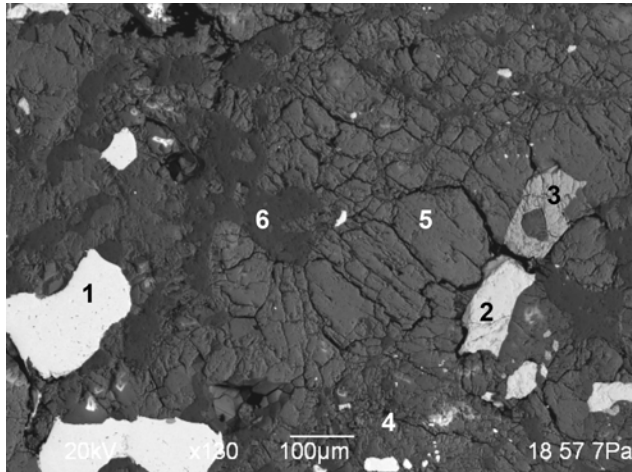


Figura 7

Micrografia BEI obtida em baixo vácuo sem metalização da superfície de um fragmento do meteorito Putinga. Os espectros de raios X característicos dos pontos indicados estão na figura 8.

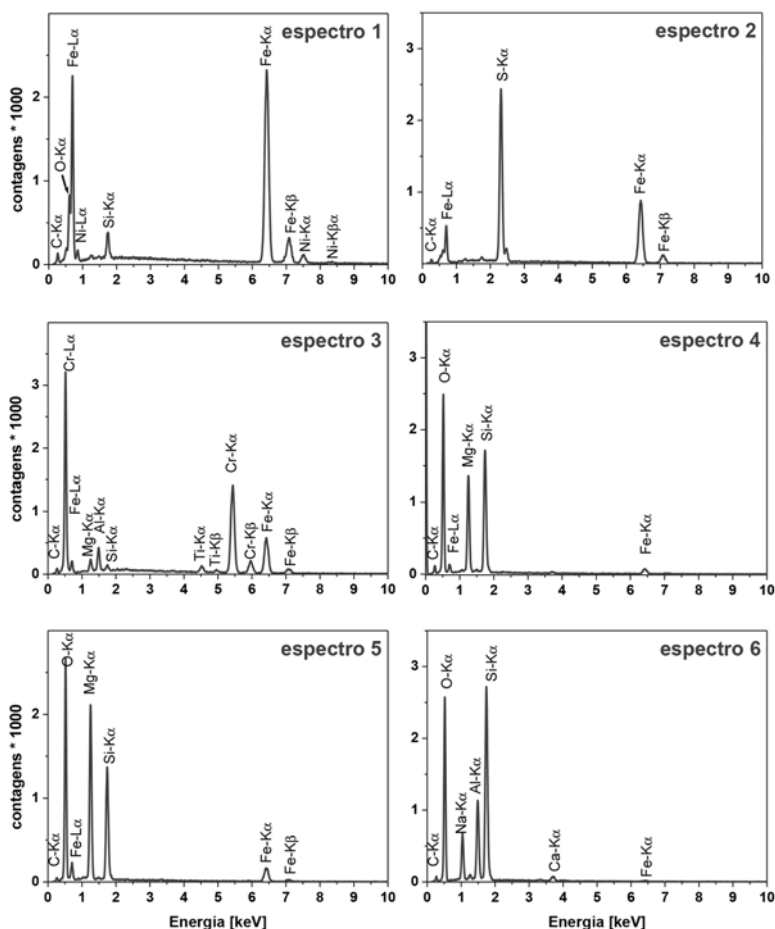


Figura 8

Espectros de raios X característicos obtidos em baixo vácuo, com feixe de 20 keV nos pontos indicados na figura 7.

As análises da figura 8 mostram que os espectros qualitativamente são compatíveis com os minerais kamacita (1: FeNi), troilita (2: FeS), cromita (3: FeCr_2O_4), piroxênio (4: $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$), olivina (5: $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$) e maskelynita (6: composição de oligoclásio com ~90% de albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), porém mostram a contaminação com elementos de grãos vizinhos. Isto não se explica somente pelo tamanho da pera de ionização, que poderia alcançar grãos vizinhos (lateralmente ou em profundidade) ou abranger microinclusões não perceptíveis nesta magnificação. Assim, por

exemplo, no espectro 1 da figura 7, o grão de ferro-níquel mostra traços de silício. Em baixo vácuo é o efeito *skirt* que causa o espalhamento do feixe primário [6] e que provoca o aparecimento de linhas no espectro provenientes de regiões fora do grão analisado.

Outros exemplos de análise qualitativa estão nas figuras 9 e 10. A micrografia e os espectros foram obtidos em uma lâmina delgada sem metalização. A região observada pertence ao mesmo côndrulo raiado do meteorito Putinga que está apresentado na análise petrográfica (capítulo 5, figura 4c) com o intercrescimento de dois piroxênios (augita e enstatita) e de lamelas de olivina, intercaladas com segmentos descontínuos de maskelynita.

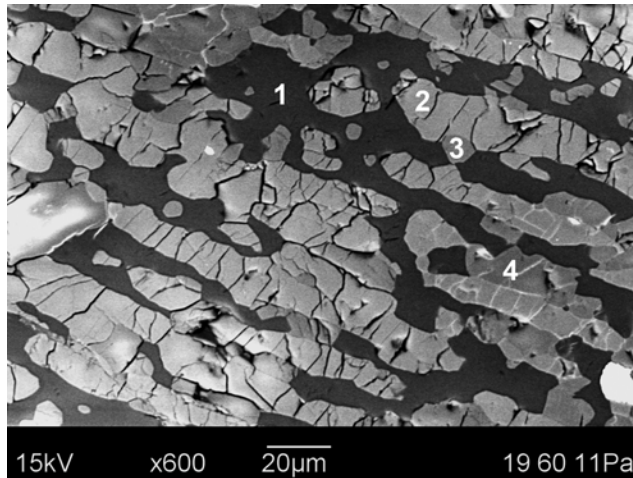


Figura 9

Micrografia BEI obtida com pressão de 11 Pa e energia de feixe de 15 keV da lâmina delgada do meteorito Putinga na região de um côndrulo raiado. Os números indicam 1 – maskelynita, 2 – olivina, 3 – piroxênio rico em cálcio (augita), 4 – piroxênio sem cálcio (enstatita). Observar inclusões de piroxênios na região da maskelynita.

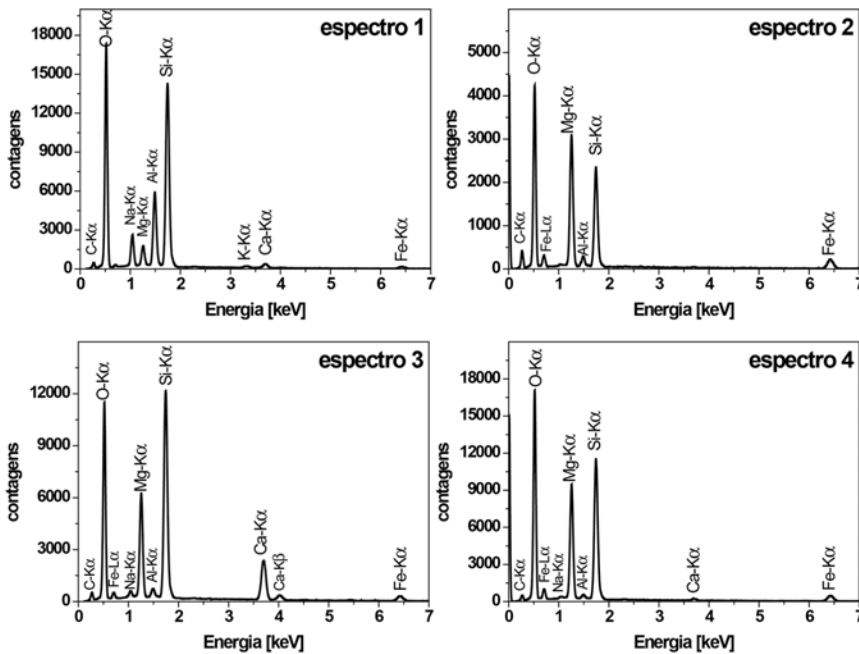


Figura 10

Espectros EDS obtidos com feixe de 15 keV em baixo vácuo. Os espectros foram adquiridos nos locais indicados na figura 9.

O espectro 1 da figura 10, obtido numa região de maskelynita homogênea na BEL, mostra traços de magnésio, um elemento que não é esperado nesta composição de um oligoclásio amorfizado por choque. Nas condições de pressão, voltagem e distância de trabalho utilizadas para a obtenção destes espectros, o efeito *skirt* alcança 75 μm de raio, excitando o magnésio dos grãos de piroxênio ao lado. Ou também, como existem inclusões de piroxênio na maskelynita, a pêra de ionização pode ter alcançado algum grão subsuperficial.

Todos os espectros das figuras 8 e 10 mostram sinais de carbono, apesar de as amostras não terem sido metalizadas com este elemento. A presença de carbono é decorrente do embutimento do fragmento com resina epóxi em vácuo (figuras 7 e 8) ou na confecção da lâmina delgada (figuras 9 e 10), que foi colada com resina sobre uma lâmina de vidro. Como o meteorito é do tipo L6 e apresenta muita fissuração em seus minerais constituintes, a resina penetrou nas microfissuras e é detectada em toda a superfície da amostra. Outra fonte pode ser a contaminação de carbono devida

à polimerização pelo feixe de elétrons dos hidrocarbonetos (óleo de bomba de vácuo, resíduos de preparação) presentes na superfície da amostra [10].

3.3 | Microanálise quantitativa

O espectro contém duas contribuições principais: i) as linhas relativas aos raios X característicos e ii) o ruído de fundo (ou *background*) originário da frenagem dos elétrons do feixe pelos núcleos dos átomos da amostra. A concentração dos elementos é obtida pelo processamento do espectro de modo a descontar o *background* e obter a intensidade da linha, que pode ser transformada para valores de concentração utilizando duas abordagens:

- a comparação com padrões: a concentração do elemento i na amostra ($C_i^{amostra}$) é obtida da equação 4:

$$C_i^{amostra} = \left(\frac{C_i^{padrão}}{I_i^{padrão}} \right) I_i^{amostra} [matriz] \quad (4)$$

onde $C_i^{padrão}$ é a concentração e $I_i^{padrão}$ a intensidade da linha em um padrão certificado, $I_i^{amostra}$ é a intensidade da linha medida na amostra. O termo *[matriz]* é a “correção de matriz”, que leva em consideração os efeitos de perda de energia dos elétrons na matéria, o efeito de absorção da radiação em seu caminho de saída até chegar ao detector e o efeito de fluorescência secundária dos raios X gerados, que eventualmente podem produzir ionização em outros elementos;

- o cálculo *standardless*. O método mais comum encontrado em MEVs equipados com detectores do tipo EDS prevê a intensidade da linha utilizando i) a seção de choque de ionização e a eficiência de emissão fluorescente; ii) a perda de energia dos elétrons primários na amostra; iii) o fator de retro-espalhamento; iv) uma correção de absorção e v) a eficiência do espectrômetro. A partir da intensidade calculada, obtém-se a concentração pela equação 4.

Um tratamento detalhado da teoria pode ser encontrado em textos clássicos de microanálise [1-3].

Em algumas condições específicas é possível tentar a quantificação da análise de silicatos com EDS em baixo vácuo. Quando a área analisada é suficientemente grande para ser homogênea tanto no volume da pera de ionização como na área abrangida pelo *skirt*, podem ser obtidos resultados quantitativos. Para este fim é necessário desmembrar o espectro em picos característicos e radiação contínua (*background*) e corrigir os fenômenos devidos à matriz.

Os softwares de EDS em geral oferecem 4 ferramentas para esta quantificação: dois métodos para remoção do *background* (filtragem do contínuo (*top hat filter*) e linearização do *background* na região do pico gaussiano) e dois métodos para correção do efeito matriz (ZAF e $\Phi(\rho z)$, “Phi de ro Z”, às vezes denominado “Proza”). A quantificação pode ser feita utilizando padrões (preparados rigorosamente como a amostra) ou sem padrões (*standardless*). O primeiro método é mais trabalhoso, porém permite obter resultados mais exatos.

3.4 | Exemplos de microanálise quantitativa

Um conjunto de 4 fragmentos de opala embutidos e polidos (sem metalização) foi analisado com EDS em baixo vácuo, com tempo de aquisição de 600 segundos de tempo efetivo (descontando o *dead time*). Estas amostras são homogêneas e majoritariamente silicáticas, de modo que o espectro é completamente dominado pelos picos de oxigênio e silício. Dentro dos limites de detecção do EDS, é possível discriminar um único contaminante adicional, que é o alumínio. Este elemento está presente em diferentes teores, como pode ser visto nos espectros da figura 11.

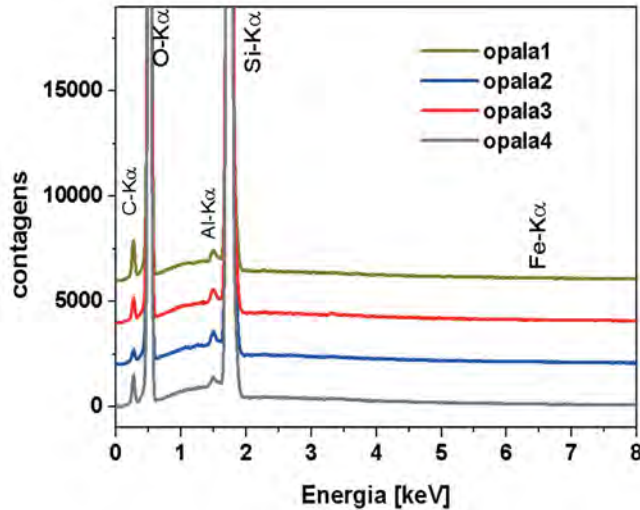


Figura 11

Espectros de raios X característicos de quatro amostras de opala, em que se distingue o pico de alumínio (Al-Kα). Os espectros foram deslocados na vertical para melhor visualização.

A quantificação dos espectros utilizando o *software* de quantificação (*Thermo Fischer scientific* NSS2.3) *standardless* com ajuste de picos gaussiano e com correção de matriz PROZA está mostrada na tabela 2. Os resultados obtidos são consistentes com teores publicados na literatura [11].

Tabela 2. Análise quantitativa de amostras de opala polidas. Quantificação *standardless* com ajuste gaussiano dos picos e correção PROZA

	Opala 1		Opala 2		Opala 3		Opala 4	
	%p/p	erro	%p/p	erro	%p/p	erro	%p/p	erro
SiO ₂	99,43	0,36	99,28	0,36	99,28	0,39	99,45	0,39
Al ₂ O ₃	0,66	0,02	0,87	0,02	0,74	0,02	0,62	0,02
Total	100,09		100,15		100,02		100,07	

4 | Perfis e mapas

A utilização das informações obtidas com os espectros dos raios X característicos foi grandemente ampliada pelo aumento de capacidade computacional associada ao MEV. Atualmente é possível adquirir milhares de espectros e manipulá-los com programas específicos, associando imagens com perfis elementares ou com mapas de distribuição dos elementos. Em MEVs com detector de Si(Li) o tempo de aquisição para milhares de espectros é relativamente alto, de modo que o planejamento de análise precisa ser cuidadoso. Escolhem-se antes da aquisição quais os elementos que serão mapeados ou a posição exata em que será obtido o perfil de composição. Neste processo é necessário definir a região do espectro que será atribuída ao elemento: a chamada região de interesse (ROI do inglês *region of interest*).

É necessário proceder com cautela no processo de seleção das ROI, porque neste procedimento se perde a informação espectral completa e o *software* passa a armazenar apenas o número de raios X que pertencem ao intervalo de canais definido pela ROI - sem discriminar se uma determinada contagem é, por exemplo, do Cr-L α ou do O-K α , do Fe-L α ou do F-K α (figura 12). Deste modo é extremamente importante adquirir também alguns espectros completos de áreas relevantes. A visualização do espectro completo esclarece através da presença do pico K α (por exemplo, Cr-K α), que o pico L α equivalente também deverá estar presente no espectro, removendo a ambiguidade com O-K α . Pelo menos fica evidente que O-K α e Cr-L α podem estar presentes na mesma ROI e ser mapeados simultaneamente. Os elementos passíveis de confusão são, por exemplo, titânio, vanádio e cromo com oxigênio (mapeando a presença de oxigênio em cromo metálico, constata-se que o mapa de oxigênio apresenta uma cobertura completa da superfície - de fato o *software* contou Cr-L α na ROI de O-K α), ou, por exemplo, manganês e ferro com flúor. Outras interferências nas ROI podem ser constatadas na tabela 1, pelo exame das semelhanças dos valores de energia de linhas L de elementos com número atômico intermediário com as energias de linhas K dos elementos leves. Diferenças menores que 0,13 keV implicam interferência espectral.

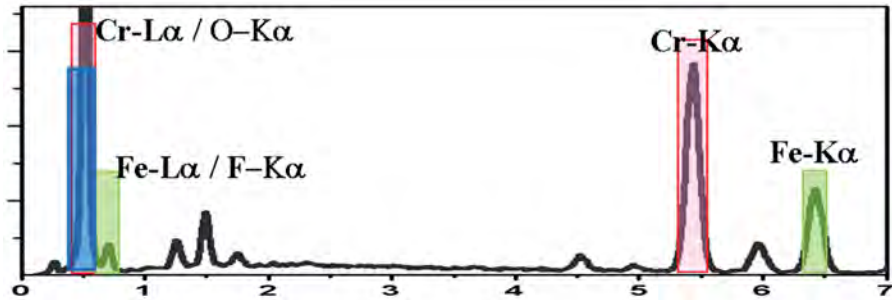


Figura 12

Conjuntos de canais (ROI - *regions of interest*) que servirão para mapear a presença de cromo (em rosa) e que mostram como a ROI de O-K α (em azul) é afetada pela linha Cr-L α . As ROI de ferro estão indicadas em verde e constata-se que a presença de ferro implica contagens na ROI de flúor.

Também nos detectores do tipo SDD é necessário ter cuidado na interpretação de mapas e no estabelecimento das ROI. A maior vantagem dos SDD é a alta taxa de aquisição de dados, que reduz muito o tempo de aquisição de um espectro. É possível adquirir e armazenar um espectro EDS completo para cada píxel da imagem, permitindo a construção de um “hipercubo”. Este conceito está mostrado na figura 13, em que a amostra está dividida em píxeis e no hipercubo se tem arquivado o espectro completo para cada píxel. O arquivo de dados do hipercubo é relativamente grande e o formato do arquivo em geral é proprietário, de modo que é necessário ter acesso ao *software* do equipamento para manipular os dados. Mas a grande vantagem é que a escolha de elementos, das ROI, da localização de um ponto analítico ou de um perfil pode ser feita após a aquisição dos dados.

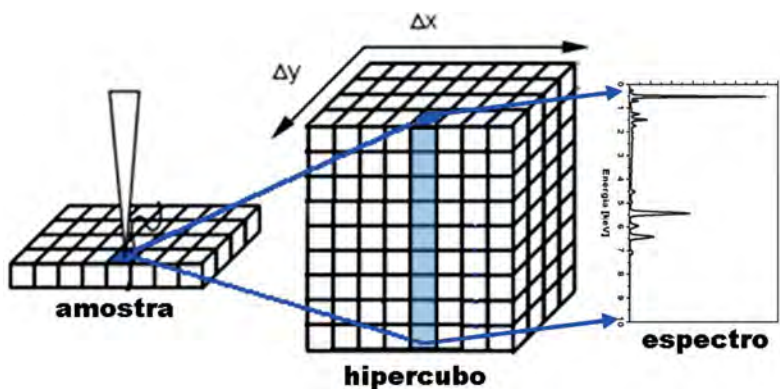


Figura 13

Esquema da aquisição completa de dados no hipercubo: a cada píxel da amostra corresponde uma coluna, que contém os 1024 canais do espectro EDS completo.

4.1 | Exemplos de perfis

O perfil mostrado na figura 14 foi adquirido com detector EDS do tipo Si(Li), em que as ROI foram especificadas manualmente, em torno das linhas Ni-K α e Fe-K α , para visualizar a variação de teor desses dois elementos dentro de um grão metálico do meteorito Putinga.

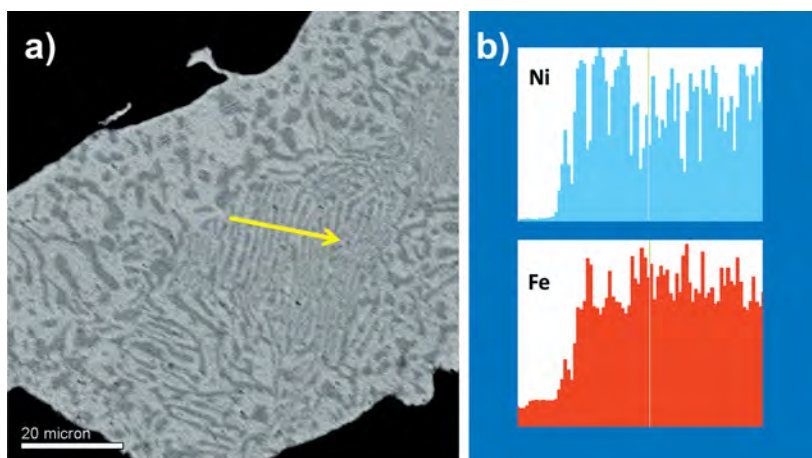


Figura 14

a) Micrografia BEI de um grão metálico do meteorito Putinga, (seta amarela indica a posição da obtenção do perfil; b) perfil composicional de níquel (azul) e ferro (vermelho).

A figura 14a mostra a micrografia BEI do grão metálico e a região do perfil, que está indicada com uma seta amarela. Em 100 pontos sobre esta seta de 20 micrômetros foram obtidas as contagens dos raios X característicos de níquel (azul) e de ferro (vermelho), que estão mostradas na figura 14b. Constata-se que os valores altos de ferro correspondem a valores baixos de níquel na mesma posição.

Na figura 15 está mostrado o perfil sobre uma amostra de opala natural (figura 3d do capítulo 9, proveniente de Salto do Jacuí), da qual foi adquirido um hipercubo de espectros de raios X, utilizando um detector do tipo SDD. Os dados foram extraídos posteriormente e a seta de 3,5 mm posicionada de tal forma, a se sobrepor a um defeito de superfície (rico em carbono). Como o teor de silício da opala é muito maior que de qualquer outro elemento, ele foi suprimido do perfil, para permitir a visualização dos elementos de teor mais baixo.

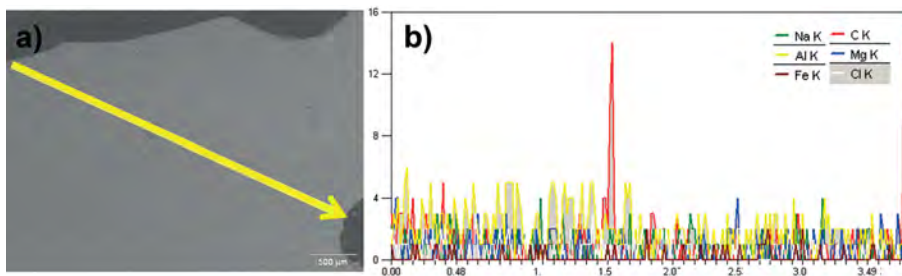


Figura 15

a) Micrografia BEI de uma opala; a seta amarela indica a direção da aquisição do perfil;
b) intensidade dos raios X característicos de sódio (verde), alumínio (amarelo), ferro (marrom), carbono (vermelho), magnésio (azul) e cloro (branco) ao longo da seta amarela.

4.2 | Exemplos de mapas

Na figura 16 está mostrada uma região do meteorito Putinga em que os diferentes mapas compostos por elementos selecionados permitem identificar três côneos distintos, que estão pouco discerníveis na micrografia BEI (figura 16a). O mapa na figura 16b, composto pelos elementos silício (ciano) e magnésio (magenta), evidencia apenas o côneo maior à direita, enquanto que a composição dos mapas elementares de cálcio

(verde) e alumínio (vermelho) na figura 16c mostram a estrutura de dois côndrulos adicionais à esquerda, além de delimitar os contornos do côndrulo maior à direita.

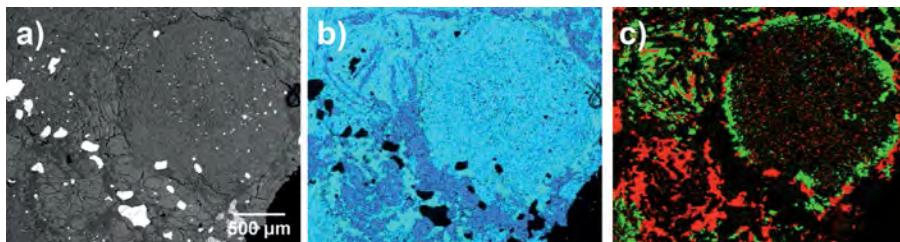


Figura 16

a) Micrografia BEI de uma região do meteorito Putinga; b) mapa composto pela distribuição elemental de Si (ciano) e Mg (magenta); c) mapa composto pela distribuição elemental de Ca (verde) e Al (vermelho).

5 | Conclusões

A microanálise em baixo vácuo permite trazer uma quantidade enorme de informações sobre minerais e gemas, que não podem ser modificados pelo processo de metalização para análise do MEV. Os principais procedimentos e cuidados no uso desta técnica foram enfatizados nos exemplos apresentados, que mostraram apenas uma fração das possibilidades que a comunidade de gemas e joias do Rio Grande do Sul pode explorar.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPERGS, CAPES, FINEP, CNPq e da Fundação Alexander von Humboldt pelo apoio na aquisição dos equipamentos e no financiamento de pesquisa. Agradecem ainda a cessão de amostras de opala da Profa. Tania M.M de Brum Labogem/UFRGS e a leitura cuidadosa de Grazielle Rogowski de Araújo.

Referências bibliográficas

- [1] GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D.E., JOY, D., LYMAN, Ch., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Springer, New York, 2007.
- [2] GARRATT-REED A.J., BELL D.C.; *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. Taylor & Francis e-Library, 2005.
- [3] REED S.J.B.; *Electron Microprobe Analysis*, 2nd edition; Cambridge University Press, 1993.
- [4] DROUIN, D., COUTURE, A. R., JOLY, D., TASTET, X., AIMEZ, V., GAUVIN, R.; CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users; *Scanning* 29: 92–101, 2007.
- [5] POTTS, P.J.; *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Springer, 1987.
- [6] NEWBURY, D.E.; X-Ray Microanalysis in the Variable Pressure (Environmental) Scanning Electron Microscope; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 107: 567–603, 2002.
- [7] DANILATOS, G.D.; *Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy*; *Adv. Electron. Electr. Phys.* 71: 109–249, 1988.
- [8] STOKES, D.J.; *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*; John Wiley, West Sussex, 2008.
- [9] BEARDEN, J. A.; X-Ray Wavelengths; *Rev. Mod. Phys.* 39: 78-124, 1967.
- [10] EGERTON, R.F., LI, P., MALAC, M.; Radiation damage in the TEM and SEM; *MICRON* 35: 399–409, 2004.
- [11] BARTOLI, F., BITTENCOURT ROSA, D., DOIRISSE, M., MEYER, R., PHILIPPY, R., SAMAMA, J.C.; Role of aluminum in the structure of Brazilian opals; *Eur. J. Mineral.* 2: 611-619, 1990.

Capítulo 9

PIXE para análise de traços

Ana Paula L. Bertol^{1,3}, Ruth Hinrichs^{2,3}, Marcos A. Z. Vasconcellos^{3*}

¹ Pós Graduação em Física, UFRGS

² Instituto de Geociências, UFRGS

³Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

*marcos@if.ufrgs.br

Resumo

A análise de elementos-traço é importante em várias áreas acadêmicas e aplicadas. A geoquímica de elementos-traço, em particular, pode fornecer importantes informações relacionadas à origem e à formação dos minerais. Poucas técnicas permitem analisar traços sem danificar ou até destruir a amostra. A espectroscopia de raios X induzidos por partículas (PIXE) é uma ferramenta para identificação de elementos-traço em materiais preciosos, tanto em gemas como em obras de arte e amostras arqueológicas. Resultados qualitativos de traços em amostras de opala do estado do Rio Grande do Sul são apresentados para ilustrar o potencial da técnica.

Palavras chave: PIXE, elementos-traço, opala

1 | Introdução à técnica

A análise com raios X induzidos por feixe de partículas (PIXE, do inglês *particle induced X-ray emission*) consiste na irradiação de uma amostra com um feixe de íons de energia muito alta, acelerado com centenas de milhares ou até milhões de volts, com o objetivo de provocar a emissão de raios X característicos pelos átomos da amostra [1]. Utilizando um detector adequado é coletado um espectro de raios X que contém informações sobre a composição elementar da amostra, semelhante ao espectro de raios X obtido com feixe de elétrons (capítulo 8), onde a emissão foi induzida por elétrons acelerados por algumas dezenas de milhares de volts. A ionização de níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra ocorre nas duas técnicas e a emissão de raios X é decorrente da subsequente desexcitação da eletrosfera.

O PIXE apresenta algumas vantagens em comparação com o MEV/EDS. A mais importante é sua baixa intensidade de *background*, que permite visualizar picos no espectro PIXE que ficam ocultos sob o ruído de fundo nos espectros MEV/EDS. Por causa do *background* baixo o PIXE tem excelente sensibilidade para elementos-traço e pode atingir limites de detecção de até 1 ppm [1]. Uma segunda vantagem do PIXE é que o tipo de íon e a sua energia podem ser escolhidos de forma a privilegiar certos elementos ou limitar a profundidade de análise na amostra. Existem equipamentos PIXE que, com certos ajustes experimentais, podem expor o feixe ao ar livre, permitindo o estudo de joias, obras de arte e amostras arqueológicas que não possam ser introduzidas no interior da câmara de vácuo. O PIXE é a técnica mais sensível para traços que não precisa destruir, moer, dissolver ou vaporizar a amostra e é portanto adequada para a análise de amostras preciosas. A desvantagem é, porém, o alto custo da análise e o número pequeno de aceleradores de íons no país (e no mundo), o que limita a aplicação da técnica para casos especiais.

2 | Conceitos básicos

O espectro de emissão de raios X induzido pelo impacto do feixe de íons no PIXE é obtido com um espectrômetro EDS com detector de estado sólido Si(Li), de forma análoga à aquisição do espectro no MEV/

EDS. O espectro contém duas contribuições principais: linhas de raios X característicos dos elementos da amostra e o *background* gerado pela frenagem dos elétrons na amostra.

A intensidade das linhas de raios X característicos depende principalmente do teor daquele elemento na amostra, mas também da seção de choque de ionização, que por sua vez depende da energia e número atômico do projétil e do tipo de alvo. A intensidade de cada linha também depende da taxa de fluorescência da camada considerada. Para que as seções de choque de ionização nas técnicas MEV/EDS e PIXE sejam semelhantes, o feixe de elétrons deve ter de 15 a 20 keV enquanto que o feixe de íons deve ter alguns MeV.

O *background* (radiação contínua) é gerado principalmente pela frenagem de elétrons que foram arrancados dos átomos da amostra através do espalhamento inelástico com os íons. Estes elétrons secundários interagem com os campos elétricos dos núcleos atômicos, emitindo radiação a cada interação. A máxima energia cinética que pode ser transferida para um elétron por um próton de 1 MeV é de ~ 2 keV e, portanto, a radiação de frenagem destes elétrons gera *background* na região do espectro abaixo de ~ 2 keV. Acima deste valor a intensidade do *background* diminui para valores muito baixos, quase nulos. Existem outras contribuições para o *background* que só são aparentes na região de alta energia do espectro, quando as partículas incidentes tiverem energia maior que 3 MeV [2, 3].

A concentração $C(Z)$ do elemento com número atômico Z é obtida utilizando a relação 1:

$$C(Z) = \frac{I_i(Z)}{\varepsilon k_i(Z) \phi_i(E, Z) Q x} \quad (1)$$

onde $I_i(Z)$ é a intensidade de raios X característicos de uma dada camada eletrônica ($i = K, L, M, \dots$), ε se refere a parâmetros instrumentais da medida (eficiência e geometria do detector), $k_i(Z)$ inclui constantes físicas (densidade, massa atômica, número de Avogadro), $\Phi_i(E, Z)$ contém os parâmetros físicos (seção de choque de ionização, taxa de fluorescência e fator de transmissão da radiação na amostra), Q é o número de partículas incidentes e x é a espessura da amostra.

Duas abordagens principais são utilizadas para esta quantificação:

I) sem o uso de padrões (*standardless*): Nesse caso, a relação entre a intensidade de um pico de raios X característicos e a concentração do elemento correspondente na amostra é calculada utilizando a equação 1. A qualidade das análises e a exatidão das quantificações *standardless*, feitas com PIXE, estão diretamente ligadas à determinação correta dos parâmetros físicos, principalmente das seções de choque de ionização das diferentes camadas eletrônicas [4,5]. Este tipo de análise é mais adequado para amostras finas, em que a energia dos íons incidentes não sofre redução significativa em sua trajetória no interior da amostra. Existe *software* para a quantificação *standardless* por PIXE, tal como GUPIX [6].

II) com uso de padrões: Os espectros são adquiridos na amostra e em padrões certificados usando as mesmas condições experimentais. As razões das intensidades das duas medidas são proporcionais às razões das concentrações na amostra e no padrão, sendo necessário considerar os efeitos matriz (poder de frenagem das partículas do feixe em seu caminho na amostra e absorção da radiação gerada). Nesta abordagem os termos instrumentais, por serem os mesmos na amostra e nos padrões, se cancelam. No entanto, os padrões devem possuir concentrações dos elementos maiores similares às da amostra, minimizando as diferenças de efeito matriz. Esta abordagem é mais adequada para amostras espessas, em que a quantificação é dificultada pela perda progressiva de energia dos íons e pelo aumento da absorção dos raios X pela matriz, na medida que os íons penetram mais na amostra..

3 | Instrumentação necessária

Para fazer análise PIXE é necessário ter acesso a um equipamento de grande porte denominado acelerador de íons. Os íons mais utilizados para PIXE são prótons ou partículas alfa (He^{2+}), acelerados para energias de alguns MeV (milhões de eV). Neste trabalho foi utilizado um acelerador eletrostático do tipo Tandetron de 3 MV (*High Voltage Engineering*)

com uma linha de PIXE (feixe de diâmetro milimétrico) e outra de micro-PIXE (feixe de diâmetro micrométrico) no Laboratório de Implantação de Íons do Instituto de Física da UFRGS.

A figura 1 apresenta uma visão geral do equipamento indicando o corpo do acelerador Tandetron (1). Várias linhas com equipamentos científicos acoplados partem radialmente da região de aceleração, dentre elas as linhas de PIXE (2) e micro-PIXE (3). A central de comando (4) gerencia o direcionamento do feixe para as diversas estações de trabalho.

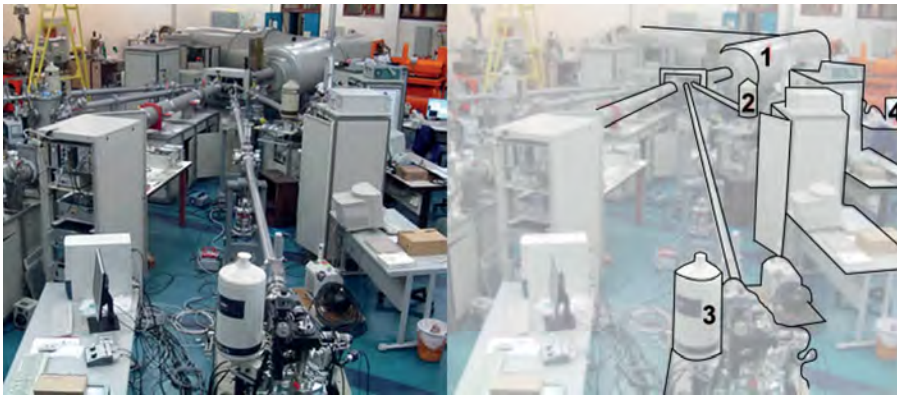


Figura 1

Visão geral do acelerador de íons do Laboratório de Implantação de Íons do IF-UFRGS, indicando 1 – o acelerador Tandetron, 2 – a linha de PIXE, 3 – a linha de micro-PIXE e 4 – a central de comando.

O equipamento contém uma fonte de íons fora do acelerador, um eletroímã para direcionar o feixe ao tubo de aceleração e dois estágios de aceleração dentro do tubo principal. Até a metade do tubo, os íons negativos são acelerados ao potencial desejado. Lá existe uma célula de remoção de elétrons (*stripper channel*), de forma que os íons, agora positivos, são novamente acelerados pelo mesmo potencial.

A figura 2a apresenta um esquema dos principais componentes do acelerador e da linha de PIXE. Os íons a serem acelerados são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados (por massa) pelo primeiro eletroímã. Na região de aceleração são submetidos a um intenso campo elétrico e no segundo eletroímã são dirigidos pela central de comando para uma das linhas de análise. Na figura 2b o esquema da linha de PIXE mostra a

posição relativa do feixe de íons, do colimador (que reduz o diâmetro do feixe), da amostra, do espectrômetro EDS e do absorvedor. Este último é inserido para reduzir o sinal excessivamente intenso do silício nas amostras de opala, que de outra forma oblitera o sinal dos elementos-traço.

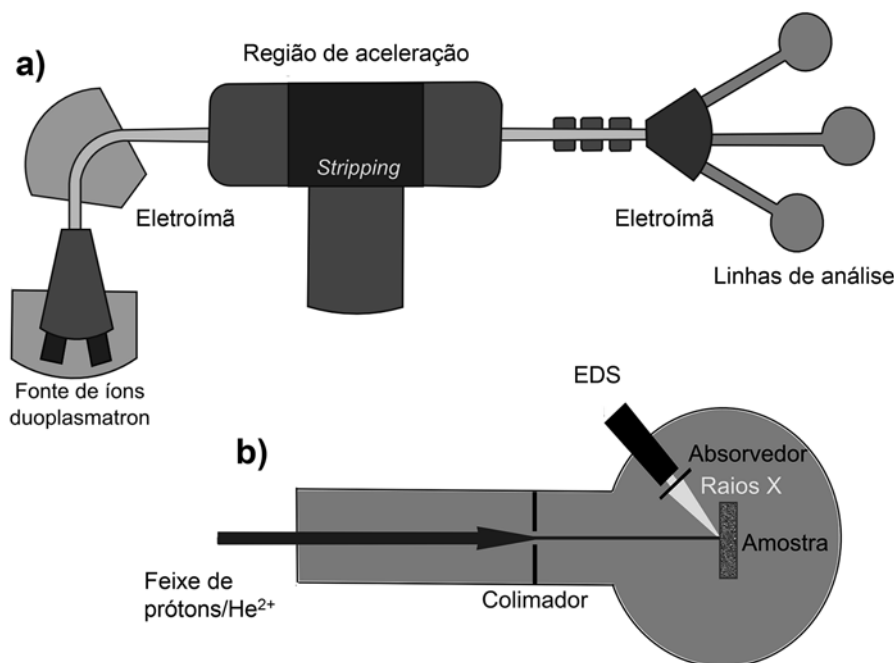


Figura 2

a) Esquema de um acelerador do tipo Tandemtron; os íons são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados pelo primeiro eletroímã, depois da região de aceleração são dirigidos para uma das linhas de análise; b) esquema da linha de PIXE com feixe de íons, colimador, amostra, EDS e absorvedor.

A fonte de íons é do tipo *duoplasmatron* e permite a produção de prótons e partículas alfa (He^{2+}). O acelerador possui diversas linhas onde o feixe pode ser direcionado, cada uma levando a uma câmara equipada com a instrumentação necessária para uma determinada técnica de análise utilizando o feixe de íons. No caso da linha de PIXE utilizada neste estudo, o feixe de partículas é direcionado para uma câmara onde as amostras são posicionadas na direção normal ao feixe incidente enquanto o detector de raios X está disposto em um ângulo de 45° em relação a este mesmo feixe, conforme indicado na figura 2b. A câmara é mantida em pressão de 10^{-4} Pa.

O detector de raios X é um semicondutor do tipo Si(Li) (e2V *Scientific Instruments*, modelo Sirius 80 com resolução em energia de 148 eV na energia de 5,9 keV), com uma janela protetora de berílio de 12 μm em frente ao detector. Isto implica baixa eficiência de detecção de raios X característicos com energias abaixo de 1 keV, correspondentes a elementos leves, com número atômico menor que 11 (Na).

A configuração experimental permite colimar o feixe para poucos milímetros de diâmetro. A carga dos íons incidentes durante a medida é obtida integrando a corrente total na câmara, que é isolada eletricamente. O efeito de carregamento das amostras isolantes, que ocorre devido à irradiação com íons positivos, é eliminado com a utilização de um filamento de tungstênio próximo ao suporte de amostras, que funciona como um canhão de elétrons de baixa energia e garante a neutralidade elétrica da amostra [7].

Tendo em vista que a seção de choque de ionização de raios X é maior para elementos leves e que estes são mais abundantes em amostras naturais, é necessário utilizar filtros de atenuação para os raios X característicos e para a radiação contínua abaixo de 3 keV. Sem esta atenuação, estes dois sinais podem mascarar completamente os sinais de raios X característicos de interesse. No presente estudo, foi utilizado um filtro de Mylar® com espessura de 100 μm , posicionado na frente do detector. A escolha do material do filtro e de sua espessura deve ser cuidadosa para fins de análises qualitativas e quantitativas. Materiais poliméricos com centenas de micrômetros de espessura podem atenuar completamente os sinais de elementos como alumínio e silício. Para poder corrigir a atenuação do sinal que chega ao detector, a espessura e composição do filtro devem ser conhecidas.

4 | Materiais e métodos

4.1 | Amostras utilizadas

As amostras de opala analisadas com a técnica de PIXE estão mostradas na figura 3 e são provenientes do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, como descrito no capítulo 3. As amostras foram selecionadas por suas cores variadas e por causa dos relatos da literatura da correlação de cor com elementos-traço. As mesmas amostras também foram analisadas

com várias outras técnicas (ver capítulos 8, 10 e 11). Os círculos de ~3mm sobre as amostras da figura 3 indicam as posições aproximadas de análise com o feixe de prótons (ou de elétrons, nos caso do MEV/EDS) para a aquisição dos espectros da seção 5.

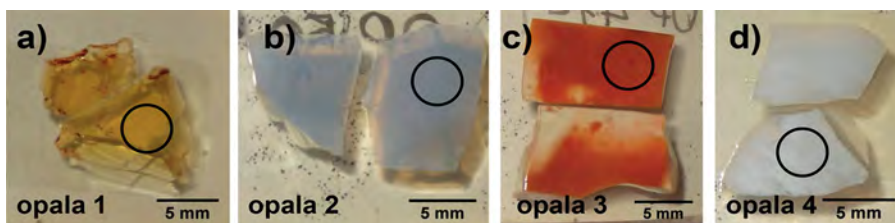


Figura 3

Fotografias das amostras de opala analisadas com PIXE mostrando diferentes cores; a) opala amarela; b) opala azul; c) opala vermelha; d) opala branca. Os círculos sobre as imagens indicam as posições onde foram coletados os espectros PIXE e MEV/EDS.

4.2 | Detalhes experimentais

Foram obtidos espectros de PIXE e MEV/EDS nas quatro amostras da figura 3, utilizando as condições experimentais apresentadas na tabela 1. Os espectros obtidos no sistema MEV/EDS foram adquiridos utilizando-se a condição denominada de “baixo vácuo” (ver capítulo 8).

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas na caracterização da opala

	PIXE	MEV/EDS
Partícula/ energia	Próton/ 1MeV	Elétron/ 20 keV
Corrente de feixe	~2nA	~2nA
Filtro de atenuação	Mylar® de 100 µm de espessura na frente do detector EDS	Não utiliza
Diâmetro do feixe	3 mm	~100 nm
Tempo de medida	600 s	600 s
Tempo morto do detector	<1%	4%
Detector	Si(Li) (e2V Scientific Instruments) com janela de Be (12 µm)	SDD Thermo Noran com janela ultrafina (0,25 µm)
Equipamento	Acelerador eletrostático do tipo Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering)	Microscópio eletrônico de varredura Jeol JIB 4500 (dual beam)

5 | Resultados e Discussão

Na figura 4 são apresentados os espectros PIXE junto com os espectros MEV/EDS das quatro amostras de opala. Acima de 2 keV se observa um *background* muito mais intenso nos espectros MEV/EDS que nos espectros PIXE, nos quais se detecta a presença dos elementos Cl, K, Ca e Fe. Abaixo de 2 keV, onde atua o filtro de Mylar® no PIXE, as linhas características dos elementos C, O, Al e Si são mais perceptíveis no MEV/EDS.

A atenuação reduz tanto a radiação contínua quanto os picos mais intensos, tais como o do silício e do alumínio. No caso do alumínio, devido à sua menor concentração em relação ao silício, o sinal é completamente absorvido pelo filtro. No entanto, este filtro não altera significativamente o sinal dos elementos mais pesados. Na medida de controle do filtro de Mylar® não foram encontrados sinais de Cl, K, Ca e Fe.

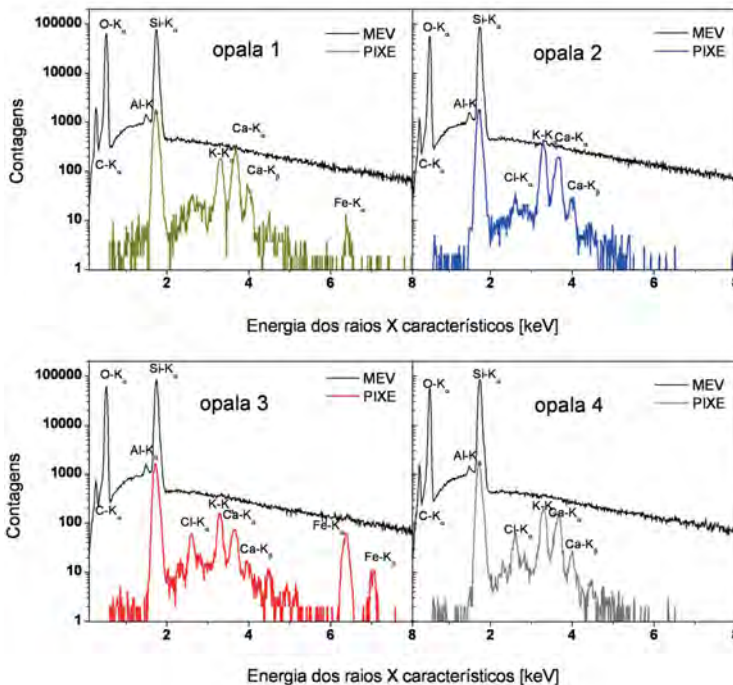


Figura 4

Espectros obtidos com irradiação com prótons (linhas coloridas) e com elétrons (linhas pretas) das amostras de opala indicadas. Note a escala logarítmica no eixo vertical e o *background* mais alto das medidas MEV/EDS.

Os elementos identificados nas amostras de opala deste estudo foram também observados no trabalho de Gaillou [8], que investigou a geoquímica das gemas de opala de vários locais do mundo utilizando a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O autor observou que os elementos K, Ca e Fe estavam presentes em quantidades maiores do que 500 ppm e vários outros em quantidades menores do que 100 ppm, tais como Ba, Zr, Sr, Rb, U e Pb. Considerando que os limites de detecção típicos em um sistema MEV/EDS são da ordem de 0,1 peso% (1000 ppm) [9] e que os sinais de Cl, K, Ca e Fe não foram observados nos espectros MEV/EDS, os teores destes elementos devem estar entre 500 e 1000 ppm. Os espectros PIXE mostram também picos pouco intensos na faixa de energia entre 4 e 6 keV, que podem ser associados ao elemento bário. O sinal de ferro foi observado apenas nas amostras 1 e 3. A opala 1 (figura 3a), amarela, tem intensidade menor do sinal de ferro do que a opala 3, que é vermelha. Este resultado corrobora a observação de Gaillou [8], que atribui a mudança de coloração do amarelo para o vermelho ao aumento na concentração de ferro.

6 | Conclusões

A técnica de PIXE se mostrou eficaz na identificação de elementos-traço em opala. Os resultados qualitativos apresentados são coerentes com a literatura, principalmente no que diz respeito à correlação das cores com a presença de ferro, que é crescente conforme a cor varia do amarelo para o vermelho.

A análise de PIXE foi utilizada em amostras de opala de forma complementar ao MEV/EDS e permitiu identificar a presença dos elementos-traço Ca, K, Fe e Ba.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pela utilização do equipamento. Agradecem o apoio da FAPERGS, do CNPq e da Capes.

Referências bibliográficas

- [1] JOHANSSON, S.A., CAMPBELL, J.L., MALMQVIST, K.G.; (Edited by S.A.E.); Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE); JohnWiley&Sons, 1995.
- [2] ISHII, K., MORITA, S.; Scaling law for a continuum of X-rays produced by light –ion-atom collisions; *Phys. Rev. A* 30:2278-2286, 1984.
- [3] PÉREZ, P.D., BERTOL, A.P.L., RODRÍGUEZ, T.P., VASCONCELLOS, M.A.Z., TRINCAVELLI, J.C.; Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318:23–26, 2014.
- [4] BERTOL, A.P.L.; Determinação experimental de seção de choque de produção de raios X de Ru e Ag induzida por feixe de íons; Dissertação de Mestrado, IF-UFRGS, 2013.
- [5] BERTOL, A.P.L., TRINCAVELLI, J.C., HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; L-shell X-ray production cross sections induced by protons and alpha-particles in the 0.7–2.0 MeV/amu range for Ru and Ag; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 318:19-22, 2014.
- [6] MAXWELL, J.A., CAMPBELL, J.L., TEESDALE, W.J.; The Guelph PIXE Software Package; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 43:218-230, 1989.
- [7] DIAS, J.F., BULLA, A., YONEAMA, M.-L.; Charging effects in thick insulation samples; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189:72–76, 2002.
- [8] GAILLOU, E., DELAUNAY, A., RONDEAU, B., BOUHNİK-LE-COZ, M., FRITSCH, E., CORNEN, G., MONNIER, C.; The geochemistry of gem opals as evidence of their origin; *Ore Geology Reviews* 34:113–126, 2008.
- [9] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. C., MICHAEL, J.R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed.; Springer, New York, 2003.

Capítulo 10

Espectroscopia micro-Raman

Ruth Hinrichs^{1,2}, Marcos A.Z. Vasconcellos²

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A espectroscopia Raman atende a exigências importantes na análise de gemas e materiais preciosos, pois pode ser aplicada à amostra sem que seja necessária uma preparação especial da mesma e o conjunto de linhas no espectro é inconfundível, permitindo a certificação de fases que apresentem o efeito Raman (minerais, óxidos, polímeros). A espectrometria Raman foi aplicada em amostras de opala e permitiu identificar a presença de cristobalita e da associação cristobalita-tridimita, além de diferenciar os seus teores de água. No meteorito Putinga foram identificados os minerais componentes (exceto as fases metálicas). Em amostras de ágata, ametista, calcita e gipsita as fases foram identificadas por comparação com espectros-padrão de um banco de dados internacional, disponibilizado na internet.

Palavras chave: Espectroscopia micro-Raman, identificação de fases minerais

1 | Introdução à técnica

Das técnicas apresentadas neste livro a espectroscopia Raman é uma das mais apropriadas para a caracterização de gemas, porque pode ser aplicada sem a necessidade de preparação especial, sem a necessidade de uso de câmaras de vácuo e sem gerar problemas de carregamento elétrico como no MEV. Permite a identificação das fases da amostra por comparação com espectros obtidos em padrões. Para obter um espectro Raman a amostra é iluminada com um laser e a luz refletida é coletada e analisada. A maior parte dos minerais (e dos compostos orgânicos também) apresenta um espectro Raman inconfundível em poucos segundos. Em alguns minerais a análise é dificultada pela resposta fluorescente muito intensa, que pode obliterar o espectro tênue do efeito Raman. Metais não podem ser analisados, pois não apresentam o efeito. Neste trabalho a utilidade da técnica é demonstrada apenas em gemas do RS, porém a abrangência da espectroscopia Raman se estende para além das análises gemológicas, para polímeros, vestígios forenses, produtos farmacêuticos, pigmentos de obras de arte, etc.

O “efeito Raman”, descoberto pelo físico indiano Sir C.V. Raman (1888-1970, prêmio Nobel em 1930), é uma alteração da cor da luz refletida por moléculas ou estruturas cristalinas, que é imperceptível para o olho nu. No processo de reflexão comum o comprimento de onda da luz não é alterado (espalhamento Rayleigh ou elástico), mas numa fração muito pequena das vezes (10^{-5} a 10^{-9}) ocorre o espalhamento inelástico, isto é, o fóton incidente é afetado pela amostra e é espalhado com outro comprimento de onda.

No espalhamento inelástico a interação da luz com a amostra pode ocorrer em dois níveis: ou o fóton incidente pode ter energia suficiente para excitar um nível eletrônico e gerar fluorescência ou o fóton não tem energia para alcançar o nível eletrônico, mas entrega uma fração de sua energia para níveis vibracionais característicos, definidos pela estrutura molecular ou cristalográfica e pela simetria e composição química da amostra. O fóton incidente aumenta a energia interna do sistema, que é excitado para um nível de energia final. O fóton espalhado possui então energia menor. A diferença de energia entre os dois estados aparece como energia vibracional, rotacional ou eletrônica na amostra. Os comprimentos

de onda dos fótons espalhados são registrados por um espectrômetro com detector muito sensível e a diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada é transformada em número de onda (“deslocamento Raman”). O número de fótons que teve sua energia alterada é mostrado em relação a este número de onda: este é o espectro Raman. A física envolvida no acoplamento da radiação eletromagnética com a matéria é complexa, e, tendo em vista que em minerais naturais ocorrem 230 grupos espaciais e a composição química pode ser extremamente variada, os princípios da técnica serão apenas esboçados. Para um detalhamento maior terá que ser consultada a literatura especializada [1-3]. A intenção deste capítulo é aproximar a espectroscopia Raman a usuários que pretendem apenas identificar minerais. Com ela poderão identificar gemas avulsas, ou cravejadas em uma joia, ou montadas em resina, ou mesmo sob o vidro de um relógio.

A figura 1a exemplifica o esquema de níveis de energia de uma amostra cristalina. As linhas horizontais grossas indicam níveis eletrônicos (fundamental e excitado), as linhas finas indicam níveis vibracionais associados ao nível eletrônico fundamental (a escala de energia da figura 1a não é proporcional, os níveis vibracionais tem diferença de centésimos de eV, enquanto que os níveis eletrônicos têm diferenças da ordem de 1-2 eV). Quando a amostra está em seu estado eletrônico fundamental e em seu nível vibracional mais baixo, os fótons do laser têm energia alta demais para promover uma transição direta para níveis vibracionais mais altos (ϵ_1 , ϵ_2 , etc.), porque cada fóton tem energia E_0 muito maior que a diferença entre os níveis ($E_0 \gg \Delta\epsilon$) [1].

Raman descobriu que a luz visível pode levar o sistema a níveis de energia virtuais (linhas pontilhadas), que rapidamente decaem. Se, como na maioria dos casos, o decaimento se dá para o nível fundamental, o espalhamento é dito elástico, a linha é denominada de “Rayleigh”, e não traz informação alguma. Se, porém, o sistema decai para um nível vibracional mais elevado (ϵ_1 , seta amarela) o fóton espalhado tem energia mais baixa, porque parte de sua energia foi absorvida pelo sistema, cuja temperatura se elevou. No espectro Raman a energia do fóton espalhado dá origem a uma linha denominada “Stokes”. Caso a amostra, devido à excitação térmica, já se encontrava em um nível vibracional mais elevado, o laser pode elevá-la a outro nível virtual e o decaimento pode ser para o estado fundamental,

resultando em uma linha (seta verde) que têm $\Delta\varepsilon$ a mais que a energia do fóton incidente. Esta linha, denominada “anti-Stokes” é em geral muito menos intensa que a linha Stokes, mas traz a mesma informação sobre as características vibracionais.

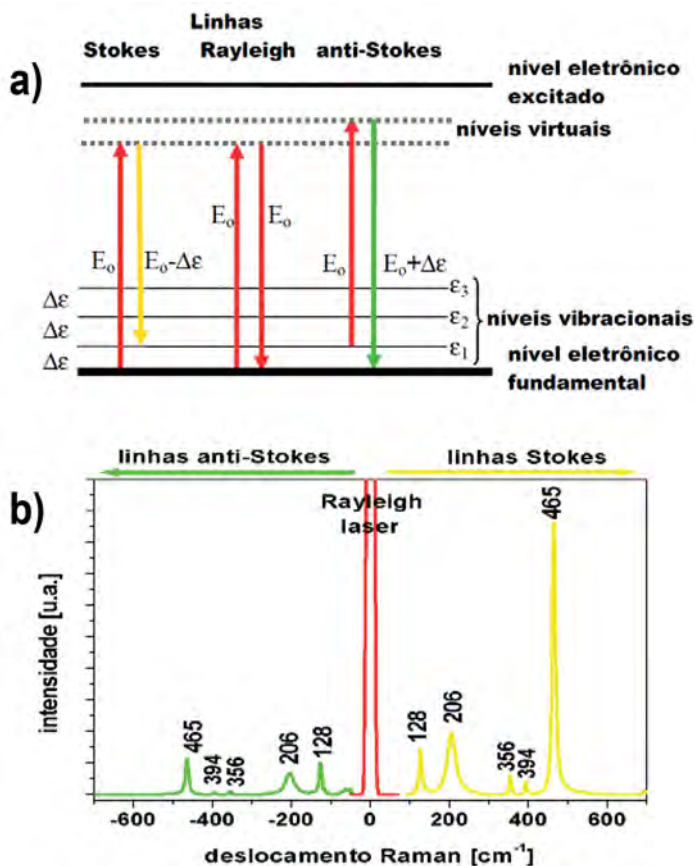


Figura 1

a) Esquema de níveis de energia de um cristal. As transições que dão origem às linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes estão indicadas com setas descendentes amarela, vermelha e verde, respectivamente; b) espectro Raman (linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes) de uma amostra de quartzo. Note que, apesar de terem a energia mais baixa, as linhas Stokes, por convenção, têm deslocamento Raman positivo.

O espectro vibracional é uma característica individual de cada mineral – uma “impressão digital” – e nenhum outro material pode apresentar

um espectro igual. A espectroscopia Raman não distingue, porém, se uma gema é natural ou sintética, a não ser que haja inclusões (sólidas ou líquidas) que sejam diagnósticas da formação desta gema [1].

2 | Instrumentação necessária

Como o efeito Raman só ocorre com uma fração muito pequena dos fótons incidentes, é necessário ter uma fonte de luz monocromática intensa. Um laser é uma fonte muito apropriada e sua utilização permitiu que o efeito Raman, tênue efeito de laboratórios de óptica, se tornasse uma técnica analítica muito utilizada.

Como a maior parte da luz do laser é refletida pela amostra sem alteração de cor, é necessário separar a fração que tem a cor alterada. Para isso foram desenvolvidos filtros holográficos (*notch*) que reduzem muito a luz do laser e permitem a passagem dos fótons com comprimento de onda alterado. Esta fração é analisada por um espectrômetro óptico que provoca a dispersão da luz com grades de difração e os diferentes comprimentos de onda são detectados simultaneamente (em uma câmera CCD) ou sequencialmente (em um monocromador com uma fotomultiplicadora). Resulta um espectro Raman característico da amostra – ou um espectro micro-Raman, quando a amostra foi iluminada utilizando a lente objetiva de um microscópio, em que o laser foi focalizado para uma região da amostra com poucos micrômetros de diâmetro.

Espectrômetros Raman são fornecidos por vários fabricantes. Existem equipamentos portáteis e relativamente baratos, em que as linhas espectrais são largas, mas também existem equipamentos de bancada, com laser mais potente (eventualmente de vários comprimentos de onda), microscópio óptico, filtros *notch* (sintonizados com os comprimentos de onda do laser), espectrômetros com grades holográficas e câmera CCD refrigerada por nitrogênio líquido ou por efeito Peltier. As diferentes configurações possíveis podem ser consultadas na bibliografia especializada [1-3].

O esquema de disposição das diferentes partes do espectrômetro micro-Raman utilizado nestes exemplos está na figura 2. A luz do laser de He-Ne ($\lambda=632,8$ nm, indicada por uma linha vermelha) incide sobre

a amostra através da lente objetiva de um microscópio (Zeiss), retorna pela lente até o filtro holográfico e apenas os fótons com comprimentos de onda alterados (linha amarela) alcançam a fenda de entrada do espectrômetro (*Acton Research*), são dispersados pela grade e detectados pela câmera CCD (Princeton).

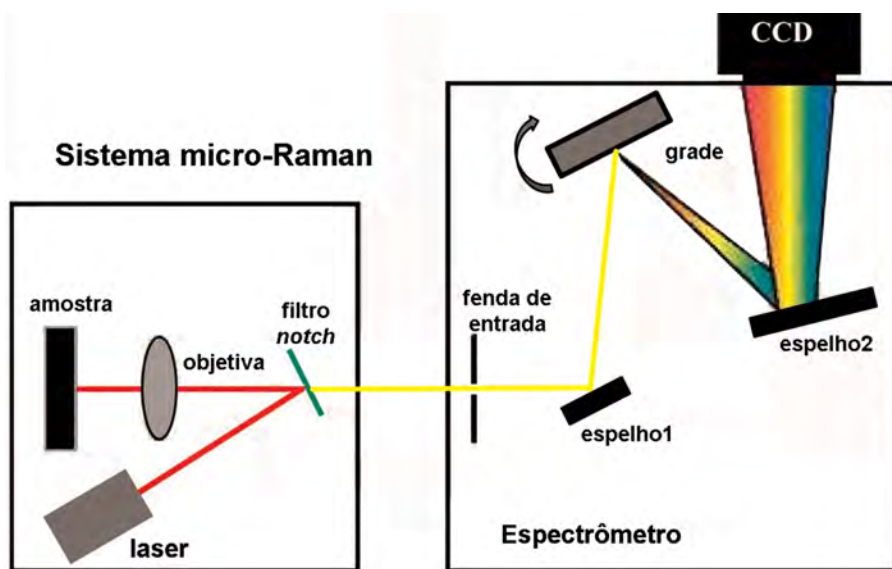


Figura 2

Esquema do espectrômetro micro-Raman. A trajetória do laser é a linha vermelha, a trajetória dos fótons que foram alterados pelo efeito Raman está na linha amarela. A grade do espectrômetro decompõe o feixe alterado no conjunto de comprimentos de onda que são característicos da amostra. Adaptado de [4].

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

As amostras analisadas neste capítulo foram gemas do RS com lapidação facetada (uma ametista e um citrino), fragmentos clivados de calcita e gipsita, amostras de opala com polimento plano (capítulo 9, figura 3) e um fragmento polido do meteorito Putinga (capítulo 5, figura 3b).

Foram obtidos espectros de duas regiões espectrais: a de baixo deslocamento Raman (100 até $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$), associada ao *fingerprint* dos minerais, cujos resultados são comparados com os espectros de padrões do banco de dados RRUFF [5]; e a região de alto deslocamento Raman (2000 até 4000 cm^{-1}), associada a algumas vibrações características, como, por exemplo, o modo de estiramento da hidroxila (OH^-), indicador da presença de água em amostras de opala.

3.2 | Resultados

Na figura 3 estão mostrados espectros da região de *fingerprint* de amostras de diferentes minerais provenientes do Grupo Serra Geral. Os espectros foram adquiridos utilizando o laser em sua potência máxima (30 mW) por apenas 1 segundo. A figura 3a mostra que os espectros de três variedades de quartzo são indistinguíveis, apesar de seu aspecto visual distinto: uma ametista lapidada, um citrino lapidado e um cristal de rocha incolor bruto. A figura 3b mostra o espectro de um fragmento de calcita e a figura 3c de gipsita, junto com seus respectivos padrões RRUFF [5].

Pode-se perceber que na região de *fingerprint* a posição dos picos é diagnóstica. A intensidade dos picos pode variar, sendo influenciada pela orientação cristalográfica da amostra em relação ao plano de polarização do laser [1].

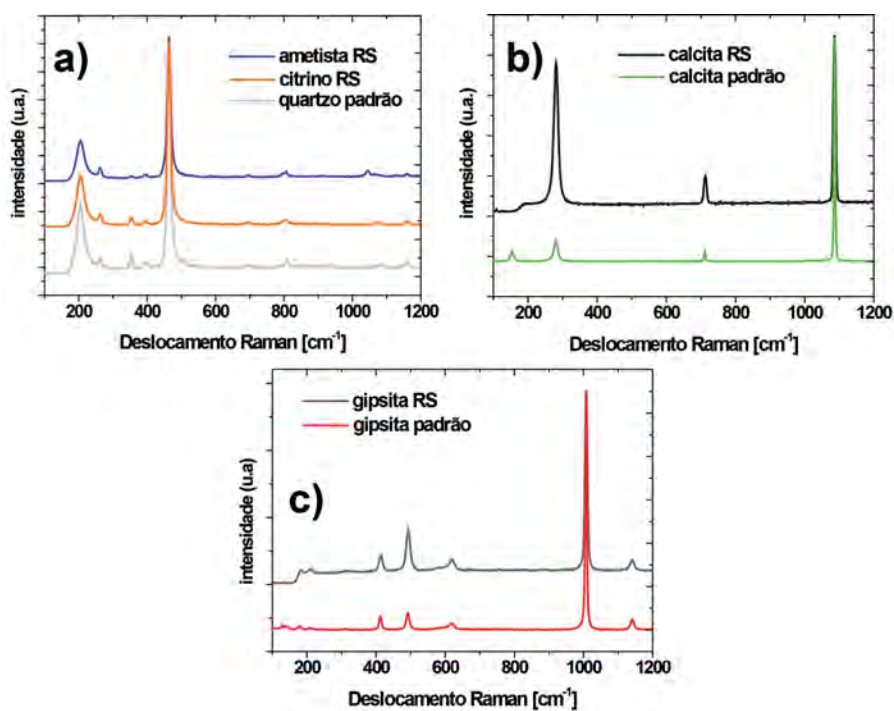


Figura 3

Região de baixo deslocamento de espectros micro-Raman de a) ametista e citrino lapidados e um quartzo padrão incolor; b) fragmento de calcita RS e de c) gipsita RS, com seus respectivos padrões RRUFF [5].

A figura 4 mostra os espectros de baixo deslocamento Raman de quatro amostras de opala com coloração variada. A coloração, porém, é devido a contaminações de baixa concentração, que não alteram significativamente as características vibracionais da rede cristalina. Os espectros encontrados são semelhantes àqueles da literatura [6,7] e compatíveis com os resultados de difração de raios X das mesmas amostras, descritos no capítulo 11:

- A opala 1, de cor amarelada, apresenta duas fases constituintes: cristobalita e tridimita, caracterizando uma opala CT.
- A opala 2, azulada, mostra apenas os picos da cristobalita caracterizando uma opala C.
- A opala 3 apresenta cor vermelha e regiões brancas. Quando iluminada com o laser apresentou alta fluorescência em quase toda a

superfície - apenas em um dos espectros foi possível identificar os picos característicos do quartzo. Para o entendimento desta amostra, foi necessário avaliar simultaneamente os resultados de GIXRD (capítulo 11), para verificar que as regiões vermelhas e brancas mostram diferentes composições de fases: a parte vermelha tem uma fração de quartzo alta, enquanto que a parte branca é dominada por tridimita e cristobalita. A análise de PIXE (capítulo 9) mostrou alto teor de ferro nesta amostra, o que justifica a fluorescência.

- A opala 4, branca, apresenta um espectro Raman semelhante à opala 1, com intensidade maior dos picos de cristobalita (em relação aos da tridimita), caracterizando uma opala-CT.

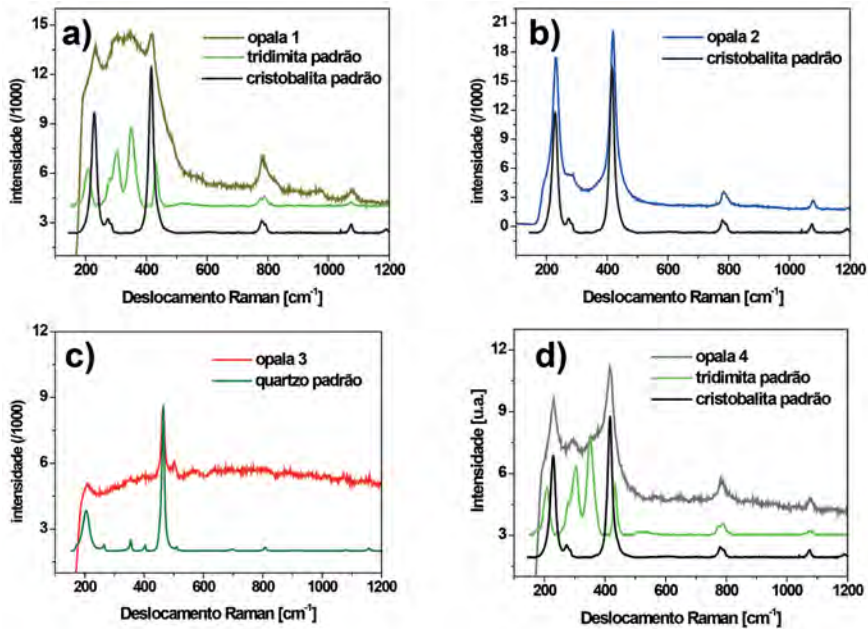


Figura 4

Região de baixo deslocamento dos espectros micro-Raman de opala; a) amarela (opala-CT); b) azul (opala-C); c) vermelha e branca (opala-CT intercrescida com quartzo); d) branca (opala-CT).

Na figura 5 são comparados os espectros na região de alto deslocamento Raman (2700-3900 cm⁻¹) da opala 1 amarela, da opala 2 azul e de um quartzo monocristalino. Cada espectro foi adquirido durante um

tempo de 900 s e, apesar do sinal ruidoso, é possível reconhecer que a banda da água está ausente no quartzo e ocorre nas duas amostras de opala, sendo mais intensa na opala 1 que na opala 2.

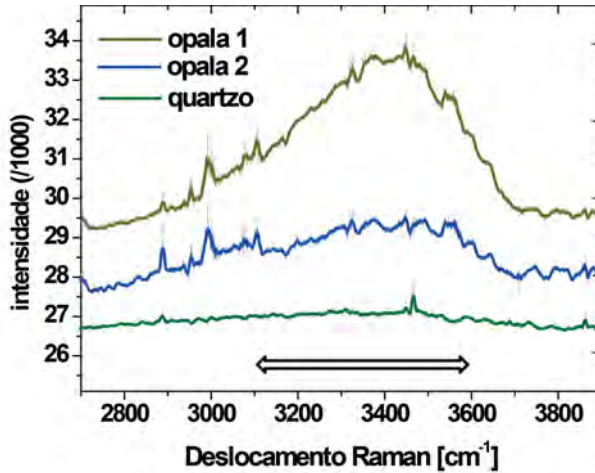


Figura 5

Região de alto deslocamento dos espectros Raman da opala 1 (linha amarela, opala-CT), da opala 2 (linha azul, opala-C) e de um quartzo monocristalino (linha verde). A seta indica a banda diagnóstica de água.

As amostras das figuras 3-5 apresentavam regiões homogêneas de vários milímetros de extensão, e poderiam ter sido analisadas sem o auxílio do microscópio. No exemplo da figura 6, porém, os minerais que compõe a amostra têm dimensões de algumas dezenas de micrômetros. Os mais abundantes podem ser discriminados por difração de raios X, mas para identificar os minerais acessórios, a espectroscopia micro-Raman, com sua resolução lateral de poucos micrômetros, foi essencial. Na figura 6a está mostrado uma micrografia BEI de uma região do meteorito Putinga (sobreposto com o mapa elementar de Ca). Os espectros nas figuras 6b até 6e correspondem aos números indicados. Juntamente com os espectros experimentais (em vermelho) estão mostrados espectros padrão de minerais catalogados no banco de dados RRUFF [5].

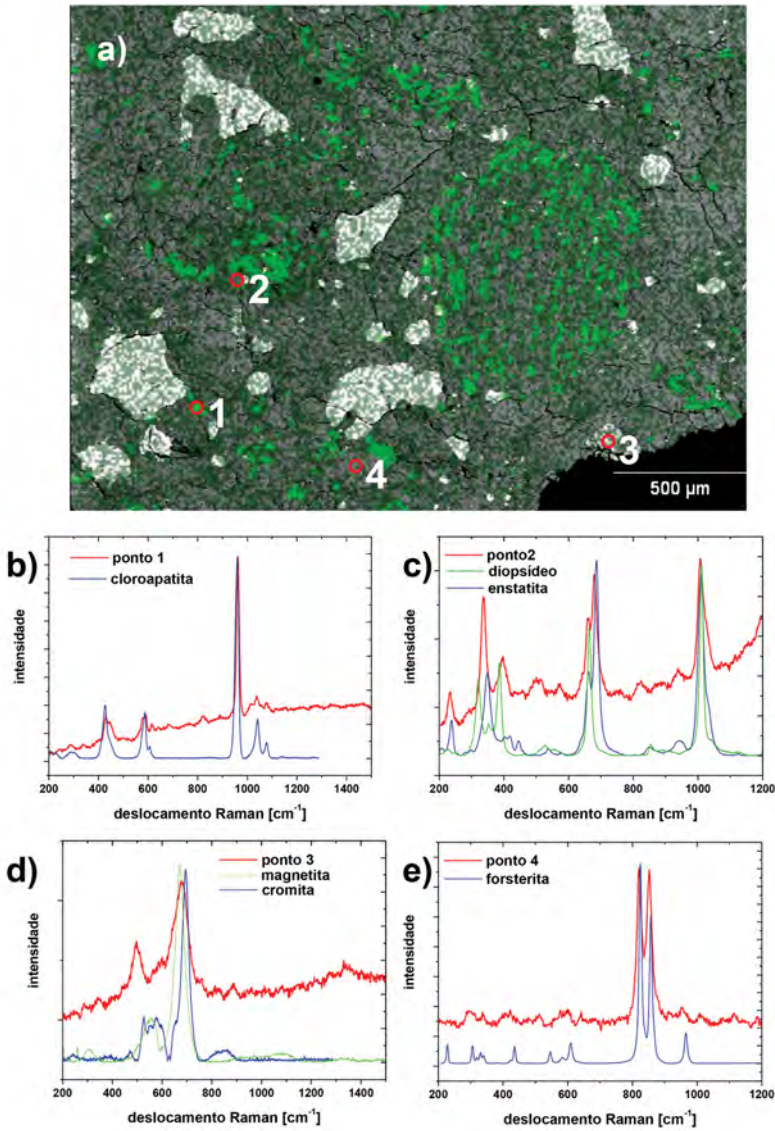


Figura 6

a) Micrografia BEI com a indicação de alguns pontos selecionados; b) até d) espectros micro-Raman obtidos nestes pontos.

Além de permitir identificar os minerais abundantes, a espectroscopia micro-Raman foi essencial para identificar um mineral previamente não observado na literatura do meteorito Putinga, que aparece em tom

de cinza mais claro na micrografia BEI da figura 7a. O espectro Raman obtido neste ponto permitiu identificar este mineral como sendo cloroapatita e não um fosfato cálcico tipo whitlockita [8], como está mostrado nas figuras 7a até 7c.

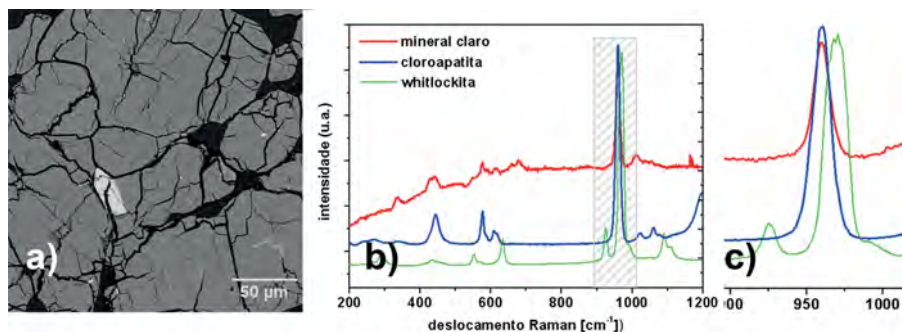


Figura 7

a) Micrografia BEI mostrando a presença de um mineral de alto número atômico; b) espectro Raman do mineral e de padrões de fosfatos de cálcio; c) ampliação da região espectral hachurada em b), que mostra a concordância do espectro do mineral (linha vermelha) com o espectro do padrão de cloroapatita (azul), e não de whitlockita (verde).

4 | Conclusões

A espectroscopia micro-Raman permite a identificação de minerais de maneira rápida e sem preparação preliminar, bastando que eles possam ser colocados sob a lente objetiva de um microscópio óptico acoplado a um espectrômetro Raman. A identificação dos minerais é baseada em propriedades físicas intrínsecas à estrutura cristalográfica e à composição química, que permitem uma identificação segura de gemas, tanto em amostras de dimensões de vários centímetros, como em inclusões de poucos micrômetros na superfície da gema ou pouco abaixo dela (subsuperficiais). Os resultados das análises em amostras provenientes do Grupo Serra Geral mostraram a utilidade da técnica para identificação de minerais acessórios não discrimináveis em difração de raios X e para identificação e certificação de monocristais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio à pesquisa realizada com espectroscopia Raman em gemas da FAPERGS (PqG2010-nº1012175) e do CNPq (47994/2010-0). Agradecem também a cessão de amostras do Laboratório de Gemologia do IG-UFRGS e do Museu de Mineralogia Luiz Englert do IG-UFRGS.

Referências bibliográficas

- [1] LEWIS, I.R., EDWARDS, H.G.M.; Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line; New York, Crc Press, 2001.
- [2] CHALMERS, J.M., EDWARDS, H.G.M., HARGREAVES, M.D.; Infrared and Raman spectroscopy in forensic science; Chichester, Wiley, 2012.
- [3] EDWARDS, H.G.M. CHALMERS, J.M.; Raman spectroscopy in archaeology and art history; Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [4] http://www.jascoraman.com/pdfs/raman_primer.pdf
- [5] <http://rruff.info/>, acesso em 24 de março de 2013.
- [6] ILIEVA, A., MIHAILOVA, B., TSINTSOV, Z., PETROV, O.; Structural state of microcrystalline opals: A Raman spectroscopic study; American Mineralogist 92:1325–1333, 2007.
- [7] OSTROOUMOV, M., FRITSCH, E., LASNIER, B., LEFRANT, S.; Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification; Eur. J. Mineral. 11:899-908, 1999.
- [8] HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; Chlorapatite identification in Putinga meteorite using Raman spectroscopy; In: Abstracts European Conference on Mineralogy and Spectroscopy ; GFZ, Potsdam, 2011.

Capítulo 11

Difração de raios X com incidência rasante (GIXRD)

Ruth Hinrichs^{1,2}

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A difração de raios X com ângulo de incidência rasante apresenta vantagens na análise de amostras policristalinas, que não podem ser sujeitas à moagem para análise por difratometria convencional de amostras em pó. A técnica foi desenvolvida para a análise de filmes finos, mas pode ser utilizada em outros materiais, como é exemplificado neste capítulo em opala, ágata e em uma amostra poliminerálica (meteorito Putinga).

Palavras chave: Difração de raios X em ângulo rasante, opala, ágata

1 | Introdução à GIXRD

A técnica mais tradicional para analisar fases minerais é a difração de raios X (DRX), que determina um conjunto de picos com os quais podem ser calculadas as distâncias interplanares do mineral [1]. Este conjunto é uma espécie de “impressão digital” do mineral, e existe um banco de dados denominado de PDF (*powder diffraction file*) [2] que permite identificar por semelhança centenas de milhares de fases minerais. Na figura 1 estão mostradas as distâncias interplanares em diferentes direções cristalográficas de um monocristal. Dependendo da orientação, a distância entre os planos identificados pelos índices de Miller (hkl) é diferente.

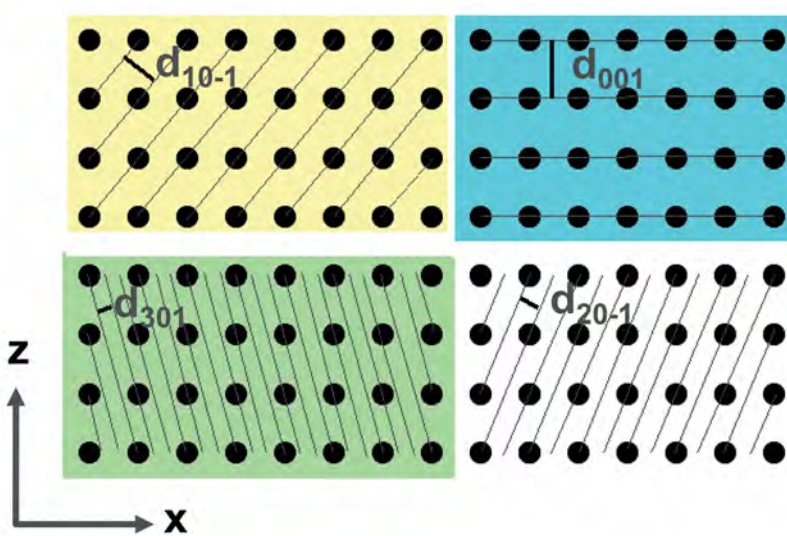


Figura 1

Esquema da projeção de uma rede cristalina (um único monocristal) em que estão indicadas as distâncias interplanares d_{10-1} no campo amarelo, d_{001} no azul, d_{301} no verde e d_{20-1} no branco.

Para poder ilustrar a diferença entre a DRX convencional e a difração de raios X com incidência rasante ou GIXRD (do inglês *grazing incidence x-ray diffraction*), as duas técnicas serão esquematizadas a seguir.

A DRX convencional consiste em iluminar amostras planas e policristalinas com um feixe monocromático de raios X em diferentes ângulos

de incidência (θ) e constatar a presença ou não destes raios X em um detector colocado em uma posição angular equivalente à da iluminação (θ em relação à superfície da amostra, 2θ em relação ao feixe incidente). Na medida em que se varia o ângulo de incidência e simultaneamente o ângulo do detector, apenas os planos cristalográficos dos grãos que estão paralelos à superfície contribuem para o difratograma. Produzem picos nos ângulos em que a distância interplanar obedece à condição de Bragg, conforme a equação 1:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde d é a distância inter-planar, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda dos raios X e n a ordem de difração (em geral 1).

Para obter um difratograma com picos referentes a todas as distâncias interplanares é necessário que a amostra seja policristalina e que todas as orientações cristalográficas estejam representadas nos grãos da superfície da amostra [1, 3, 4].

A figura 2 apresenta o esquema de uma amostra policristalina e monomineralica, em que os grãos estão em diferentes orientações. Nos grãos azuis o plano (001) é paralelo à superfície, nos grãos amarelos o plano (10-1) e nos grãos verdes o plano (301). A incidência dos raios X é a partir da esquerda e o tubo é movimentado em relação à amostra da posição 1 até a posição 3, ao mesmo tempo em que o detector, que se encontra na direita da amostra, é movimentado para as posições equivalentes. O ângulo de incidência em relação à superfície da amostra é θ e o detector é colocado na mesma posição angular à direita. Os ângulos de incidência e de detecção são aumentados no decorrer da medida, e, sempre que se verifica a condição de Bragg, aparece um pico no difratograma (apresentados em relação a 2θ). Para simplificar o exemplo, a amostra da figura 2 está texturizada, isto é, apenas três direções cristalográficas estão representadas. Quando o tubo de raios X e o detector estão na posição 1, apenas os grãos azuis estão na condição de Bragg e contribuem para o pico d_{001} no difratograma, na posição 2 são os grãos amarelos que geram o pico d_{10-1} e na posição 3 os grãos verdes difratam e produzem o pico d_{301} .

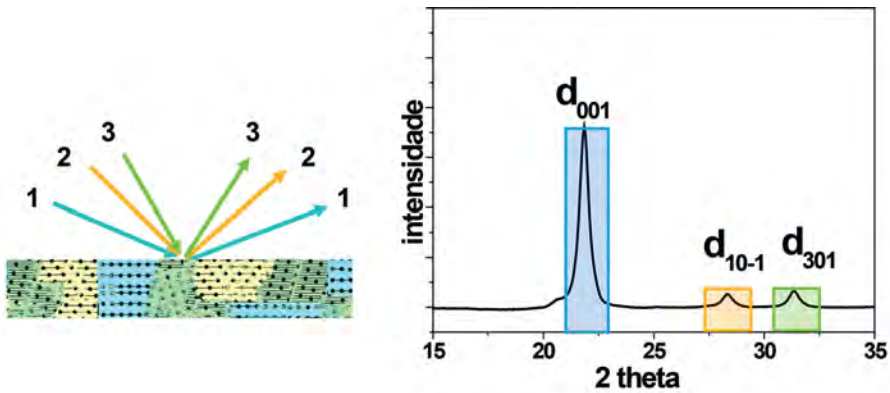


Figura 2

Amostra com grãos de diferentes orientações que contribuem para os picos do difratograma à direita. As orientações dos grãos estão com o mesmo código de cores utilizado na figura 1.

Diferentemente da DRX convencional, na GIXRD o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo rasante α , e o detector é movimentado pela faixa angular a ser analisada. Nesta configuração as amostras apresentam picos de difração quando a condição de difração se verifica para determinados grãos, cujos planos de difração não são paralelos à superfície da amostra, como está mostrado na figura 3. Os planos (001) (grão azul), (10-1) (grão amarelo) e (301) (grão verde) estão na condição de difração em relação ao feixe de raios X incidente quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em relação à superfície da amostra por um ângulo β , que corresponde a $2\theta - \alpha$, mas o difratograma obtido é apresentado como o convencional, com 2θ na abscissa, para poder ser facilmente comparado a difratogramas convencionais.

Pode-se perceber que em relação a cada conjunto de planos (os grãos indicados na figura 3), a geometria é a mesma daquela da DRX convencional, o ângulo θ de incidência e o ângulo de difração são iguais. Para constatar a condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra, mas sim o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico.

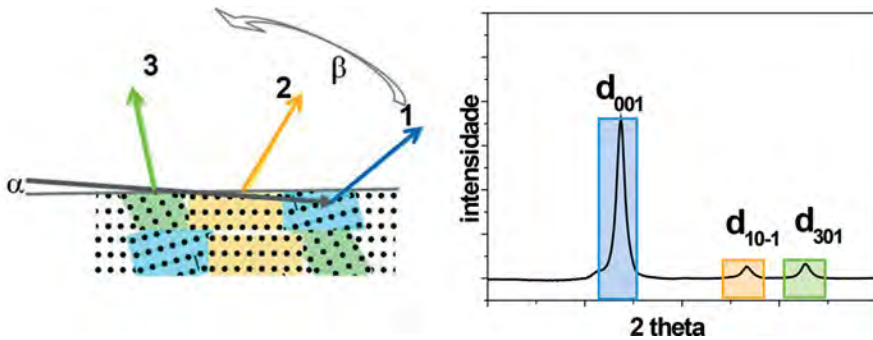


Figura 3

Incidência em ângulo rasante (α) e difração dos grãos azul, amarelo e verde quando o detector se encontra nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. O detector é movimentado em $\beta = 2\theta - \alpha$.

O ângulo de incidência para GIXRD deve ficar entre $0,5$ e 5° . Quanto mais rasante for o ângulo de incidência, menor será a profundidade alcançada na amostra. A profundidade da amostra em que é produzido o sinal difratado pode ser calculada pela equação 2:

$$G_x = 1 - e^{-\mu x [1/\text{sen } \alpha + 1/\text{sen}(2\theta - \alpha)]} \quad (2)$$

onde G_x é a fração do pico proveniente de uma profundidade “ x ”, μ é o coeficiente de absorção dos raios X na amostra e α é o ângulo de incidência [1].

O gráfico da figura 4 mostra a profundidade de onde provém a fração percentual cumulativa do sinal. Onde a linha horizontal em 95% intercepta as curvas, pode-se ver a profundidade da região que gerou 95% do pico de difração em uma amostra de quartzo, quando tiverem sido utilizados os ângulos de incidência indicados no gráfico.

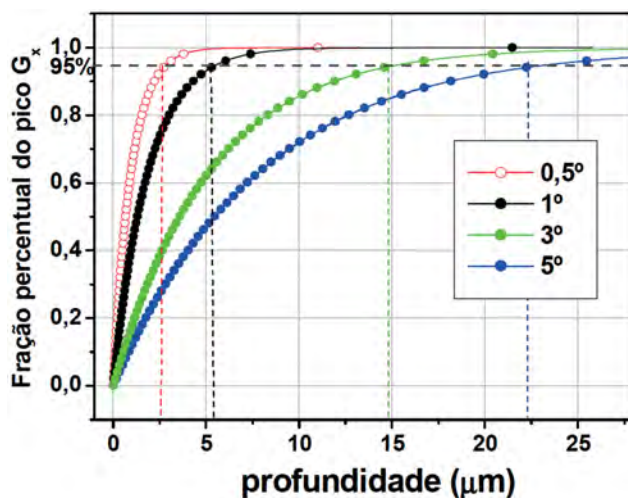


Figura 4

A intersecção da linha tracejada horizontal com as curvas indica a profundidade que gerou 95% do pico difratado em amostra de quartzo analisada com GIXRD com ângulos de incidência de 0,5° (vermelho), 1° (preto), 3° (verde) e 5° (azul).

As linhas verticais tracejadas na figura 4 mostram que em uma amostra de quartzo 95% da intensidade do pico é proveniente de grãos que estejam em uma profundidade menor que 2,5 μm quando o ângulo de incidência é 0,5°, 5,5 μm quando é de 1°, 15 μm quando é de 3° e 22 μm quando é de 5°.

Para exemplificar a vantagem de utilizar a GIXRD em amostras policristalinas que não possam ser moídas, a figura 5 mostra os difratogramas da mesma opala, obtidos na geometria da DRX convencional e na geometria de GIXRD. Como a GIXRD provoca a difração mais próximo da superfície, os picos em ângulos 2θ mais altos não perdem tanta intensidade, por não terem caminhos de absorção tão longos como na DRX convencional. Adicionalmente a relação entre o *background* e a altura dos picos é mais vantajosa na GIXRD.

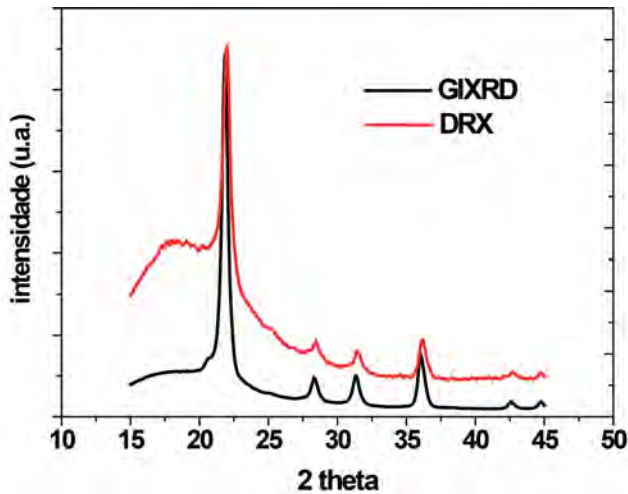


Figura 5

Difratogramas obtidos no modo de incidência rasante (GIXRD – linha preta) e na geometria convencional (DRX – linha vermelha).

2 | Instrumentação necessária

Para realização da medida de GIXRD é necessário que o difratômetro possa ser controlado em uma configuração denominada “geometria de Seemann-Bohlin”, diferente da geometria convencional, denominada de “Bragg-Brentano”. Na geometria Seemann-Bohlin, a amostra fica fixa em relação ao tubo de raios X e apenas o braço do detector é movimentado para obter o difratograma. No braço do detector devem estar montados uma fenda Soller horizontal e um monocromador plano de grafite (figura 6a). O porta-amostras (figura 6b) acomoda amostras de diferentes espessuras e a altura da amostra é regulada até que sua superfície bloqueie 50% da intensidade do feixe quando este se encontra alinhado com o detector ($2\theta = 0$). O porta-amostras também permite randomizar a posição da amostra em relação ao feixe incidente, rotacionando-a em torno de um eixo perpendicular a sua superfície.

Como os dados são apresentados em 2θ , a interpretação dos difratogramas se dá por comparação com as fichas do arquivo PDF. É de grande au-

xílio para a identificação dos difratogramas, quando o equipamento dispõe de um *software* de identificação de fases que tenha acesso ao banco de dados.

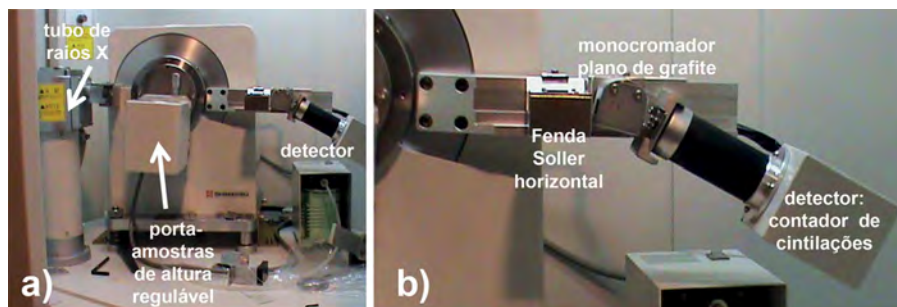


Figura 6

a) Fotografia do difratômetro com o porta-amostras de altura regulável; b) detalhes da montagem do braço do detector para medidas de GIXRD.

O equipamento utilizado nas análises deste capítulo foi um difratômetro Shimadzu XRD6000, com tubo de cobre, ângulo de incidência de 3° , passo de $0,05^\circ$ em 2θ e fenda de divergência de $0,3$ mm. Trata-se de um equipamento simples, se comparado com os difratômetros de alta tecnologia que estão disponíveis para pesquisa atualmente. Importante, porém, é o porta-amostras de altura regulável com a possibilidade de rotacionar a amostra, porque com este processo se aumenta muito o número de grãos que podem contribuir para determinando pico de difração.

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostras utilizadas

Foram obtidos difratogramas GIXRD de várias fragmentos de opala embutidos em resina e polidos e amostras com acabamento bruto de serra diamantada. As quatro amostras de opala foram apresentadas na figura 3 (a-d) do capítulo 9. Adicionalmente foram utilizadas a amostra de ágata da figura 7a, uma placa cortada e polida, como adquirida na feira de minerais em Soledade, RS. Tem dimensões de aproximadamente 6 cm x 10 cm e uma espessura de 4 mm, o que permitiu sua acomodação no porta-amostras

sem preparação adicional. O fragmento do meteorito Putinga (figura 7b) foi serrado para apresentar uma face plana, e montado sobre uma lâmina de microscópio (com auxílio de massa de modelar), de modo a ficar plano-paralelo com o porta-amostras de altura regulável.

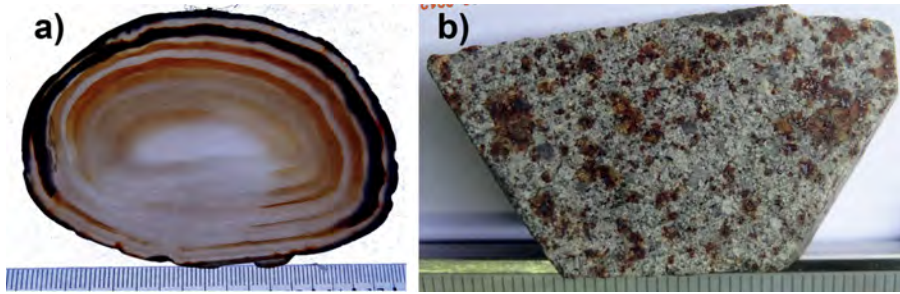


Figura 7

a) Placa polida de calcedônia (variedade ágata); b) fragmento do meteorito Putinga (face cortada com serra diamantada). Escalas em mm.

3.2 | Resultados

Os difratogramas das quatro amostras de opala mostraram diferenças importantes, como pode ser visto na figura 8 (a-d). As barras verticais indicam as posições dos picos das fases cristobalita (barra preta, PDF 39-1425), tridimita (barra verde, PDF 18-1170) e quartzo (barra azul, PDF 86-1628). A opala 1 (figura 8a), de coloração amarelada e translúcida, apresenta as fases cristobalita e tridimita, sendo portanto uma opala-CT. A opala 2 (figura 8b), azulada translúcida, apresenta apenas os picos da fase cristobalita, caracterizando uma opala-C. A opala 3 (figura 8c), vermelho vivo com regiões esbranquiçadas, apresenta as fases cristobalita, tridimita e quartzo. A opala 4 (figura 8d), que apresenta bandas branco-leitosas alternando com bandas translúcidas, mostra também a presença de cristobalita e tridimita como a opala 1, porém com relação de intensidade de picos diferente da opala 1, contendo uma proporção menor de tridimita.

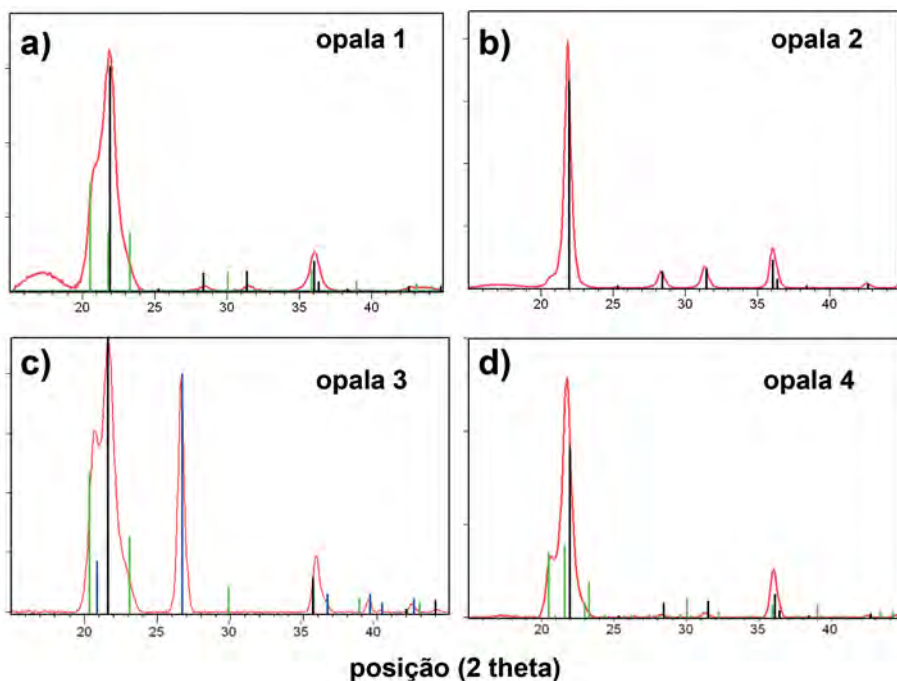


Figura 8

GIXRD dos fragmentos de opala polidos. As barras verdes correspondem aos picos da tridimite, as pretas da cristobalite e as azuis do quartzo.

Considerando a presença significativa de quartzo na opala 3, foram obtidos difratogramas de suas regiões vermelhas e brancas encobrendo a superfície da outra cor com fita adesiva. A comparação dos dois difratogramas está mostrada na figura 9, que evidencia que a presença de quartzo é muito maior na região vermelha que na branca. Os difratogramas foram normalizados pelo pico principal da tridimite.

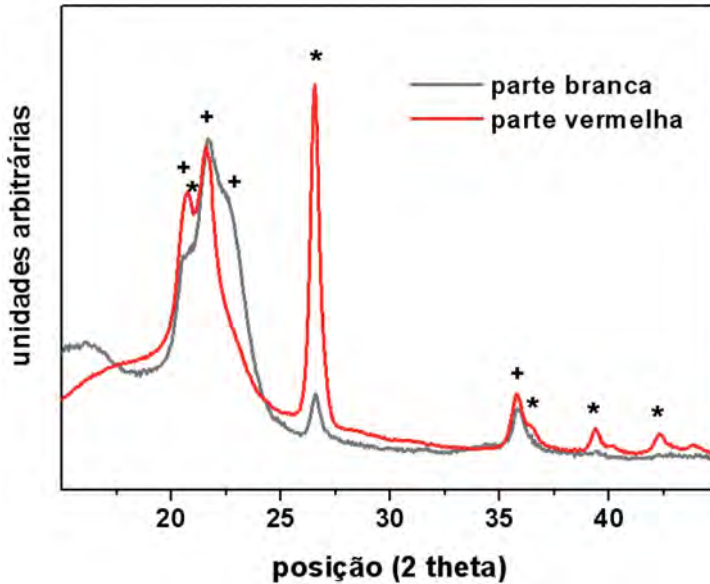


Figura 9

Difratogramas das regiões branca e vermelha da opala 3. As posições dos picos de quartzo (*) e tridimita (+) estão indicadas. A presença do quartzo na parte vermelha é marcadamente maior.

No difratograma da placa de ágata apenas se verifica a presença de quartzo (barras azuis, PDF 86-1628), como é esperado em uma amostra de calcedônia, independente de ser a variedade bandada (ágata) ou não (figura 10). Apesar de a placa inteira ter sido inserida no difratômetro, a região exposta aos raios X foi a parte mais central. Devido ao processo de randomização, em que a amostra é rotacionada, a área analisada é circular, e devido ao ângulo de incidência e da fenda utilizados (3° e 0,3 mm), o diâmetro do círculo é de aproximadamente 3 cm.

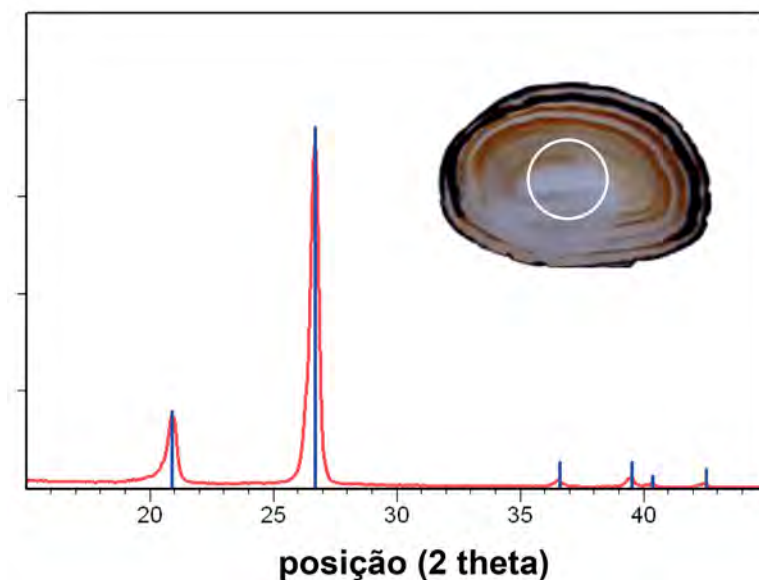


Figura 10

Difratograma do GIXRD da placa de ágata polida, indicando as posições dos picos de quartzo com barras azuis. A imagem inserida indica o círculo de análise, com 3 cm de diâmetro.

O difratograma do meteorito Putinga (figura 11) é muito mais complexo que das amostras de opala e ágata, por se tratar de uma amostra composta por um grande número de minerais distintos. As fases principais detectadas estão identificadas com barras de diferentes cores no difratograma:

- I) olivina magnésiana forsterita (verde escuro, PDF 80-1632),
- II) ortopiroxênio enstatita-ferrosilita (cinza, PDF 86-0163),
- III) sulfeto de ferro (troilita, marrom escuro, PDF 37-0477) e
- IV) kamacita (liga de ferro-níquel, vermelho, PDF 37-0474).

A complexidade do difratograma reflete a complexidade da amostra. O exemplo demonstra que é possível obter um difratograma representativo e significativo sem moer a amostra poliminerálica, preservando um exemplar de coleção maciço. A amostra foi apenas randomizada, isto é, rotacionada a uma velocidade de 20 rpm, para que em cada passo de leitura de 3 segundos tivesse uma rotação completa em torno do eixo perpendicular à superfície da amostra.

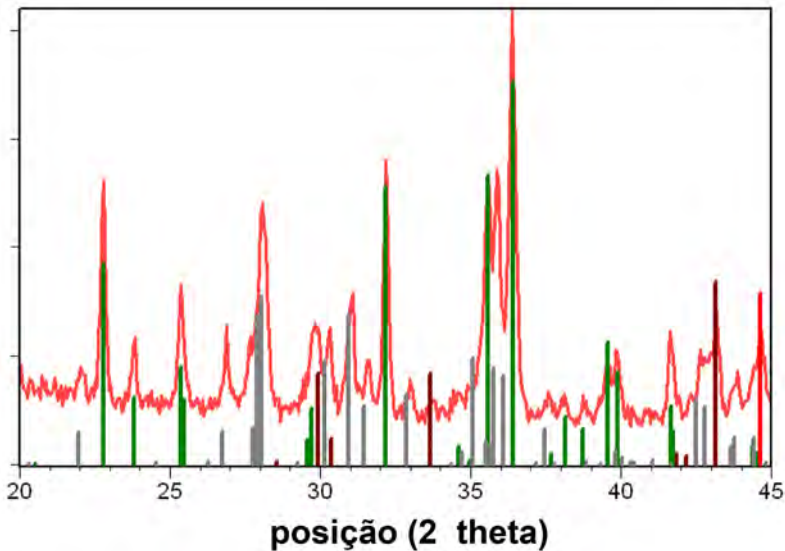


Figura 11

Faixa de 20-45° (2 theta) do difratograma GIXRD do fragmento do meteorito Putinga (fases indicadas: forsterita (verde), ortopiroxênio (cinza) e troilita (marrom)).

4 | Discussão e conclusões

Foram obtidos os difratogramas de raios X por incidência rasante em amostras policristalinas de diferentes tipos, que tinham em comum a necessidade de preservação da integridade da amostra. Mostrou-se que é possível diferenciar opala-C de opala-CT sem ser necessário moer o material. Foi obtido o padrão de difração de uma placa polida de ágata sem destruí-la e igualmente foi possível determinar as fases minerais do fragmento do meteorito condrítico sem reduzi-lo a pó.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FAPERGS, FINEP e CNPq para a aquisição e manutenção do equipamento. Agradecem também a cessão de amostras de opala da professora Tania M.M. de Brum do Labogem/UFRGS e do fragmento do meteorito Putinga, cedido pelo Museu de Mineralogia Luiz Englert do IG-UFRGS.

Referências bibliográficas

- [1] CULLITY, B.D.; Elements of x-ray diffraction, 3rd edition; Addison Wesley, Reading MA USA, 1972.
- [2] ICDD (2010). PDF 2011 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- [3] OZALAS, K., HAJEK, B.F.; X-ray diffraction analysis of thin clay films from dilute suspensions using glancing incidence diffraction; Clays and Clay Minerals 44 (6): 811–817, 1996.
- [4] BIRKHOLZ, M.; Thin Film Analysis and Technology; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2006.

Capítulo 12

Catodoluminescência

Ruth Hinrichs^{1,2*}, Carla Cristine Porcher^{1,3}

¹ Instituto de Geociências, UFRGS

² Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

³ Laboratório de Geologia Isotópica, Instituto de Geociências, UFRGS

*ruth.hinrichs@ufrgs.br

Resumo

A catodoluminescência (CL) em minerais pode fornecer importantes informações sobre a distribuição de impurezas e de defeitos em diferentes zonações das amostras. Desde a análise espectral da CL, em que se podem detectar teores de algumas partes por milhão de terras raras, até o registro de suas cores naturais ou de sua intensidade em tons de cinza para visualizar a extensão de certa distribuição de defeitos ou contaminantes, a CL se mostra uma importante técnica complementar às demais técnicas microanalíticas e de imageamento no MEV. Neste trabalho foram obtidas imagens de CL de um fragmento de geodo utilizando filtros de cor para registrar suas cores naturais.

Palavras chave: catodoluminescência, ágata, quartzo

1 | Introdução à técnica

A catodoluminescência (CL) é o fenômeno de emissão de luz de uma amostra isolante ou semicondutora quando impactada por elétrons de alta energia. No processo de perda de energia dos elétrons primários do feixe, são excitados elétrons da amostra provenientes da banda de valência. Com a energia fornecida pelos elétrons incidentes, os elétrons da amostra podem alcançar a banda de condução (gerando uma lacuna na banda de valência). A partir da banda de condução os elétrons excitados podem cair para armadilhas (*trap*) ou para centros de recombinação dentro da banda proibida, gerando a emissão de um fóton. A luminescência denominada intrínseca compreende uma transição da banda de condução para a banda de valência e tem uma energia característica (igual à energia da banda proibida), ocorrendo principalmente em semicondutores como AsGa ou ZnS. A luminescência extrínseca é aquela ativada por impurezas ou defeitos que geram centros de recombinação e são os principais geradores de luminescência em isolantes com grande diferença de energia entre banda de valência e banda de condução [1].

Na figura 1 está esquematizado o diagrama de possíveis transferências de carga entre a banda de valência, defeitos rasos e defeitos mais profundos e a luminescência produzida nestes processos ($h\nu$, indicando a energia do fóton emitido). Depois de ser promovido para a banda de condução através da transferência de energia do feixe de elétrons (1), um elétron pode sofrer dois tipos de decaimento: ou pode cair para um estado com característica de centro de recombinação (que capture lacunas) emitindo um fóton, ou pode ficar armazenado em um *trap* próximo da banda de condução. De lá o elétron pode voltar a ser promovido para a banda de condução por fenômenos térmicos ou infravermelhos, movimentando-se para a proximidade do centro de recombinação e decaindo depois de certo tempo (2). Quando o centro de recombinação fica próximo do *trap*, é possível a transição direta (3). A transição (4) mostra a excitação de vários níveis não luminescentes, com transições intermediárias não radiantes, que provocam a luminescência de um único nível ativador.

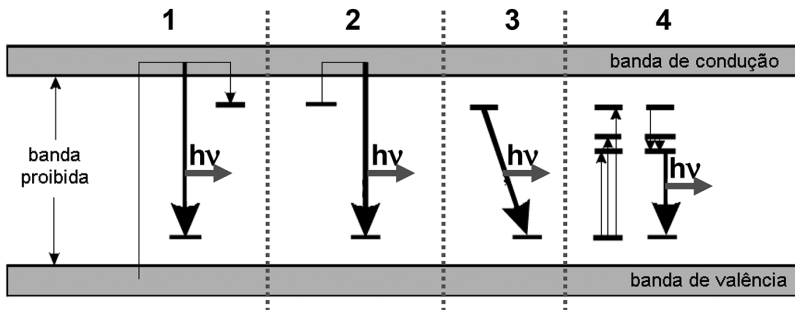


Figura 1

Esquema da produção de CL em cristais. 1 – decaimento CL da banda de condução (BC) para um centro de recombinação com emissão de fóton, ou para um trap; 2 – decaimento CL atrasado por permanência no trap e promoção para a BV por fenômenos térmicos; 3 – decaimento CL direto do trap para um centro de recombinação na proximidade; 4 – excitação de níveis não luminescentes e decaimento CL apenas do nível ativador. Adaptado de [2].

Dependendo da diferença de energia, os estados na banda proibida podem ser classificados como defeitos rasos ou defeitos profundos. Os defeitos rasos são devidos à inserção de terras raras ou de alguns metais de transição. Vacâncias, átomos intersticiais, deslocamentos, falhas de empilhamento, contornos de grão ou precipitados geram defeitos profundos. Muitas vezes os elétrons (ou as lacunas) ficam presos em um desses defeitos, até que por algum fenômeno o portador de carga contrário (lacuna ou elétron) chega ao mesmo local permitindo a liberação da energia na forma de um fóton (centro de recombinação).

Poucos minerais apresentam CL intrínseca, um deles é a scheelita, em que William Crookes (físico inglês, 1832-1919) conseguiu visualizar o impacto de raios catódicos (feixe de elétrons), emitindo luz de cor azul claro brilhante. Outros minerais apresentam CL extrínseca, provocada por defeitos e centros de recombinação. Em amostras de zircão, por exemplo, a CL permite distinguir zonações devidas a diferentes pulsos de crescimento, eventualmente associados a diferentes contaminações com terras raras. As impurezas que causam CL são denominadas “ativadoras”, e além das terras raras podem ser alguns metais de transição (por exemplo, Mn). Outras impurezas são supressoras da CL (*quencher*), das quais a mais abundante é o elemento ferro [2, 3].

Uma vantagem importante de obter imagens de CL é poder correlacioná-las com aquelas obtidas por elétrons retro-espalhados, comparando os efeitos de atividade óptica com o contraste de número atômico. Porém frequentemente os teores dos elementos ativadores da CL estão presentes em teores tão baixos, que não causam mudança perceptível no número atômico médio e o contraste obtido nas duas técnicas apresenta zonações diferentes.

2 | Instrumentação necessária

A CL é um efeito tênue e os fótons emitidos pelo impacto do feixe de elétrons devem ser coletados com muita eficiência. Para este fim um espelho parabólico é aproximado da superfície da amostra, de tal forma que o ponto de impacto dos elétrons fique localizado no foco da parábola e o feixe de luz paralelo possa ser focalizado para o detector. Um esquema da configuração está mostrado na figura 2.

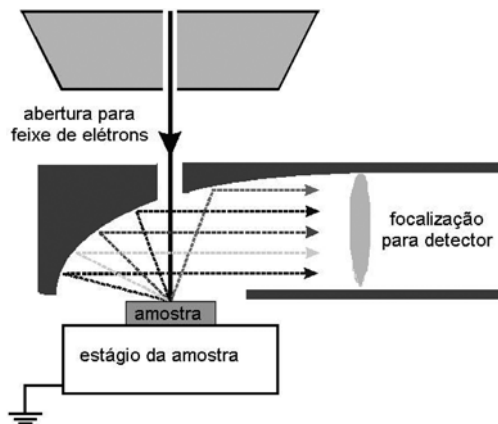


Figura 2

Esquema do espelho parabólico e da trajetória dos raios CL provenientes da amostra e direcionados pelo espelho para o detector.

A CL é por sua natureza um sinal colorido e pode ser coletado em diferentes níveis. A opção instrumental que exige o nível de sofisticação menor é registrar apenas a intensidade da luz emitida ponto a ponto, gerando

uma imagem em tons de cinza, que não contém informação espectral nem de coloração do efeito catodoluminescente. Se o registro de imagens vai ser a cores ou em tons de cinza depende da configuração do equipamento.

Para uma mera visualização das cores da CL pode-se utilizar um método mais elaborado, através da aquisição de três imagens simultâneas utilizando filtros vermelho, verde e azul. Quando as três imagens são re-combinadas com suas respectivas intensidades em vermelho, verde e azul, se obtém uma imagem de CL colorida, porém sem detalhes espectrais.

O máximo de informação é obtido quando se utiliza um espectrômetro no lugar do detector e se obtém um espectro completo para cada pixel da imagem (modo denominado de “hiper-espectral”, análogo aos espectros EDS obtidos neste modo: ver capítulo 8, figura 13). Este modo é relativamente demorado na aquisição e gera um arquivo de dados bastante grande. Tem a vantagem de preservar toda a informação espectral para análise *offline* posterior. Pode-se utilizar o espectrômetro também como monocromador, e fazer a imagem de apenas uma banda luminosa, discriminando as regiões onde esta frequência é emitida.

Na figura 3 está mostrada a fotografia o interior da câmara do MEV com o detector de CL que foi utilizado para obtenção das imagens neste capítulo. Pode-se reconhecer o espelho parabólico (1) colocado abaixo da peça polar (2). Os detectores de elétrons retro-espalhados (3), de elétrons secundários (4) e de raios X característicos (5) também estão aparentes na imagem. A amostra, quando inserida, fica logo abaixo do espelho parabólico.

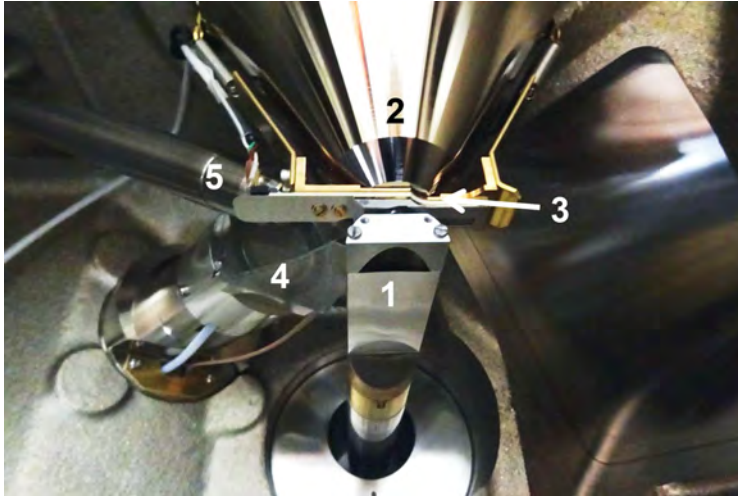


Figura 3

Vista inferior da base da coluna na câmara do MEV com: 1 – o detector de CL inserido para análise; 2 – a peça polar; 3 – o detector de elétrons retro-espalhados; 4 – o detector de elétrons secundários; 5 – o detector EDS.

3 | Exemplos de aplicação

3.1 | Amostra utilizada

A amostra utilizada foi metalizada, tendo em vista que na configuração do MEV com detector de CL disponível no Laboratório de Geologia Isotópica o detector de elétrons retro-espalhados ficava obstruído pelo detector de CL e não era possível fazer as análises em baixo vácuo. Os resultados apresentados são de um fragmento de geodo com uma região de ágata bandada e outra com cristais macroscópicos (com tamanho aproximado de 2-3 mm) de quartzo opticamente transparente (figura 4). As imagens de CL foram obtidas em apenas uma amostra.

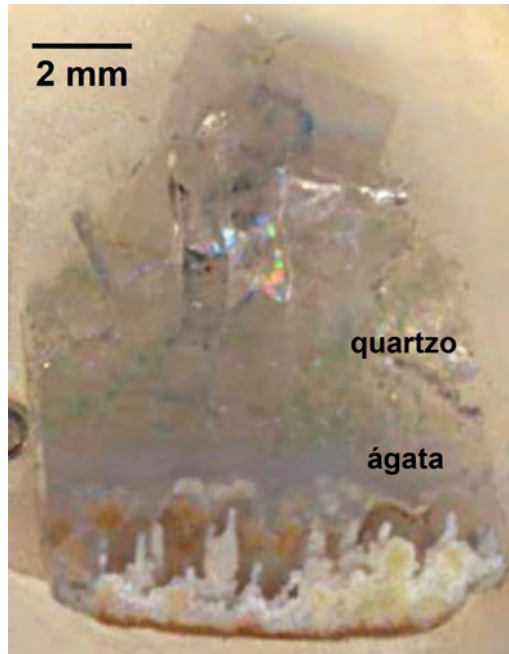


Figura 4

Fotografia do fragmento de geodo utilizado como amostra: as regiões com quartzo e ágata estão indicadas.

3.2 | Resultados

A região de ágata bandada da amostra mostrou uma CL tênue, que facilmente ficava obliterada pela presença de qualquer fragmento de material com CL mais intenso (por exemplo, restos de grão de diamante provenientes do polimento). Mesmo o quartzo bem cristalizado tem CL muito mais intensa, de modo que ficava impossível obter imagens com as duas regiões presentes simultaneamente. A CL da ágata está mostrada na figura 5a e a imagem de elétrons secundários da mesma região na figura 5b. Para avaliar se as variações de CL eram devido a contaminações de outros elementos detectáveis com um espectrômetro EDS, a região de ágata bandada foi analisada em outro MEV. O mapeamento de 90 minutos com um detector do tipo SDD não mostrou contaminantes. Os contrastes na figura 5b provavelmente se devem a variações de densidade das diferentes bandas da ágata.

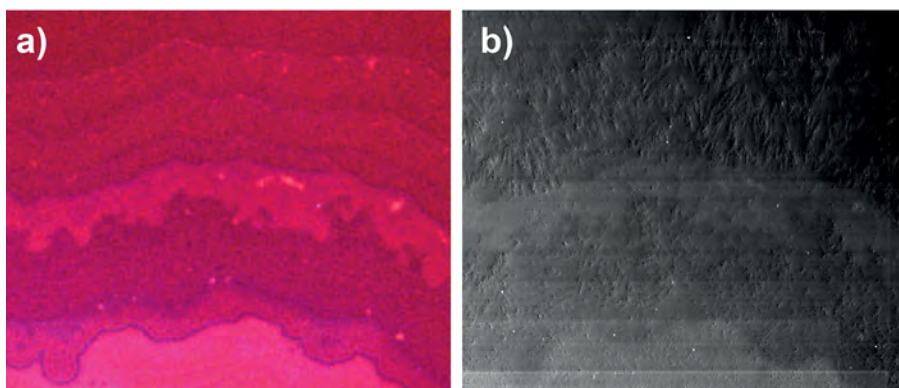


Figura 5

a) Imagem CL da região de ágata bandada; b) micrografia SEI da mesma região.

A região de cristais translúcidos de quartzo (figura 6a) mostrou um sinal de CL muito mais intenso que a ágata. Os cristais são identificáveis com sua CL vermelha, e nos defeitos de superfície (figura 6b) micro-grãos de polimento (diamante) retidos nas fissuras apresentam CL azul intensa.

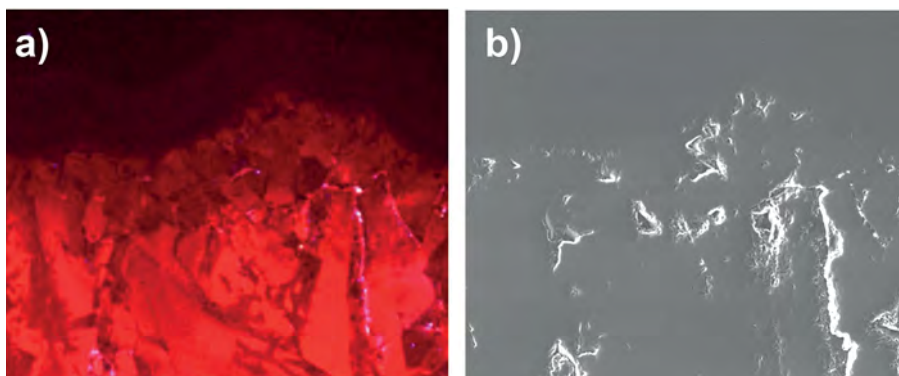


Figura 6

a) Imagem CL do quartzo, logo abaixo da região de ágata bandada; b) micrografia SEI da mesma região.

4 | Discussão e conclusões

Detectores de CL acoplados a microscópios eletrônicos de varredura ou de microsondas eletrônicas permitem análises complementares importantes para o estudo de proveniência e de contaminações, de zonações e de diferentes pulsos de crescimento de minerais que apresentam o fenômeno de CL.

Referências bibliográficas

- [1] YACOBI, B.G., HOLT, D.B.; Cathodoluminescence of inorganic solids; Plenum Press, New York, 1990.
- [2] KRBETSCHKEK, M.R., GOETZE, J., DIETRICH, A., TRAUTMANN, T.; Spectral information from minerals relevant for luminescence dating; Radiation Measurements 27 (5/6): 695-748, 1997.
- [3] BOGGS, S., KRINSLEY, D.; Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks; Cambridge University Press, 2006.

Capítulo 13

Testes instrumentados de dureza

Eduardo Blando, Marcos A.Z. Vasconcellos

Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

marcos@if.ufrgs.br

Resumo

A medida de dureza fornece importantes informações sobre as propriedades mecânicas dos materiais, tais como resistência ao desgaste, ductilidade e tenacidade. Os testes instrumentados de dureza (TID) correspondem ao estado da arte das medidas de dureza. A técnica pode ser utilizada para a caracterização das propriedades mecânicas de gemas. Para exemplificar o uso desta técnica nestes materiais, apresentamos resultados de TID em gemas de opala e quartzo do estado do Rio Grande do Sul.

Palavras chave: Dureza, Teste instrumentado de dureza, gemas

1 | Introdução

A dureza é uma medida da resistência do material a uma deformação permanente produzida pela aplicação de uma força uniaxial sobre uma ponteira (de vários formatos). A dureza é uma manifestação de várias propriedades mecânicas dos materiais e que podem atuar de forma combinada, tais como a ductilidade, a resistência à abrasão, o limite convencional de escoamento, o limite de resistência à tração, a resiliência e a tenacidade [1]. Cada uma destas propriedades tem maior ou menor relevância dependendo da aplicação do material, o que resulta em diferentes definições da dureza.

Na engenharia de materiais a dureza é definida como a resistência à penetração ou indentação de uma ponteira de diamante com forma e dimensões conhecidas quando pressionada com determinada força contra o material. Quanto maior a depressão causada menor é a dureza. Na Geologia a dureza é frequentemente relacionada com a resistência do material ao riscamento. A escala Mohs foi desenvolvida por Friedrich Mohs em 1820 para permitir uma comparação qualitativa entre minerais. Aos materiais testados são atribuídos números em uma escala de 1 até 10, onde o diamante recebe o valor máximo de 10 e o talco o valor 1. Neste método, o teste classifica o material entre dois números da escala Mohs conforme pode ser riscado ou não pelos dois padrões [2].

Embora existam outros métodos para medir a dureza dos materiais [1], os dois apresentados acima merecem destaque na caracterização de gemas para utilização em joias.

O método desenvolvido por Mohs mostra algumas limitações, uma vez que é semiquantitativo, apresenta alguma arbitrariedade na escolha dos padrões e o ato de riscar uma gema lapidada não é desejável. Para superar estas limitações, apresentamos neste capítulo os métodos dinâmico e estático de medir quantitativamente a dureza de um material.

No método dinâmico, ou teste instrumentado de dureza (TID), a profundidade da indentação é registrada a cada pequeno aumento da força aplicada e, conhecendo-se a geometria da ponteira, pode-se determinar a área da indentação e consequentemente o valor de dureza. Neste método, a área indentada é calculada e não obtida a partir da análise de imagens como no teste Vickers. Esta diferença garante uma importante vantagem ao método dinâmico que pode determinar também o módulo de elasticidade.

No método estático enfatizamos o teste Vickers no qual uma carga com valor predeterminado é aplicada ao indentador produzindo uma impressão de dimensões micrométricas, que é visível apenas com o uso de instrumentos ópticos. Determinando a área da depressão formada pela aplicação da carga, são obtidos valores quantitativos de dureza em vários tipos de materiais.

Tendo em vista a grande variabilidade nos métodos de medida e definições de dureza, muitos trabalhos procuram estabelecer relações aproximadas entre as diferentes escalas de dureza para permitir comparações [3]. De interesse para este estudo são os trabalhos de Hodge [4] e Broz [5], que realizaram estudos de microdureza estática e dinâmica para a caracterização dos minerais utilizados como padrões da escala Mohs. Os autores mostraram que não existe uma relação linear entre os resultados de TID e número Mohs em toda a escala de dureza, mas apenas uma correlação parcial entre as medidas de microindentação estática e dinâmica e os valores da escala Mohs. Esta correlação parcial é utilizada neste capítulo para situar os valores de TID dos materiais geológicos investigados dentro da tradicional escala Mohs.

Neste capítulo apresentamos os princípios físicos da técnica de medida de dureza focando principalmente o método dinâmico. O método estático será também descrito tendo em vista que muitos laboratórios ainda o utilizam em metais. Os detalhes do equipamento, das amostras e os resultados de dureza obtidos são apresentados nas seções subsequentes. As conclusões apontam para a versatilidade da técnica de dureza instrumentada na caracterização das propriedades mecânicas das gemas avaliadas neste estudo.

2 | Testes de dureza

2.1 | Método dinâmico (teste instrumentado de dureza)

O teste instrumentado de dureza consiste na aplicação de uma carga ao indentador até um valor máximo, medindo continuamente tanto a carga quanto o seu deslocamento até a profundidade máxima ($x_{\text{máx}}$). A partir deste ponto, a carga é lentamente removida e o seu valor e o do deslocamento vertical da ponteira são registrados novamente. Uma curva típica de carga e descarga de uma medida instrumentada de dureza é mostrada na figura 1.

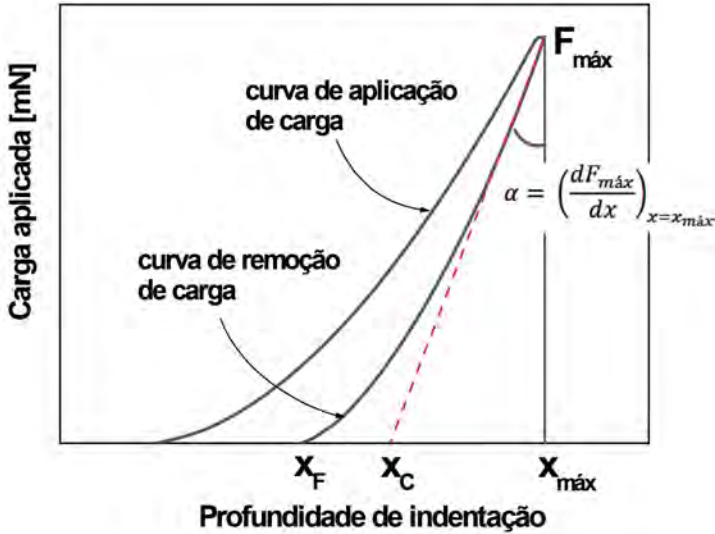


Figura 1
Curva de carga e descarga de um indentador em função da profundidade de indentação.

A forma desta curva depende da geometria do indentador, da temperatura ambiente e das propriedades mecânicas do material. A intersecção da reta tangente à porção superior da curva de descarga (reta vermelha tracejada na figura 1) com a abscissa define a profundidade de contato (ou profundidade plástica, x_C). O deslocamento atinge seu valor final (x_F) quando a força atinge o valor zero. Esta profundidade corresponde ao ponto em que a ponteira perde o contato com o material e define a deformação permanente causada pelo indentador.

No presente estudo foi utilizado um indentador Berkovich cuja forma geométrica é uma pirâmide de três lados, representada na figura 2.

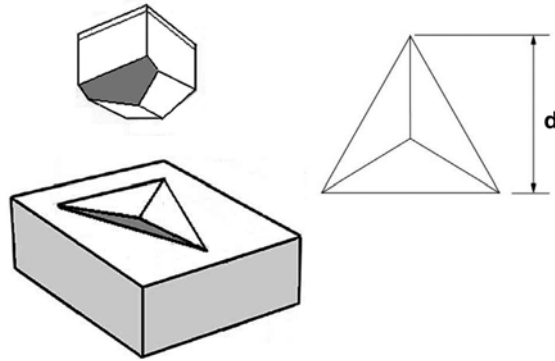


Figura 2
Representação da forma da ponteira tipo Berkovich e a marca impressa na amostra.

O procedimento para o cálculo de dureza e módulo de elasticidade é baseado na análise da curva de descarga ao redor do máximo de aplicação da carga. No modelo de deformação utilizado [6], estes parâmetros são calculados a partir da medida da carga máxima (F_{\max}), do deslocamento máximo (x_{\max}) e da rigidez do contato (α) (ver figura 1). As duas primeiras quantidades são obtidas diretamente das curvas de carga e descarga enquanto a terceira é obtida ajustando-se a inclinação no terço superior da curva de descarga. A profundidade de contato, a partir da qual se calcula a área da impressão, é obtida destas três quantidades. A dureza dinâmica é obtida da relação 1:

$$H = \frac{F_{\max}}{A_C} \quad (1)$$

onde F_{\max} é a carga máxima aplicada e A_C é a área projetada da indentação na profundidade de contato x_C calculada pela equação 2:

$$x_C = x_{\max} - \beta \left[\frac{F_{\max}}{\alpha} \right] \quad (2)$$

onde β é uma constante que depende da forma geométrica do indentedor e α é a inclinação da reta tangente à curva de descarga na figura 1. A área é obtida da relação $A_C = \delta(x_C)^2$, onde δ é uma constante que depende da geometria do indentedor.

Além da medida de dureza, a técnica de medida dinâmica pode ser usada para determinar o módulo de elasticidade do material. Para isto, utiliza-se o módulo de elasticidade reduzido, definido por Hertz [6], dado pela equação 3:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3)$$

sendo E o módulo elástico e ν a razão de Poisson da amostra e o índice i se refere às mesmas propriedades para o material do indentador. O valor de E_r esta relacionado com a inclinação da curva de descarga conforme a relação 4:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\alpha}{\sqrt{A_c}} \quad (4)$$

2.2 | Método estático

O método estático de indentação para a medida de dureza consiste em aplicar uma carga uniaxial a um penetrador contra a superfície do material que se quer medir a dureza. O indentador Vickers de diamante tem a forma de uma pirâmide quadrada com faces opostas que fazem entre si um ângulo de 136° (ver figura 3). A medida da dureza corresponde a um valor que indica a resistência do material à deformação plástica, obtida pela razão entre a carga aplicada e a área da impressão deixada no material. A impressão da base da pirâmide é medida após a retirada do indentador utilizando, por exemplo, um microscópio óptico com régua graduada em sua ocular. Uma vez que sua geometria é conhecida, é possível obter a profundidade da impressão. A dureza Vickers (HV) é dada por pela equação 5:

$$HV = \frac{2F}{d^2} \operatorname{sen}\left(\frac{136^\circ}{2}\right) = 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

onde d é o comprimento das diagonais da impressão e F a força aplicada [1].

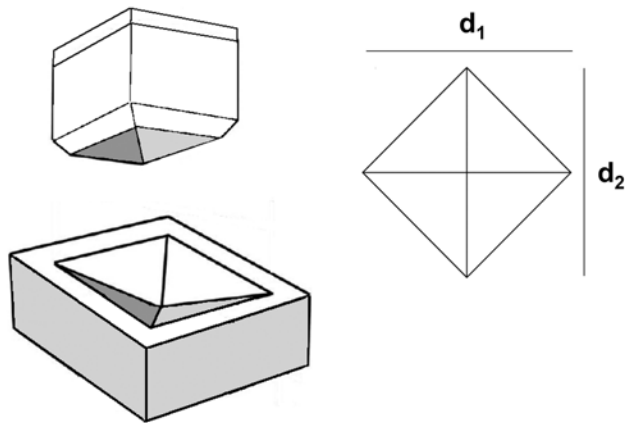


Figura 3

Representação da forma da ponteira tipo Vickers e a marca impressa na amostra, com a indicação das diagonais de medida para obtenção do valor de área.

3 | Materiais e Métodos

3.1 | Amostras

As amostras de referência escolhidas para avaliar a qualidade dos resultados das medidas de dureza foram uma amostra de sílica fundida e um cristal de quartzo cortado e polido de forma a permitir indentações no plano (001). As gemas utilizadas para exemplificar o potencial da técnica de medida de dureza foram quatro amostras de opala e uma de quartzo, todas do estado do Rio Grande do Sul. As amostras de opala apresentam cores variadas, conforme pode ser observado nas imagens apresentadas na figura 3 do capítulo 9. O quartzo contém grãos transparentes, com dimensões milimétricas, localizados sob a estrutura bandada da ágata de um geodo (figura 4 do capítulo 12). As gemas foram embutidas em resina epóxi e polidas até um acabamento com pasta diamantada com tamanho de grão de $0,25 \mu\text{m}$.

3.2 | Equipamento utilizado

O equipamento utilizado nos testes foi um ultra microdurômetro marca Shimadzu modelo DUH 211S, mostrado na figura 4. O sistema é constituído por três componentes básicos: i) um indentador de diamante com forma de pirâmide com três lados (tipo Berkovich); ii) um atuador, que controla a aplicação da força e iii) um sensor para a medida do deslocamento vertical do indentador. O sistema permite a aplicação de forças na faixa entre 0,1 mN e 1960 mN, com uma resolução de 0,196 μ N. Os valores de profundidade de indentação podem atingir até 10 μ m. O equipamento permite diferentes tipos de testes, tais como ciclos de aplicação de cargas, diferentes tempos de permanência da carga, etc.

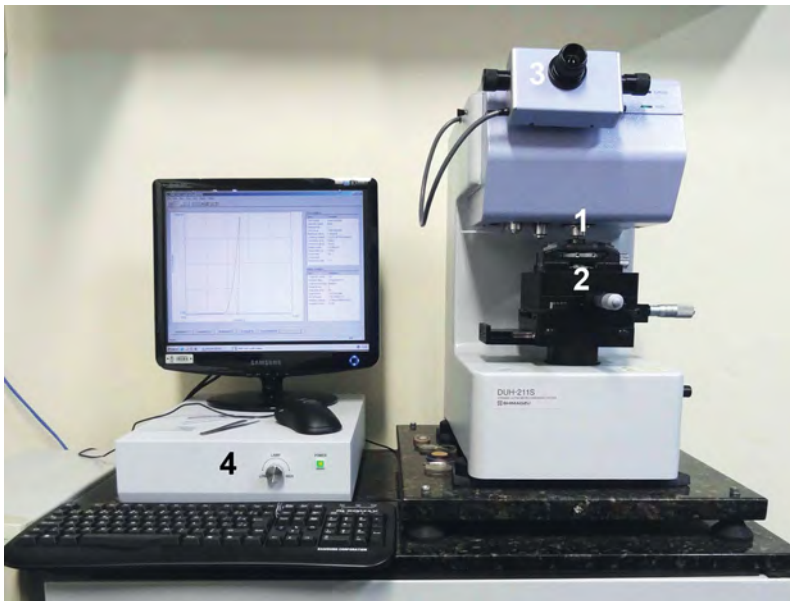


Figura 4
Ultra microdurômetro Shimadzu DUH211S; 1 – indentador; 2 – porta-amostras, 3 – ocular, 4 – controlador.

4 | Resultados

Normas técnicas como a ASTM E2546–07 [7] e ISO 14577-1 indicam procedimentos de calibração dos equipamentos de diferentes fabricantes bem como sugerem amostras de referência e protocolos de medidas. Estes procedimentos foram aplicados em uma amostra de sílica fundida, que é um material de referência frequentemente utilizado devido às seguintes características: i) facilidade de obtenção; ii) custo baixo; iii) planicidade da superfície; iv) não sujeito à oxidação; v) isotrópico. Os resultados dos testes instrumentados de dureza nessa amostra são apresentados na tabela 1 e comparados com os valores da norma ASTM [7]. Na tabela também são comparados os resultados de TID realizadas no plano (001) de uma amostra de quartzo com os resultados de Broz [5].

Tabela 1. Dureza e módulo de elasticidade do presente estudo e da literatura (em itálico).

Amostra	Dureza Dinâmica (GPa)	Módulo Elasticidade (GPa)
Sílica fundida	9,8 ± 0,5 <i>9,38 ± 0,07 [7]</i>	73 ± 2 <i>71,55 ± 0,41 [7]</i>
Quartzo (001)	14,1 ± 0,6 <i>14,54 ± 0,42 [5]</i>	118 ± 2 <i>117,6 ± 2,7 [5]</i>

Carga máxima aplicada de 100 mN

Os resultados mostraram boa concordância e atestam a correta calibração do equipamento, indicando o acerto dos procedimentos adotados no presente estudo.

A escolha da carga para a realização de todas as medidas foi definida após observação das impressões produzidas nas amostras de opala utilizando diferentes valores de carga. Ocorre que além das deformações plástica e elástica geradas durante o processo de aplicação de carga nas medidas de dureza, podem ocorrer também fraturas. Este efeito pode ser observado na figura 5, onde são apresentadas imagens de MEV no modo de elétrons secundários de uma opala que foi submetida a cargas de 1900, 1000, 750, 500, 300 e 100 mN.

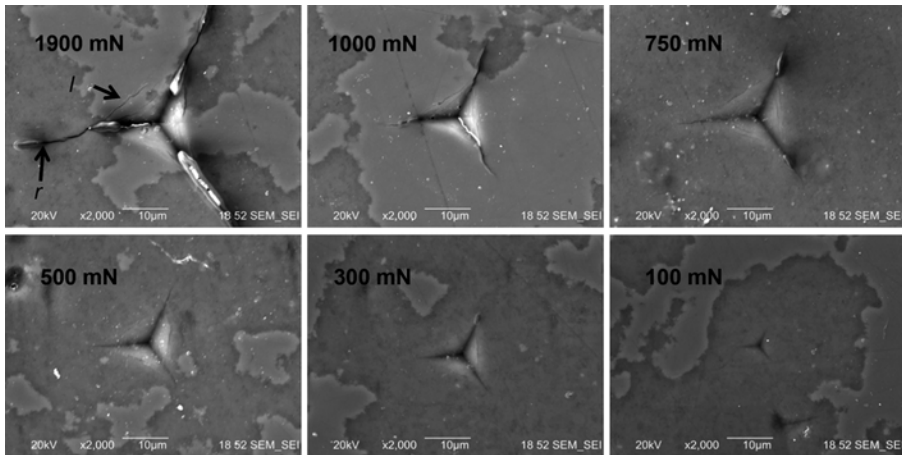


Figura 5

Micrografias SEI das impressões provocadas pelo indentador Berkovich nos testes instrumentados de dureza com cargas de 1900, 1000, 750, 500, 300 e 100 mN. As setas na micrografia da indentação com carga de 1900 mN indicam as fraturas radiais (r) e laterais (l).

Conforme se observa nas imagens da figura 5, as indentações com cargas maiores produzem trincas radiais que se propagam a partir dos vértices das indentações e eventualmente se observa a formação de fraturas laterais. As indentações realizadas com 100 mN não produzem trincas nas amostras de opala, de modo que foi escolhido este valor para a realização de todas as medidas instrumentadas de dureza.

Na sequência, as amostras foram submetidas a testes de ciclo de carga (até 100 mN) e descarga conforme exemplificado na figura 6, para as amostras de opala e sílica fundida. Na carga máxima, o indentador foi mantido em contato com a amostra durante 5 s. Foram realizadas dez medidas de dureza em cada amostra, com uma distância mínima de 20 µm entre cada indentação para evitar a interferência dos campos de tensão entre indentações vizinhas.

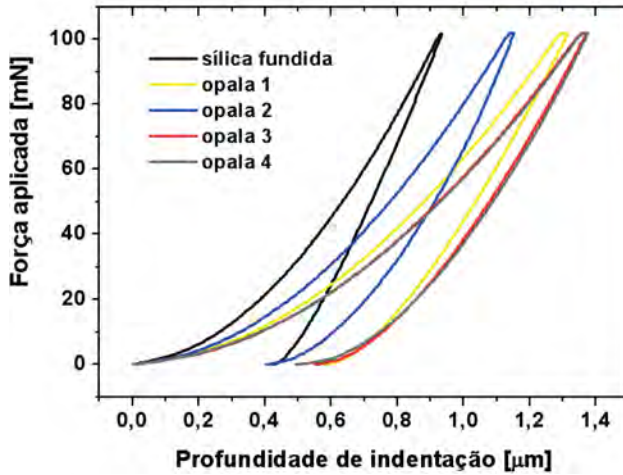


Figura 6

Ciclos de carga e descarga representativos para sílica fundida e amostras de opala (mesma numeração de amostras dos capítulos 8-11).

As curvas de carga e descarga mostram a diferença entre o quartzo, mais duro, e as amostras de opala, que mostram comportamento semelhante com diferença para o caso da amostra 2. Esta diferença de comportamento nas curvas de carga e descarga é verificada nos valores quantitativos de dureza obtidos nos testes instrumentados, apresentados na tabela 2, juntamente com os resultados dos módulos de elasticidade das amostras de opala e quartzo do geodo. As identificações de fases apresentadas nos capítulos 10 e 11 mostram que a opala 2 é do tipo cristobalita, enquanto que as outras são do tipo cristobalita-tridimita. Não foram encontrados na literatura resultados de dureza dinâmica para opala, mas apenas resultados de dureza Mohs. A última coluna da tabela 2 situa os valores de TID na escala Mohs para as amostras de opala e quartzo utilizando a correlação entre dureza dinâmica e dureza Mohs observada no trabalho de Broz [5].

Tabela 2. Dureza dinâmica, módulo de elasticidade e dureza Mohs do presente estudo e da literatura (em itálico).

Amostra	Dureza Dinâmica (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza Mohs*
Opala 1	4,6 ± 0,1	38,3 ± 0,2	4,5
Opala 2	5,6 ± 0,1	52,7 ± 0,5	4,7
Opala 3	4,1 ± 0,2	34,0 ± 0,6	4,4
Opala 4	4,1 ± 0,2	35,7 ± 1,3	4,4
Quartzo**	13,2 ± 0,9	103,2 ± 2,5	6,5
Quartzo (001)	14,1 ± 0,6 <i>14,54 ± 0,42 [5]</i> <i>14 [6]</i>	118 ± 2,2 <i>117,6 ± 2,7 [5]</i> <i>124 ± 0,54 [6]</i>	7 <i>7 [5]</i> <i>6,7 [6]</i>

* Conversão utilizando as medidas da referência [5]; carga máxima aplicada de 100 mN

** Quartzo sem orientação definida

5 | Discussão

Os testes instrumentados de dureza em amostras de opala mostram duas amostras com valores iguais de dureza (4,1 GPa), uma com 12% e outra com 46% a mais. Para estas amostras, não foram encontradas na literatura medidas instrumentadas de dureza e módulo de elasticidade. Para situar os valores de dureza do presente trabalho para a escala Mohs e comparar com valores da literatura, utilizamos o trabalho de Broz [5] para converter os valores de TID supondo uma relação linear entre as duas escalas no intervalo que vai de 4 (fluorita) a 7 (quartzo) na escala Mohs. Os baixos valores encontrados nas amostras de opala estudadas podem estar relacionados com efeitos de variação de fração cristalina e de quantidade de água na estrutura. O quartzo apresentou valores de dureza compatíveis com os dados da literatura, mas os valores de módulo de elasticidade apresentaram valores até 20% menores. Esta diferença pode ser atribuída a efeitos de anisotropia uma vez que nestas amostras não se conhece a orientação dos planos cristalográficos onde foram realizadas as indentações.

Além da caracterização das propriedades mecânicas de minerais de uma forma geral, as impressões de dimensões micrométricas gravadas nas

gemas pelo indentedor podem ser utilizadas como um código de identificação que pode substituir a identificação de gemas por marcação a laser. A figura 7 apresenta um exemplo da forma de marcação para identificação de gemas baseada no código binário com 5 *bits*, permitindo neste caso a utilização de 32 valores (2^5). Combinações maiores podem ser criadas utilizando mais *bits*, dependendo da necessidade de codificação.

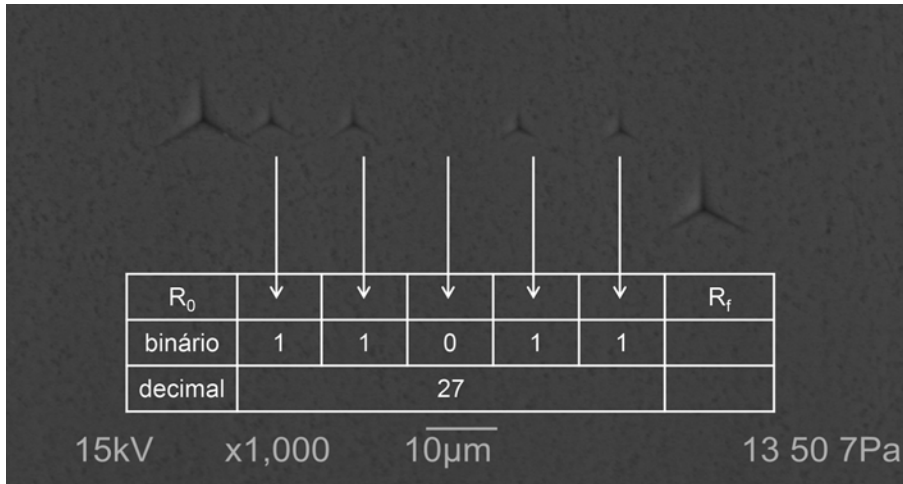


Figura 7

Micrografia BEI em modo de baixo vácuo das indentações realizadas com carga de 100 mN em amostra de opala e esquema de marcações baseado no código binário com 5 bits. As setas indicam as posições em que a marca da indentação significa "1" e a ausência da marca significa "0".

Na figura 7 as indentações maiores servem com referência de início (R_0) e fim (R_f) de leitura. As indentações menores são realizadas a cada 10 micrômetros, uma vez que o equipamento permite um controle preciso da distância entre as impressões. A presença de uma indentação indica o código binário 1 e sua ausência o código zero. No exemplo o código binário 11011 corresponde ao número decimal 27, conforme a conversão de números binários para decimais na tabela 3. As marcações somente serão visíveis com o uso de microscópio óptico ou eletrônico.

Tabela 3. Conversão de números binários para decimais (5 bits)

Posições de impressão	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	
Potências de 2	2 ⁴	2 ³	2 ²	2 ¹	2 ⁰	
A: Valor decimal	16	8	4	2	1	
B: Valor do bit	1	1	0	1	1	soma
Soma dos produtos (A x B)	16	8	0	2	1	27

6 | Conclusões

Apresentamos neste capítulo os princípios básicos da medida instrumentada de dureza e do método estático. Testes instrumentados de dureza foram usados para a caracterização de amostras de referência, opala e quartzo originárias do estado do Rio Grande do Sul.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade das amostras de referência são compatíveis com os encontrados na literatura e atestam a boa qualidade dos resultados obtidos para as gemas. Não foram encontrados na literatura valores de dureza ou módulo de elasticidade para amostras de opala. O quartzo analisado apresentou valores compatíveis com a literatura.

As medidas de dureza podem ser utilizadas para definir estratégias de lapidação das gemas, para a caracterização de propriedades mecânicas em minerais e para avaliar o comportamento de fraturamento de minerais sob tensão. Foi proposta ainda uma codificação personalizada, utilizando indentações para imprimir informações nas gemas que garantam a sua rastreabilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da FINEP para a aquisição do microdurômetro, da FAPERGS e da CAPES para a bolsa de pós-doutorado (E. Blando) e a cessão de amostras pelo Labogem/UFRGS.

Referências bibliográficas

- [1] SURYANARAYANA, C.; *Experimental Techniques in Materials and Mechanics*; CRC Press. Taylor&Francis Group, 2011.
- [2] READ, P.G.; *Gemmology*, Third edition; Elsevier, 2005.
- [3] CALLISTER, W.D.; Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [4] HODGE, H.C., MCKAY, J.H.; The “microhardness” of minerals comprising the Mohs scale; *American Mineralogist* 19: 161-168, 1934.
- [5] BROZ, M.E., COOK, R.F., WHITNEY, D.L.; Microhardness, toughness, and modulus of Mohs scale minerals; *American Mineralogist* 91: 135–142, 2006.
- [6] OLIVER, W.C., PHARR, G.M.; *J. Mater. Res.* 7: 1564-1583, 1992.
- [7] ASTM E2546–07 - Standard Practice for Instrumented Indentation Testing, 2007.

Anexo 1

Glossário de unidades

Unidades de comprimento

1 m = 10^2 cm = 10^3 mm = 10^6 μ m = 10^9 nm

1 micrômetro ou μ m = 1 milionésimo de metro

1 nanômetro ou nm = 1 milionésimo de milímetro

Unidades de tempo geológico

1 Ma = 1 milhão de anos

1 Ga = 1 bilhão de anos

Unidades de massa ou fração de massa

1 quilograma ou kg = 10^3 g

1 quilate ou ct = 0,2 g ou 200 mg

1 ppm = 1 parte por milhão = 1 μ g/g = 10^{-6}

Unidades de peso (força peso)

1 Newton ou N = 1000 mN

1 quilogramaforça ou kgf = ~ força exercida por uma massa de 1 kg
no campo gravitacional terrestre = 10 N

Unidades de energia

1 eV= energia que um elétron adquire ao ser acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt

1 MeV= 1 milhão de eV

1 keV= mil eV

Unidades de pressão

1 Pascal ou Pa = 1 N/m² (unidade conveniente para baixas pressões)

1 mbar = 10⁻³ bar ou 1 milésimo da pressão atmosférica = 100 Pa

1 gigapascal ou GPa = 10 kbar (unidade conveniente para pressões altas)

Unidades de dureza

1 GPa = mN/(μm)² ou seja a força necessária (em mN) para produzir uma deformação (permanente) com área de 1 μm²

Anexo 2

Lista de amostras analisadas

Nome	Capítulo F = figura, T = tabela	Proveniência
Opala 1 ou OP 7-1	3T1, 8F11, 9F3, 10F4, 118, 13F6, 13T2	Fortaleza dos Valos, RS
Opala 2 ou OP 50-1	3T1, 8F11, 8F15, 9F3, 10F4, 11F8, 11F15 13F6, 13T2	Salto do Jacuí, RS
Opala 3 ou OP 47-1	8F11, 9F3, 10F4, 11F8, 11F9, 13F6, 13T2	Salto do Jacuí, RS
Opala 4 ou SJ2	3T1, 8F11, 9F3, 10F4, 11F8, 13F6, 13T2	Salto do Jacuí, RS
Opala sintética	7F4	Sem origem definida
Calcita	7F8b, 10F3b	Distrito Mineiro de Ametista do Sul
Gipsita	7F8a, 7F9, 10F3c	Santa Lúcia, município de Planalto
Fragmento Δ do Putinga	7F5, 8F7, 8F16, 10F6, 10F7	Putinga, RS (museu Luiz Englert, IGEO, UFRGS)
Fragmento 2 do Putinga	7F6, 8F14a	idem
Lâmina delgada e bulk Putinga	5F4, 8F9, bulk 11F7b, 11F11	idem
Placa de ágata	11F7a, 11F10	Soledade, RS
Ametista	7F7a, 10F3a	Quarai, RS
Citrino	10F3a	Quarai, RS
Quartzo (001)	10F3a, 13F6	Quarai, RS
Fragmento de geodo	12F4, 12F5, 12F6, 13T2	Salto do Jacuí, RS
Sílica fundida	13F6, 13T2	Origem desconhecida

Anexo 3

Glossário de siglas

ASTM American *Society for Testing and Materials*

BEI micrografia de elétrons retro-espalhados, do inglês *backscattered electron image*

CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCD câmara digital , do inglês *charge coupled device*

CL catodoluminescência

CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CPRM Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - Serviço Geológico do Brasil

DRX Difractometria de Raios X

EDS espectrômetro (de raios X) por dispersão em energia, do inglês *energy dispersive spectrometer*

ESEM MEV ambiental, do inglês *environmental scanning electron microscope*

FAPERGS Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul

FINEP Financiadora de Estudos e Projetos

GIXRD Difração de Raios X de incidência rasante, do inglês *grazing incidence X-ray diffraction*

GPS *Global positioning system*

IF Instituto de Física

IG Instituto de Geociências

IR Índice de Refração

ISO *International Organization for Standardization*

Labogem/UFRGS Laboratório de Gemologia do IG-UFRGS

LN luz natural

LP luz polarizada

LVSEM MEV de baixo vácuo, do inglês *low vacuum scanning electron microscope*

MCA contador multicanal, do inglês *multichannel analyser*

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura ou Microscópio Eletrônico de Varredura

Opala-A opala amorfa

Opala-C α -cristobalita ordenada com empilhamento de α -tridimita

Opala-CT α -cristobalita com empilhamento de α -tridimita

PDF banco de dados de fichas cristalográficas, do inglês *powder diffraction file*

PF Perda ao Fogo

PIXE emissão de raios X induzida por partículas, do inglês *particle induced X-ray emission*

PRONEX Programa de Apoio a Núcleos de Excelência

PROPESQ Pró-reitoria de pesquisa

PROEXT Pró-reitoria de extensão

ROI região de interesse, do inglês *region of interest*

RRUFF Banco de dados de informações cristalográficas, Raman, DRX

SDD espectrômetro por dispersão em energia do tipo SDD, do inglês *silicon drift detector*

SEI micrografia de elétrons secundários, do inglês *secondary electron image*

TID testes instrumentados de dureza

UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UVC luz ultravioleta de onda curta

UVL luz ultravioleta de onda longa

VPSEM MEV de pressão variável, do inglês *variable pressure scanning electron microscope*

WDS espectrômetro (de raios X) por dispersão em comprimento de onda, do inglês *wavelength dispersive spectrometer*



Impressão:

Rua Ramiro Barcelos, 2500
Porto Alegre/RS
(51) 3308 5083
grafica@ufrgs.br
www.ufrgs.br/graficaufrgs