

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE APATITAS - IDENTIFICAÇÃO DE ETR ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E CATODOLUMINESCÊNCIA

FLÁVIO PIRES CONSTANTINO DA SILVA

Aluno de Graduação da Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: julho de 2012 a julho de 2013,
fpconstantino92@gmail.com

FABIANO RICHARD LEITE FAUSTICH

Orientador, Geólogo, M.Sc.
ffaulstich@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

A apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) é provavelmente o mineral acessório mais comum em praticamente todos os tipos de rochas e, conseqüentemente, o entendimento da sua química mineral é de grande utilidade na compreensão geoquímica do ambiente em que ele ocorre (LIU; COMODI, 1993; MARIANO, 1988).

Uma das características desse mineral é a forte afinidade por lantanídeos, sendo um hospedeiro comum de ETR (elementos de terras raras). Os ETR substituem normalmente o cálcio na estrutura da apatita e sua presença é responsável por diversos efeitos físicos luminescentes como, por exemplo, catodoluminescência, fluorescência ou fosforescência (MITCHELL *et al.* 1997).

2. OBJETIVOS

Avaliar o potencial de técnicas espectroscópicas, mais baratas e rápidas, na identificação de elementos terras raras (ETR) em minerais. Para isso foram selecionados e preparados cristais de apatita de diferentes áreas fonte e os resultados obtidos comparados às análises químicas por microscopia eletrônica de varredura com análises por espectroscopia de dispersão de energia (MEV-EDS) e espectroscopia de massa por laser ablation (LA-ICPMS).

3. METODOLOGIA

Foram selecionados três cristais de apatita de diferentes localidades e com diferentes características óticas: apatita azul com inclusões sólidas proveniente da Bahia, apatita amarela zonada proveniente do Marrocos e apatita verde com inclusões sólidas proveniente de Madagascar. As amostras foram preparadas de modo a gerar uma superfície plana, polida e translúcida para possibilitar a observação em microscopia de luz transmitida e refletida. Para a amostra de apatita azul foram geradas duas preparações, sendo uma seção basal e outra paralela ao eixo C cristalográfico de modo a verificar se a orientação do cristal analisado tem influência nos resultados obtidos.

Para cada amostra foram selecionados cerca de cinco pontos de referência de modo que as mesmas regiões fossem analisadas pelas diferentes técnicas. Nas análises de espectroscopia Raman foi utilizado um microespectrômetro LabRAM HR da Horiba Jobin-Yvon, com detector CCD refrigerado termoeletronicamente a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ e excitação com lasers de comprimento de onda igual a 488, 514,5, 632,8 e 785 nm. As análises foram obtidas com a objetiva de 50x com tempo de exposição de 4 segundos e 6 repetições para cada janela espectral. As análises de catodoluminescência (CL) foram obtidas através de um sistema MK5-1 da CITL, com as objetivas de 5 e 10x. As condições de análise foram: faixa espectral de 300 a 850 nm, tempo de exposição do detector de 1 segundo com 2 repetições e feixe de elétrons ajustado em 500 μA e 25 kV.

As análises de MEV-EDS e laser ablation tiveram como objetivo principal identificar e/ou confirmar a presença dos elementos químicos constituintes das apatitas. As análises de EDS

foram realizadas em um Quanta 400 da FEI, com detector Quantax da Bruker. As condições de análise foram aceleração de voltagem de 20 kV e spot size de 6,4. Cada ponto de análise foi otimizado automaticamente através do software Sprit, mas o tratamento dos dados foi feito de forma manual. As análises de LA-ICPMS foram feitas em um Agilent série 7500 com sistema NWR213 de ablação a laser acoplado. Foram obtidos apenas resultados qualitativos, pois não há atualmente padrões minerais certificados no laboratório. Todos os equipamentos utilizados pertencem ao SCT/CETEM, com exceção do LA-ICPMS que faz parte do laboratório do SCQ.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base nas análises químicas de MEV-EDS foi possível classificar as apatitas azuis e a apatita verde como flúor apatitas, pois apresentaram um teor de F relativamente elevado (3,66%) e não apresentaram Cl. A apatita amarela apresentou baixo teor destes elementos (0,35% e 1,30%, respectivamente), sugerindo tratar-se de uma hidroxil apatita. Para confirmar esta hipótese, tentou-se identificar a banda da hidroxila no Raman posicionada em 3573 cm^{-1} , mas não foi possível devido à luminescência que ocorreu nessa região.

As análises de espectroscopia Raman revelaram as principais bandas de vibração molecular referentes aos quatro modos vibracionais do PO_4 e as ligações CaO (Fig. 1). Também foi identificada uma banda em 865 cm^{-1} referente ao modo vibracional $\nu_1\text{ SiO}_4$ (com baixíssima intensidade), em 1007 cm^{-1} referente ao modo vibracional $\nu_1\text{ SO}_4$ (não identificada na apatita amarela) e em 1071 cm^{-1} referente ao modo vibracional $\nu_1\text{ CO}_3$ (identificada apenas na apatita verde) (LEROY *et al.* 2000; PENEL *et al.* 1998; AWONUSI *et al.* 2007; KOUTSOPOULOS, 2002; AZA *et al.* 1997; COMODI *et al.* 1999). Fenômenos de luminescência detectados na espectroscopia Raman evidenciam ETR na estrutura dos minerais. Espectros obtidos na faixa do visível forneceram um padrão de luminescência semelhante ao observado na catodoluminescência, porém em uma faixa espectral reduzida e com algum *background* residual distorcendo o espectro. A partir deste espectro foi confirmada a presença de Sm, Tb e Dy (Figura 2). Outro espectro obtido na faixa do infravermelho próximo revelou bandas de luminescência referentes ao Nd, mostrado na Figura 3 (GOROBETS & ROGOJINE, 2002).

As análises de catodoluminescência revelaram picos de emissão na faixa de 300 a 850 nm referentes ao Ce, Sm, Tb e Dy em todas as amostras (Figura 4). A apatita amarela apresentou emissão mais intensa que as outras, tanto na catodoluminescência como no Raman, indicando que esta amostra possui um teor de ETR maior que as outras (MARIANO, 1988; GOROBETS; ROGOJINE, 2002; MITCHELL *et al.* 1997; REINSFELD *et al.* 1996).

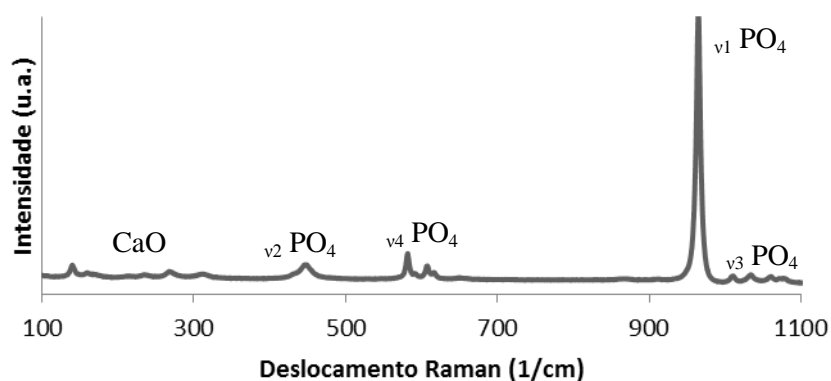


Figura 1: Espectro Raman representativo das apatitas obtido da apatita verde com o laser de comprimento de onda 632,8 nm.

As análises de MEV-EDS identificaram traços de ETR (La, Ce, Sm, Dy) apenas na apatita amarela, que também apresentou luminescência mais intensa. Nas outras amostras não foi possível identificar os ETR através dessa técnica. O La não foi identificado na CL nem no Raman porque este elemento não possui emissão na faixa espectral analisada (Mitchell *et al.* 1997). Análises de MEV-EDS indicaram ainda traços de U na apatita verde. Na apatita amarela

foi identificado F e Cl em baixas concentrações apenas na zona central da amostra, enquanto as zonas mais externas apresentaram apenas o Cl em concentração pouco maior. As outras apatitas apresentaram F em concentrações relativamente elevadas, além de traços de Si, Al e S. Não foi identificado Cl nestas amostras.

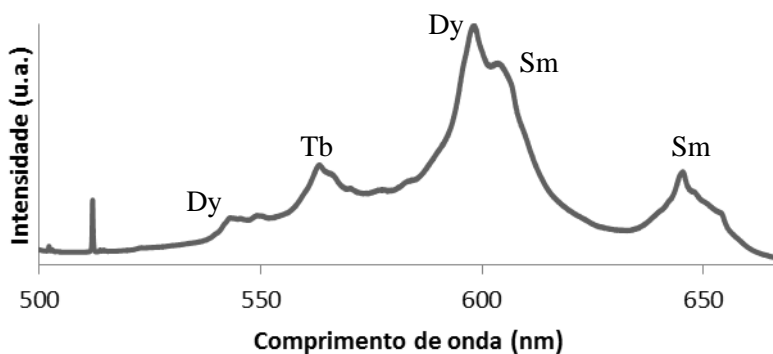


Figura 2: Espectro Raman de luminescência representativo das apatitas obtido da apatita amarela com o laser de comprimento de onda 488 nm.

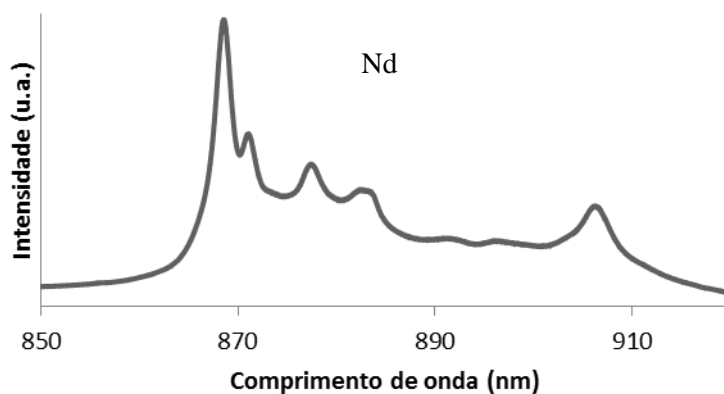


Figura 3: Espectro Raman de luminescência do Nd representativo das apatitas obtido da apatita amarela com o laser de comprimento de onda 785 nm.

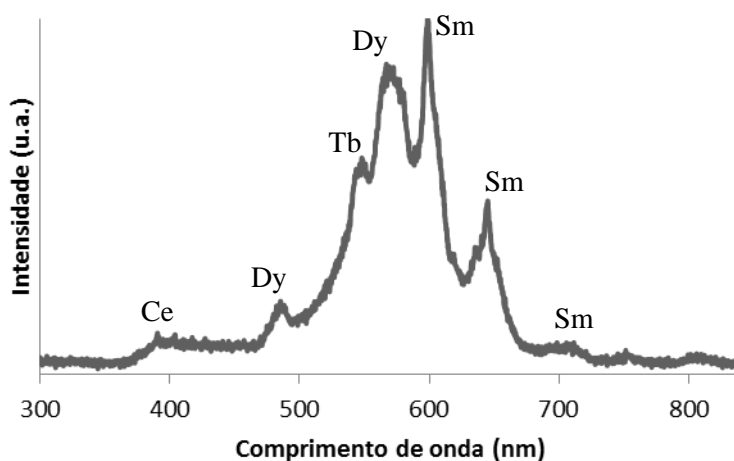


Figura 4: Espectro de catodoluminescência representativo das apatitas obtido da apatita amarela. Análises por laser ablation identificaram todos os elementos supracitados, com exceção do íon CO_3^{2-} identificado na apatita verde com base na espectroscopia Raman, e do F, que não é ionizável. Além dos ETR já citados, esta técnica também identificou Pr, Eu e Th em todas as

apatitas. O Pr e o Eu não foram identificados na catodoluminescência nem no Raman porque sua emissão ocorre na mesma posição que o Sm e Dy (Mariano, 1988; Mitchell *et al.* 1997; Reinsfeld *et al.* 1996) e foram mascarados por estes elementos. Não foram encontrados dados sobre luminescência associada ao Th na bibliografia consultada.

Os ETR presentes nas estruturas das apatitas são responsáveis por diversos efeitos físicos de luminescência, o que atribui grande importância às técnicas de espectroscopia Raman e catodoluminescência, métodos de análise práticos, rápidos e que não necessitam nenhuma preparação especial prévia. Essas análises forneceram bons resultados, sendo bem úteis na identificação de ETR, mesmo que estes ocorram em baixíssimas concentrações. É recomendável o uso conjunto destas duas técnicas, que realizam análises em faixas espectrais complementares, permitindo uma identificação mais completa da amostra analisada. O MEV-EDS e o LA-ICPMS foram utilizados para confirmar e identificar os ETR presentes nos minerais estudados, sendo que as análises por EDS possuem certa limitação em função da concentração do elemento que se quer identificar.

5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao meu orientador Fabiano Faulstich pelos ensinamentos e suporte e aos técnicos do laboratório pelo auxílio e disposição.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AWONUSI, A.; MORRIS, M.; TECKLENBURG, M. Carbonate Assignment and Calibration in the Raman Spectrum of Apatite. **Calcified Tissue International**, v.81, p.46-52, 2007.

AZA, P.; GUITIÁN, F.; SANTOS, C.; AZA, S.; CUSCÓ, R.; ARTÚS, L. Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 2. Comparison between Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate. **Chem. Master**, v.9, p.916-922, 1997.

COMODI, P.; LIU, Y.; STOPPA, F.; WOOLEY, A. A multi-method analysis of Si-, S- and REE-rich apatite from a new find kalsilite-bearing leucitite (Abruzzi, Italy). **Mineralogical Magazine**, v.63 5, p.661-672, 1999.

GOROBETS, B.S.; ROGOJINE, A.A. **Luminescent Spectra of Minerals: Reference-book**. Moscow, Rússia: All-Russia Institute of Mineral Resources (VIMS), 2002. 300p.

KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. **J Biomed Mater Res**, v.62, p.600-612, 2002.

LEROY, G.; LEROY, N.; PENEL, G.; REY, C.; LAFFORGUE, P.; BRES, E. Polarized Micro-Raman Study of Fluorapatite Single Crystals. **Applied Spectroscopy**, v.54 10, p.1521-1527, 2000.

LIU, I.; COMODI, P. Some aspects of the Crystal-chemistry of apatites. **Mineralogical Magazine**, v.57, p.709-719, 1993.

MARIANO, A.N. Some further geological applications of cathodoluminescence. In: MARSHALL, D.J. **Cathodoluminescence in geological materials**. Londres, Inglaterra: Unwin Hyman, 1988, p.94-123.

MITCHELL, R.; MARIANO, A.; FLEET, M. Rare-Earth-Element-Activated cathodoluminescence in apatite. **Canadian Mineralogist**, v.35, p.979-998, 1997.

PENEL, G.; LEROY, G.; REY, C.; BRES, E. MicroRaman Spectral Study of the PO₄ and CO₃ Vibrational Modes in Synthetic and Biological Apatites. **Calcified Tissue International**, v.63, p.475-481, 1998.

REINSFELD, R.; GAFT, M.; BOULON, G.; PANCZER, C.; JORGENSEN, C.K. Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatite. **Journal of Luminescence**, v.69, p.343-353, 1996.