



UFRR

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO EM FÍSICA**

MELANIE KALINE TRUQUETE

**IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA REGIÃO
DO AJARANI/ CAMPOS NOVOS**

Boa Vista

2013

MELANIE KALINE TRUQUETE

**IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA REGIÃO
DO AJARANI/ CAMPOS NOVOS**

Texto dissertativo apresentado como pré-requisito para obtenção de título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima.

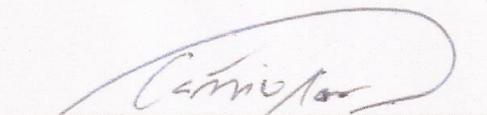
Orientador: Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio

Boa Vista
2013

MELANIE KALINE TRUQUETE

**IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS NA REGIÃO DO AJARANI/
CAMPOS NOVOS**

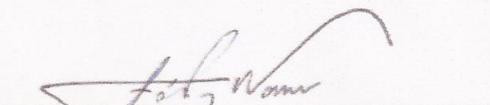
Texto dissertativo parcial apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Roraima como pré-requisito para obtenção de título de mestre, apresentado em 15 de agosto de 2013 às 14:30 horas, e avaliado pela banca examinadora apresentada a seguir:



Prof. Dr.^o Cássio Sanguini Sergio
(Presidente) Departamento de Física-UFRR



Prof. Dr.^o Roberto Câmara de Araújo
(Membro) Departamento de Física - UFRR



Prof. Dr.^o Fábio Luiz Wankler
(Membro) Departamento de Geologia - UFRR

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima)

T865i Truquete, Melanie Kaline
Identificação dos elementos terras raras na região do
Ajarani/Campos Novos / Melanie Kaline Truquete. – Boa Vista,
2013.
84 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Roraima, Programa de Pós-Graduação em Física.

1 – Minerais. 2 – Terras raras. 3 – Microscopia. 4 –
Difração. I - Título. II – Sergio, Cássio Sanguini (orientador).
CDU – 537

Dedico esta obra com gratidão a minha mãe por ter me ensinado o caminho do amor, da justiça, do respeito, da perseverança e da dignidade humana.
Ao meu namorado Sergio Mateus, pelo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTO

Não posso deixar de agradecer primeiramente a Deus, pois encontrei forças para prosseguir;

A realização do presente trabalho só foi conquistada devido às grandes parcerias. Com as colaborações de autarquias, empresas públicas e pessoas, as quais gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos:

- Ao professor Dr. Valdinar Melo, por acreditar na proposta do projeto; pela ajuda e força no trabalho de campo; por disponibilizar o laboratório, integralmente, para tratamento das amostras e pela confiança;
- À Dra. Lucy Takehara Chemale, coordenadora do Projeto Terras Raras do Brasil- CPRM, pela dedicação e entusiasmo no andamento do trabalho. Sempre disposta a me ensinar e orientar. Muito obrigada pela paciência, pelas correções e discussões dos resultados; Pelo tempo dedicado, sempre pacientemente a solucionar as minhas dúvidas, meu agradecimento especial;
À empresa pública CPRM, pela colaboração na realização das análises de MEV/BSE, bem como as discussões iniciais sobre o projeto de mestrado e parcerias, meus agradecimentos à Superintendência Regional de Manaus, à pessoa do PhD. Marcelo Esteves e Dr. Raimundo Gato;
- Ao Dr. Reiner Neumann, líder do grupo de pesquisa de Caracterização Tecnológica de Minérios e Materiais - CETEM, pela dedicação ao responder meus e-mails, pelo apoio e pelas sugestões, correções e orientação, muito obrigada!
- À Autarquia UNICAMP, Centro de Componentes Semicondutores, por ceder o laboratório para realização das medidas de MEV/EDS, sob orientação do pesquisador Dr. Alfredo Vaz, que não mediu esforços para essa parceria.
- À CAPES, pelos recursos em mim investidos durante o período que fui bolsista do mestrado;

- À UFAM, na pessoa de Carolina Michelin de Almeida, responsável pelo laboratório de Geologia, por possibilitar a realização de alguns processamentos de MEV/BSE, e ao técnico Bruno Cortez, que me auxiliou no procedimento experimental;
- À UFRR, pelos auxílios fornecidos para o trabalho de campo, bem como o apoio financeiro à partir da aprovação do projeto que possibilitou a ida à UNICAMP;
- Ao professor orientador Dr. Cássio Sanguini Sérgio pela confiança, apoio, paciência e orientação;
- Ao professores Roberto Câmara, pelas instruções quanto ao manuseio do equipamento de DRX e a Msc. Lorena Malta pelos esclarecimentos sobre geologia;
- À minha amiga Denise, pelas palavras de incentivo e todo apoio no decorrer deste trabalho;
- À amiga Caroline Nascimento pela ajuda no tratamento inicial das amostras;
- Ao colega Leandro Nascimento pela disponibilidade em me auxiliar com assuntos de química;
- Aos colegas de curso: Eronildo Castro, Jucylene Oliveira, Kayllens Lee Jonson, Emerson Amorim, Luis Silveira, Rochele Gomes e Gilmar Alves por termos caminhado juntos e fortalecidos;

Agradeço à minha família, minha mãe Ruth Rodrigues Sousa, por ter me ensinado os valores de uma vida honesta, pelo amor dedicado nos momentos de aflição e correria e por compreender o tempo que muitas vezes foi-lhe furtado nesta jornada; ao meu irmão Gabriel Machado por toda ajuda e força e ao meu namorado e amigo Sergio Mateus, pelo incentivo à fazer o mestrado, pela paciência no limitado tempo e pelo amor e compreensão ofertados à mim neste momento;

E por fim, aos meus amigos, que são verdadeiros irmãos!

Muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho será apresentado resultados de difração e raios X e de microscopia eletrônica de varredura acoplado a um dispersor de energia, em amostras de solos coletadas em cinco áreas específicas, a partir de resultados de anomalias radiométricas na vicinal -03, região do Ajarani, afim de identificar a assembleia mineralógica com ênfase aos minerais carreadores dos elementos terras raras. Estudos focando a identificação dos solos brasileiros com estes potenciais são importantes, uma vez que, esses elementos são propulsores de diversas tecnologias de ponta, com várias aplicações, que vão desde a metalúrgica à agricultura e atualmente, o custo de importação desses minérios tem aumentado sensivelmente, sendo alvo de interesse dos países desenvolvidos, alavancando intensa busca de novas jazidas. A técnica de Difração de Raios X consiste na incidência de raios X sobre uma amostra cristalina, tornando possível sua caracterização microestrutural, permitindo através de parâmetros instrumentais a analogia com as fichas catalogadas de cada mineral. Tratando do detalhamento destas amostras, a partir de análises semiquantitativas, a técnica de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retro-espalhados (MEV/BSE) tornou possível a identificação dos elementos químicos contidos nas amostras. Os resultados mostram que há ocorrência de elementos terras raras nas áreas estudadas, entretanto os resultados de difração não indicam as fases destes minerais, ademais, sugerem a presença dos principais minerais formadores de solos oriundos de rochas ígneas e metamórficas, o que reflete a geologia local.

Palavras-Chaves: Minerais, Terras raras, Difração de raios X, Microscopia.

ABSTRACT

In this work will be presented and results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy coupled with an energy dispersal in soil samples collected in five specific areas, from the results of radiometric anomalies in vicinal -03 region of Ajarani in order to identify the assembly with a special mineral carriers of the rare earth elements. Studies focusing on the identification of Brazilian soils with these potentials are important, since these elements are drivers of different technologies, with various applications, ranging from metals to agriculture and tu al men - you, the cost of importing these minerals has increased significantly, the target of interest to developed countries, leveraging intense search for new deposits. The technique of X-ray Diffraction is the incidence of X-rays over a crystalline sample, making possible microstructural characterization, allowing instrumental parameters using the analogy with the records cataloged each mineral. Treating the detailing of these samples from semiquantitative analysis, the technique of scanning electron microscopy back-scattered electron (SEM / BSE) made âât possible to identify the chemical elements contained in the samples. The results show that there is occurrence of rare earth elements in the studied areas, however the diffraction results do not indicate the phases of these minerals, moreover, suggest the presence of major soils forming minerals derived from igneous and metamorphic rocks, which reflects the local geology .

Key Words: Minerals, Rare Earths, Diffraction X-ray microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Mapa de localização e acesso	22
Figura 2.2	Pontos de estudo	23
Figura 2.3	Carta Geológica Roraima Central - Área de pesquisa ampliada	25
Figura 2.4	Representação da produção de radiação de freamento	29
Figura 2.5	Representação da produção de radiação característica	29
Figura 2.6	Curva de intensidade para raios X a partir de um alvo de molibdlênio operado a 35kV	30
Figura 2.7	Os sete sistemas cristalinos e as catorze redes de Bravais	32
Figura 2.8	Rede hexagonal compactada	34
Figura 2.9	Onda de raio X incidindo sobre um elétron livre	36
Figura 2.10	Ondas de raios X incidindo sobre um átomo	37
Figura 2.11	Fator de espalhamento atômico	38
Figura 2.12	Esquema da difratometria dos raios X	39

Figura 2.13 Esquema da coluna MEV	40
Figura 3.1 Amostra armazenadas em recipientes etiquetados	44
Figura 3.2 Amostra tratadas armazenadas nos recipientes	44
Figura 3.3 Amostra de solo reduzido ao pó	45
Figura 3.4 Equipamento de difração de raios X	46
Figura 3.5 Equipamento de difração de raios X - Unidade interna principal	46
Figura 3.6 Preparação das amostras e porta amostra posicionado no equipamento.	48
Figura 3.7 Solo sendo fixado no <i>stub</i>	49
Figura 3.8 Amostra sendo metalizada	49
Figura 4.1 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF10. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct -caulinita (01 – 0527), It -ilita (02 – 0050), Rt -rutilo (04 – 0551), Mvt -muscovita (07 – 0025), Gt -goethita (74 – 2195), Im -ilmenita (75 – 1207) e Qz -quartzo (85 – 0797) .	51
Figura 4.2 Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1 ..	52
Figura 4.3 Análise pontual de EDS do local 1	53
Figura 4.4 Análise pontual de EDS do local 2	53

Figura 4.5	Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1	..	54
Figura 4.6	Análise pontual de EDS do local 5	54
Figura 4.7	Análise pontual de EDS do local 6 com ocorrência de TRs	55
Figura 4.8	Análise pontual de EDS do local 7 com ocorrência de TRs	55
Figura 4.9	Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1	..	56
Figura 4.10	Análise pontual de EDS do Spot 1 da região 2 da amostra AF10_01	57
Figura 4.11	Análise pontual de EDS do Spot 2 da região 2 da amostra AF10_01	57
Figura 4.12	Análise pontual de EDS do Spot 3 da região 2 da amostra AF10_01	58
Figura 4.13	Análise pontual de EDS do local 5, 6 e 7 da região 2 da amostra AF10_01	.	58
Figura 4.14	Análise pontual de EDS do local 5 da região 2 da amostra AF10_01	59
Figura 4.15	Análise pontual de EDS do local 6 da região 2 da amostra AF10_01	59
Figura 4.16	Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica de superfície do ponto 02, área AF10. Indicação dos principais minerais identificados, e ficha de registro: Ct -caulinita (01 – 0527), It -ilita (02 – 0050), Rt -rutilo (04 – 0551), Mvt -muscovita (07 – 0025), Gt -goethita (74 – 2195), Im -ilmenita (75 – 1207) e Qz -quartzo (85 – 0797)	61
Figura 4.17	Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica de superfície do ponto 01, área AF10. Minerais identificados:caulinita(01 – 0527), ilita(02 – 0050),		

rutilo(04 – 0551), muscovita(07 – 0025) , goethita(74 – 2195), ilmenita(75 – 1207) e quartzo (85 – 0797)	62
Figura 4.18 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02	62
Figura 4.19 Análise pontual de EDS do local 1 da amostra AF10_02	63
Figura 4.20 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF_02	63
Figura 4.21 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02. Elementos na Tabela 4.4	64
Figura 4.22 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02. Elementos na Tabela 4.5	65
Figura 4.23 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF10. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct -caulinita (01 – 0527), It -ilita (02 – 0050), Rt -rutilo (04 – 0551), Mvt -muscovita (07 – 0025), Gt -goethita (74 – 2195), Im -ilmenita (75 – 1207), Zr -Zircão e Qz -quartzo (85 – 0797)	66
Figura 4.24 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_03	67
Figura 4.25 Análise pontual de EDS	67
Figura 4.26 Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_03	68
Figura 4.27 Análise pontual de EDS	68
Figura 4.28 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct -caulinita (01 – 0527), It -ilita (02 – 0050), Rt -rutilo (04 – 0551), Mvt -muscovita (07 – 0025), Gt -	

goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 70

Figura 4.29 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 70

Figura 4.30 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), e Qz-quartzo (85 – 0797) 71

Figura 4.31 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 72

Figura 4.32 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 72

Figura 4.33 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195), Qz-quartzo (85 – 0797) e An-Anortita(86 – 1706) .. 73

Figura 4.34 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 74

Figura 4.35 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 75

Figura 4.36 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 75

Figura 4.37 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 76

Figura 4.38 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 77

Figura 4.39 Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527),

It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797) 77

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
2	REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1	DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	22
2.1.1	Aspectos Fisiográficos e Geomorfológicos da Região	23
2.1.2	Geologia da Área	23
2.2	ELEMENTOS TERRAS RARAS	26
2.3	RAIOS X – ORIGEM E PRODUÇÃO	28
2.4	GEOMETRIA DOS CRISTAIS	31
2.5	OS MINERAIS	34
2.6	CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS - A DIFRAÇÃO DOS RAIOS X NOS CRISTAIS	35
2.7	LEI DE BRAGG E OS PEDRÕES DE DIFRAÇÃO	38
2.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	AMOSTRAS	42
3.1.1	Preparação das amostras	43
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	45
3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA	47
3.3.1	Mev/SE	47

3.3.2	Mev/BSE	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO E IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DA ÁREA AF10	50
4.1.1	Área AF10.01	50
4.1.2	Imagens MEV/BSE	52
4.1.3	Área AF10.02	60
4.1.4	Imagens MEV/BSE e EDS	62
4.1.5	Área AF10.03	66
4.1.6	Imagens MEV/BSE e EDS	66
4.2	MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF11	69
4.3	MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF12	71
4.4	MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF13	74
4.5	MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF14	76
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
	REFERÊNCIAS	81
	ANEXO	83

1 INTRODUÇÃO

Os estudos realizados com técnicas que permitem entender o mundo microscópico há muito tempo despertam interesses da comunidade científica em geral, sendo dessa forma responsáveis pelo enorme progresso alcançado no entendimento da evolução geológica do Planeta, além de diversos estudos direcionados à matéria e seu comportamento, bem como sua existência. Sendo assim, estudar a identificação dos minerais, assim como minérios, com a utilização a técnica de Difração de raios X e também de microscopia eletrônica de varredura acoplado ao espectrômetro de dispersão de energia representa uma grande motivação, não somente no aspecto geral dos resultados, mas por causa desses estudos poderem elucidar fenômenos experimentais não compreendidos macroscopicamente, viabilizando a caracterização microestrutural de um material.

Para a identificação dos minerais presentes em um material (para esse trabalho especificamente os materiais referenciados são os solos) a técnica de difração de raio X é bastante apropriada, pois permite o estudo das fases cristalinas presentes em um mineral, que só é possível devido aos seus átomos se ordenarem em planos cristalinos separados entre si, por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X.

No entanto, quando se trata do conhecimento dos elementos químicos que constituem determinado mineral, a microscopia eletrônica permitem a obtenção dos resultados químicos semiquantitativos.

A busca pelo grupo popularmente denominado Terras raras (TRs) vem ganhando espaço no Brasil. A retomada à procura por esses elementos em solos brasileiros é reflexo do súbito crescimento no custo de sua importação. Hoje, já se tem encontrado com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais que contém TRs e os estudos concentrados no descobrimento desses pontos tem crescido consideravelmente.

A presente dissertação visa a identificação de minerais carreadores de TRs bem como a assembleia mineralógica que constitui os solos dos pontos estudados na extensão da Vicinal 03 da Vila Campos Novos, área situada entre os municípios de Mucajaí e Iracema na região Ajarani. Estudos realizados na década de 90 apontam a ocorrência de minerais de alto valor econômico, o que sugere que estes estão associados com as litologias do Complexo Alcalino Apiaú, entretanto, estas ocorrências referem-se à áreas que estão inclusas na Reserva indígena Yanomami. Considerando estes Complexos, e resultados das assinaturas radiométricas disponíveis na literatura e ainda, diante de novos estudos sob coordenação da CPRM nesta região, que por sua vez, colaborou na realização deste trabalho, os pontos de estudo foram

definidos, com assinaturas pontuais que serão apresentadas no capítulo de Materiais e Métodos.

Os capítulos que compreendem essa dissertação estão divididos em três etapas: inicia-se com aspectos gerais, que consiste na fundamentação teórica que embasa este trabalho seguindo para a metodologia adotada para tratamento das amostras bem como aplicação das técnicas e por fim, a apresentação dos resultados e discussão.

Os aspectos gerais da região, são enfocados no capítulo que segue a introdução, (capítulo 2) com a localização e acesso da área de pesquisa, as serras principais, bem como o clima, as principais redes hidrográficas e os aspectos geomorfológicos. Assim como um breve apanhado da geologia regional do Ajarani e a geologia da área.

No terceiro capítulo serão apresentados os princípios que fundamentam a pesquisa através da literatura, visando apresentar as técnicas utilizadas neste trabalho. Entretanto, antes de sua aplicação, serão explanados, no item 3.1, os processos de origem e produção dos raios X, uma vez que as técnicas utilizadas estão diretamente relacionadas a esta radiação. A partir da seção 3.2 a literatura traz os conceitos que fundamentam as características dos cristais e sua representação estrutural. Com base no apresentado, inicia-se a seção que trata dos fenômenos de espalhamentos: por um elétron livre, de um único átomo e por fim por uma célula. Possibilitando assim, o entendimento dos processos que explicam a identificação dos minerais pela técnica de difração de raios X, e por fim, um apanhado introdutório da técnica de microscopia eletrônica de varredura com análises pontuais de EDS.

O quarto capítulo expõe os materiais utilizados para os procedimentos de coleta e de tratamento das amostras. Com o relato da preparação realizada para a submissão aos métodos adotados e, conseqüentemente, a obtenção dos espectrômetros. Assim, os procedimentos que foram realizados, desde a coleta das amostras à preparação das lâminas para a submissão ao equipamento para identificação dos minerais, e também dos elementos químicos presentes nas amostras, serão relatados.

No quinto capítulo, serão apresentados os resultados obtidos, que serão expostos a partir das áreas estudadas. Os resultados de difração de raios X para todos os pontos de coleta na fração silte/argila e os da microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados, que possibilita a identificação de elementos traços presentes em uma amostra, como a ocorrência dos TRs, nas amostras que apresentaram maiores contagem radiométricas, a qual recebeu o nome de AF10. Após a apresentação dos resultados dessa área e suas respectivas discussões, as demais análises, das áreas: AF11, AF12, AF13 e AF14, serão apresentadas e discutidas, e por fim, com a apresentação da tabela com resultados de MEV/EDS realizados a partir de imagem topográficas, apenas com a indicação dos elementos predominantes nos pontos realizado EDS.

1.1 OBJETIVOS

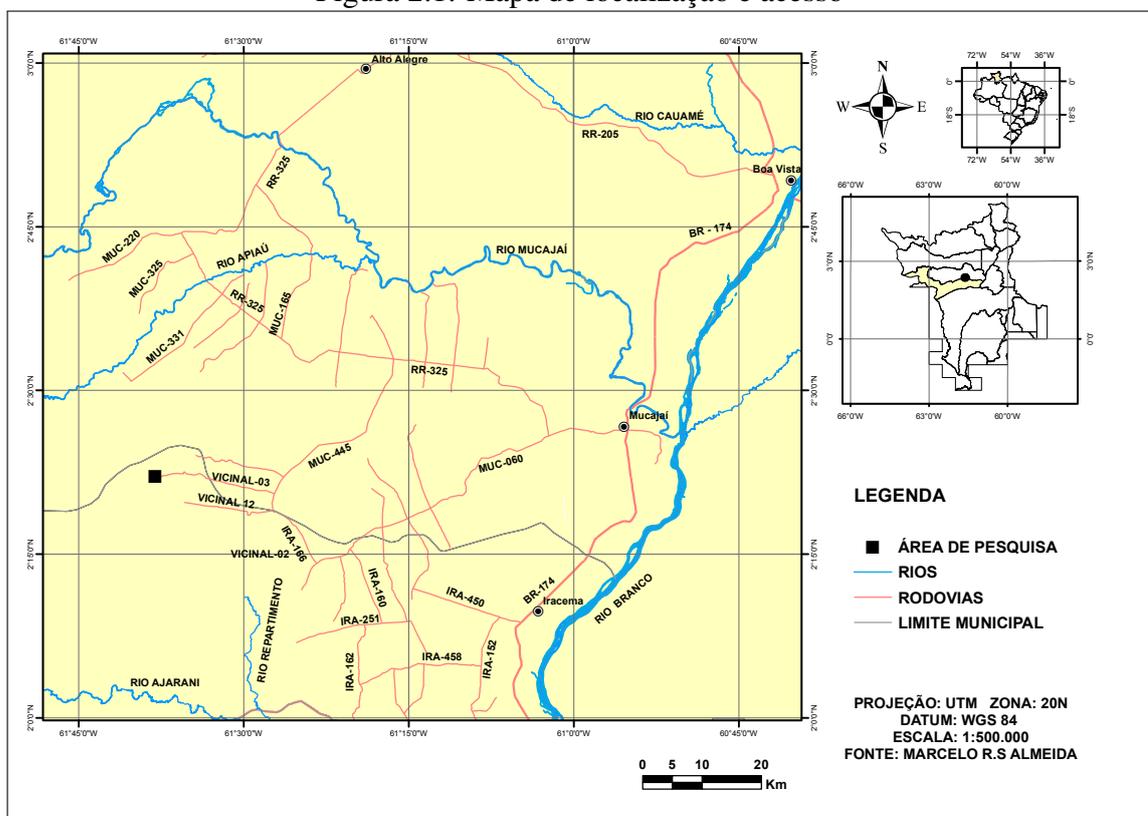
- Identificar a presença de possíveis minerais carreadores de TRs nos solos da zona rural dos municípios de Mucajaí e Iracema a partir de anomalias radiométricas;
- Identificação dos principais minerais da região com a utilização da DRX;
- Levantamento químico através do MEV/EDS

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 DELIMITAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na vicinal 03, porção centro-oeste do Estado de Roraima, no município de Iracema, com limites ao norte com o município de Mucajaí e Alto Alegre, ao Sul com o município do Cantá, conforme pode ser verificado na figura 1 (PEREIRA et. al, 2002.p. 176).

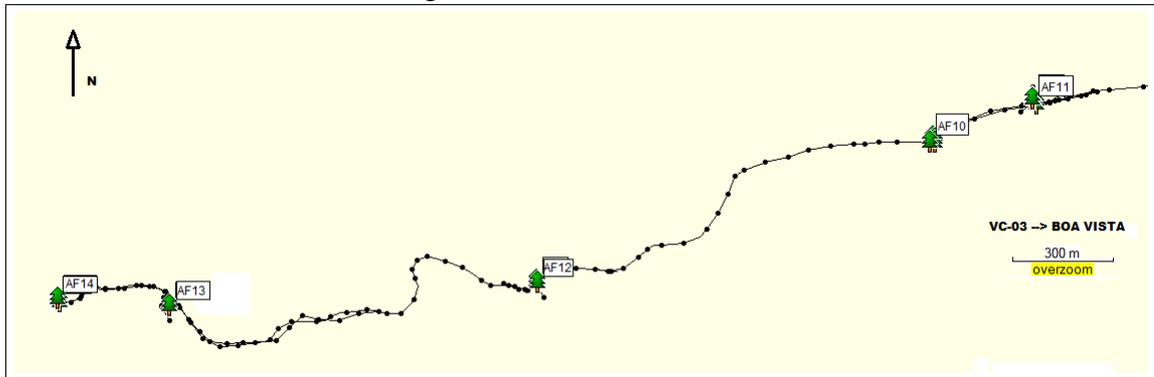
Figura 2.1: Mapa de localização e acesso



O acesso à região pode ser realizado por via terrestre e fluvial, com os principais cursos d'água os rios Apiaú, Ajarani e Repartimento. Entretanto é de difícil acesso no período de estiagem, pois estes cursos caracterizam-se por corredeiras e cachoeiras, dificultado o acesso, sendo necessário também, o deslocamento por via terrestre de aproximados 40 km até a área de estudo.

A partir da cidade de Boa Vista, capital de Roraima, o acesso por meio de transporte terrestre é possível através da BR-174, percorrendo cerca de 55 km até a cidade de Mucajaí, seguindo pela estrada secundária RR-325 sentido oeste, no percurso de 80 Km até a vila Campos Novos, adentrando as vicinais não pavimentadas até o final da vicinal 03.

Figura 2.2: Pontos de estudo



A figura acima indica a localização de cada área estudada.

2.1.1 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS E GEOMORFOLÓGICOS DA REGIÃO

Conforme os dados informados no relatório do Zoneamento Ecológico da Região Central do Estado de Roraima, o clima da região é caracterizado por duas estações bem definidas: uma de período chuvoso, nos meses de maio a setembro, e a outra no período de estiagem, de setembro ao final de abril (LOPES, 2003).

A principal rede hidrográfica é constituída pelas bacias dos rios Apiaú, principal afluente pela margem direita do rio Mucajaí e, o rio Ajarani, afluente à margem direita do Rio Branco. A vegetação predominante é mantida por floresta equatorial densa, composta de árvores altas. Entretanto, em alguns pontos surgem descampados formados por vegetação arbustiva e gramíneas, comumente observado em áreas alagadiças e rochas expostas (RIKER, 1999).

Segundo Riker (1999), a morfologia é representada pela peneplanície dos rios Apiaú/Ajarani com a presença de relevos arrasados. Destacam-se também as serras Ajarani e Apiaú, que constituem maciços residuais, mantidos em cotas positivas por efeitos tectônicos alcançando rochas do embasamento e produzindo, ao decorrer do tempo, processos cataclásticos com subsequente silicificação, dando origem a formação de cristas alongadas.

2.1.2 GEOLOGIA DA ÁREA

A área enfocada neste trabalho inclui-se na porção norte do Cráton da crosta continental, correspondente ao Escudo das Guianas. Estudos referentes à esta unidade geotectônica em território brasileiro ainda são fragmentários. Santos (2003) ressalta em seu texto que o Cráton Amazonas ainda representa uma das maiores áreas pré cambrianas menos conhecida no mundo.

Os fatores que ainda inviabilizam o estabelecimento de uma estratigrafia inquestionável seriam as difíceis condições de acesso devido a vasta e predominante cobertura pela floresta amazônica.

Os primeiros levantamentos geológicos da região do Ajarani, segundo Freitas e Brandão (1994), começaram em meados da década de setenta, com mapeamentos de reconhecimento sistemático e fotointerpretação. Mas, somente a partir de pesquisas realizadas através do Projeto RADAMBRASIL e de projetos originários de convênios da DNPM/CPRM foi possível diversificados mapeamentos com informações de conhecimento geológico da região do Ajarani.

O programa de levantamentos geológicos básicos do Brasil - Projeto Serra do Ajarani - Folha NA.20-XC-VI, iniciado em 1986, traz informações no aspecto geológico, estrutural e estratigráfico da região. Pesquisa, segundo Freitas e Brandão (1994), motivada pelos indícios de possíveis mineralizações de ouro e cassiterita no rio Apiaú e Granito Mucajaí, respectivamente. Outra motivação partiu da perspectiva de construção de uma usina hidrelétrica no rio Mucajaí e da datação de anomalias magnéticas de chaminés alcalinas que foram registradas em estudos aerogeofísicos no Projeto Rio Branco. A partir daí, obtiveram os resultados que apresentaram assinaturas radiométricas indicando anomalias de Urânio/Chumbo e Rubídio/Estrôncio e que seriam, possivelmente, originárias de rochas granulíticas e gnaisses associados e ainda, a partir dos resultados analíticos, há a indicação de minerais constituídos de Ferro-Titânio-Vanádio e Urânio-Tório-Terras raras-fosfato em que os autores apresentam como perspectiva, estudos mais detalhados, atentando para estes fatos (FREITAS e BRANDÃO, 1994).

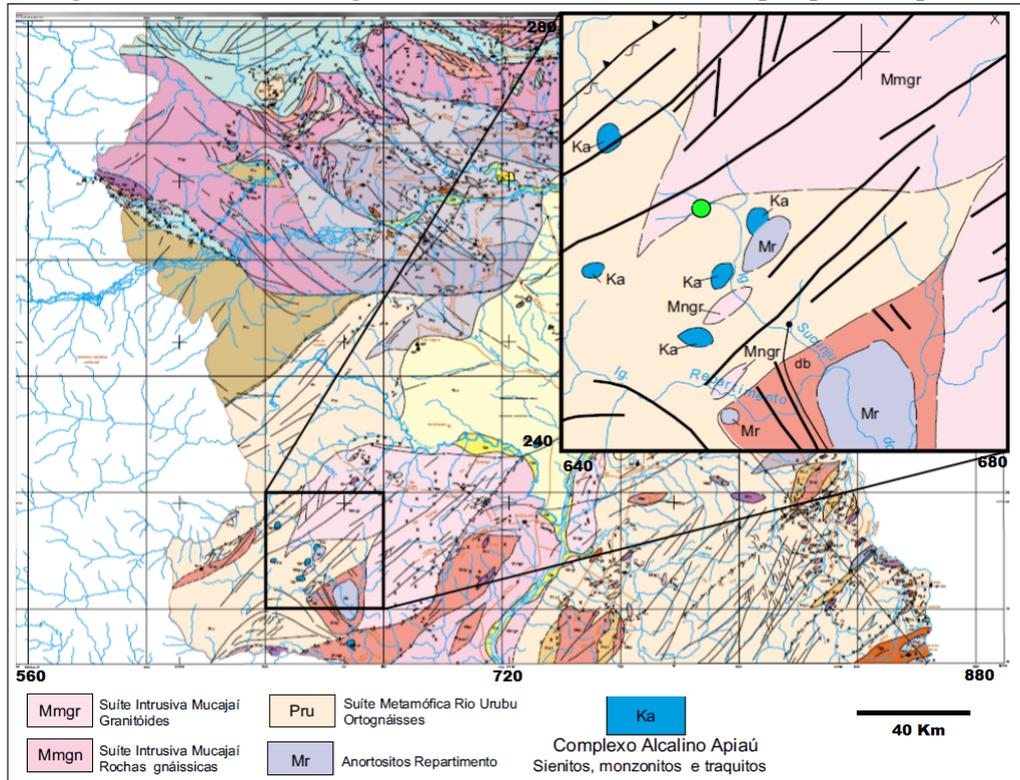
O primeiro termo utilizado para a região que abrange a área de pesquisa foi Suíte Metamórfica Urariquera, determinado por designar sequência rochosa classificada pelo autor como infracrustal. Segundo Freitas e Brandão (1994), justifica-se esta denominação para os granitoides, gnaisses e anfibolitos.

Atualmente, o termo utilizado conforme Riker (1999), é denominado Suíte Metamórfica Rio Urubú (Pru), caracterizada por *"englobar rochas ortoderivadas, subalcalinas e com caráter predominantemente mataluminoso e fracamente peraluminoso"*. O autor apresenta em sua obra resultados que apontam um dos principais minerais carreadores de TRs, a monazita, em quantidades inferiores à 5% assim como o mineral zircão. O fato a destacar é que a ocorrência destes minerais ocorreram, principalmente, nas proximidades oriundas das anomalias radiométricas, sugerindo o autor a relação direta a partir destes resultados às rochas portadoras. Pode-se assim, fazer a analogia à Silte Metamórfica Rio Urubú em que os leucognaisses apresentam potencial para os elementos químicos: nióbio, tantálio, ítrio, Tório, Urânio, Zircão e o mineral monazita.

Conforme o já exposto, a área de estudo está localizada entre diferentes unidades

geológicas. Observe na figura 2.2. Ela apresenta a carta geológica Roraima Central, a área ampliada corresponde à região que engloba, sinalizada por um círculo verde, os pontos de coleta do solo. Note que apresenta-se nas proximidades das unidades geológicas: Complexo Alcalino Apiaú (Ka), Suite Intrusiva Mucajaí (Mmgr) e Anortósito Repartimento (Mr). Através da figura é possível identificar a geologia indicadas pelas siglas.

Figura 2.3: Carta Geológica Roraima Central - Área de pesquisa ampliada



Fonte: CPRM, 1998.

O complexo Alcalino Apiaú (Ka) é composto pelo conjunto de rochas alcalinas representado por traquibasaltos, traquitos, aegirina traquitos, basaltos, fonólitos e aegirina fonólitos. Estudos anteriores concluem que as rochas dessa unidade apresentam enriquecimento em nióbio - Nb, rubídio-Rb, zircônio - Zr, Tório-Th, urânio - U, Lantânio - La, e cério - Ce. No projeto Ajarani, Freitas Brandão (1999), trazem conclusões de assinaturas nas proximidades desta região, de ocorrência de carbonato dentro do conjunto de sienitos. Este fato, sugere a associação dessa unidade geológica de um alto potencial metalogênico propício as mineralizações com os elementos citados acima e também de Terras raras -TRs. Ademais, segundo Riker (1999)p.32, há claras evidências de diamantes, barita fosfato e titânio, em seu texto, utiliza a fala a seguir para quantificar os resultados em questão:

(...)assinalou nessa região altos teores de $La_2O_5 + CeO_2$ (0,5% a 5%); fosfato (P_2O_5) de 2% a 9%; Titânio (TiO_2) entre 0,3% a 3%; Nb (Nb_2O_5) entre 0,1% a 0,5% e, onde cálculos preliminares permitiram estimar uma reserva de fosfato da ordem de 3,5 milhões de toneladas com teor variando de 3% a 5%.

Hodiernamente, os resultados disponíveis na literatura ainda trazem aspectos parciais de pesquisas nessa região.

Estudos relacionados ao Anortosito Repartimento (Mr) indicam que este é constituído em um metalogênico em potencial para Titânio—Ti e Ferro—Fe. A publicação de Freitas e Brandão (1994) fundamenta que há uma conexão, por contanto tectônico, do corpo principal com rochas ortognáissicas da Suíte Metamórfica Rio Urubu.

Tratando-se da Suíte Intrusiva Mucajaí (Mmgr), Riker (1999) enfatiza, baseado em estudos anteriores, que para essa região há predominância composicional sienogranítica, com variações para quartzo-sienítica. Litótipos situam-se na série dos granitos alcalinos aluminosos das províncias alcalinas. Ademais, secundariamente, um alto teor de potássio da série calcialcalina monzonítica, podendo apresentar mineralização de U, Th, Nb, Zr e F, referente a primeira série e Mo, U, Th e REE na segunda. Assim, o autor apresenta suas conclusões com as expectativas que vão de moderada a alta, para a possibilidade de conter mineralização de monazita, cassiterita, fluorita e ítrio.

2.2 ELEMENTOS TERRAS RARAS

São denominadas TRs, o conjunto de 16 elementos químicos que pertencem a o grupo *III – B* da tabela periódica, compreendidos entre os números atômicos $Z = 57$ Lantânio (La) ao $Z = 71$ Lutécio (Lu) formando a família dos lantanídeos. Estes, estão classificados em dois grupos que se distinguem devido as similaridades químicas e físicas compreendida na estrutura eletrônica, o que por sua vez, diferencia esses grupos entre elementos leves (elementos de número atômico inferiores ao do Gadolínio, $Z=64$) e os elementos pesados - número atômico superiores ao Európio $Z = 63$ (ALCÍDIO *et al*, 1994).

O grupo denominado Leves ou grupo do Cério é composto pelos elementos químicos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu). Já o segundo grupo, caracterizado como grupo do ítrio, é constituído pelos ele-

mentos gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), tébio (Yb) e lutécio (Lu) e ítrio (Y) com número atômico 39, que é classificado como elemento pesado por possuir propriedades químicas semelhantes às dos outros elementos do grupo (LINS, 1997).

Além do grupo dos lantanídeos, o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$) são metais das terras raras que ocorrem na natureza, especificamente, nos minerais de urânio, oriundo da fissão espontânea do ^{238}U e estão incluídos no grupo das TRs, seguindo às recomendações da Comissão Internacional em Química Inorgânica da UIPAC (ROSENTAL, 2008).

Embora a expressão TRs induza à percepção de raridade, esses elementos, com exceção do promécio (que não ocorre na natureza), são mais abundantes do que muitos outros explorados economicamente. Em análise comparativa, os elementos TRs de menores incidências na crosta terrestre são mais abundantes que a prata (MARTINS e ISOLANI, 2005).

Segundo o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), o autor Rosental (2008) expõe que as TRs são encontradas em uma quantidade expressiva de minerais, sendo que os mais importantes são: a *monazita*, *ión adsorption clays*, *xenotima*, *bastnaesita* e *apatita*. Esse grupo de elementos, cada um com sua especificidade, constituem os *materiais de terceira onda*, caracterizados por suas aplicações em produtos de altas tecnologias iniciadas ao final do século XX. Dentre os mais diversos materiais têm-se as baterias recarregáveis, ligas metálicas especiais e os supercondutores ou lasers. A utilização e aplicação desse elementos possui um universo muito abrangente, por isso o interesse na exploração das TRs. Sendo atualmente o maior viabilizador de novas tecnologias.

Hodiernamente se tem encontrado, com relativa facilidade, novos jazimentos de minerais que contém TRs e os estudos concentrados ao descobrimento desses pontos têm crescido consideravelmente. Os elementos TRs podem constituir *rochas carbonatíticas*, *granitos pegmatitos* e *rochas silicatadas*. Podendo também estar presente em cerca de 250 espécies de minerais, entretanto apenas 55 desses minerais são relativamente comuns e os demais são escassos (LINS, 2008).

Embora ainda haja expressiva quantidade de minerais TRs, apenas um seletivo grupo gera maior interesse econômico. São eles: a *monazita* ($\text{Ce, La, Nd, Th} \text{PO}_4$), *bastnaesita*, *xenotímio*, *gadolinita*, *allanita*, *loparita*, *euxenita* e *apatita*. Entretanto, dentre esses, são considerados com grande valor comercial apenas três dos principais minerais responsáveis mundialmente pela escala industrial: a *monazita* e *xenotina* que são fosfatos de TRs e *bastnaesita* - um fluocarbonato, responsáveis por cerca de 95% dos OTR - Óxidos de TRs. (LINS, 2008).

O Brasil detém importantes reservas em pontos distintos da sua área geográfica mas,

no contexto mundial, as reservas brasileiras são pequenas, representando menos de 1% do total. Segundo Lápido Loureto (1994), há maior concentração de TRs, compreendendo as grandes reservas, em solos lateríticos e silexitos associados aos complexos carbonatitos. Mas dentre o total de reservas, apenas 4% são definidas como economicamente viáveis, sendo os 96% constituídos por reservas potenciais, mas ainda sem viabilidade técnica e econômica, que é o caso dos solos silexitos associados aos carbonatitos.

Segundo os dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) coletados em 1996, há reservas distribuídas no Rio de Janeiro (São João da Barra), Espírito Santo (Itapemirim, Anchieta, Guarapari e Aracruz), Bahia (Alcobaça, Prado e Porto seguro) e Minas Gerais (São Gonçalo do Sapucaí) que totalizam cerca de 53.500 toneladas. Cumpre observar que há também reservas que ainda não foram incorporadas oficialmente ao total de reservas brasileiras e estão situadas em Paranaguá, PR, Araxá e Poços de Caldas, MG, Catalão, GO. Além das reservas de xenotímio, na província de Pitinga, AM (SILVA,1999).

Pode-se, demais, citar a ocorrência destes elementos em Roraima, especificamente, na região do Repartimento. Os resultados das cartas aerogeofísicas apresentam altos valores radiométricos, provenientes de corpos alcalinos, estimando uma reserva de fosfato na ordem de 3,5 milhões de toneladas (REIS. et. al, 2002).

Lins (1997) ressalta que além da utilização de TRs em setores que propulsionam à tecnologia/utilizações industriais, deve-se abrir novas aplicações na área da agricultura no uso de nutriente e na pecuária, como aditivos nas rações, com visão de melhoramento na qualidade da lã.

2.3 RAIOS X – ORIGEM E PRODUÇÃO

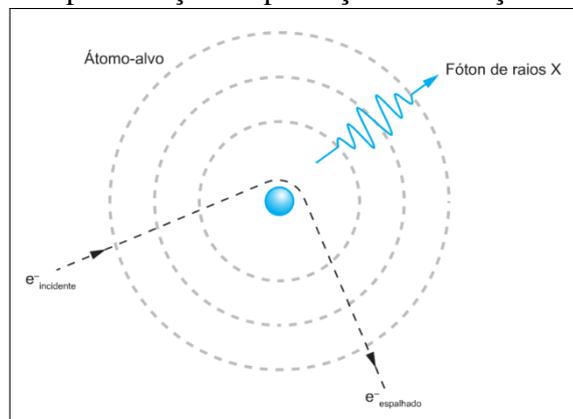
Os primeiros estudos relacionados à radiação X datam a época de 1895, Wilhelm Conrad Roentgen (1845 – 1923), professor de uma universidade alemã, concentrou-se em estudos experimentais, que levaram ao conhecimento da existência de uma *nova* radiação, a esta radiação, à época desconhecida, mas de existência comprovada, Roentgen deu o nome de raios X. Atualmente sua natureza é bem definida, os raios X são radiações eletromagnéticas, com comprimento de onda de aproximadamente $1,0 \text{ \AA}$ e apresentam as propriedades típicas de ondas, como: polarização, interferência e difração, da mesma forma das demais radiações eletromagnéticas (RESNICK, 2010).

Os raios X são gerados quando elétrons, acelerados por alta tensão, são lançados contra um meio material perdendo e transferindo energia para o meio, ou seja, origina-se de fenômenos

extra nucleares, à nível da órbita eletrônica, tanto pela mudança de orbital – excitação – quanto pela desaceleração de elétrons do alvo ao colidir com ele (SCAFF, 2006).

Quando produzidos pela desaceleração de elétrons, os raios X são arremessados com grande energia em direção ao átomo. Essa emissão ocorre devido à desaceleração causada pelo campo Coulombiano de uma carga sobre outra. Assim, sobre esse elétron estará atuando uma força que fará mudar a direção de sua trajetória, produzindo um fóton de raios X. A radiação eletromagnética emitida nesse processo é chamada de radiação de Bremsstrahlung -(stranlurg) radiação; (bremss) frenagem, conforme a figura 3 (SCAFF, 2006). Entretanto, se em vez do

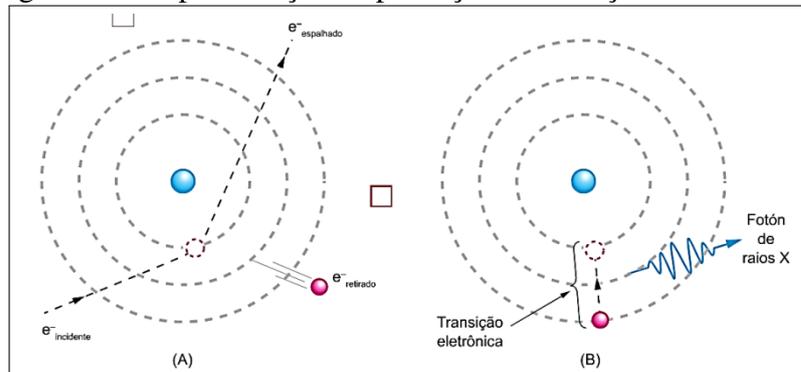
Figura 2.4: Representação da produção de radiação de freamento



Fonte: TILLY Junior (2010).

elétron incidente passar próximo ao núcleo, colidir com um elétron orbital, e se sua energia for suficientemente grande, a colisão expulsará um elétron da camada mais interna de sua órbita, quando então, um elétron transicionará, e nesse caso, comumente, irradiará um fóton na faixa de energia de raios X, chamada de radiação característica. Esses raios X têm comprimento de onda bem definido e são característicos de cada material (CULLITY, 1956). Ver Figura 3.2.

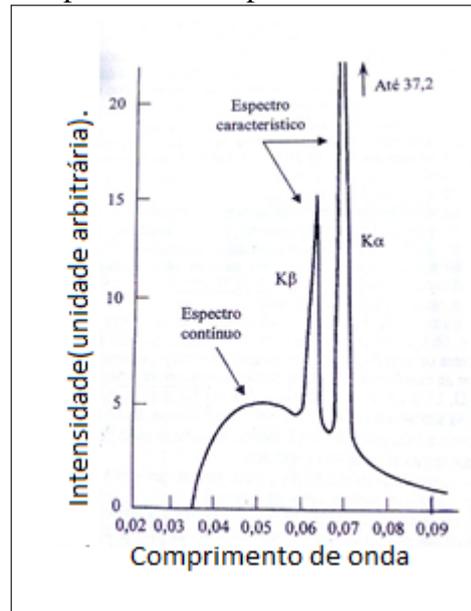
Figura 2.5: Representação da produção de radiação característica



Fonte: TILLY Junior (2010).

Ademais, várias linhas de emissão de Raios X são produzidas pelas diferentes transições eletrônicas. Então, ao ser ejetado um elétron da camada K, outro elétron de uma camada mais externa- poderá ocupar esta vacância e com isso haverá uma serie de linhas de emissão de Raios X – $K\alpha, K\beta, K\gamma$ (CULLITY, 1956).

Figura 2.6: Curva de intensidade para raios X a partir de um alvo de molibdlênio operado a 35kV



Fonte: RESENDE (2005).

Sendo os raios X uma onda eletromagnética, a energia de um fóton de raio X é dada equação:

$$e = \hbar\omega \quad (2.1)$$

Onde h é a constante de Plank $\hbar = 4,1357 \times 10^{-15}$ eV e ω é a frequência angular do fóton, expressada por meio de seu comprimento de onda (λ) e a velocidade da luz c :

$$\omega = 2\pi f \quad (2.2)$$

Assim, exemplificando, a quantidade de energia de um raio X o comprimento de onda da ordem de 1Å ($\lambda = 1\text{Å}$) pode ser calculado com segue:

$$\varepsilon = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2.3)$$

Ao comparar a energia do raio X com um fóton da luz visível, por exemplo, a luz de cor verde $\lambda = 5320 \text{Å}$ possui $\varepsilon = 2,33$ eV. Assim, se observa que a energia dos raios X chega a ser 3.450 vezes maior que a energia da luz verde. Por estas características (tamanho e energia) é possível utilização dos raios X para explorar a estrutura dos cristais por meio dos experimentos

de difração de raios X, pois a distância entre os átomos de uma rede cristalina é similar ao λ do raio X (JENKINS, 1996).

Simultâneo a descoberta dos raios X, surgiu a ideia que, em um sólido cristalino, os átomos estariam dispostos em um arranjo regular com espaçamento entre eles na mesma ordem de grandeza dos raios X (SCAFF, 1997).

Todavia, o fenômeno da difração de raios X em um cristal só foi descoberto tempos depois por Max Von Laue (1879-1960), em 1912, ao propor que um cristal poderia servir como uma rede de difração tridimensional para os raios X. Ou seja, um feixe de raios X poderia ser espalhado - absorvido e reemitido - por átomos individuais de um cristal, e as ondas espalhadas poderiam interferir de modo semelhante aos das ondas provenientes de uma rede de difração, e resultou no desenvolvimento da técnica de DRX para a caracterização de materiais (ZEMANSKY, 2009).

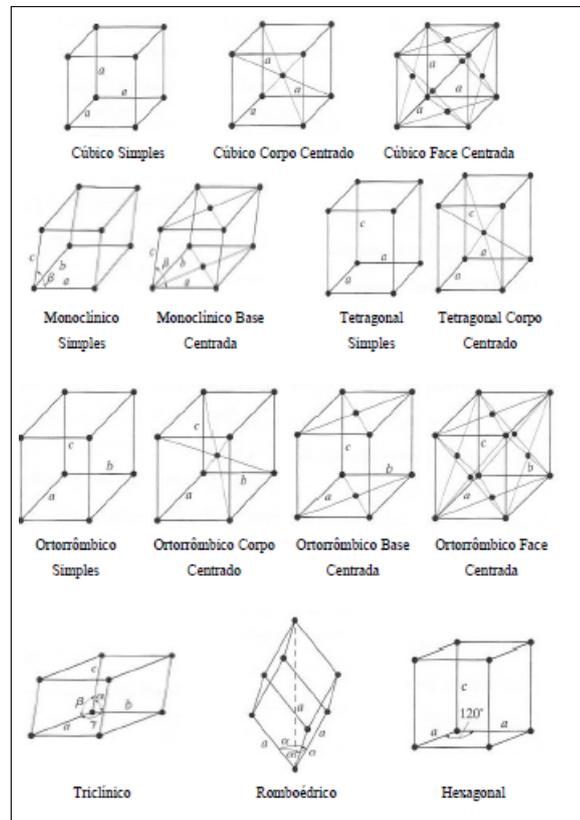
2.4 GEOMETRIA DOS CRISTAIS

Um cristal origina-se a partir de um acúmulo de átomos em um ambiente estável, pela repetição de unidades idênticas, assumindo uma forma específica. Cada um desses grupos recebe o nome de base. A menor estrutura que representa um cristal denomina-se célula unitária, que é capaz de preencher todo o espaço pela repetição de operações de translações apropriadas. O tamanho e forma de uma célula unitária são descritas por orientações vetoriais, a partir de um dos vértices tomados na origem, denominados eixos cristalinos da célula, a repetição periódica dessas células estrutura um arranjo tridimensional denominado rede cristalina o qual o cristal é representado, pode-se dizer também que é um conjunto de pontos matemáticos aos quais as bases estão associados (KITTEL, 2006).

A estrutura de um cristal é representada a partir da associação de uma base, com pontos da rede cristalina. Em termos das relações entre os eixos convencionais que descrevem as células os diferentes tipos de redes são conhecidos como rede de Bravais (KITTEL, 2006).

As células são como blocos de construção de cristais, baseada nas formas e simetria de retículos de Bravais. Eles são classificados de acordo com a simetria de rotações e reflexões (WOGAN, 2012).

Figura 2.7: Os sete sistemas cristalinos e as catorze redes de Bravais



Fonte: AMORIM (2007).

Tabela 2.1: Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das células cristalinas

Sistema Cristalino	Parâmetros de Rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclinico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A análise da estrutura de um cristal é simplificada ao ser expressa a orientação de um plano através de três índices, que são os índices de Miller (h k l). Para isso, é suficiente seguir algumas regras que determinarão os índices de Miller de um plano cristalográfico. Elas con-

sistem em, inicialmente, determinar os interceptos do plano cristalino com os eixos do sistema de coordenadas (em termos dos parâmetros de rede a , b e c), se o plano passar pela origem, é necessário transladar o plano para uma nova posição no sistema de coordenadas, obtendo os recíprocos desses três interceptos. Se o plano for paralelo a um dos eixos, considera-se o intercepto infinito e o seu recíproco zero. E por fim, representar na forma (hkl) (KITTEL, 2006).

Os índices de Miller de um plano arbitrário são obtidos a partir das coordenadas fracionárias: u , v e w , dos pontos em que o plano intercepta os eixos cristalográficos, tomando-se o recíproco desses valores, desta forma tem-se: $(hkl) = (1/u \ 1/v \ 1/w)$.

Os cristais na natureza afasta-se um pouco do ideal, tanto no aspecto estrutural quanto no morfológico. Pois estes, podem apresentar deformidades durante o seu crescimento. Quando há o crescimento irregular dos cristais, e é possível considerar que a maioria dos cristais sofrem esse processo, pode ocasionar tanto o desaparecimento do cristal quanto a deposição de mais fase (AMORIM, 2007).

Sabendo que a forma cristalina agrega um conjunto de faces do cristal relacionadas por simetria. Uma vez que, cristais são formados pela repetição de células unitárias, as faces resultantes serão resultado da maneira com que as células são empilhadas e se repetem no espaço. É possível a obtenção de diferentes formas cristalinas, aplicando-se os elementos de simetria (PUTNIS, 1992).

Para melhor compreensão quanto as características dos minerais que serão apresentados na segunda etapa desse trabalho, algumas das principais estruturas serão individualmente apresentadas, são elas, as estruturas cristalinas mais comuns na natureza.

O sistema Cúbico ou isométrico, alguns autores classificam como a estrutura mais simples. Entretanto, ela é a base para a construção de outras estruturas mais comuns. Peroni (2003), refere-se à esta rede com uma sucinta explicação que "todos os cristais no sistema isométrico possuem quatro eixos ternários de simetria e se referem aos três eixos perpendiculares entre si de comprimentos iguais", com exceção do Polônio, os metais não apresentam este tipo de arranjo.

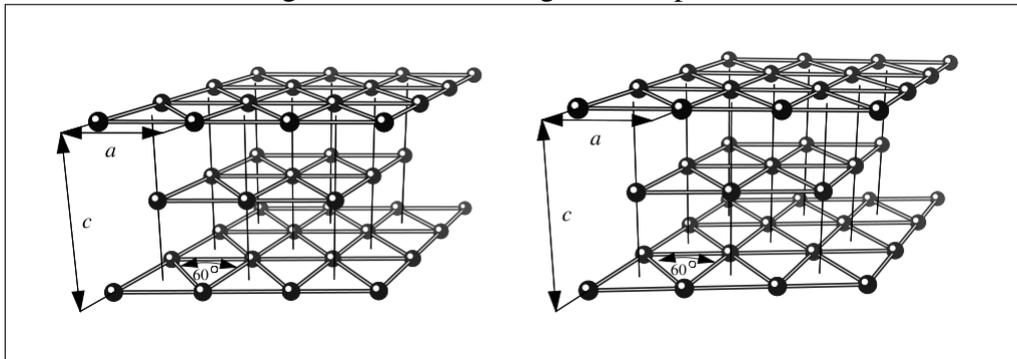
Considere um átomo em cada vértice do cubo, explicitado na figura 3.5. Agora, adicione mais um átomo no centro do cubo. Esta representação indica uma rede cúbica do corpo centrado (body-centered cubic lattice). Alguns elementos se cristalizam nessa estrutura, como o caso dos alcalinos lítio—Li, sódio—Na Potássio—K, Rubídio—Rb, Césio—Cs, os metais ferromagnéticos Cromo—Cr e Ferro—Fe dentre outros metais de transição que podem apresentar

esta estrutura (PUTNIS, 1992).

Quando se tem uma rede cúbica de face centrada, é possível considerar que ela é construída colocando os átomos nos cantos do cubo e adicionando um átomo em cada face. Para esse tipo de arranjo tem-se a estrutura do alumínio, cálcio, cobre, chumbo e outros.

Tratando-se de um sistema hexagonal, não há, até os dias atuais, nenhum elemento que se cristalice nessa estrutura. No entanto, a partir dela é possível a obtenção da rede hexagonal compacta, que é a estrutura mais comum dos elementos. Esta estrutura diferencia-se devido o empilhamento ser realizado em uma distância diferenciada $C/2$. O empilhamento ocorre nos interstícios das redes triangulares (ASCHROFT, 1976).

Figura 2.8: Rede hexagonal compactada



Fonte: LIKAWA (2010).

Quanto ao uso do termo cristalizado, significa que o mineral possui um arranjo atômico interno tridimensional.

2.5 OS MINERAIS

Os minerais, em sua maioria, constituem-se por compostos químicos que resultam da combinação de diferentes elementos químicos. Com raras exceções, como o diamante, ouro, enxofre e grafite, que tem a composição química por átomos do mesmo elemento. O resultado de sua composição química com a sua estrutura cristalina define suas propriedades físicas.

Para ser feita a diferenciação entre a grande quantidade de minerais, faz-se necessário definir a espécie do mineral. Para isso, é necessário conhecer além da estrutura cristalina, as restrições que caracteriza sua espécie, que são classificadas obedecendo aos critérios da composição química específica, à estrutura microscópica e ainda as duas composições simultaneamente. Minerais de estrutura semelhante, mas composição química diferente tem são caracterizados como isotipos. Já os minerais com a mesma composição química, mas de estruturas

diferentes, caracteriza os minerais poliformos (CHVÁTAL, 2007).

Conforme os critérios estabelecidos, atualmente são conhecidas e descritas, aproximadamente, 4000 diferentes espécies de minerais, dados que são atualizados a cada ano, com a inserção de novas 40 a 50 espécies. Embora o catálogo seja extenso, apenas uma pequena parte desses minerais são mais frequentes, cerca de 300 espécies, e desde destacam-se apenas dezenas de ocorrência comum, sendo os demais considerados raros e até raríssimos (CHVÁTAL, 2007).

2.6 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS - A DIFRAÇÃO DOS RAIOS X NOS CRISTAIS

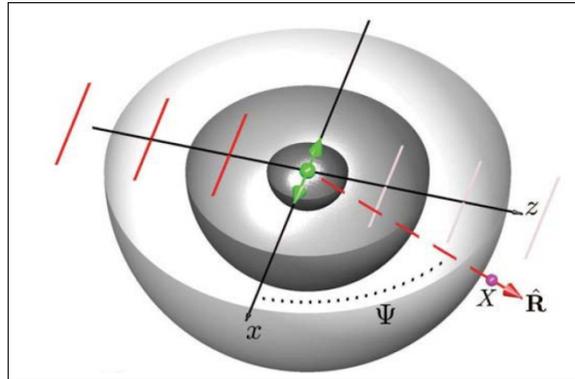
A técnica de Difração de raios X é apropriada quando se estuda a determinação das fases cristalinas presentes em uma amostra, isso é possível devido aos átomos, na maior parte dos sólidos, se ordenarem em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X, ou seja, na interação dos raios com os átomos, os elétrons nas orbitas atômicas vibram com a mesma frequência dos raios X (KITTEL, 1996).

Efeitos de difração são observados quando a radiação eletromagnética colide com as estruturas periódicas com variações geométricas na mesma escala de comprimento de onda da radiação X. Assim, fenômenos como interferências construtivas e destrutivas devem tornar-se observável quando as estruturas cristalinas e/ou moleculares estão expostas a raios X (JENKINS, 1996).

A radiação eletromagnética é uma forma de energia que pode ser descrita por campos elétrico \mathbf{E} e magnéticos \mathbf{H} que oscilam perpendicularmente entre si. Quando se trata de raios X, prioriza-se as observações do campo elétrico oscilante, pois este ao interagir com elétrons carregados que passam a oscilar em sua órbita, causa espalhamento coerente. Neste mesmo sentido, os processos de espalhamentos serão tratados nos no decorrer deste capítulo (JENKINS, 1996).

Os raios X podem ser espalhados elasticamente por elétrons, caracterizado pelo espalhamento Thomson. Neste processo o elétron oscila como um dipolo de Hertz na frequência do feixe de entrada e torna-se uma fonte de radiação dipolo, e irradiará energia como uma onda esférica. Elétrons acelerados ou desacelerados emitem uma onda eletromagnética (Cullity, 1956).

Figura 2.9: Onda de raio X incidindo sobre um elétron livre



Adaptado de CULLITY (1956).

Em 1906 J.J. Thompson mostrou que a intensidade do feixe de espalhamento de um eletro é dado pela equação:

$$I_{Th} = \left(\frac{r_e}{r}\right)^2 \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \varphi) I_0, \quad (2.4)$$

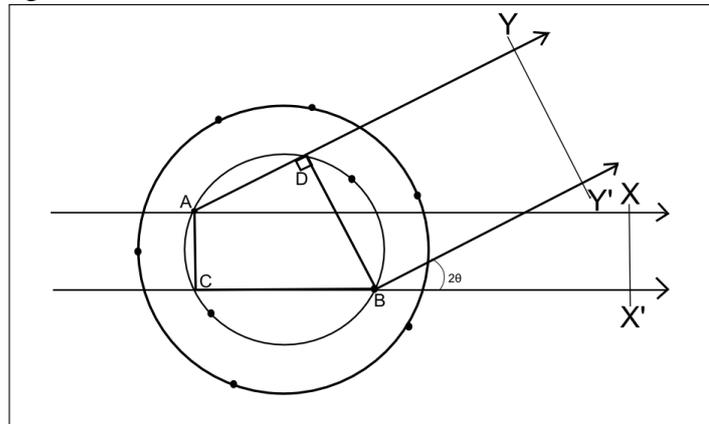
Onde o raio do elétron é dado por:

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} \quad (2.5)$$

Para os outros termos da equação temos: e para carga do elétron, m_e , é a massa do elétron, e r é a distância entre o espalhamento elétron ao detector. É observável que a intensidade de espalhamento por um elétron independe da frequência do raio X. Entretanto, quando o espalhamento é incoerente, a radiação espalhada não tem direção definida. Este espalhamento não possibilita a interferência entre as ondas espalhadas (SCHULKE, 1989 apud AMORIM, 2007).

Quando se trata de espalhamento por um átomo, esta dispersão é dada pela soma dos espalhamentos dos elétrons deste átomo. Entretanto, os elétrons de um átomo estão situados em diferentes pontos no espaço, possibilitando diferença de fases entre as ondas espalhadas. É observado apenas as interferências construtivas em pontos bem definidos, para os demais ângulos, ocorre interferências destrutivas. Observe na figura a seguir, visando a simplificação, os elétrons são mostrados como arranjo de pontos em torno do núcleo central (CULLITY, 1956).

Figura 2.10: Ondas de raios X incidindo sobre um átomo



Adaptado de Cullity (1956).

As ondas espalhadas ao encaminhar pelos elétrons A e B estão em fase com XX' porque cada onda percorreu a mesma distância antes e depois do espalhamento, portanto, delta é zero. Entretanto, ao analisar as outras ondas espalhadas delta pode ser diferente de zero. Ao analisar a figura verifica-se uma diferença de caminho igual a $(CB - AD)$ assim, as ondas estão fora de fase ao longo de uma frente de onda como YY' (CULLITY, 1956).

Logo, a diferença de caminho é expressa pela seguinte equação:

$$\delta_{AB} = l_{AD} - l_{CB} \quad (2.6)$$

O fato que os elétrons de um átomo estão situados em diferentes pontos no espaço introduz diferenças de fase entre as ondas espalhadas por elétrons diferentes. A interferência de ondas pode ser obtida a partir da equação de diferença de fase:

$$\varphi_{AB} = \frac{2\pi\delta_{AB}}{\lambda} \quad (2.7)$$

Assim,

$$\delta_{AB} = \lambda \Rightarrow \varphi_{AB} = 2\pi(\text{em fase ou construtiva}) \quad (2.8)$$

$$\delta_{AD} = \frac{1}{2}\lambda \Rightarrow \varphi_{AD} = \pi(\text{fora de fase ou destrutiva}) \quad (2.9)$$

Quando se trata de interferências construtivas (Equação 3.8) tem-se pontos bem definidos. Para os demais ângulos, ocorrem interferências destrutivas. Todos estes efeitos são integrados no fator de espalhamento atômico f_0 .

O fator de espalhamento atômico é dado por $f_0 : \text{unidade} = I_T h$. Que conforme a tabela Internacional de Raios X "International Tables for X-ray Crystallography: volume C

”apresentam na figura a seguir, os seguintes valores:

Figura 2.11: Fator de espalhamento atômico

(sin θ)/λ(Å ⁻¹)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
H 1	1.0	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01					
He 2	2.0	1.83	1.45	1.06	0.74	0.52	0.36	0.25	0.18	0.13	0.10	0.07	0.05	0.04	0.03	0.03
Li 3	3.0	2.22	1.74	1.51	1.27	1.03	0.82	0.65	0.51	0.40	0.32	0.26	0.21	0.16		
Be 4	4.0	3.07	2.07	1.71	1.53	1.37	1.20	1.03	0.88	0.74	0.62	0.52	0.43	0.37		
B 5	5.0	4.07	2.71	1.99	1.69	1.53	1.41	1.28	1.15	1.02	0.90	0.78	0.68	0.60		
C 6	6.0	5.13	3.58	2.50	1.95	1.69	1.54	1.43	1.32	1.22	1.11	1.01	0.91	0.82	0.74	0.66
N 7	7.0	6.20	4.60	3.24	2.40	1.94	1.70	1.55	1.44	1.35	1.26	1.18	1.08	1.01		
O 8	8.0	7.25	5.63	4.09	3.01	2.34	1.94	1.71	1.57	1.46	1.37	1.30	1.22	1.14		
F 9	9.0	8.29	6.69	5.04	3.76	2.88	2.31	1.96	1.74	1.59	1.48	1.40	1.32	1.25		
Ne 10	10.0	9.36	7.82	6.09	4.62	3.54	2.79	2.30	1.98	1.76	1.61	1.50	1.42	1.35	1.28	1.22
Na 11	11.0	9.76	8.34	6.89	5.47	4.29	3.40	2.76	2.31	2.00	1.78	1.63	1.52	1.44	1.37	1.31
Na ⁺ 11	10.0	9.55	8.39	6.93	5.51	4.33	3.42	2.77	2.31	2.00	1.79	1.63	1.52	1.44	1.37	1.30
Mg 12	12.0	10.50	8.75	7.46	6.20	5.01	4.06	3.30	2.72	2.30	2.01	1.81	1.65	1.54		
Al 13	13.0	11.23	9.16	7.88	6.77	5.69	4.71	3.88	3.21	2.71	2.32	2.05	1.83	1.69	1.57	1.48
Si 14	14.0	12.16	9.67	8.22	7.20	6.24	5.31	4.47	3.75	3.16	2.69	2.35	2.07	1.87	1.71	1.60
P 15	15.0	13.17	10.34	8.59	7.54	6.67	5.83	5.02	4.28	3.64	3.11	2.69	2.35	2.10	1.89	1.75
S 16	16.0	14.33	11.21	8.99	7.83	7.05	6.31	5.56	4.82	4.15	3.56	3.07	2.66	2.34		
Cl 17	17.0	15.33	12.00	9.44	8.07	7.29	6.64	5.96	5.27	4.60	4.00	3.47	3.02	2.65		
Cl ⁻ 17	18.0	16.02	12.20	9.40	8.03	7.28	6.64	5.97	5.27	4.61	4.00	3.47	3.03	2.65	2.35	2.11
A 18	18.0	16.30	12.93	10.20	8.54	7.56	6.86	6.23	5.61	5.01	4.43	3.90	3.43	3.03		
K 19	19.0	16.73	13.73	10.97	9.05	7.87	7.11	6.51	5.95	5.39	4.84	4.32	3.83	3.40	3.01	2.71
Ca 20	20.0	17.33	14.32	11.71	9.64	8.26	7.38	6.75	6.21	5.70	5.19	4.69	4.21	3.77	3.37	3.03

Adaptado de Cullity (1956).

Pode-se tomar como exemplo, o carbono, ele possui 6 elétrons, considerando quando inicialmente o espalhamento é decorrente de zero grau, o seu fator de espalhamento é 6 unidades de $I_T h$ mas, à medida que o ângulo aumenta, o fator de espalhamento diminui, conforme valores discriminados na figura acima, linha C.

Para se chegar a uma expressão para a intensidade de um feixe difratado é necessário considerar o espalhamento coerente por uma célula e não apenas de um átomo isolado, mas de todos os átomos que constituem um cristal, ou seja, $\vec{F} = \sum f_0$. Como se trata de um cristal, os átomos são arranjados de forma periódica no espaço o que significa dizer que a radiação espalhada é limitada a determinadas direções definidas e é agora considerada como um conjunto de feixes difratados em que as direções dos feixes são fixadas pela lei de Bragg (Cullity, 1956).

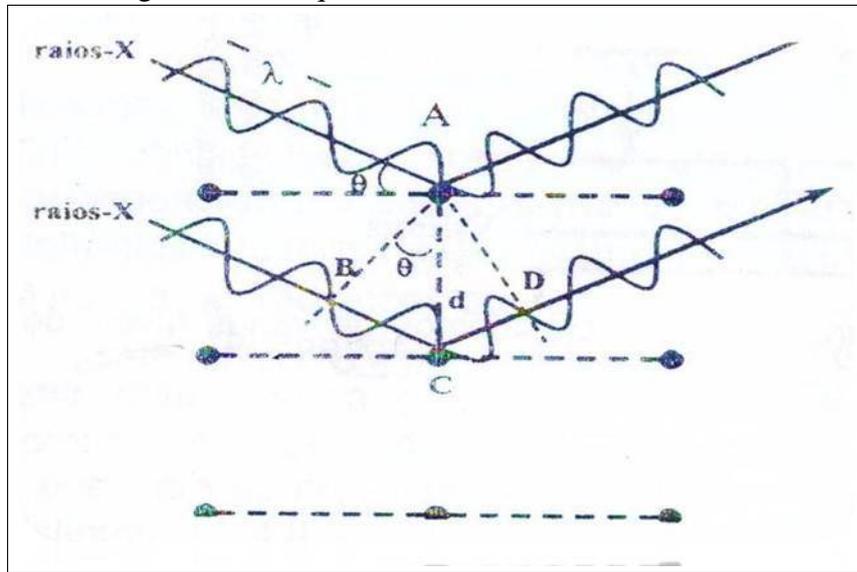
2.7 LEI DE BRAGG E OS PEDRÕES DE DIFRAÇÃO

Foi explanado no decorrer do texto que um elétron em um campo eletromagnético alternado oscila com a mesma frequência que o campo. Quando um feixe de raios X atinge um átomo, os elétrons em torno do átomo passam a oscilar com a mesma frequência que o feixe incidente. Então, pode-se entender a Difração de raio X como uma consequência de espalhamentos (CULLITY, 1956).

Para essa observação acima citada, Bragg desenvolveu uma forma de explicar a DRX ao perceber que esses raios, incidindo sobre a matéria (planos atômicos), eram refletidos conforme os princípios da reflexão – o ângulo incidente (O1) é igual ao ângulo refletido (O2) em

relação ao plano atômico – e, os raios que penetrassem mais profundamente no cristal seriam refletidos de maneira similar, apesar de percorrerem caminhos maiores (BCD). A figura a seguir representa o fenômeno da difração. (RESENDE, 2005).

Figura 2.12: Esquema da difratometria dos raios X



Adaptado de Cullity (1956).

Em geral, a difração só ocorre quando o comprimento de onda do movimento das ondas é da mesma ordem de grandeza que a repetição distância entre os centros de dispersão. Esta exigência decorre da Lei de Bragg, e é expressa pela equação:

$$\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.10)$$

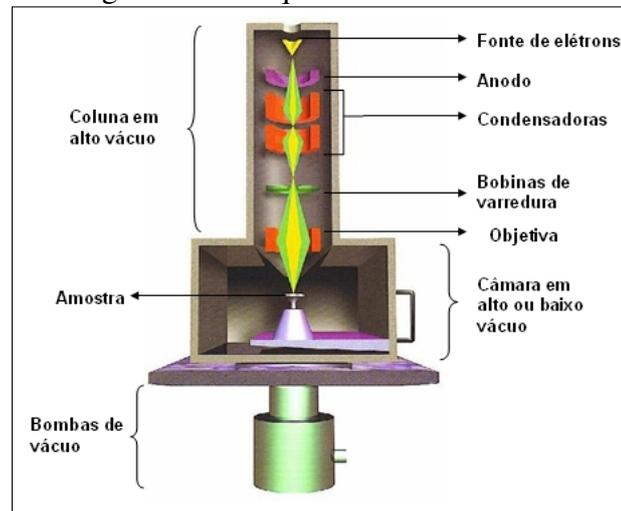
A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da distribuição da rede cristalina. Portanto, embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de θ serão adicionadas (por estarem em fase) as reflexões oriundas de todos os planos paralelos alcançados pelos raios X (RESENDE, 2005).

2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

Um microscópio eletrônico de varredura, em seu princípio básico, consiste na incidência de um fino feixe de elétrons que são gerados a partir de um filamento de tungstênio, e são acelerados por uma diferença de potencial entre 0,3 kV até 30 kV. Este feixe é reduzido o diâmetro ao passar por lentes condensadoras e por uma lente objetiva focalizando-o sobre a

amostra.

Figura 2.13: Esquema da coluna MEV



Fonte: Sítio USP.

Desta interação resulta uma série de radiações emitidas que, ao serem captadas, fornecem informações características da amostra. Como a composição, a cristalografia e topografia da superfície. Comumente, os sinais de maior interesse, para a formação da imagem são os elétrons secundários-SE (secondary electrons) e os retroespalhados-BSE (Backscattered electrons). O que os diferencia é que os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, possibilitando a obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. Ana Maliska expõe em seu texto que: *"a partir da varredura que os feixes de elétrons primários vão realizando sobre a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações conforme as variações da superfície."*

O MEV quando adaptado de detectores de raios-X, (espectroscopia por dispersão de energia- EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)), permite a realização de análise química na amostra em observação, através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra. Quando um feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao retornarem para o estado fundamental, emitem fótons de energia característica do átomo (ver seção 3.1). Permitindo assim, a identificação fóton, em termos de sua energia, e contados pelo detector de raios X do equipamento, localizado dentro da câmara de vácuo (Dedavid et. al, 2007).

Assim, através da identificação dos raios X emitidos pela amostra, se torna possível a determinação composicional de regiões com até $1\mu m$ de diâmetro. Sendo eficaz para limites de quantidades superiores à 1 – 2% dos elementos presentes na amostra. Que são apresentados no espectro que relaciona o número de contagens em função da energia, em kV, resultando na

identificação dos elementos químicos (Dedavid et. al, 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estarão descritas as etapas experimentais realizadas neste trabalho. A partir da ida ao campo para coleta de material, até preparação das amostras para as técnicas instrumentais utilizadas para as análises de difração de raios X que tem como objetivo a identificação da mineralogia principal do solo e dos minerais portadores de terras raras. Assim como a utilização da técnica de microscopia eletrônica para confirmação dos elementos químicos que compõem as amostras, principalmente do TRs.

3.1 AMOSTRAS

A partir das anomalias indicadas por assinaturas radiométricas, pontos obtidos em colaboração com a Empresa Pública de Serviço Geológico do Brasil (CPRM), provenientes do Projeto Terras Raras Brasil com enfoque no levantamento geológico com prospecção geoquímica regional de minerais pesados, serão discriminados na tabela a seguir (Tabela 4.1), que foi elaborada de maneira à identificação dos nomes adotados à áreas de coleta e suas respectivas assinatura radiométrica.

Tabela 3.1: Área de coleta.

Área de coleta	Assinatura em cps
AF 10	4200
AF 11	3000
AF 12	1400
AF 13	800
AF 14	1100

As amostras coletadas foram da superfície, com solo no intervalo de até 20 cm e de subsuperfície, entre 50 cm à 70 cm. Em cada área, três pontos aproximados foram escolhidos para análises, totalizando 30 amostras ao longo da vicinal 03. Assim, o nome da amostra indica AF10: a área de coleta; 01, 02 e 03 os pontos que foram recolhidos material para estudo, conforme pode ser identificado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Pontos de coleta e assinaturas radiométricas.

Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
AF 10_01	AF 11_01	AF 12_01	AF 13_01	AF 14_01
AF 10_02	AF 11_02	AF 12_02	AF 13_02	AF 14_02
AF 10_03	AF 11_03	AF 12_03	AF 13_03	AF 14_03

Para a realização do trabalho de campo, o Professor do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola da UFRR, Dr. Valdinar Ferreira Melo acompanhou e orientou os procedimentos de coleta. Os materiais que permitiram a extração do solo foram uma foice para o acesso à áreas de mata, enxada, pá e um trado para perfuração dos pontos.

Inicialmente, foi feita a identificação da área e estabelecido o procedimento de coleta. As amostras da superfície, foram retiradas após uma prévia limpeza do local, com objetivo de retirar ao máximo o material orgânico visível, como galhos e folhas, seguindo para pequenas escavações. Assim o solo foi coletado e armazenado em sacolas plasticas identificadas.

Tabela 3.3: Coordenadas aproximadas. Fuso 20N

Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
AF 10	AF 11	AF 12	AF 13	AF 14
0653554	0653868	0652379	0651337	0650957
0262115	0262214	0652379	0261625	0261623

Para as amostras de subsuperfície, a primeira camada do solo descartado foi retirado com auxílio de uma pá para escavação. Chegando próximo ao 50 cm de profundidade, a escavação passou a ser realizada com a utilização do trado, atendendo aos cuidados para evitar contaminação do material e imediatamente armazenados.

O período de coleta perdurou por aproximadamente 11 horas ininterruptas.

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A etapa de preparação das amostras foi realizada no Centro de Ciências Agrárias - CCA, Campus Monte Cristo-UFRR, sob orientação do Professor Dr. Valdinar Melo.

As amostras foram separadas por áreas de coleta para passar pelo processo de secagem. No primeiro momento, em uma estufa de circulação forçada, programada para aquecimento máximo de 45°C por aproximadamente 24 horas. Após a secagem parcial foram subdivididas, ficando uma porção para estudo e outra para arquivamento.

Com o solo seco, o processo de destorroamento manual foi efetuado. Para isso, cada amostra, devidamente identificada, foi espalhada em um recipiente em forma de tabuleiro e quebrado, manualmente, os torrões existentes, retirando, quando visível, fragmentos de matéria orgânica. Após esse processo, amostras foram dispostas novamente na bancada do Laboratório de solos e sedimentos para completa secagem, pois alguns solos ainda estavam retendo umidade. Entretanto, a secagem foi realizada ao ar, com cuidado para permanecer à sombra e em ambiente

Figura 3.1: Amostra armazenadas em recipientes etiquetados

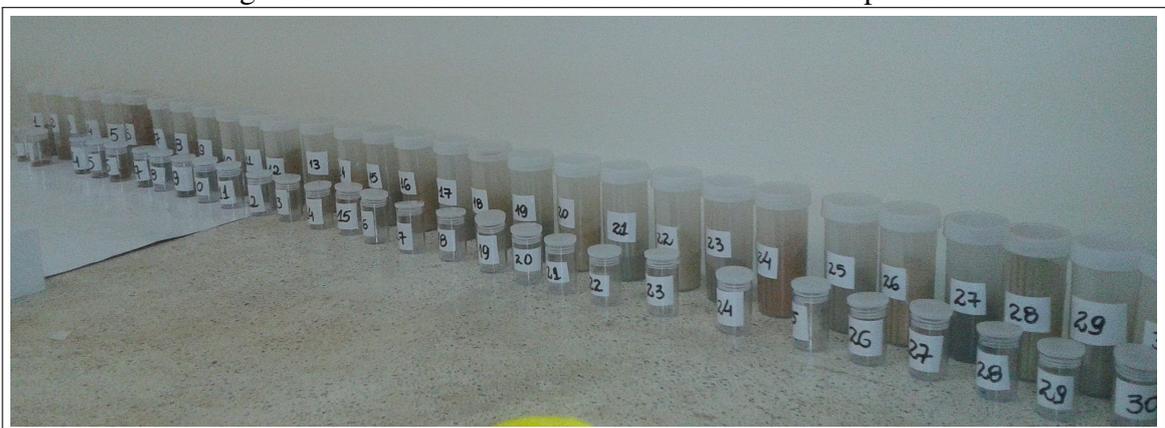


isento de poeira e com ventilação amena, para evaporação da água, obtendo-se desta forma a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Concluído o processo acima citado, as amostras foram quarteadas. Este método trata-se da redução da amostra em pequenas porções. Com isso, aproximadamente 60% do solo foi arquivado e a demais porção foi peneirada passando pelas malhas de 1 mm, 0,5 mm, 0,125 mm e 0,063 mm. Obtendo as frações > 1 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,125 mm e 0,063 mm e $< 0,063$ mm. O armazenamento foi feito, a partir da separação de todas as frações. Totalizando 120 amostras.

A fração $< 0,063$ mm que contém granulações de argila e silte, foram separadas para análise de Difração de raios X, conforme a figura a seguir, e as demais granulações foram armazenadas em recipientes apropriados, proporcionais as quantidades obtidas após passarem pelas malhas.

Figura 3.2: Amostra tratadas armazenadas nos recipientes



Para que o solo pudesse ser submetido à técnica de difração de raios X, foi necessário a pulverização do material. Para isso, uma pequena porção foi intensamente moída, no gral de ágata, até que ficassem reduzidas à um pó muito fino. Embora as amostras já estivessem em uma granulação pequena, este procedimento foi fundamental para eficácia obtida nos resultados.

O processo de pulverização foi realizado no intervalo de 25 minutos para cada amostra de solo. Obtendo um pó, conforme pode ser observado na figura a seguir.

Figura 3.3: Amostra de solo reduzido ao pó



Todas as granulações das amostras da região AF10 foram pulverizadas, os grãos maiores também foram moídos até que não fossem mais percebidos para que pudessem ser submetidos à difração de raios X.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Todas as amostras nas frações de silte e argila- foram submetidas à técnica de difração de raios X. A preparação da lâmina consistiu em depositar o solo em um porta amostra, de maneira que o pó ficasse distribuído aleatoriamente e, fixados a partir de leves compressões seguidas de contínuas batidas, com lâmina de vidro de 6 mm, sobre o porta amostra, até que apresentassem uniformidade em sua distribuição. Esta uniformidade tem por finalidade evitar a orientação preferencial das reflexões específicas h, k, l, explicado pelo método do pó. Resende (2005) apresenta em sua obra que o método do pó consiste na deposição do material (comumente argila) previamente pulverizado na cavidade de uma lâmina ou de um porta amostra apropriado atentando à evitar a orientação preferencial.

Com o porta amostra preparado, a amostra foi submetida ao equipamento para as análises.

O equipamento utilizado para obtenção das distâncias interplanares da fração silte/argila foi o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 que é composto de uma unidade principal, ou

câmara de análise, sistema de resfriamento do tubo de raios X e sistema de processamento de dados.

Figura 3.4: Equipamento de difração de raios X



A unidade principal, indicada na figura 4.5, possui um sistema de segurança ao abrir ou fechar a porta deslizante, prevenindo a exposição aos raios X. Quando acionado o equipamento, a porta trava automaticamente. Na parede lateral do equipamento, há um painel de controle e um disjuntor que permite o seu acionamento, acendendo duas lâmpadas indicativas de funcionamento. Quando a luz verde se acende, indica que o equipamento está ligado, ao iniciar a emissão dos raios X, passa a funcionar também, a luz amarela.

O processamento de dados é recebido através de um micro computador conectado ao equipamento, com programas específicos de operação do equipamento de DRX e de análises.

A parte interna da unidade principal é composta de um goniômetro que tem função de medir os ângulos de incidência e intensidade da radiação sobre a amostra e dos raios difratados. A figura abaixo mostra a unidade principal. Ver figura 4.5.

Figura 3.5: Equipamento de difração de raios X - Unidade interna principal



Composto por um sistema que controla os movimentos da presilha suporte para fixar a lâmina com a amostra, e do braço de detecção que permite a obtenção desses valores de

maneira contínua em que as contagens (para cada ângulo específico) são armazenadas através do movimento contínuo do goniômetro ou também para um tempo de incidência pré-definido.

As condições de análise foram mantidas constantes para todas as amostras: Com radiação de cobre $CuK\alpha(\lambda = 1.54184) \text{ \AA}$, corrente 30.0 mA e voltagem de 30.0 kV . O intervalo de varredura de 6 a $80^\circ 2\theta$, contínua, a velocidade de $1,0^\circ/\text{min}$. geometria $q/2\theta$, passo de $0,02^\circ$, tempo de análise 1,2 s por passo.

Os difratogramas obtidos foram interpretados através da comparação com o banco de padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA

3.3.1 MEV/SE

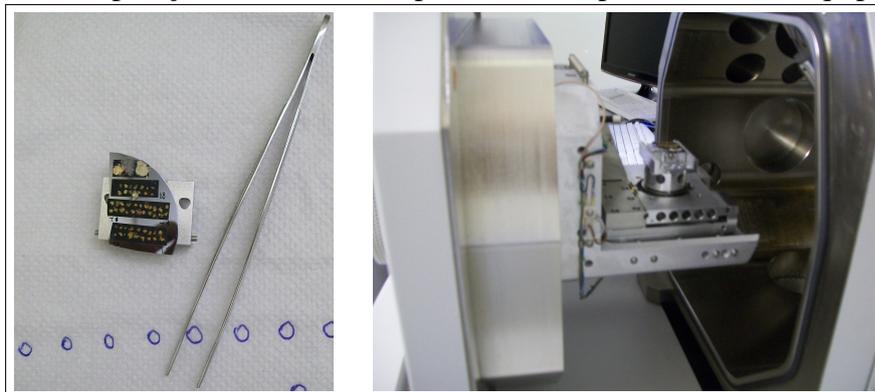
As análises foram realizadas no equipamento de modelo EDX X-max do Laboratório de Microscopia eletrônica do Centro de Componentes Semicondutores - CCS/UNICAMP, sob supervisão do pesquisador Dr. Alfredo Vaz.

O procedimento experimental adotado para preparação das amostras consistiu na seleção das amostras da seguinte maneira: para a área AF10 todas as amostras nas frações entre $< 0,063 \text{ mm}$ e $< 1,0 \text{ mm}$ foram submetidas ao método, por indicar maior incidência radioativa e as demais áreas (AF11, AF12, AF13 e AF14) apenas as frações $< 1,0 \text{ mm}$ e $1,0 \text{ mm}$.

A escolha das amostras e suas respectivas granulação, foi adotada por considerar que elas não passaram pelo processo de lavagem, fazendo que os reticulados mais finos, das demais frações, também estivessem contidos nas granulações maiores, agregados à elas uma vez que a utilização da técnica visou trabalhar a composição química semiquantitativa do solo.

O porta-amostras, foi preparado adicionando um reticulado de cada amostra, posicionado em uma fita condutora dupla-face (de carbono). Já, os reticulados que não obtiveram boa fixação na fita condutora, foram colados com cola de prata, possibilitando a fixação. A figura 4.6 representa a montagem da lâmina, em que cada ponto corresponde a uma amostra de solo.

Figura 3.6: Preparação das amostras e porta amostra posicionado no equipamento.



As imagens foram geradas por um detector de elétrons secundários em alto vácuo e obtidos espectros de composição química por dispersão de energia em pontos de área de $100\mu m$. As análises semi-quantitativas foram analisadas com base nos perfis dos elementos pré estabelecidos a partir dos padrões da Oxford. O equipamento foi configurado com energia de 10,0kV. O tempo para aquisição do espectro durou aproximadamente 1 minuto e o tempo entre a troca de amostra e os ajustes para cada análise variou em torno de 15 minutos. Resultados apresentados em anexo.

A técnica utilizada é bastante eficaz quando se procura identificar os elementos presentes em uma amostra, entretanto quando há procura por elementos com baixos teores, menores que **1%** é importante antes de realizar análise pontual(EDS) a utilização de um detector de elétrons retroespalhados (BSE) considerando que o background do espectro pode superpor estas quantidades.

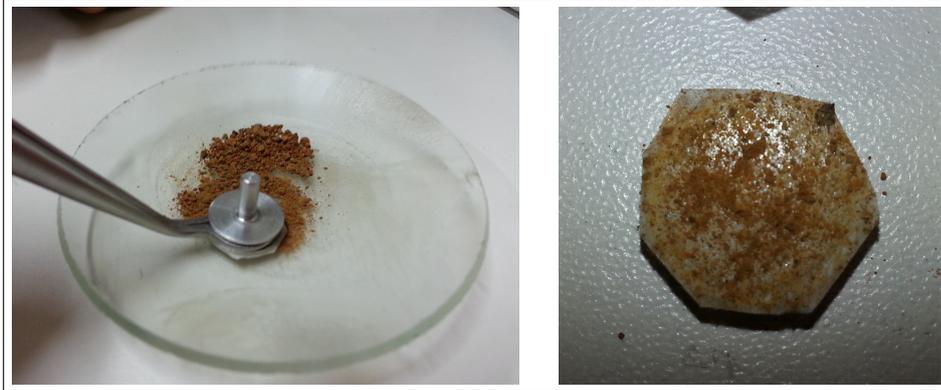
3.3.2 MEV/BSE

Conforme o acima exposto, a necessidade de realização de outro método experimental foi necessária, uma vez que o quantitativo dos elementos TRs pudessem estar em quantidades inferiores ao limite de detecção do equipamento. Então, algumas amostras foram submetidas à técnica de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados. Os três pontos de coleta das amostras AF10, que apresentaram maiores valores radiométricos, foram submetidas ao método.

O procedimento de MEV/BSE foi realizado em parceria com a CPRM, no laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicas e Ambientais, da Universidade de Brasília (UnB) pela Professora Dra. Lucy Chemale, e com a colaboração da UFAM/PPGeo, no Laboratório de Técnicas Mineralógicas, sob coordenação da professora Carolina Michelin de Almeida.

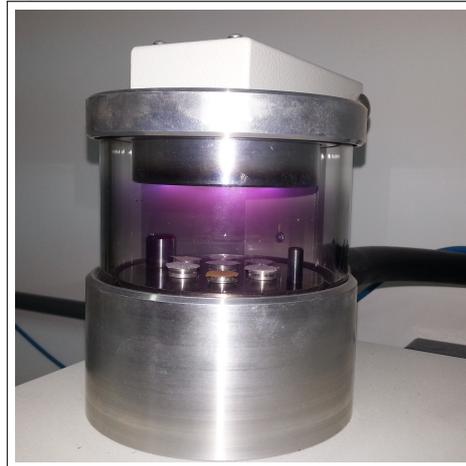
A preparação do porta amostra ("*stub*"), consistiu em recobri-lo com uma fita dupla face, em seguida, com a distribuição da amostra em um pequeno recipiente, conforme a figura a seguir, foi feita a disposição dos reticulados na fita.

Figura 3.7: Solo sendo fixado no *stub*.



Após a fixação do solo, a amostra foi metalizada, este procedimento consiste em uma cobertura muito fina de um material condutor depositado por evaporação de alto vácuo, que resulta em imagens com contraste mais definidos e, é adotado principalmente, para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos durante a produção das imagens.

Figura 3.8: Amostra sendo metalizada



A metalização das amostras confeccionadas pela CPRM foi feita com carbono, já as amostras preparadas na UFAM foram metalizadas com ouro. Após este procedimento, foram submetidas ao equipamento de microscopia e feito a varredura - BSE e análises de EDS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo principal apresentar os perfis mineralógicos de cada área estudada na região do Ajarani, obtidos a partir das análises de difração de raios X. Ademais, os resultados semiquantitativo de química mineral, obtidos a partir da técnica de MEV/EDS.

As figuras que representam os resultados de difração de raios X, estão relacionadas conforme a profundidade de cada ponto analisado (resultados do solo de superfície, com profundidade de 0 até 20 cm e os subsuperfície, de 50 até 70 cm) e, apresentam os difratogramas com os máximos de intensidade (picos) em função do ângulo 2θ , conforme lei de Bragg.

Para os resultados obtidos a partir da técnica de MEV/EDS, as figuras esboçam as imagens geradas pelo detector de elétrons retro-espalhados, com a indicação dos pontos que serão analisados por EDS que foram selecionados a partir dos contrastes em níveis de cinzas proporcionais ao peso atômico médio dos elementos, excitados pelos feixes durante a varredura. Os mais escuros indicam os elementos de peso atômico médio menos elevado, enquanto que os mais claros indicam maior peso atômico. Como o trabalho visa a identificação de elementos pesados, os pontos analisados são os que apresentam os tons de cinza claro.

4.1 MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO E IDENTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DA ÁREA AF10

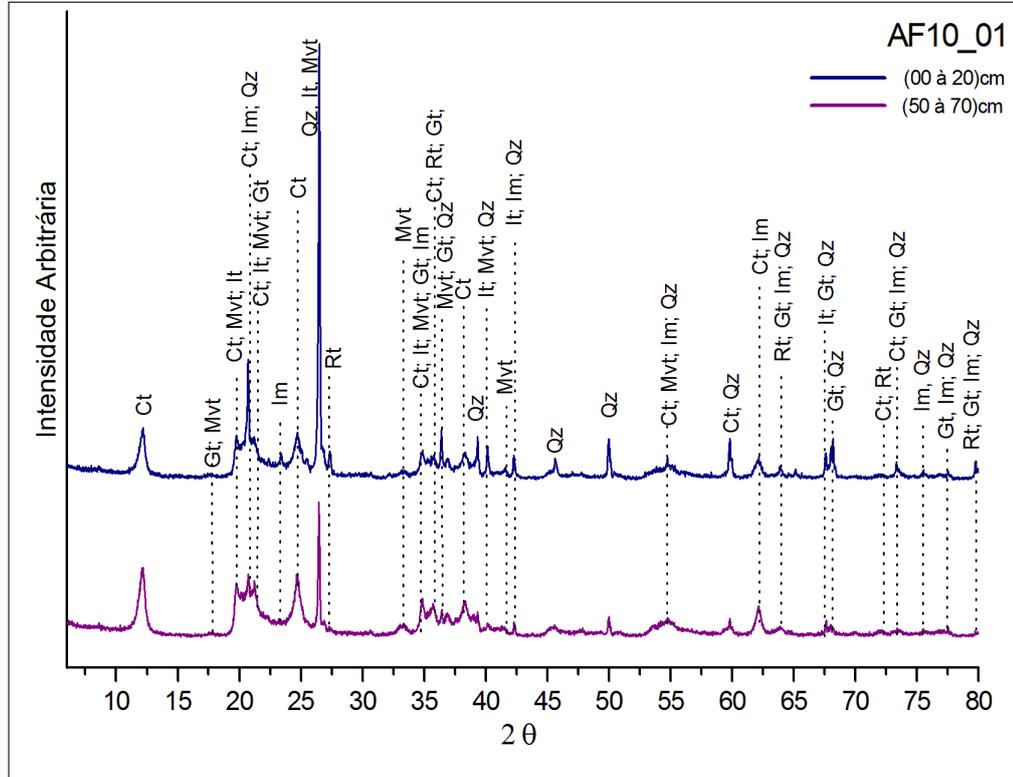
A difração de raios X foi realizada nas seis amostras dos pontos: AF10_01, AF10_02 e AF10_03. Para facilitar as análises, os resultados serão apresentados por pontos estudados e sinalizados pelas subseções.

4.1.1 ÁREA AF10_01

As análises sugerem, como mineralogia principal os seguintes minerais: o óxido de ferro **Gt-goethita**, o dióxido de titânio **Rt-rutilo**, o óxido de ferro e titânio **Im-ilmenita**, os argilo minerais: **Ct-caulinita** e **It-ilita**. Assim como a mica **Mvt-muscovita** e o cristal **Qz-quartzo**. A figura a seguir, indica o ponto AF10_01.

O muscovita é um filossilicato que sofre menos reação em regiões oxidantes. Sua composição química é $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$, correspondendo a 9,81% de potássio, 20,30% de alumínio, 21,13% de silício, 0,43% de hidrogênio, 47,35% de oxigênio e 0,95% de flúor. Possui estrutura cristalográfica monoclinica, considerada de clivagem perfeita, com dureza de 2,5 e 3,5 pertencente ao grupo das micas. (DUDA e REJ190, 1990).

Figura 4.1: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF10. Minerais identificados, e ficha de registro: **Ct**-caulinita (01 – 0527), **It**-ilita (02 – 0050), **Rt**-rutilo (04 – 0551), **Mvt**-muscovita (07 – 0025), **Gt**-goethita (74 – 2195), **Im**-ilmenita (75 – 1207) e **Qz**-quartzo (85 – 0797)



Com composição química de TiO_2 , correspondendo a 59,94% de titânio e 40,06% de oxigênio o mineral Rutilo cristaliza-se no sistema tetragonal. Ocorrente de rochas ígneas, com dureza entre 6 e 6,5. (DUDA e REJ190,1990).

A ilmenita, mineral de titânio, é comum em rochas ígneas e metamórficas. Com a composição química de $FeTiO_2$, correspondendo a 31,56% de titânio, 36,81% de ferro e 31,63% de oxigênio, de cristalização trigonal, romboédrica com dureza entre 5 e 5,5. Pode conter pequenas quantidades de magnésio e manganês sendo pouco magnética. Na figura, apresenta-se com um dos picos principais no ombro do pico 33,20[°2θ] (PELLANT, 2002).

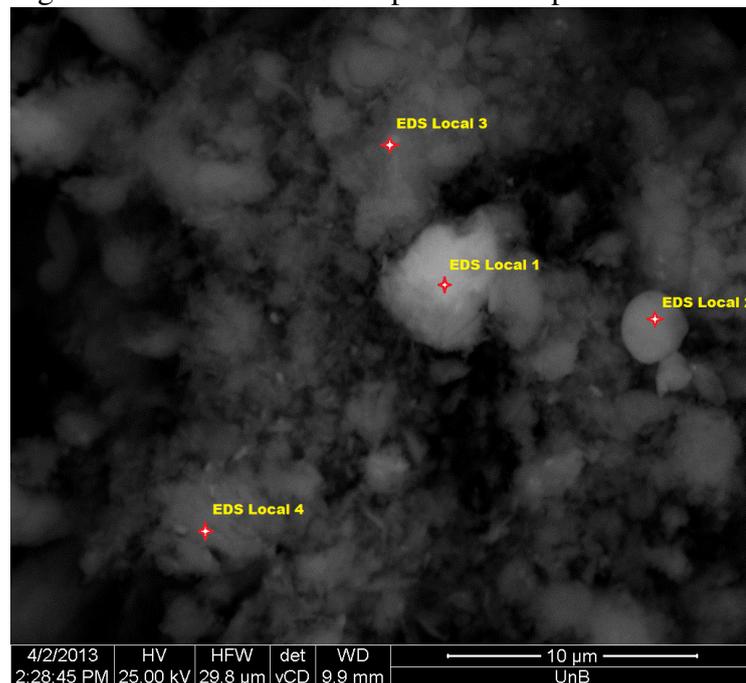
O mineral goethita possui composição química $FeO(OH)$, correspondente a 62,85% de ferro, 1,13% de hidrogênio e 36,01% de oxigênio, de clivagem perfeita 010 tem o formato cristalino ortorrômbico dipiramidal (FONTES e WEED, 1991).

Os resultados não apresentam variações na assembleia de minerais, o que se pode observar são variações de intensidade dos picos quando comparados com em termos de profundidade.

4.1.2 IMAGENS MEV/BSE

A figura a seguir representa a imagem obtida através do MEV/BSE. A varredura realizada sobre uma porção da amostra, será chamada de região, ou seja, a primeira figura refere-se à região 1 da amostra AF10_01. Quatro locais foram selecionados, a partir do contraste da imagem, para análise pontual de EDS, uma vez que os elementos TRs são elementos pesados, os locais observados são os que apresentam os tons de cinza claro.

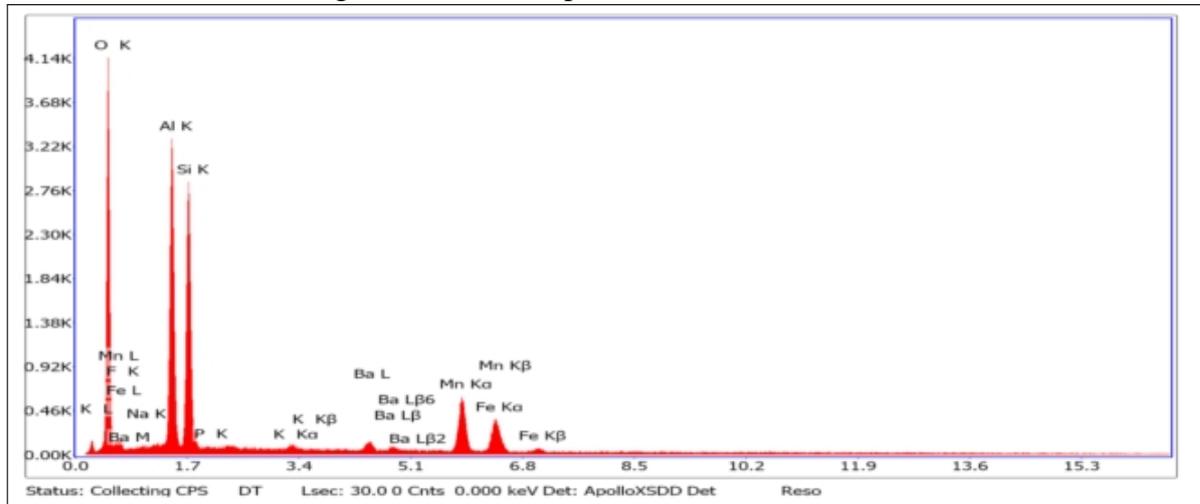
Figura 4.2: Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1



Cada local corresponde à uma análise EDS, em algumas figuras, estes locais estarão indicados como Step devido à configuração da máquina. Após a apresentação dos espectros, a quantificação dos elementos, estarão dispostos em tabelas apresentando resultados semiquantitativos. Alguns pontos não foram adicionados à tabela, pelo fato de apresentarem apenas diferença nas concentrações dos elementos básicos identificados nas amostras.

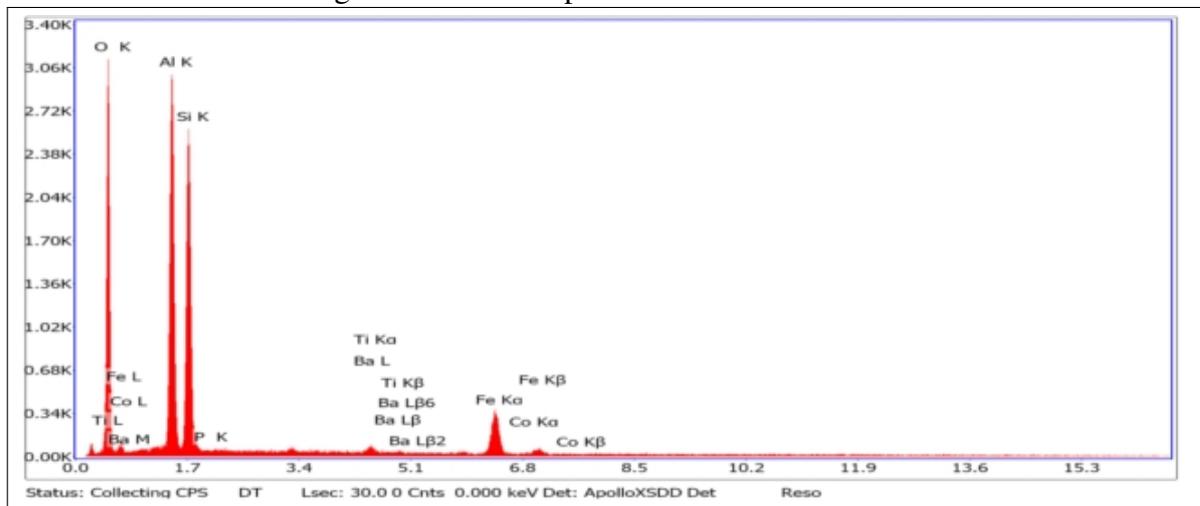
O espectro gerado no local 1, não apresentou em sua composição os elementos TRs ou mesmo traços.

Figura 4.3: Análise pontual de EDS do local 1



Entretanto, indicou traços de cobalto-Co, bário-Ba, titânio-Ti e fosfato-P fluor-F, sódio-Na e potássio-K e os principais elementos: oxigênio-O, alumínio-Al, ferro-Fe e manganês-Mn indicados por picos bem definidos e maiores concentrações. Ver tabela 4.1.

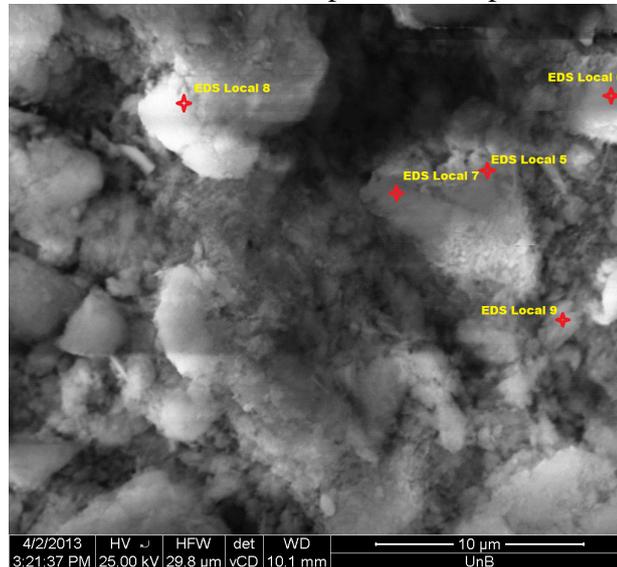
Figura 4.4: Análise pontual de EDS do local 2



Relacionando o espectro do local 1 com o local 2, observa-se que apenas os elementos K e Mn não estavam contidos nesta análise. Ademais, os outros elementos são os mesmos. Fato semelhante ocorreu com os locais 3 e 4, eles não apresentaram modificações composicionais. Logo, estes resultados serão apresentados apenas na tabela correspondente à esta região.

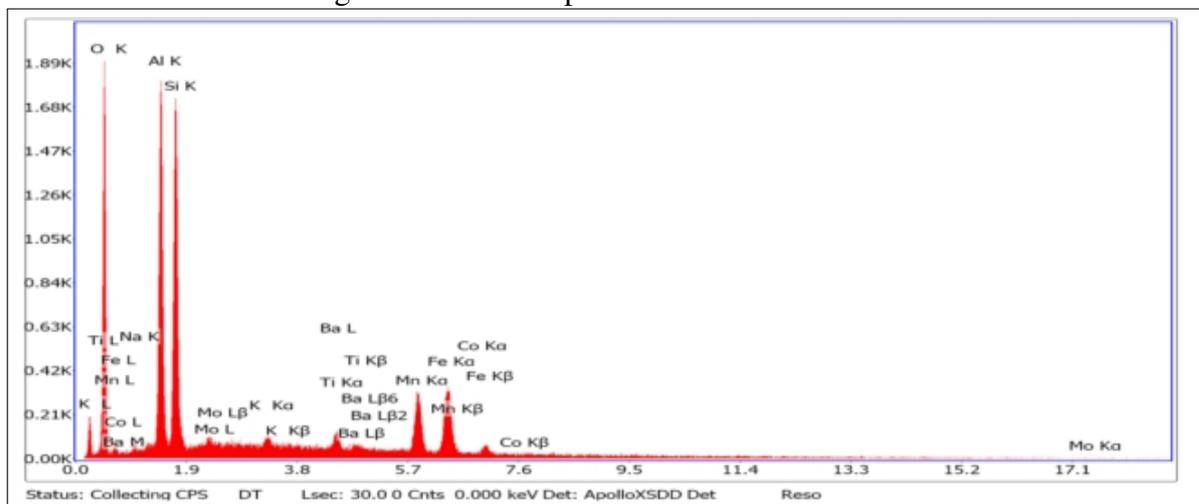
A figura a seguir, corresponde à outra região da amostra 1 e sugere outros locais com elementos de pesos atômicos maiores.

Figura 4.5: Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1



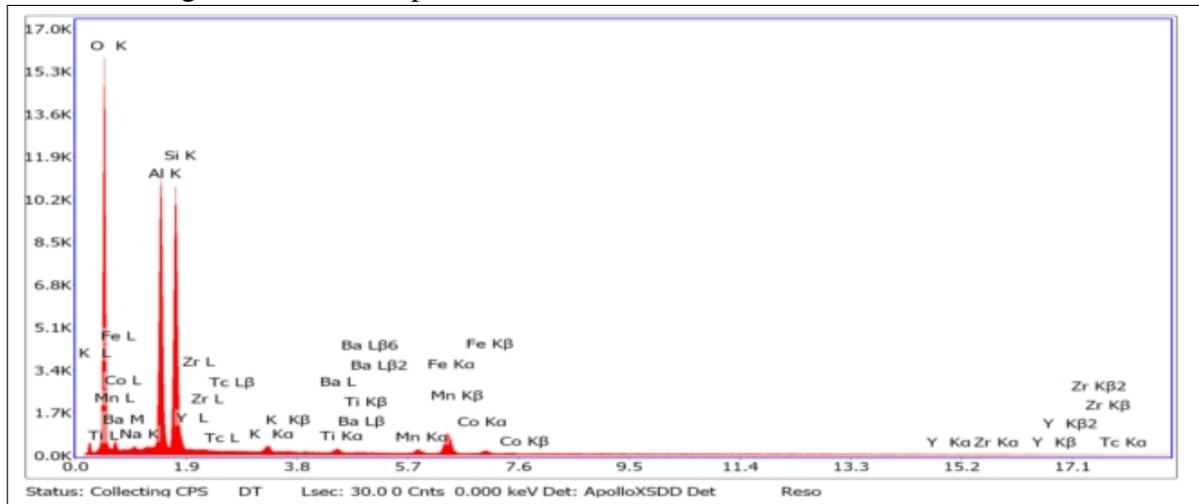
Os espectros gerados a partir da varredura por elétrons retroespalhados apresentado na figura acima, foram realizados para os pontos discriminados. O local 5, não indicou a presença de elementos TRs. Observe que há Molibdênio-Mo, além dos elementos já indicados. Este elemento, segundo Pelicano (2002), é encontrado em toda a crosta terrestre porém, com baixas concentrações, e ainda, não participa de forma efetiva na formação dos minerais de rocha. Apresenta-se enriquecido em rochas ígneas ácidas, principalmente nas rochas granito-granitoides.

Figura 4.6: Análise pontual de EDS do local 5



As análises nos locais 6 e 7, indicam a presença de traços dos elementos TRs, com valores menores que 1%. Os percentuais podem ser verificados na tabela 4.1.

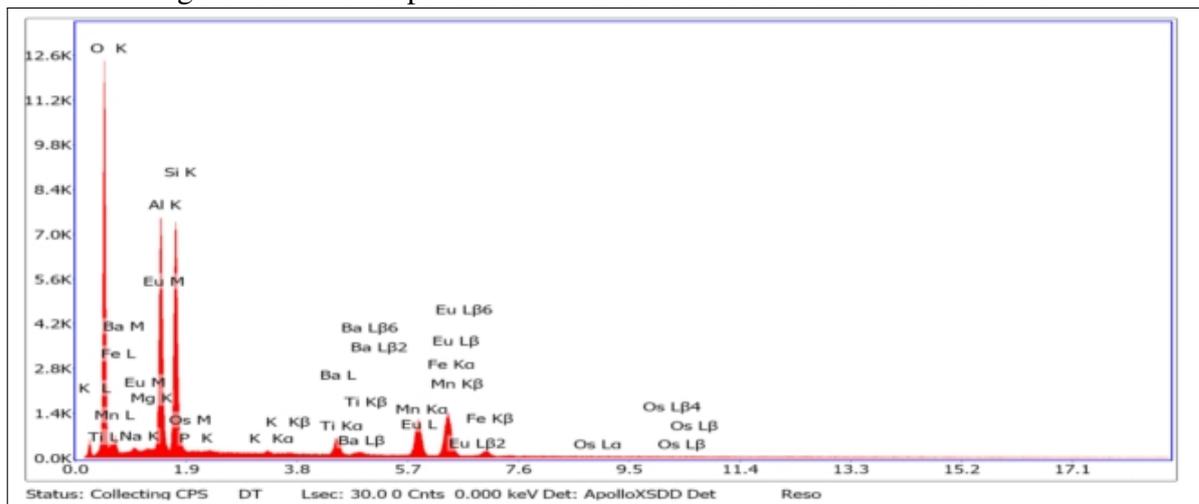
Figura 4.7: Análise pontual de EDS do local 6 com ocorrência de TRs



As análises sugerem como TRs o Itrio-Y. Ademais, os elementos **O**, **Al**, **Si** e **Mn** com picos mais definidos, e também, o **Na**, **K**, **Ba**, **Ti**, **Fe** o Zircônio-Zr.

O local 7 também apresenta de traços do elemento TRs, indicando a presença do Európio-Eu. Ver figura.

Figura 4.8: Análise pontual de EDS do local 7 com ocorrência de TRs



Resultados semiquantitativos na Tabela 4.1

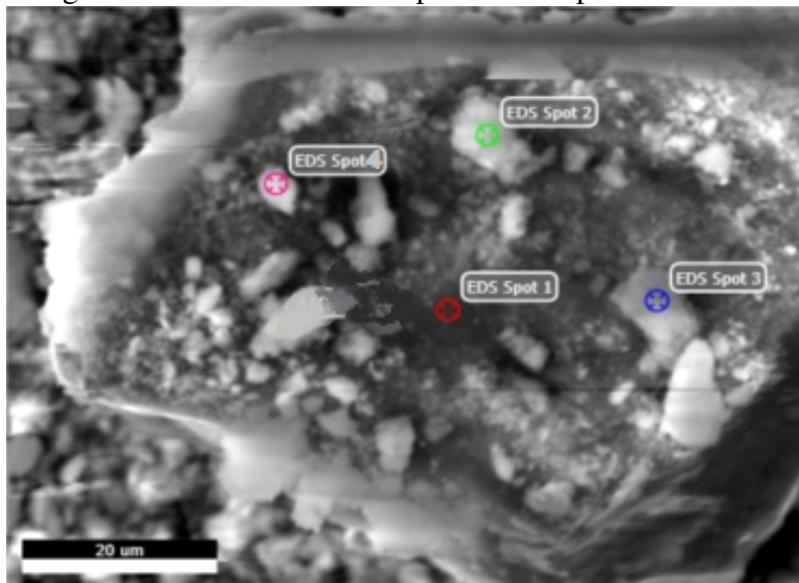
Na tabela a seguir, além dos TRs, estão discriminados todos os elementos e seus percentuais identificados. Estes resultados correspondem às análises pontuais de EDS da área AF10_01.

Tabela 4.1: Representação dos resultados das análises semiquantitativas de EDS da área AF10_01.

Elementos	Local 1	Local 2	Local 3	Local 4	Local 5	Local 6	Local 7
<i>OK</i>	64,11	68,36	69,48	71,79	66,2	74,04	72,62
<i>FK</i>	4,71	-	-	-	-	-	-
<i>NaK</i>	0,64	-	-	-	0,68	1,43	1,55
<i>AlK</i>	13,57	14,96	14,39	13,59	13,67	11,58	10,95
<i>SiK</i>	11,71	13,71	13,43	12,44	13,37	11,32	10,21
<i>PK</i>	0,06	0,03	0,04	0,11	-	-	0,09
<i>KK</i>	0,09	-	0,11	0,05	0,34	0,17	0,07
<i>BaK</i>	0,27	0,07	0,04	0,05	0,31	0,01	0,07
<i>MnK</i>	2,95	-	-	-	2,33	0,15	1,54
<i>FeK</i>	1,88	2,64	2,35	1,88	2,7	1,06	2,01
<i>TiK</i>	-	0,15	0,11	0,09	0,16	0,09	0,47
<i>CoK</i>	-	0,08	-	-	0,07	0,04	-
<i>MoL</i>	-	-	-	-	0,17	-	-
<i>YL</i>	-	-	-	-	-	0,07	-
<i>ZrL</i>	-	-	-	-	-	0,05	-
<i>MgK</i>	-	-	-	-	-	-	0,33
<i>EuL</i>	-	-	-	-	-	-	0,09
<i>OsL</i>	-	-	-	-	-	-	0,02

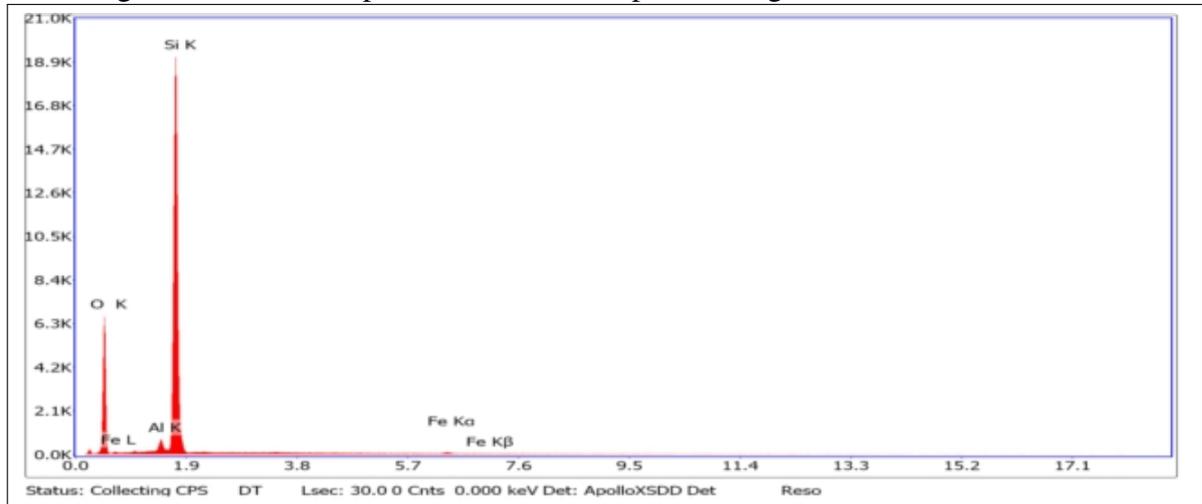
Observe que os percentuais indicados são inferiores à 1% para os elementos TRs. Ainda na amostra 1, outras regiões foram analisadas, seguindo o mesmo procedimento experimental. Observe que, nesta região os grãos apresentam-se mais definidos, apresentando também melhores concentrações do material.

Figura 4.9: Imagem de MEV/BSE e locais para análise pontual de EDS na amostra 1



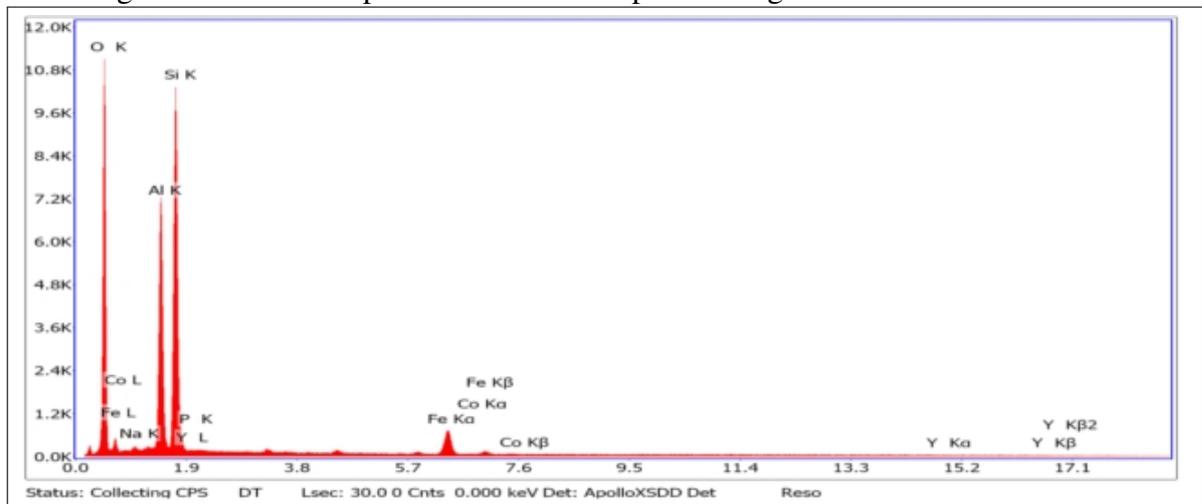
Conforme pode ser visto na figura, para esta região, foram escolhidos quatro locais (Spot) para análises pontuais de EDS.

Figura 4.10: Análise pontual de EDS do Spot 1 da região 2 da amostra AF10.01



Os resultados indicam picos bem definidos de **O**, **Si** e **Al** e traços de **Fe**.

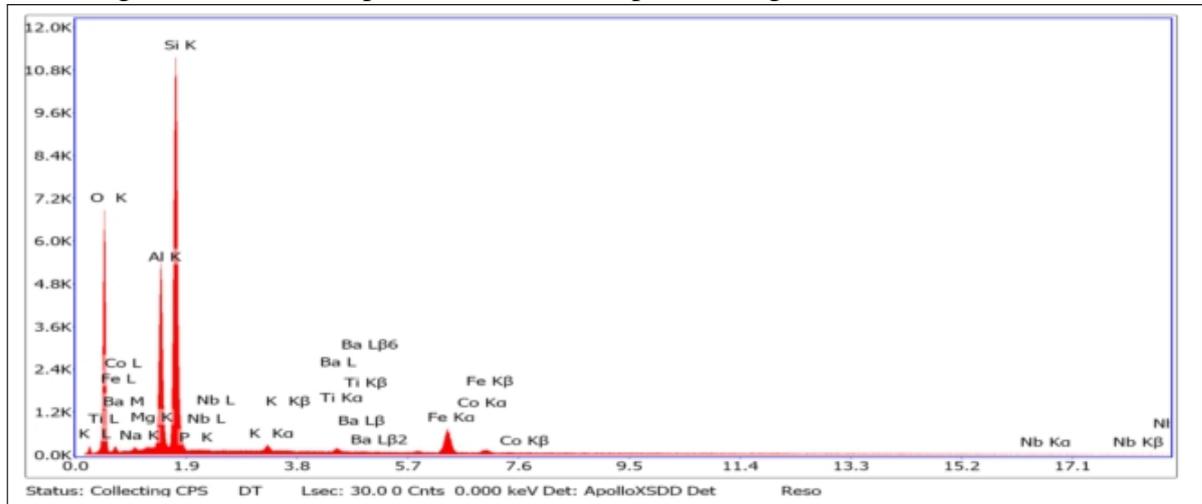
Figura 4.11: Análise pontual de EDS do Spot 2 da região 2 da amostra AF10.01



As análises confirmam traços de **Y**, que pode ser observar no ombro do pico de **Si**, com excitações da camada $K\alpha$ e $K\beta$. Bem como os picos de **O**, **Al** e **Fe** e os traços de **Co**, **Na** e **P**.

O espectro a seguir, referente às análises pontuais de EDS no Spot 3, indica a presença de outros elementos ainda não mencionado nos resultados mas, que apresentavam uma expectativa quanto suas ocorrências. É o caso dos elementos: Cobalto **Co**, que era esperado, devido as assinaturas radiométricas, e o nióbio, já citado na fundamentação do trabalho, que podem estar associados com as litologias do Complexo Alcalino Apiaú.

Figura 4.12: Análise pontual de EDS do Spot 3 da região 2 da amostra AF10_01

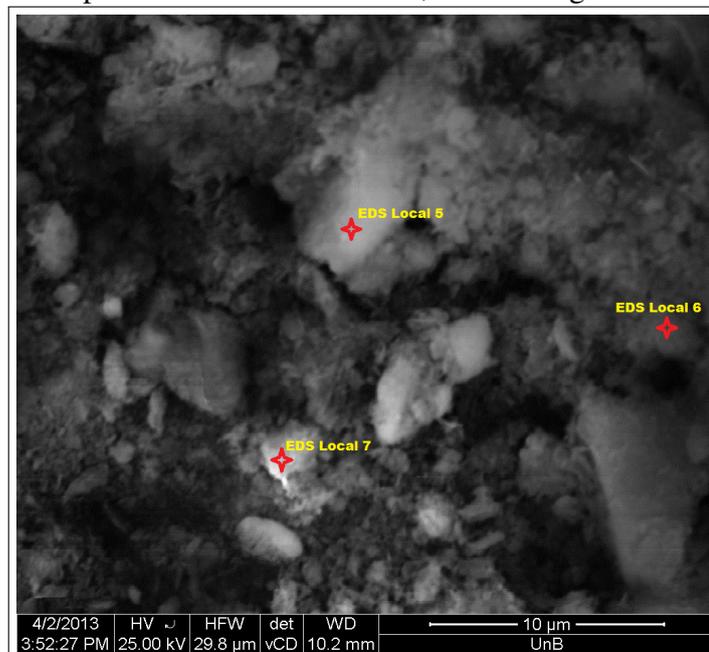


Resultados semiquantitativos na Tabela 4.2

Ademais, a identificação de magnésio **Mg** em pouquíssimas proporções na amostra, e dos demais elementos: **Na, O, Al, Si, P, K, Ba, Ti e Fe**.

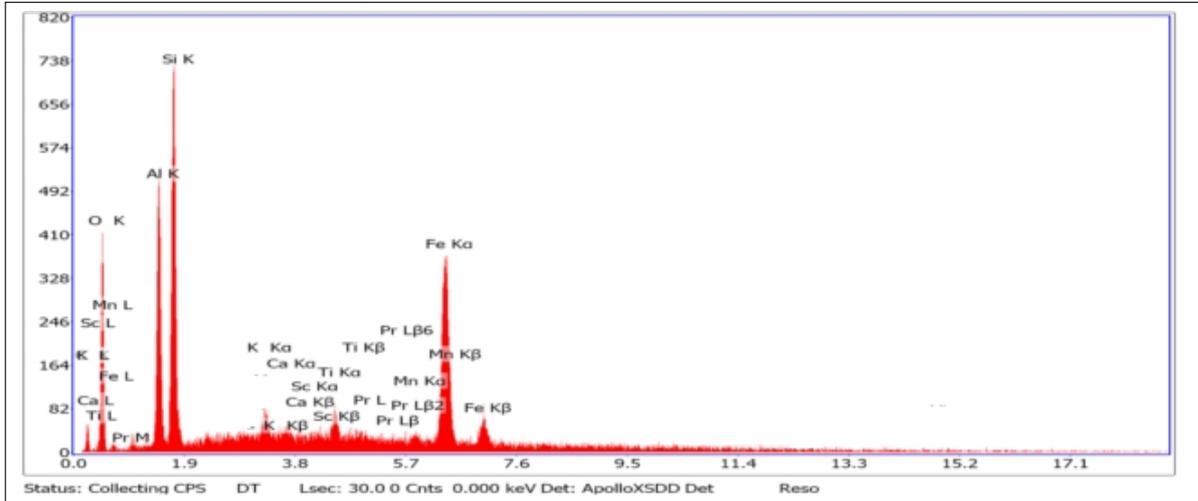
Finalizando as análises de MEV/BSE e EDS na área AF10_01 com mais uma região. Dentre os pontos discriminados na figura, dois locais indicam a ocorrência dos elementos TRs.

Figura 4.13: Análise pontual de EDS do local 5, 6 e 7 da região 2 da amostra AF10_01



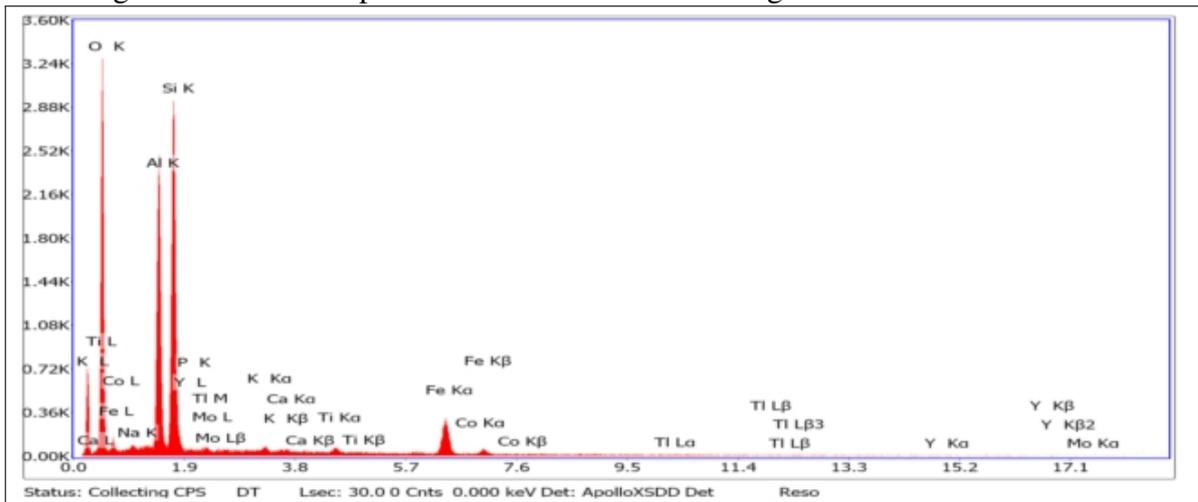
Observe que na figura vários elementos são identificado, no entanto, ainda há no back-ground o que indica grandes possibilidades de outros elementos. Ainda assim, foi possível a identificação de traços de TRs.

Figura 4.14: Análise pontual de EDS do local 5 da região 2 da amostra AF10_01



As análises sugerem a presença dos elementos carbono **C**, **O**, **Al**, **Si**, **K**, **Ti**, **Mn** e **Fe**, além do cálcio- **Ca**, escândio- **Sc** e o praseodímio-**Pr**, elemento TRs. O EDS do último local analisado, sugere a presença do elemento **Y**, dentre os demais que compõem a amostra.

Figura 4.15: Análise pontual de EDS do local 6 da região 2 da amostra AF10_01



Resultados semiquantitativos na Tabela 4.2

A tabela permite a visualização dos elementos sugeridos bem como seus percentuais, em cada local analisado.

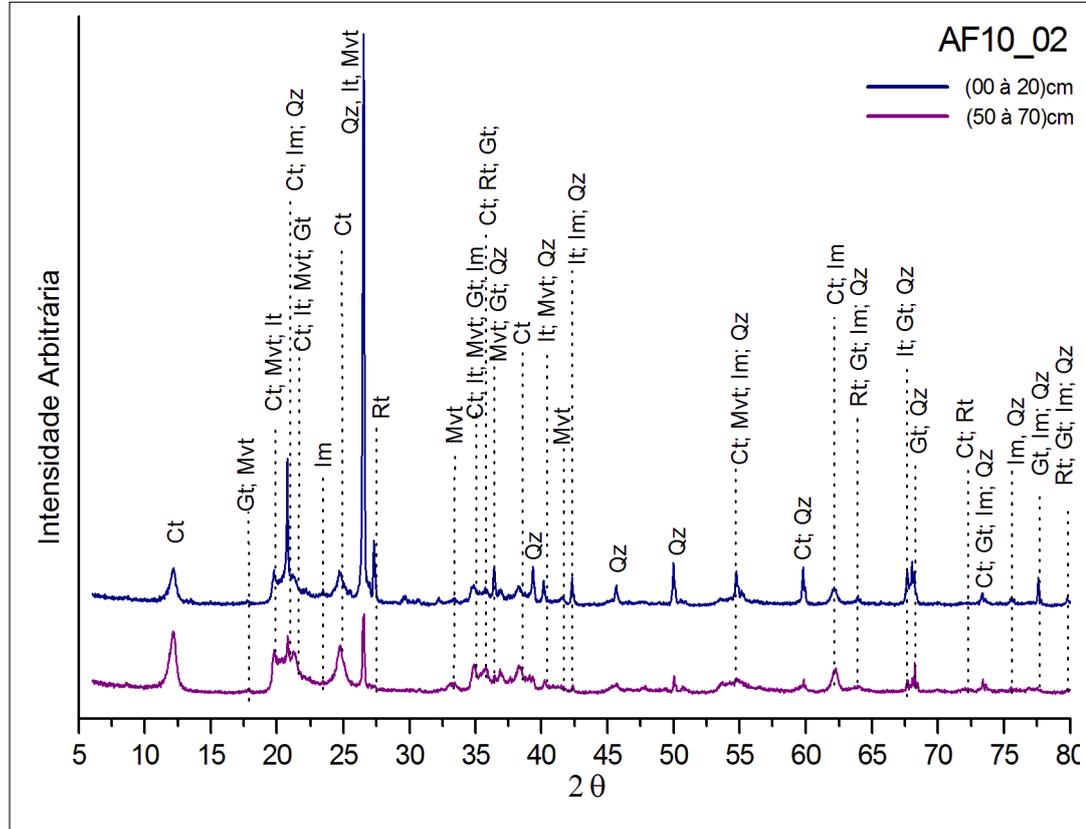
Tabela 4.2: Análise semiquantitativa em MEV/EDS do Alvo 1 nos 4 pontos de diferentes contrastes.

Elementos	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Local 5	Local 6	Local 7
<i>OK</i>	71,09	73,27	71,97	68,1	47,16	71,08	48,4
<i>NaK</i>	-	1,11	-	0,50	-	1,96	-
<i>AlK</i>	1,12	10,12	8,34	9,46	8,55	11,17	19,16
<i>SiK</i>	27,66	14,21	17,34	19,99	11,75	13,35	25,31
<i>PK</i>	-	0,09	0,08	0,09	-	0,15	-
<i>KK</i>	-	-	-	0,18	0,54	0,2	-
<i>BaK</i>	-	-	-	0,03	-	-	-
<i>MnK</i>	-	-	-	-	0,3	-	-
<i>FeK</i>	0,13	1,15	1,03	1,47	7,64	1,58	6,58
<i>TiK</i>	-	-	-	0,07	0,7	0,19	-
<i>CoK</i>	-	0,03	0,03	0,02	-	0,06	-
<i>MoL</i>	-	-	-	-	-	0,04	0,54
<i>YL</i>	-	0,03	-	-	-	0,06	-
<i>MgK</i>	-	-	-	0,07	-	-	-
<i>NeK</i>	-	-	1,22	-	-	-	-
<i>NbL</i>	-	-	-	0,02	-	-	-
<i>CK</i>	-	-	-	-	22,82	-	-
<i>CaL</i>	-	-	-	-	0,21	0,11	-
<i>ScK</i>	-	-	-	-	0,15	-	-
<i>PrL</i>	-	-	-	-	0,16	-	-
<i>TiL</i>	-	-	-	-	-	0,05	-

4.1.3 ÁREA AF10_02

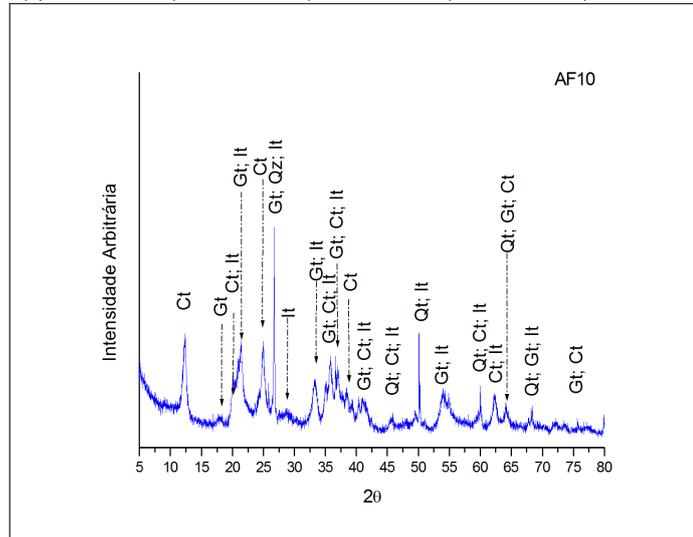
Os resultados obtidos a partir da difração de raios X na área AF10_02, não apresentaram alterações quanto ao perfil mineralógico principal quando comparado à área AF10_01, composto pelos minerais: **goethita- Gt**, **rutilo- Rt**, **ilmenita- Im**, **caulinita- Ct**, **ilita- It**, a mica **muscovita- Mvt** e o **quartzo- Qz** conforme pode ser verificado na Figura 4.16.

Figura 4.16: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica de superfície do ponto 02, área AF10. Indicação dos principais minerais identificados, e ficha de registro: **Ct**-caulinita (01 – 0527), **It**-ilita (02 – 0050), **Rt**-rutilo (04 – 0551), **Mvt**-muscovita (07 – 0025), **Gt**-goethita (74 – 2195), **Im**-ilmenita (75 – 1207) e **Qz**-quartzo (85 – 0797)



Afim de fazer uma análise mais direcionada, no sentido de separar grãos contidos nas amostras, com aparência diferenciada da maioria dos grãos, foi feita a separação destes, a partir da semelhança entre eles, com o auxílio de um lupa binocular e então, essa seleção foi submetida à difração de raios X. A figura 4.17 apresenta os resultados, das análises de Difração de raios X, entretanto, os resultados não apresentaram novos minerais, mas, confirmaram os minerais: Caulinita, Goethita, Iilita e Quartzo.

Figura 4.17: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica de superfície do ponto 01, área AF10. Minerais identificados:caulinita(01 – 0527), illita(02 – 0050), rutilo(04 – 0551), muscovita(07 – 0025), goethita(74 – 2195), ilmenita(75 – 1207) e quartzo (85 – 0797)



Os resultados desses fragmentos, confirmaram alguns dos elementos já identificados anteriormente. No entanto, não houve identificação de minerais carreadores de TRs, em quantidades que compreendam os limites de detecção do equipamento. Portanto, a confirmação só foi obtida a partir dos resultados de MEV/EDS.

4.1.4 IMAGENS MEV/BSE E EDS

A figura apresenta a imagem de MEV/BSE e os pontos que foram feitos EDS, que confirmam a ocorrência de TRs nos dois pontos indicados.

Figura 4.18: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02

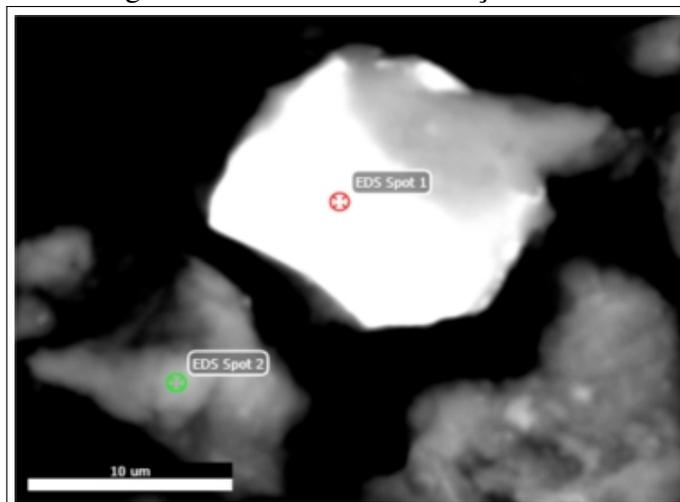
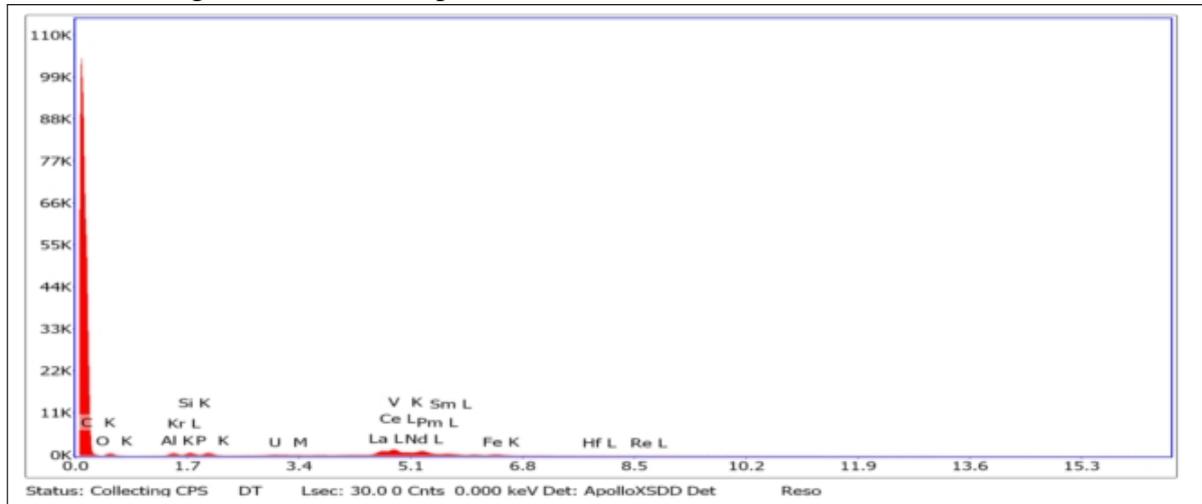


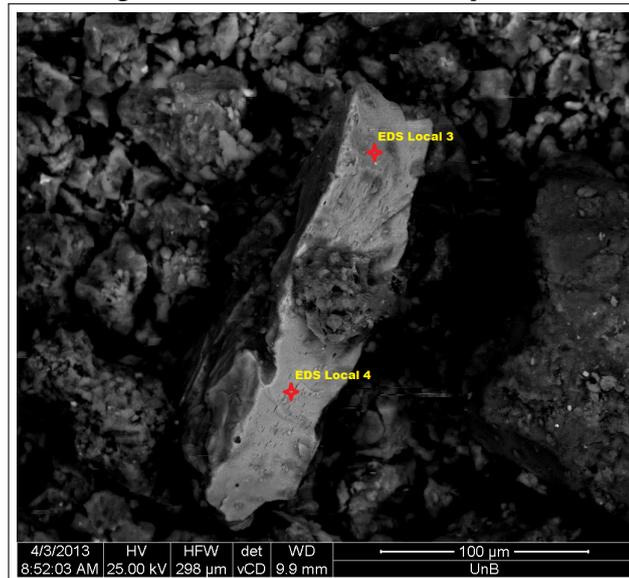
Figura 4.19: Análise pontual de EDS do local 1 da amostra AF10_02



Os resultados de EDS apontam a existência dos elementos TRs cério-**Ce**, lantânio-**La**, praseodímio-**Pr**, neodímio-**Nd** e samário-**Sm**, classificados no grupo dos elementos leves, que por sua vez, são os principais constituintes do mineral monazita-ortofosfato, com fórmula estrutural $R - PO_4$ em que R são os constituintes do grupo TRs (Ce, La, Nd e Sm) associados ao radical fosfato (Alcídio, 1994). Ademais, os elementos do grupo pesado térbio-**Tb**, e érbio-**Er** foram identificados no local 2. Ver tabela 5.3.

A figura a seguir, indica em sua composição química para o local 3, o elemento **Ti**, e os elementos **Fe**, **O** e **Ti** na análise no local 4. Que por sua vez, são os constituintes dos minerais óxidos de titânio e ferro.

Figura 4.20: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF_02



A tabela fornece os indicativos dos elementos detectados e seus percentuais.

Tabela 4.3: Análise semiquantitativa em MEV/EDS do Alvo 1 nos 4 pontos de diferentes contrastes.

Elementos	Spot 1	Spot 2	Local 3	Local 4
<i>OK</i>	16,71	36.55	76.75	-
<i>NaK</i>	-	-	-	-
<i>AlK</i>	2,01	3.21	-	-
<i>SiK</i>	1,5	3.52	-	-
<i>PK</i>	1,53	-	-	-
<i>FeK</i>	0,16	0.96	12.26	-
<i>TiK</i>	-	0.12	10.98	100
<i>YL</i>	-	0.1	-	-
<i>CK</i>	70,48	58.84	-	-
<i>KrL</i>	0,21	0.63	-	-
<i>UM</i>	0.17	-	-	-
LaL	1.98	-	-	-
CeL	2.52	-	-	-
VK	0.73	-	-	-
NdL	0.78	-	-	-
PmL	0.38	-	-	-
SmL	0.31	-	-	-
<i>HfL</i>	0,03	-	-	-
TbL	-	0.05	-	-
ErL	-	0.02	-	-
<i>ZrL</i>	-	0.02	-	-

A varredura por eletros retroespalhados apresenta o grão com tonalidade mais clara, com análise EDS no ponto indicado na figura. Identificando sua composição com os elementos **P e O**.

Figura 4.21: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02. Elementos na Tabela 4.4

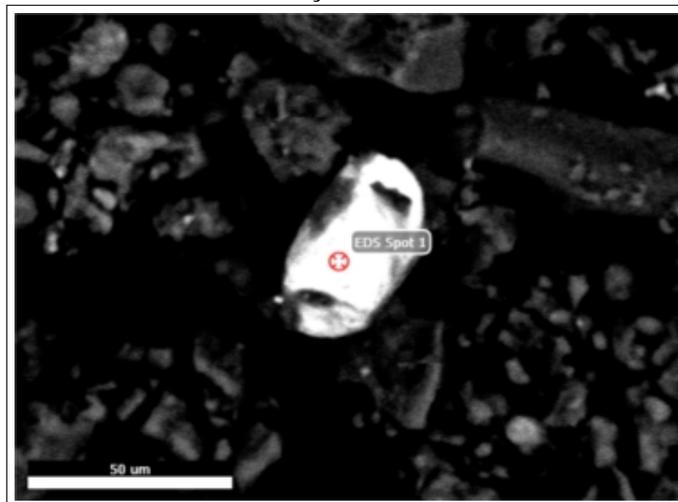


Tabela 4.4: Análise semiquantitativa em MEV/EDS correspondente à Figura 4.21

Elementos	Local 1
<i>OK</i>	78,89
<i>PK</i>	21,11

Através das análises MEV/EDS, também foi identificado alguns grãos de zircão. Conforme pode ser verificado na figura.

Figura 4.22: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_02. Elementos na Tabela 4.5

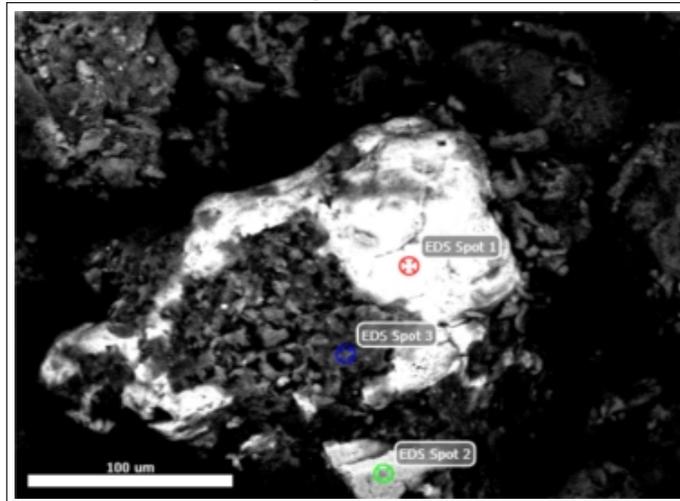


Tabela 4.5: Análise semiquantitativa em MEV/EDS correspondente à Figura 4.22

Elementos	Local 1	Local 2	Local 3
<i>ZrK</i>	100	100	100

O zircão ($ZrSiO_4$) é um mineral acessório de rochas plutônicas, geralmente ricas em sódio, granitos, pegmatitos, nefelina-sienitos e também em rochas sedimentares, cristaliza-se no sistema tetragonal.(MACHADO, 2001)

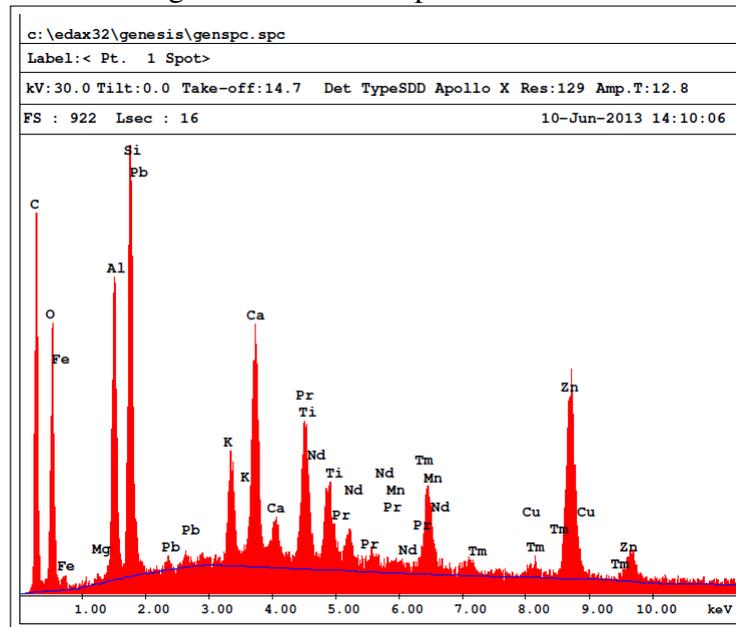
Tanto os resultados de difração de raios X, quanto os MEV/EDS, apontam claras evidências dos óxidos de ferro. Em geral, óxidos de ferro e alumínio tendem a ocorrer em solos de tropicais e subtropicais. Para Schwertmann e Herbillon (1992), a fração argila do solo - em termos quantitativos - é ocupada em grandes proporções, pelo grupo de minerais de óxidos de ferro decorrente de solos intemperizados. E quando se trata de solos provenientes de rochas vulcânicas, a goethita-Gt, e também a hematita-Hm e apresentam-se como os óxidos de ferro mais abundantes. Como foi brevemente mencionado no início deste trabalho, as áreas de estudo, estão localizada próximas à diferentes unidades geológicas (Souza et.al.2010)

Figura 4.24: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_03



O local analisado, indica traços de elementos TRs, do grupo dos leves a ocorrência do neodímio -Nd, praseodímio -Pr e o túlio -Tm classificado no grupo do ítrio. Ver figura.

Figura 4.25: Análise pontual de EDS



Chepcanoff (2006), quantifica a ocorrência destes elementos no mineral monazita, com teores variáveis, em os elementos pesados, o grupo do ítrio constituem uma pequena fração, de até 10%, além de outros elementos como urânio (com quantidade que pode atingir até 1,5%) e tório (o teor desse elemento é bastante relativo, podendo ser encontrado entre 0,1 até 30%), que também são encontrados no mineral, e são eles que o tornam radioativo.

Figura 4.26: Imagens MEV/BSE de uma fração da amostra AF10_03

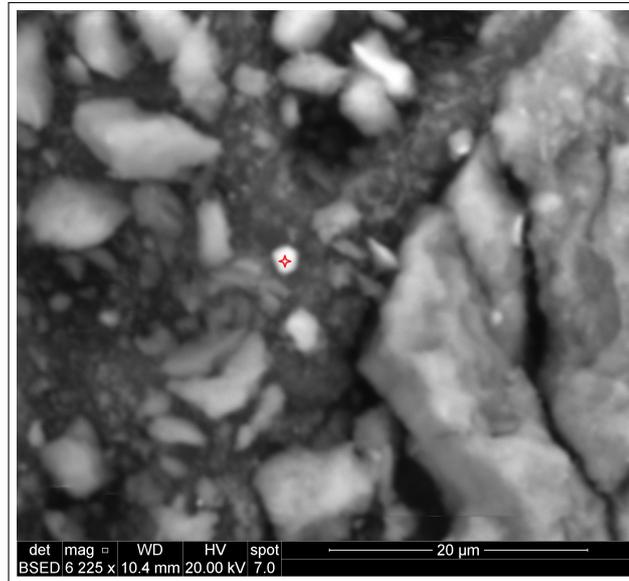
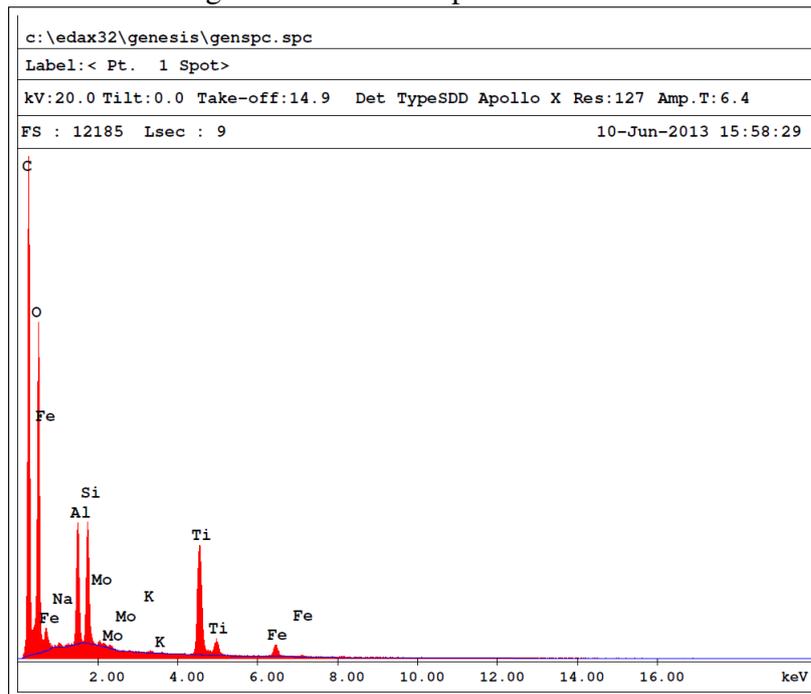


Figura 4.27: Análise pontual de EDS



A ocorrência dos elementos TRs, embora em pouca quantidade, fato que possivelmente impossibilitou a identificação das fases cristalinas dos minerais carreadores, foi confirmada apenas pelo método de microscopia. Brandão e Freitas (1994), através do levantamento geológico da região do Ajarani, expõe há nas rochas alcalinas, maiores chances de hospedar depósitos minerais de Nb, U, Th e TRs.

Tabela 4.6: Análise semiquantitativa em MEV/EDS

Elementos	Local 1	Local 2
<i>CK</i>	65.04	63.80
<i>OK</i>	23.43	32.05
<i>FeL</i>	1.18	0.17
<i>MgK</i>	0.09	-
<i>AlK</i>	3.04	1.45
<i>SiK</i>	3.83	1.34
<i>PbM</i>	0.02	-
<i>KK</i>	0.40	0.01
<i>CaK</i>	0.83	-
<i>TiK</i>	0.62	1.05
PrL	0.08	-
<i>NdL</i>	0.14	-
<i>MnK</i>	0.03	-
<i>TmL</i>	0.06	-
<i>CuK</i>	0.06	-
<i>ZnK</i>	1.16	-
<i>NaK</i>	-	0.12
<i>MoL</i>	-	0.02

Os resultados que serão apresentados a seguir correspondem as análises realizadas apenas pela técnica de difração de raios X, seguindo os mesmos critérios de configuração do equipamento das amostras da área AF10.

4.2 MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF11

Os resultados mineralógicos da área AF11 apresentaram-se muito semelhantes aos resultados já apresentados. Em geral, todos minerais já identificados anteriormente nas amostras de solo da área AF_10 se mantiveram presentes. Entretanto, observe os picos $19,864^\circ[2\theta]$ e o pico $25,605^\circ[2\theta]$, estes picos sugerem a presença do mineral Olivina (no primeiro ocorre juntamente com outros compostos).

O mineral olivina é um silicato de magnésio e ferro, que cristaliza-se no sistema ortorrômbico, de ocorrência em rochas ígneas máficas e ultramáficas e também, como mineral primário em algumas rochas metamórficas (FONTES e WEED, 1991).

Ao relacionar aos estudos de Freitas e Brandão (1994), os autores sugerem a ocorrência deste mineral nas Siltes Básica Repartimento, Alcalina Apiaú e Metamórfica Urariquera, termo atualizado para este último (*Silte Metamórfica Rio Urubú*).

Figura 4.28: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)

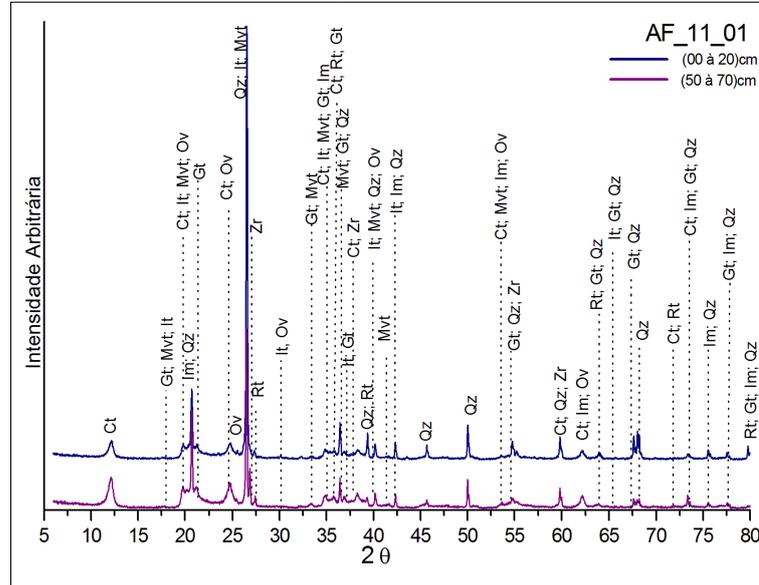
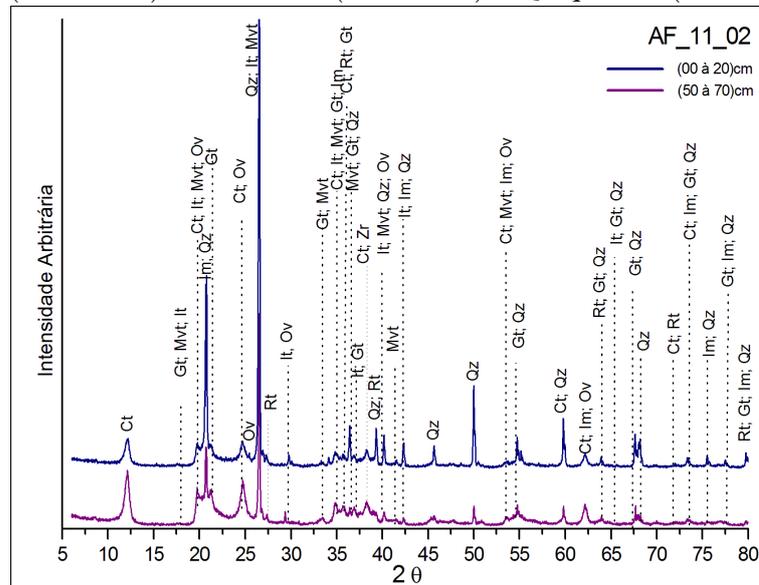


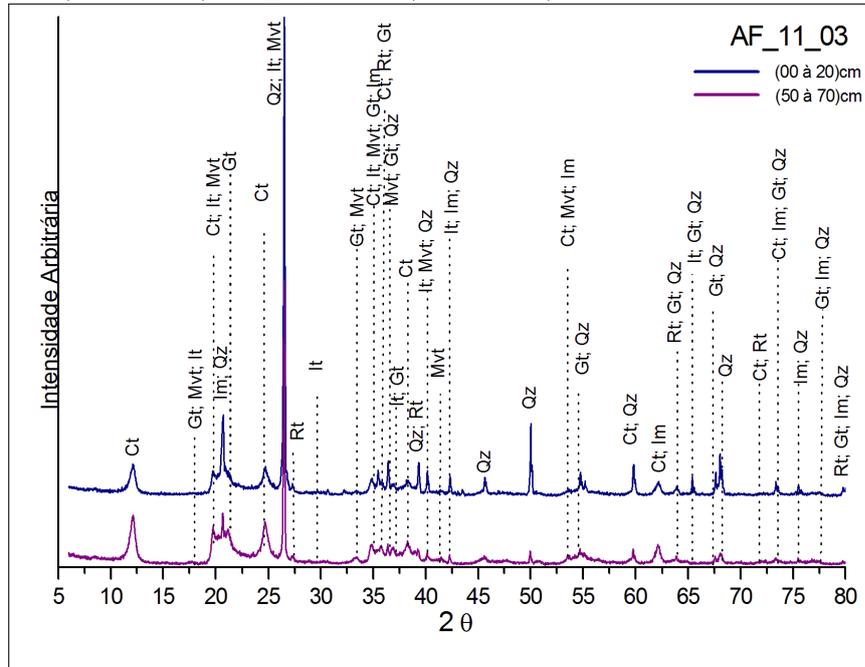
Figura 4.29: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)



As figuras 4.28 e 4.29, apresentam os resultados para as amostras do ponto 01 e 02 da área AF11. Compostas pelos principais minerais: Ct-caulinita, It-ilita, Rt-rutilo, Mvt-muscovita, Gt-goethita, Im-ilmenita e Qz-quartzo, Zr-zircão e Ov-olivina. Bem como, o ponto

AF11.03 que particularmente, não acusa picos no mineral olivina.

Figura 4.30: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF11. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), e Qz-quartzo (85 – 0797)



Com o todo exposto, nota-se que não há outro pico que possibilite a identificação de outros minerais, inclusive os minerais carreadores de TRs, é possível concluir então, que os principais minerais são a Ct-caulinita, It-ilita, Rt-rutilo, Mvt-muscovita, Gt-goethita, Im-ilmenita e Qz-quartzo, com algumas ocorrências de Zr-zircão e Ov-olivina.

4.3 MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF12

Os resultados que serão apresentados a seguir correspondem as análises de difração de raios X da área AF12, que por sua vez, apresentaram picos mais definidos dos minerais: olivina e ilita, que comparado aos resultados das seções anteriores demonstravam-se com picos de baixa intensidade.

Figura 4.31: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)

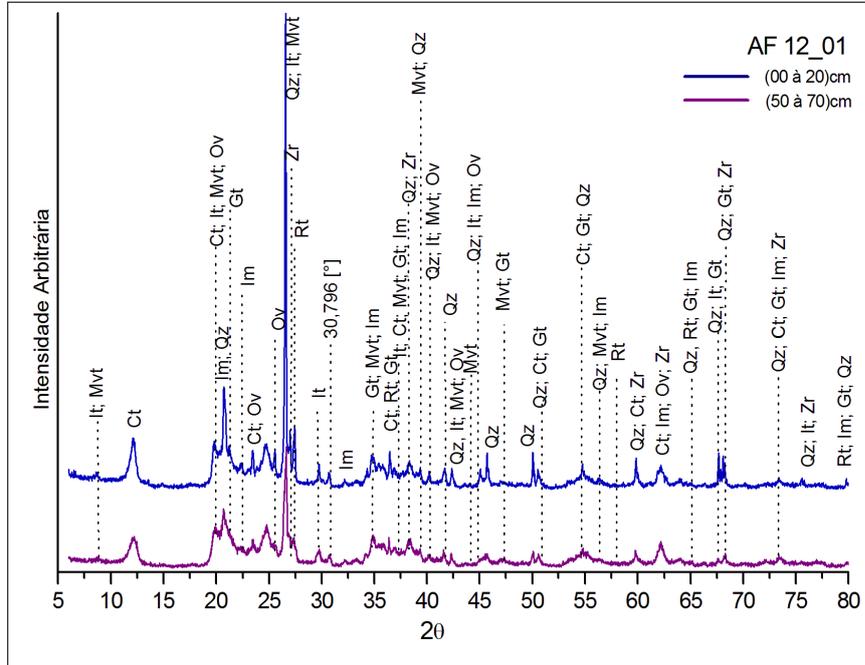
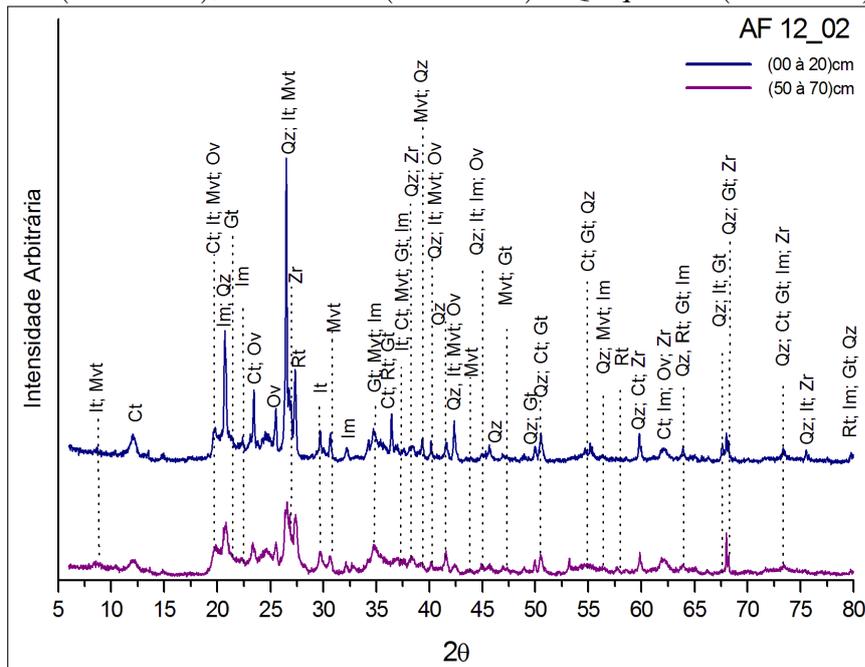


Figura 4.32: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)



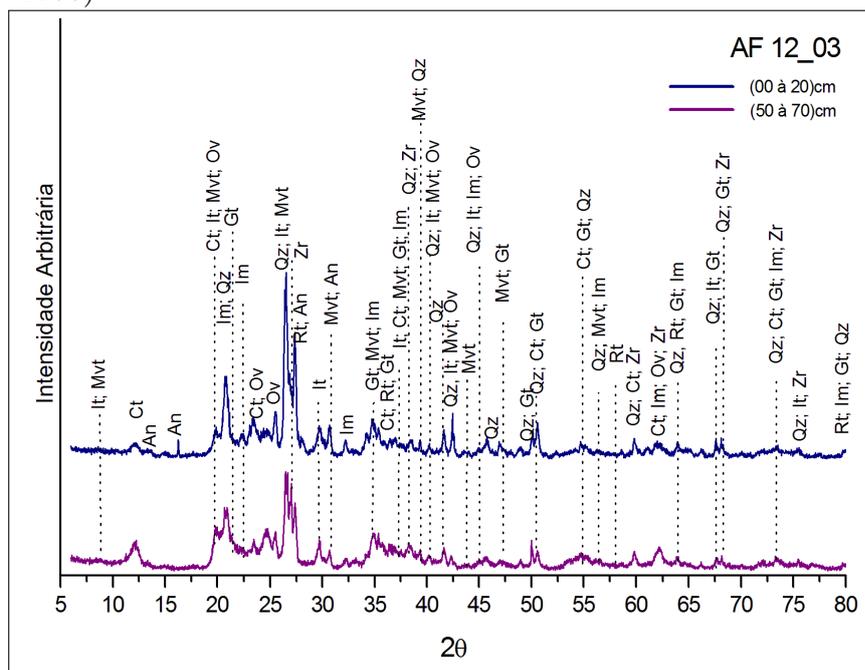
Quando se trata de minerais com melhor cristalização, é possível considerar as seguintes afirmativas segundo Resende(2006):

- Pico largo e pouco intenso é característica de cristal pequeno e com defeitos estruturais;
- Linha de base irregular, geralmente, é indicação de estrutura desordenada coexistente;
- Pico agudo e estreito define um mineral bem cristalizado.

Ao tomar como exemplo o mineral quartzo (Qz), que é o mineral dominante na grande parte das amostras, ele apresenta um pico em $26,639^\circ [2\theta]$, bem definido (estreito e alto) que por sua vez, caracteriza um mineral bem cristalizado. Mas, deve-se considerar, como já foi exposto, que a posição dos picos (ângulo θ , ou distância interplanar) de um mineral não deveria mudar, entretanto, por não se tratar de sistema ideal, na prática pode ocorrer pequenos desvios, principalmente devido a variação na composicional.

O quartzo possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO_2), pertencendo ao grupo dos tectossilicatos. Berrêdo et. al.(2008) expressa como sendo o mineral de maior abundância na terra, predominantemente nas frações areia e silte.

Figura 4.33: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF12. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195), Qz-quartzo (85 – 0797) e An-Anortita(86 – 1706)

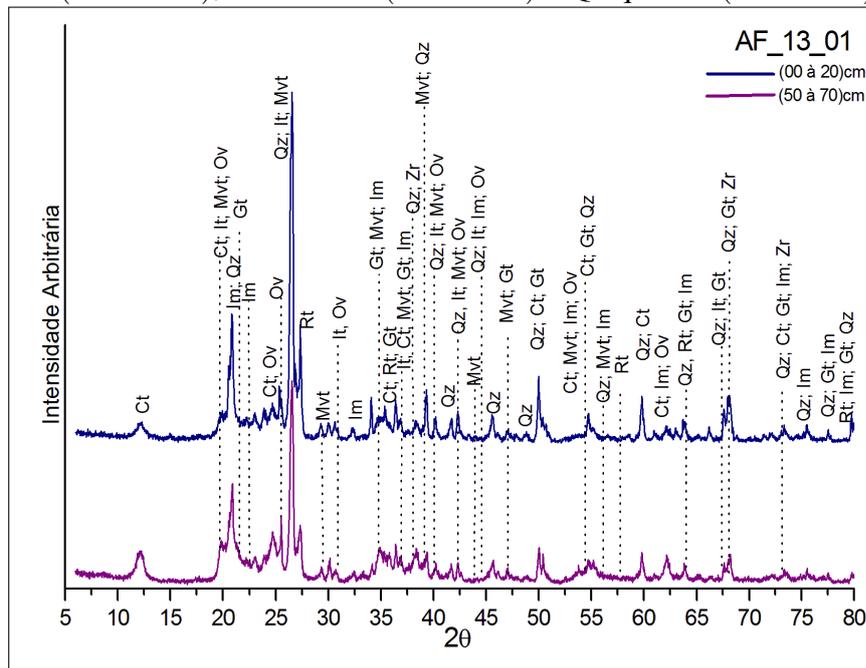


A figura 4.33, especificamente os resultados da amostra de superfície da área AF12_03, o pico $16,5^{\circ}2\theta$ sugere a ocorrência do mineral Anortita-**An**. Este mineral pertence ao Plagioclásio, grupo de feldspato, (silicato de alumínio e de cálcio) cristaliza-se na estrutura triclinica pinacoidal e é originada de rochas magmáticas e metamórficas(www.webmineral.com)

4.4 MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF13

As análises da área AF13, inicialmente, apresentaram difratogramas com picos bem definidos da maior parte dos minerais da área estudada. Observe que as fases de ilmenita, olivina e rutilo sugerem melhor cristalização, mas variando bastante quando relacionado com a profundidade. Pode-se citar a identificação do zircão na figura XX, na amostra de superfície, ao relacionar à subsuperfície não é possível fazer essa afirmativa. As amostras da área AF12.02

Figura 4.34: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)



em geral, não apresentou alterações quanto a presença de um novo mineral, como pode ser verificado na figura a seguir

Figura 4.35: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 02, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)

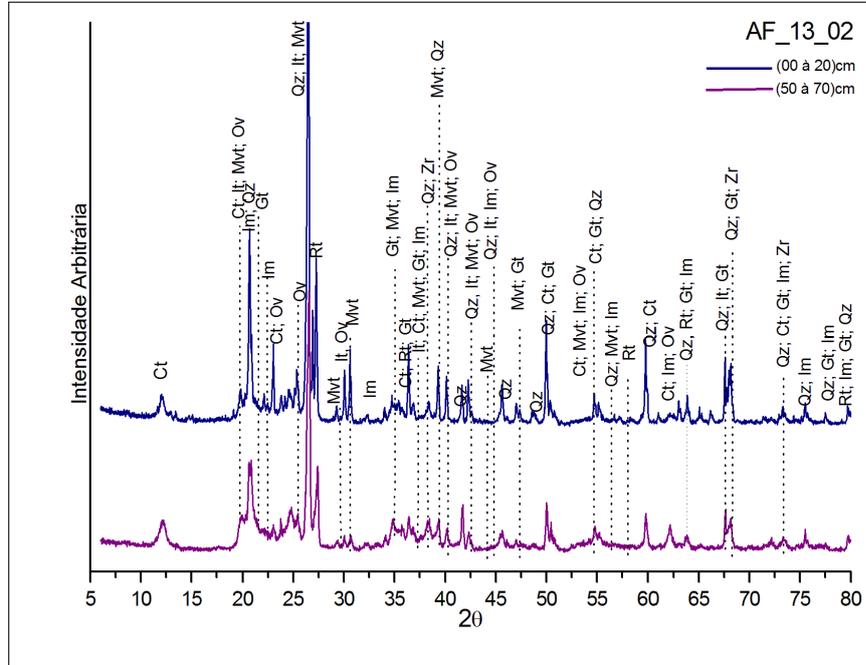
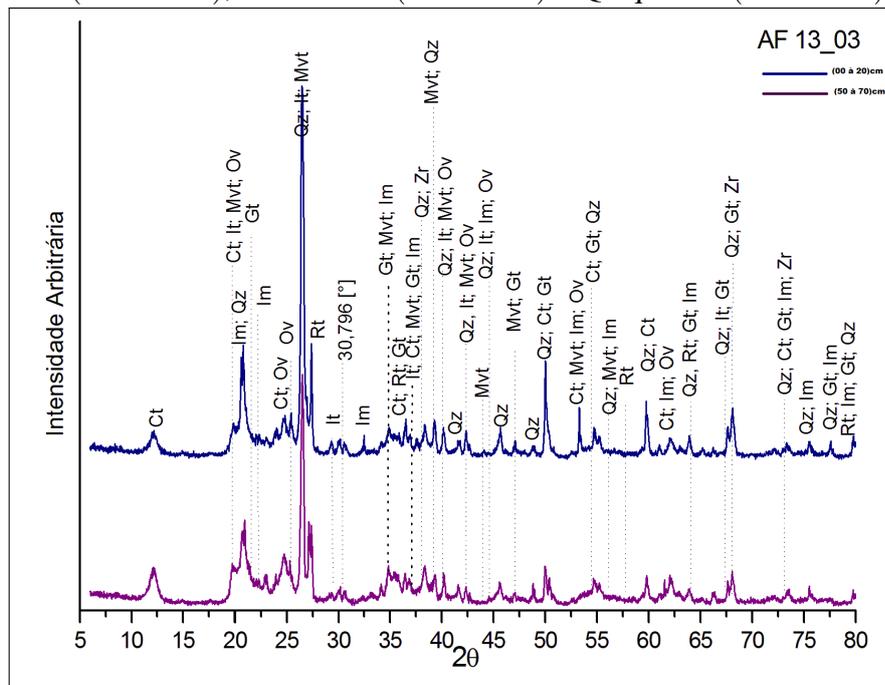


Figura 4.36: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 03, área AF13. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Zr-Zircão (83 – 1378), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)

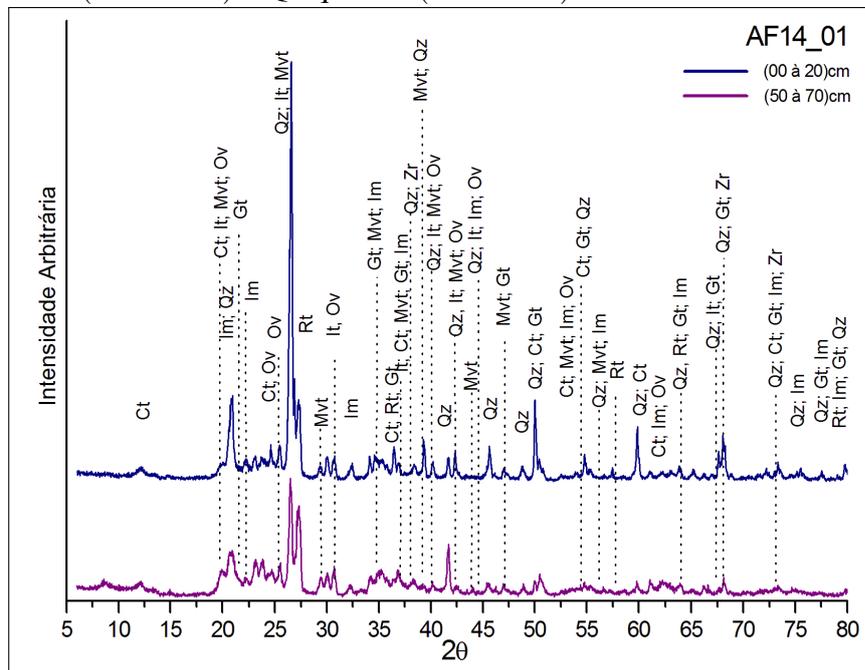


Conforme o verificado nas análises, observa-se que não há outro pico que possibilite a identificação de outros minerais, inclusive os minerais carreadores de TRs, é possível concluir então, que os principais minerais são a Ct-caulinita, It-ilita, Rt-rutilo, Mvt-muscovita, Gt-goethita, Im-ilmenita, Ov-olivina Qz-quartzo, sem ocorrências de Zr-zircão.

4.5 MINERALOGIA PRINCIPAL DO SOLO DA ÁREA AF14

E por fim, a última área estudada, AF_14 com análises de difração de raios X do perfil mineralógico. Análogo as amostras da área AF13, os resultados apresentam a mesma mineralogia, sem a indicação de um novo mineral. Nota-se que os minerais caulinita e quartzo apresentaram diferenças de intensidades quando comparados as demais áreas estudadas. Contudo picos bem definidos do mineral olivina. A figura expressa os resultados, em que as fases de minerais carreadores de TRs também não foram identificadas.

Figura 4.37: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)



Conforme pode ser verificado nos difratogramas é possível concluir que os principais minerais identificados são a Ct-caulinita, It-ilita, Rt-rutilo, Mvt-muscovita, Gt-goethita, Im-ilmenita e Qz-quartzo e Ov-olivina.

Figura 4.38: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)

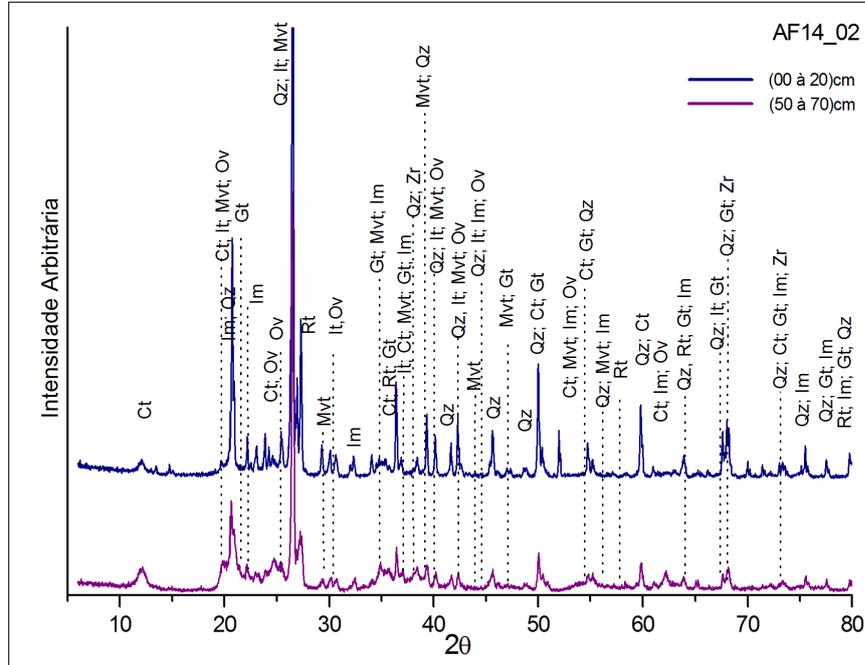
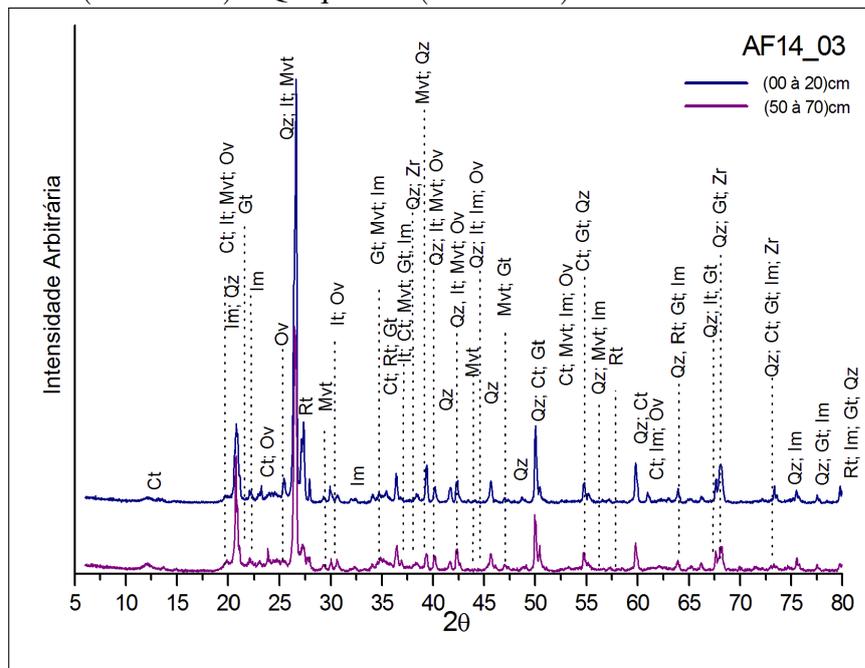


Figura 4.39: Espectro de Difração de raios X da amostra mineralógica do ponto 01, área AF14. Minerais identificados, e ficha de registro: Ct-caulinita (01 – 0527), It-ilita (02 – 0050), Rt-rutilo (04 – 0551), Mvt-muscovita (07 – 0025), Gt-goethita (74 – 2195), Im-ilmenita (75 – 1207), Ov-Olivina (03 – 0195) e Qz-quartzo (85 – 0797)



Ao relacionar os resultados obtidos a partir da difratometria, com a análise da mineralogia principal que constituem o solo pode-se então concluir que os principais minerais são os óxidos e argilominerais apresentados. Quanto a existência de outros minerais, a pouca quantidade ou imperfeições na sua estrutura, são fatores que impossibilitam a identificação destes minerais. Embora a técnica de difração seja bastante eficaz, o que minimiza as possibilidades de erros, há um limite de detecção. Minerais abaixo de 5% necessitam de técnicas complementares. Pois estes ficam abaixo do background.

Em conformidade com o perfil apresentado, é possível considerar que na região estudada encontra-se influências das rochas ígneas, que são ricas em minerais máficos (Fe e Mg) e também das rochas metamórficas, que por sua vez, mostram resultados coerentes com depósitos formados em condições de intemperismo químico, dado o domínio do argilomineral caulinita e a existência de goethita. Bem como o mineral ilmenita, que comumente apresenta-se como acessórios em rochas ígneas e o rutilo, encontrado em granitos e gnaisses também como mineral secundário, estando em concordância com a interpretação dos perfis mineralógico feito pela CPRM, pelo projeto AJARANI, 1999.

Quanto aos minerais TRs, não foi possível a identificação das fases cristalinas, o que deve-se considerar que as quantidades contidas no solo são inferiores ao limite de detecção do equipamento de difração de raios X, uma vez que, a técnica complementar, de microscopia eletrônica de varredura/EDS confirmaram a existência dos principais elementos químicos formadores do mineral monazita, tanto dos elementos do grupo Leve quanto do grupo do ítrio.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No decorrer deste trabalho de pesquisa verificou-se que as técnicas utilizadas permitiram, embora que com resultados semiquantitativos, alcançar resultados positivos quanto a identificação dos elementos terras raras conforme a proposta inicial bem como os principais minerais formadores do solo. Resultados estes, condizentes com trabalhos já publicados, tendo como os principais minerais deste solo a caulinita, quartzo, ilmenita, rutilo, ilita, goehtita e muscovita, bem como para algumas amostras a ocorrência de zircão, olivina e anortita. Embora a amostragem de difração de raios X não tenha apresentado indícios dos principais minerais carreadores

Ora, embora a amostragem de difração de raios X não tenha identificado as fases dos principais minerais carreadores das terras raras, como exemplo a monazita, a técnica complementar de microscopia eletrônica de varredura/EDS confirmou a existência destes elementos, dando subsídio para o prosseguimento de pesquisas voltadas para estes minerais, bem como para os demais pontos que não foram submetidos à esta técnica.

Os resultados apresentam uma composição mineralógica semelhante em todos os pontos analisados, com algumas variações em relação à profundidade. Os espectros gerados a partir da varredura por elétrons retroespalhados indicaram a presença de elementos TRs em parte das amostras analisadas além da presença de outros que apresentavam uma expectativa quanto suas ocorrências. É o caso dos elementos: Cobalto, que era esperado, devido as assinaturas radiométricas, e o nióbio, estes elementos, assim como os TRs, podem estar associados com as litologias do Complexo Alcalino Apiaú em que nas rochas alcalinas, há maiores chances de hospedar depósitos minerais de Nb, U, Th e TRs.

Dentre os elementos identificados, há também a ocorrência do Molibdênio, de ocorrência comum, encontrado em toda a crosta terrestre com baixas concentrações e não participa de forma efetiva na formação dos minerais de rocha. Este apresenta-se enriquecido em rochas ígneas ácidas, principalmente nas rochas granito-granitoides, rochas estas características da Suíte Intrusiva Mucajáí. No estudo a partir da área AF11, picos sugerem a presença do mineral olivina, mineral de ocorrência em rochas ígneas máficas e ultramáficas e também, como mineral primário em algumas rochas metamórficas. Este mineral pode estar associado à Suites Básica Repartimento, Alcalina Apiaú e Metamórfica Urubú.

No contexto geral, a assembléia mineralógica da área estudada é composta por óxidos de ferro, de titânio, argilominerais e micas. Em geral, óxidos de ferro e alumínio tendem a ocorrer em solos de tropicais e subtropicais. Os resultados de mineralogia da área AF10_02,

apontam claras evidências dos óxidos de ferro, quando se trata de solos provenientes de rochas vulcânicas, que é o caso da goethita-Gt, que apresenta-se igualmente a hematita-Hm como os óxidos de ferro mais abundantes.

Os argumentos dos autores apresentados apontam que a região pode conter mineralizações as quais foram evidenciadas neste trabalho, com indícios indiretos, a partir de análises geoquímicas de minerais óxidos de ferro e teores anômalos nos sedimentos para os elementos tais como o cobalto, cromo, lantânio, nióbio, ítrio, prata, dentre outros. Elementos estes, que foram detectados a partir do MEV/EDS e que possivelmente estão relacionados as rochas alcalinas da Suíte Alcalina Apiaú, bem como uma relação com Suíte Básica do Repartimento.

Assim, ao término deste trabalho, chega-se à conclusão que a para as amostras analisadas, a ocorrência dos minerais carreadores de terras raras estão em valores inferiores ao limite de detecção do equipamento de difração de raios X, entretanto pode-se afirmar a existência de minerais carreadores destes elementos, confirmados pelas análises de MEV/EDS. O que se sugere são novas pesquisas no sentido de possível estudo geoquímico destas amostras, assim como outras técnicas instrumentais e mesmo a quantificação dos minerais através de técnicas de refinamento.

REFERÊNCIAS

- ALCÍDIO, Abrão. **Química e tecnologia das terras raras**. Serie: Tecnologia Mineral n.66. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. p. 212. 1994.
- AMORIM, Cintia Lugnani Gomes. **ESTUDO DE EFEITO DAS INTERAÇÕES ÁGUA-ARGILA NO INCHAMENTO DE ARGILOMINERAIS ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X** Tese (Doutorado Ciências em Engenharia Nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- BERRÊDO, José Francisco; MARCONDES Lima Costa, VILHENA, Maria P.S. Progene, SANTOS, Josimara Torres. **Mineralogia e geoquímica de sedimentos de manguezais da costa amazônica: o exemplo do estuário do rio Marapanim (Pará)** Revista Brasileira de Geociências Vol. 38(1): 26-37, março de 2008.
- BRANDAO, R. L.; FREITAS, A. F. de. **Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil: Serra do Ajarani - Folha NA.20-X-C-VI: Estado de Roraima**. Brasília: CPRM, 1994. 153p.
- CHEPCANOFF, Vera. **DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA A SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO E EURÓPIO A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS POR REDUÇÃO ELETROQUÍMICA/PRECIPITAÇÃO** Tese de doutoramento. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: 2006..
- CHVÁTAL Marek. **Cristalografia. Mineralogia para estudantes** Tradução: Igor de Abreu e Lima. São Paulo, 2007.
- COLLAZO, Luz Adriana Nicasio **Métodos de difracción de Rayos X** Instituto de física de la Universidad de Guanajuato. Disponível em: < http://aida.cio.mx/clases2008/estado_solido/Los%20rayos%20X.pdf. > Acessado em 06/02/2013 as 08:52.
- CULLITY B. D. **Elements Of X-Ray Diffraction**. United States of America, reading, massachusetts: Copyright, 1956. 514 p.
- DUDA e Rej190 MinRec (1990); Dana(1997); Disponível em: www.webmineral.com. Acessado em: 25/03/2013.
- FONTES, M.P.F e WEED, S.B. **Iron oxides in selected brazilian Oxisols: I. mineralogy**. Soil Sci. Soc. Am. J., 55: 1143-1149, 1991.
- JENKINS Ron. ;SNYDER, Robert L. **Introduction to X- Ray Powder Diffractometry**. Volume 138 in Chemical Analysis. New York, 1996, p.403
- KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**. 7 ed. Ney York, 1997. 597 p.
- MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. **TERRAS RARAS: APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E BIOLÓGICAS**. Quim. Nova São Paulo, Vol. 28, No. 1, p.111-117, nov/dez, 2004.

MUSEU "HEINZ EBERT" Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Acessado em 17/03/2013.

PELLANT, Chris **ROCKS and MINERALS**. First American Edition, p.256, 1992

PUTNIS, Andrew. **Introduction to mineral sciences**. Univesity of Cambridge. New York, 1992.

REIS, Nelson J.; FARIAS, Mario Sérgio G.; AGUIAR, Carlos J.B. **Zoneamento Ecológico Econômico da Região Central do Estado de Roraima**. CPRM: Serviço Geológico do Brasil. Rio de Janeiro, 2002.

RESENDE, M; CURI, N; KER, J.C. e REZENDE, S.B. **Mineralogia de Solos Brasileiros - Interpretações e Aplicações**. 2.ed. Editora UFLA, 2005.

RESNICK, Robert.**Física Quântica**. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 928 p. 26° reimpressão.

ROSENTAL, Simon. **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. Pág. 817 ? 840. Virtual Books, 2008. Disponível em: www.cetem.gov.br. Acesso em: 17 de julho de 2012.

SCAFF, Luiz Alberto Malaguti.**Física da radioterapia**. São Paulo: Sarvier, 1997. 361 p.

SILVA, Mônica Beraldo Fabrício. **Terras Raras** Departamento Nacional de Produção Mineral.Virtual Books, 1999. Disponível em: www.dnpm.org.br. Acesso em: 23 de julho de 2012.

Ivan Granemann de Souza JuniorI* Antonio COSTA,Carlos Saraiva da; VILAR, Cesar Crispim, Hoepers, Allan **Mineralogy and magnetic susceptibility of iron oxides of B horizon of Paraná state soils** Ciência Rural, Santa Maria, v.40, n.3, p.513-519, mar, 2010.

SOARES M. P. Sergio. **Estudo preliminar do fracionamento de terras raras médias e pesadas em grupos com extração por solventes**. Tese de Doutorado. Disponível em: www.ipen.br . Acesso em: 17 de julho de 2012.

VIERA, Elbert Valdiviezo; LINS Antonio. **Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão**. Série Tecnologia Mineral n. 73. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. p 53. 1997.

ZEMANSKY, Sears.**Ótica e Física Moderna**. 12ed. São Paulo: Pearson 2009. 420 p

ANEXO

Tabela 5.1: Representação dos resultados dos resultados das análises semiquantitativas de EDS realizadas a partir do MEV/SE

Elementos	AF10_01	AF10_02	AF10_03	AF11_01	AF11_02	AF11_03	AF12_01	AF12_02	AF12_03
Carbono	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Oxigênio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Alumínio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Silício	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Potássio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Titânio	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ferro	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Manganês	-	x	x	-	-	-	x	-	-
Cálcio	-	-	-	-	-	x	-	-	-
Magnésio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 5.2: Representação dos resultados dos análises semiquantitativas de EDS realizadas a partir do MEV/SE

Elementos	AF13_01	AF13_02	AF13_03	AF14_01	AF14_02	AF14_03
Carbono	x	x	x	x	x	x
Oxigênio	x	x	x	x	x	x
Alumínio	x	x	x	x	x	x
Silício	x	x	x	x	x	x
Potássio	x	x	x	-	x	x
Titânio	x	x	-	-	x	x
Ferro	x	x	x	x	x	x
Manganês	x	x	x	-	-	-
Cálcio	-	-	-	-	x	-
Magnésio	-	x	x	-	-	-
Sódio	-	-	-	-	-	x