

Introdução ao estudo de espectrometria Raman em minerais

Rômulo de Almeida Santana
Bolsista de Iniciação Científica, Geologia, UFRJ.

Reiner Neumann
Orientador, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Com a espectroscopia Raman, podemos observar propriedades químicas e estruturais de minerais através dos seus modos vibracionais. Assim, foi realizada uma pesquisa sobre os estudos dos principais minerais de importância econômica, apresentada na forma de uma tabela com suas respectivas fórmulas e referências. Dos minerais encontrados nos laboratórios do SCT, incluindo coleção de referência Dr. F. Krantz, Bonn, todos os minerais ou já foram estudados, ou são Raman inativos ou maus espalhadores a ponto da técnica não se aplicar ao seu estudo. Isto demonstra o enorme potencial da técnica para mineralogia determinativa, apesar das limitações metodológicas.

1. Introdução

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz que incide sobre uma molécula, com deslocamento do comprimento de onda devido à interação da vibração das moléculas com os fótons incidentes. O espalhamento Raman, determinado prioritariamente pela estrutura da molécula, é extremamente sensível à sua simetria e excelente para determinar vibrações moleculares. A espectroscopia vibracional Raman é complementar à de infravermelho, e a maior diferença é que a Raman depende de mudanças na polarização das moléculas, enquanto espectroscopia de infravermelho depende das mudanças do seu momento dipolar (Frost & Martens, 2005).

Na microscopia Raman combina-se a espectroscopia Raman com um microscópio óptico, e, graças ao diâmetro muito reduzido do raio laser utilizado (que pode ser inferior a 1 μm) permite análises não-destrutivas com elevada resolução espacial (Kloprogge, 2005).

O uso de espectroscopia vibracional em mineralogia é relativamente recente, e foi possível pelos avanços tecnológicos que simplificaram os equipamentos a ponto de serem acessíveis também para não-especialistas. A conjugação de fontes de luz estáveis e espectrômetros robustos e auto-alinhados com microscópios ópticos petrográficos concedeu à técnica resolução espacial micrométrica, e desta forma um ferramenta extremamente poderosa em mineralogia, uma vez que os dados espectroscópicos podem ser espacialmente registrados com os petrográficos, (micro)químicos e difratométricos.

Um espectro Raman, no caso de uma fluorapatita (apatita - CaF) está exemplificado na Figura 1.

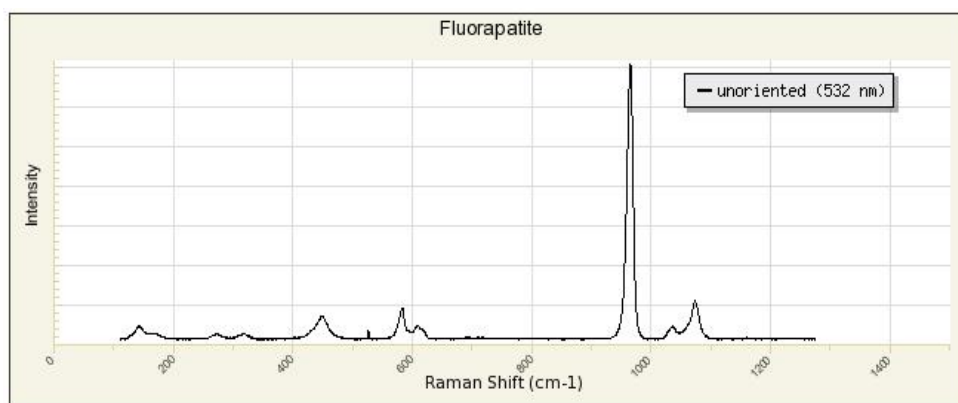


Figura 1. Espectro Raman da clorapatita (Apatita -(CaF) R050529), segundo RRuff (2007).

2. Desenvolvimento do trabalho

2.1. Objetivos

Este trabalho está ligado à instalação de um microscópio Raman no CETEM, originalmente projetada para 2007. Neste sentido, foram efetuadas buscas em bases de dados para compilação de dados de minerais, particularmente os de interesse econômico.

A busca incluiu também minerais cujos espectros Raman não estivessem disponíveis, para sua geração como parte do processo de assimilação e instalação do equipamento, em intercâmbio com o Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

2.2. Metodologia

Foram realizadas buscas em sítios de pesquisa disponíveis como o Sciencedirect, Google Acadêmico, Isiknowledge, Minabs (Mineralogical Abstracts da Mineralogical Society of Great Britain and Ireland) e projeto Ruff (Downs, 2006). Através desses foi elaborado um banco de dados (Tabela 1) com alguns dos minerais pesquisados. Os minerais listados são aqueles para os quais há estudos específicos, incluindo atribuição das vibrações. Praticamente todos os minerais já foram estudados pelo Projeto Ruff (<http://www.ruff.info/>), onde os espectros podem ser encontrados.

Tabela 1 Alguns minerais cujos dados de Raman estão publicados, com suas respectivas formulas e referências.

	Mineral	Fórmula	Referências
Silicatos	olivina	(Fe, Mg) ₂ SiO ₄	Kolesov & Tanskaya (1995).
	zircão	ZrSiO ₄	Gucsik (2002)
	anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Le Parc (2003).
	caulim	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Schroeder et al. (2003)
	berilo	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Lodzinski (2005)
	diopsídio	CaMg(Si ₂ O ₆)	Dickinson & Scarfe (1990).
	rodonita	MnSiO ₃	Mills et al. (2005)

	Mineral	Fórmula	Referências
Oxidos e Hidroxidos	goethita	HFeO ₂	Faria & Lopes (2007).
	anatasio	TiO ₂	Orendorz et al. (2007).
	magnetita	Fe ₃ O ₄	Shebanova. & Lazor (2003)
	hematita	Fe ₂ O ₃	Sharma, S. K., et al. (2007).
	ilmenita	FeTiO ₃	Liu et al. (1994).
	espinelio	MgAl ₂ O ₄	Wang et al. (2002).
	curite	Pb ₃ (UO ₂) ₈ O ₈ (OH) ₆ .2H ₂ O	Frost et al. (2007a)
	schmitterite	(UO ₂)TeO ₃	Frost et al. (2006a)
	iowaita	Mg ₄ Fe ⁺³ (OH) ₈ OCl · 4(H ₂ O)	Frost et al. (2005a)
Sulfetos e Arsenatos	pitita	FeS ₂	Mycroft et al. (1990).
	calcopirita	CuFeS ₂	Rincón et al. (2001).
	cinábrio	HgS	Frost et al. (2002).
	realgar	As ₄ S ₄	Bonazzi et al. (1996).
	marcassita	FeS ₂	Lutz & Müller (1991).
	covellita	CuS	Ishii et al. (1993).
	arsenopirita	FeAsS	McGuire et al. (2001)
	wurtzita	(Zn, Fe) S	Ricci et al. (2006).
	galena	PbS	Shapter et al. (2000).
	molibdenita	MoS ₂	Wahl et al. (1995).
	mimetita	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Frost et al. (2007b)
	hedifana	Ca ₂ Pb ₃ (AsO ₄) ₃ Cl	Frost et al. (2007b)
	segnitita	PbFe ⁺³ ₃ H(AsO ₄) ₂ (OH) ₆	Frost et al. (2005b)
Carbonatos, Fosfatos, Sulfatos Halóides, Elementos nativos e outros	Apatita	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)	Antonakos et al. (2007)
	Calcita	CaCO ₃	Gunasekaran & Anbalagan (2007)
	Siderita	FeCO ₃	Langille & O'Shea (1977).
	Fluorita	CaF ₂	Nelis et al. (2005)
	diamante	C	Lamprecht et al. (2007)
	Gipso	CaSO ₄ .2H ₂ O	Prieto et al. (1998).
	piromorfita	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Frost & Palmer (2007)
	auricalcita	(Zn,Cu) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	Frost et al. (2007c)
	Jarosita	KFe ⁺³ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Frost et al. (2006c)
	Alunita	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	Frost et al. (2006d)
	Liebigita	Ca ₂ (UO ₂)(CO ₃) ₃ · 11(H ₂ O)	Frost et al. (2005e)
	Stichtita	Mg ₆ Cr ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ · 4(H ₂ O)	Frost & Erickson (2004)
	andersonite	Na ₂ Ca(UO ₂)(CO ₃) ₃ · 6(H ₂ O)	Frost et al. (2005g)

2.3. Resultados

Todos os minerais mais comuns e de importância econômica, dos quais foi possível obter amostra, já foram estudados em relação à espectroscopia vibracional Raman, inclusive com atribuição das vibrações.

Amostras de atapulgita de Guadalupe (PI), e berthierita, safflorita e ulmannita da coleção de referência do CETEM, cujos espectros não foram localizados na busca bibliográfica, foram analisados no Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da UFJF, mas não há vibração que pode ser determinada a 1024 nm. Da atapulgita, sendo um silicato e portanto péssimo espalhador, já se esperava um espectro muito ruim, mas a razão da ausência de picos dos outros três minerais, sendo sulfossais, ainda não são claras. É possível que o fundo térmico supere as baixas contagens de suas vibrações, o que eventualmente permitirá espectros a serem adquiridos em 532 ou 785 nm, radiações que estarão disponíveis no equipamento do CETEM, no final de 2008. Ou, alternativamente, suas estruturas só permitem vibrações Raman-inativas.

3. Conclusões

Todos os minerais mais comuns e de importância econômica já foram estudados, e os resultados de estudos de espectroscopia Raman são públicos. Este trabalho compilou referências para aproximadamente 45 deles, listados na Tabela 1 acima. Esta busca, que nunca estará completa, confirma a grande aplicabilidade da técnica em mineralogia determinativa

Certamente existem muitos minerais – apesar de menos comuns – ainda não estudados, mas eles podem ser Raman-inativos, ou péssimos espalhadores, o que certamente irá dificultar o seu estudo pela técnica.

4. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Reiner Neumann, aos amigos do SCT e ao CETEM pela oportunidade, e ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, professor Luiz Fernando Cappa de Oliveira da UFJF pelas análises.

5. Referências Bibliográficas

ANTONAKOS, A.; LIAROKAPIS, E.; Leventouri, T. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, v.28, p. 3043–3054, 2007.

BONAZZI, P.; MENCHETTI, S.; PRATESI, G.; MUNIZ-MIRANDA, M.; G. SBRANA. Light-induced variations in realgar and fJ-AS4S4: X-ray diffraction and Raman studies. *American Mineralogist* vol. 81, p.874-880, 1996

DICKINSON, J. E.; SCARFE, C. Raman spectroscopic study of glasses on the join diopside-albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.54. p. 1037-1043, 1990.

DOWNS, R.T. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association. Kobe, Japan. O03-13, 2006. Disponível em: < <http://www.geo.arizona.edu/xtal/group/index.htm> > Acesso em: 2 jun. 2008.

FROST, R.L.; ADEBAJO, M.O.; ERICKSON, K.L. Raman spectroscopy of synthetic and natural iowaite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.61, p.613-620, 2005.

FROST, R.L.; BOUZAIID, J.M.; PALMER, S. The structure of mimetite, arsenian pyromorphite and hedyphane - A Raman spectroscopic study. *Polyhedron*, vol.26, p.2964-2970, 2007.

FROST, R.L.; CARMODY, O.; ERICKSON, K.L.; WEIER, M.L., AND CEJKA, J. Molecular structure of the uranyl mineral andersonite--a Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, vol. 703, p. 47-54, 2004.

FROST, R.L.; CEJKA, J.; AYOKO, G.A.; WEIER, M.L. Vibrational spectroscopic study of hydrated uranyl oxide: Curite. *Polyhedron*, vol.26, p.3724-, 2007.

FROST, R.L.; CEJKA, J.; WEIER, M.; AYOKO, G.A. A Raman spectroscopic study of the uranyl tellurite mineral schmitterite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.65, p.571-574, 2006.

FROST, R.L.; EDWARDS H.G.M.; DUONG, L.; KLOPROGGE, J.T.; MARTENS, W.N. Raman spectroscopic and SEM study of cinnabar from Herod's palace and its likely origin. *The Analyst*, vol.127, p.293-296, 2002.

FROST, R.L.; ERICKSON, K.L. Vibrational spectroscopy of stichtite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.60, p.3001-3005, 2004.

FROST, R.L.; ERICKSON, K.L.; WEIER, M.L.; CARMODY, O.; CEJKA, J. Raman spectroscopic study of the uranyl tricarbonate mineral liebigite. *Journal of Molecular Structure*, vol.737, p.173-181, 2005.

FROST, R.L.; HALES, M.C.; JAGANNADHA REDDY, B. Aurichalcite - An SEM and Raman spectroscopic study. *Polyhedron*, vol.26, p.3291-3300, 2007.

FROST, R. L.; MARTENS, W. N. Raman spectrometry of kaolinite and selected intercalates. In *The application of vibrational spectrometry to clay minerals and layered double hydroxides*. The Clay Minerals Society, vol.13, p. 9-40, 2005.

FROST, R.L.; PALMER, S.J. A Raman spectroscopic study of the phosphate mineral pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$. *Polyhedron*, vol.26, p.4533-4541, 2007.

FROST, R.L.; WEIER, M.L.; MARTENS, W.; MILLS, S. Molecular structure of segnitite: A Raman spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, vol.752, p.178-185, 2005.

FROST, R.L.; WILLS, R.-A.; WEIER, M.L.; MARTENS, W.; MILLS, S. A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.63, p.1-8, 2006.

FROST, R.L.; WILLS, R.-A.; WEIER, M.L.; MARTENS, W.; THEO KLOPROGGE, J. A Raman spectroscopic study of alunites. *Journal of Molecular Structure*, vol.785, p.123-132, 2006.

GUCSIK, A.; KOEBERL, C.; BRANDSTATTER.F; REIMOLD, W.; LIBOWITZKY, E. Cathodoluminescence, electron microscopy, and Raman spectroscopy of experimentally shock-metamorphosed zircon. *EPSL*, vol.202, p.495-590, 2002.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN G. (2007). Spectroscopic study of phase transitions in natural calcite mineral. *Spectrochimica Acta Part a*. In Press, Corrected Proof, 2007.

ISHII, M.; SHIBATA, K.; NOZAKI, H.(.). Anion Distributions and Phase Transitions in $CuS_{1-x}Se_x$ ($x = 0-1$) Studied by Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, vol.105, p.504-511,1993.

KLOPROGGE J. T. Short introduction to infrared and Raman spectroscopy. In *The application of vibrational spectrometry to clay minerals and layered double hydroxides*. The Clay Minerals Society. Vol. 13 (ed. J. T. Klopogge), p.1-8, 2005.

KLOPROGGE, J. T.; FROST, R. L. The effect of synthesis temperature on the FT-Raman and FT-IR spectra of saponites. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 23, p. 119-127, 2000.

KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. Raman and infrared microscopy study of zunyite, a natural Al₁₃ silicate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.55, p.1505-1514, 1999.

KOLESOV, B. A.; TANSKAYA, J. V. Raman spectra and cation distribution in the lattice of olivines. Pergamon, vol.31, p.1035-1044, 1995

LAMPRECHT, G. H., HUMAN, H. G. C.; SNYMAN, L.W. Detection of diamond in ore using pulsed laser Raman spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, vol.84, p. 262-273, 2007.

LANGILLE, D. B.; O'SHEA, D. C. Raman spectroscopy studies of antiferromagnetic FeCO₃ and related carbonates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 38. p.1161-1171, 1977.

LE PARC, R.; CHAMPAGNON, B.; DIANOUX, J.; JARRY, P; MARTINEZ, V. Anorthite and CaAl₂Si₂O₈ glass: low frequency Raman spectroscopy and neutron scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 323, p. 155-161, 2003.

LIU, Y.; CAO, J.; WANG, Y.; ZENG, J.; QIAN, Y. Aqueous ammonia route to Cu_{1.8}S with triangular and rod-like shapes. *Inorganic Chemistry Communications*, vol.5, p.407-410, 2002

LIU, L.-G.; MERNAGH, T. P.; IRIFUNE, T. High pressure Raman spectra of [beta]-Mg₂SiO₄, [gamma]-Mg₂SiO₄, MgSiO₃-ilmenite and MgSiO₃-perovskite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.55, p.185-193, 1994.

LODZINSKI, M.; SITARZ, M.; STEK, K; KOSANECKI, M; FOJUD, Z; JURGA, S. ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. *Journal of Molecular Structure*, vol.744-747, p. 1005-1015, 2005

LUTZ H.; MÜLLER B. Lattice vibration spectra. LXVIII. Single-crystal Raman spectra of marcasite-type iron chalcogenides and pnictides, FeX₂ (X=S, Se, Te; P, As, Sb). *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 18, p.265-268, 2004.

MCGUIRE, M. M.; JALLAD, K. N; BEN-AMOTZ, D.; HAMERS, R.J. Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared Raman imaging microscopy. *Applied Surface Science*, vol.178, p.105-115, 2001

MILLS, S.J.; FROST, R.L.; KLOPROGGE, J.T.; WEIER, M.L. Raman spectroscopy of the mineral rhodonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol.62, p.171-175, 2005.

MYCROFT, J. R.; BANCROFT, G. M.; MCINTYRE, N.S.; LORIMER, J.W.; HILL, I.R. Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 292, p.139-152, 1990

- NELIS, D.; J. CALDERON-MORENO, M.; POPA, M.; VAN BAELE, M.K.; VAN POUCKE, L.C. Formation and micro-Raman spectroscopic study of Aurivillius and fluorite-type SrBi₂Nb₂O₉ nanocrystallites obtained using an 'amorphous citrate' route. *Journal of the European Ceramic Society*, vol.26, p.409-415, 2005
- ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LOSCH, J.; BAI, L.H.; CHEN, Z.H.; LE, Y.K.; ZIEGLER, Z.; GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Surface Science*, vol.601, p.4390-4394, 2007.
- PRIETO, B.; SEAWARD, M.R.D.; EDWARDS, H.G.M.; RIVAS, T.; SILVA B. An Fourier transform-Raman spectroscopic study of gypsum neof ormation by lichens growing on granitic rocks. *Spectrochimica Acta Part A*, vol.55, p. 211-217, 1998.
- Ricci, P.C.; Carbonaro, C.M.; Corpino, R.; Anedda A. On the mixed nature of the 740 cm⁻¹ band in wurtzite GaN films: A polarized Raman scattering investigation. *Applied Surface Science*, vol.253, p.249-253, 2006.
- RINCÓN, C.; WASIM, S. M.; MARÍN, G.; HERNÁNDEZ, E.; GALIBERT, J. Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 62, p. 847-855, 2001.
- SCHROEDER, P. A.; MELEAR, N. D.; PRUETT, R.J. Quantitative analysis of anatase in Georgia kaolins using Raman spectroscopy. *Applied Clay Science*, Vol. 23, p.299-308, 2003.
- SHARMA, S. K.; MISRA, A. K.; LUCEY, P.G.; WIENS, R.C; CLEGG, S.M. Combined remote LIBS and Raman spectroscopy at 8.6 m of sulfur-containing minerals, and minerals coated with hematite or covered with basaltic dust. *Spectrochimica Acta Part A*. In Press, Corrected Proof. 2007.
- SHAPTER, J. G.; BROOKER, M. H.; SKINNER, W.M. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 60, p.199-211, 2000.
- SHEBANOVA, O. N.; P. LAZOR. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 74, p. 424-430, 2003.
- TOSSELL, J.A. Calculation of the energetics for the oxidation of Sb(III) sulfides by elemental S and polysulfides in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.67, p.3347-3354, 2003.
- WAHL, K. J.; SEITZMAN L. E.; BOLSTER, R.N.; SINGER, I.L. Low-friction, high-endurance, ion-beam-deposited Pb---Mo---S coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol.7, p.152-159, 1995.
- WANG, Z.; SAXENA, S. K.; LAZOR, P; O'NEIL, H.S.C. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr₂O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol.64, p.425-431,2002