UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

"COUTINHOITA, UM NOVO SILICATO DE URÂNIO ANÁLOGO A WEEKSITA"

Flávio Machado de Souza Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

T
C331
FMS.c
e.2

SÃO PAULO
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

COUTINHOITA, UM NOVO SILICATO DE URÂNIO ANÁLOGO A WEEKSITA

FLÁVIO MACHADO DE SOUZA CARVALHO

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T3947
U. S. P.

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente	Prof. Dr. Silvio Roberto Farias Vlach	
Examinadores:	Prof. Dr. Antonio Luciano Gandini	
	Prof. Dr. Fabio Ramos Dias de Andrade	
	Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos	
	Prof. Dr. Rainer Aloys Schultz-Güttler	

SÃO PAULO
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

"COUTINHOITA, UM NOVO SILICATO DE URÂNIO ANÁLOGO A WEEKSITA"

Flávio Machado de Souza Carvalho

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T3947
U. S. P.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Atencio

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

DEDALUS - Acervo - IGC

30900014277

SÃO PAULO
2003

Resumo

Este trabalho apresenta dados inéditos sobre a coutinhoita, um novo mineral encontrado na mina de Urucum, Galiléia (19°0'S 41°32'W, DMS), Minas Gerais, Brasil. Este novo mineral foi reconhecido em 2003 pela International Mineralogical Association (IMA).

O mineral apresenta-se na cor amarelo pálido e tem baixa dureza. Seu hábito, observado por microscopia eletrônica de varredura, é placoide e encontra-se associados, em pequena concentração, com um fosfato de urânio e tório.

A coutinhoita é um uranil silicato cuja fórmula química foi determinada como sendo $(Th_{0,33}Ba_{0,19}K_{0,07}Ca_{0,04})_{\Sigma 0,63}(UO_2)_{2,00}[(Si_{4,91}P_{0,09})_{\Sigma 5,00}O_{12,95}]\cdot 3,23H_2O$ e sua fórmula reduzida é $Th_{0,5}\ Ba_{0,3}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$. Sendo que a quantidade de H_2O foi determinada por dois métodos pela diferença de fechamento da análise química e por TG/DTG.

A coutinhoita é mineral biaxial (–), α=1,620(3), β=1,627(3), γ= 1,629(3) (luz branca);2V (médio) = 40(5)°, dispersão: r < v, forte, orientação: Y ^ c = pequeno até zero e pleocroísmo: Z > Y,X amarelo.

O mineral é ortorrômbico, do grupo espacial Cmmb. Os parâmetros de cela determinados por difratometria de raios x utilizando o método de Rietved, com os índices de confiabilidade R_{wp} = 0,1212, $R_{W\text{-}esperado}$ = 0,0596, R_p = 0,0950, S = 2,04 e R = 0,11055, são a_0=14,1849(6)Å, b_0=14,2099(6)Å, c_0=35,8044(14) Å.

Abstract

This work presents data of coutinhoite, a new mineral found in the Urucum Mine, Galiléia (19°0'S 41°32'W), Minas Gerais, Brazil. This mineral was approved in 2003 by the International Mineralogical Association (IMA).

The mineral has pale yellow color and low hardness, and it is associated with small amounts of a uranium and thorium phosphate. Its flaky habit was observed under the scanning electron microscope.

The chemical composition of coutinhoite may be expressed as $(Th_{0,33}Ba_{0,19}K_{0,07}Ca_{0,04})_{\Sigma 0,63}(UO_2)_{2,00}[(Si_{4,91}P_{0,09})_{\Sigma 5,00}O_{12,95}]\cdot 3,23H_2O$, or by the simplified formula $Th_{0,5}Ba_{0,2}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$. The amount of H2O was determined by thermogravitational analysis, and also estimated by electron microprobe analysis.

This mineral is biaxial (–), α=1,620(3), β=1,627(3), γ= 1,629(3) 2V = 40(5)° (average), (white light), dispersion r<v, : Y^c = small until zero and the pleochroism yellow Z > Y,X. The mineral is orthorhombic and its space group is Cmmb. The cell parameters determined by powder diffraction and using the Rietved method (R_{wp} = 0.1212; $R_{W\text{-esperado}}$ = 0.0596; R_p = 0.0950; S = 2.04; R = 0.11055), are a_0=14,1849(6)Å, b_0=14,2099(6)Å, c_0=35,8044(14) Å.

Agradecimentos

A realização deste trabalho tornou-se possível graças a colaboração de várias pessoas e instituições, às quais desejamos expressar os nossos sinceros agradecimentos.

Ao Departamento de Mineralogia e Geotectônica da USP que me apoiou e colocou à disposição os laboratórios para a realização das análises deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Daniel Atencio pela orientação.

Em especial agradeço ao Prof. José Moacyir Coutinho pela realização das análises de microscopia óptica e ao químico Marcos Mansueto pela sua colaboração nas análises de microssonda eletrônica.

Ao laboratório Labpetro do Departamento de Geologia Sedimentar e Aplicada pelo uso de equipaentos de microscopia ótica e eletrônica. Em destaque o Eng Issac Sayeg.

Ao Instituto de Química da USP, que teve uma contribuição significativa neste trabalho. Gostaria de agradecer ao amigo Prof. Jivaldo do Rosário Matos seu aluno Dr. Adriano Antunes de Souza Araujo pelas análise térmicas e pelo infravermelho relatado neste trabalho bem como a discussões sobre o assunto.

Agradeço também ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia de Minas da Politécnica, USP, pelas análise de microscopia eletrônica. Em especial a geóloga MSc Eliana Satico Mano e a Antonio Joaquim .

Agradeço ao CTMSP pelas análises de difração de raios X.

Agradeço a Paulo A. Matioli, curador do museu Jobas e aluno de graduação do Instituto de Geocências por forncer a amostra estudada.

Agradeço ao Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos que mesmo sem tempo, me recebeu em seu laboratório e muito contribuiu com suas valiosas sugestões.

Três outras pessoas tiveram uma grande contribuição neste trabalho A Dra Rosa Maria Bello, Prof Dr. Fabio Dias Ramos de Andrade e ao Dr. Victor

Velásques Fernandez. Estes me deram contribuição, moral e logística durante a cofecção deste trabalho.

Agradeço também as minhas filhas Daniela e Julina, pelo seu carinho.

Um agradecimento muito especial vai para minha companheira, Msc. Cecília Guedes Silva, que me apoiou mesmo nos momentos mais difíceis e muito me ajudou na confecção deste trabalho.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 5

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7

CAPÍTULO I: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO MINERAL ESTUDADO 15

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 16

3.1 MATERIAIS 16

3.1.1 MATERIAIS 16

3.1.1.1 CONTEXTO GEOLÓGICO 16

3.2 MÉTODOS 18

3.2.1 OBSERVAÇÕES MACROSCÓPICAS 18

3.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA 19

3.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 20

3.2.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA PRIMEIRA DA CURVA TG (DTG) 21

3.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E MICROSSONDA ELETRÔNICA 21

3.2.5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 22

3.2.5.2 MICROSSONDA ELETRÔNICA 22

3.2.6 INFRAVERMELHO (IR) 24

4. RESULTADOS 25

4.1 OBSERVAÇÕES MACROSCÓPICAS 25

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA 25

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X 26

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E DERIVADA PRIMEIRA DA TG (DTG) 30

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 31

4.6 MICROSSONDA ELETRÔNICA 35

4.7 ABSORÇÃO DE ESPECTRO DE INFRAVERMELHO 37

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 39

CAPÍTULO II : DADOS DA ESTRUTURA CRISTALINA DA COUTINHOITA 44

6. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO DE RIETVELD 46

7. CONSIDERAÇÕES SOBRE O MODELO ESTRUTURAL 57

8. REFINAMENTO 60

9. ANÁLISE DO MODELO ESTRUTURAL 73

10. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 73

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

APÊNDICE1 : RESULTADOS DOS PONTOS ANALISADOS NA MICROSSONDA ELETRÔNICA 81

APÊNDICE2 89

1. Introdução

O estudo de minerais de urânio é de grande importância tanto para a mineralogia quanto para a tecnologia nuclear, em virtude do crescente interesse na extração deste minério para uso como combustível nuclear. Adicionalmente, tornou-se imprescindível o conhecimento das reações de combustíveis à base de urânio durante o inevitável armazenamento de rejeitos, devido à existência de diversas usinas nucleares em operação. Alguns materiais desconhecidos podem se formar na combinação do rejeito nuclear com o ambiente onde é armazenado e formar novas substâncias no passar dos anos.

A dificuldade na manipulação de rejeitos nucleares é um dos principais motivos para se investigar minerais de urânio. As comparações entre as reações que ocorrem entre minerais e aquelas que ocorrem nos rejeitos nucleares são de grande relevância. No primeiro caso, produtos de reações que podem ter sido provocadas no decorrer de bilhões de anos, podem ser observados na natureza, possibilitando prever o que vai ocorrer com os rejeitos a serem armazenados.

O entendimento destas reações e, principalmente, dos produtos por elas gerados depende significativamente do conhecimento dos minerais de urânio. Infelizmente, poucos destes minerais foram investigados de uma forma completa, ou seja, descrevendo sua estrutura cristalina, composição química e característica físicas.

Vários minerais de urânio são encontrados no Brasil, alguns deles ainda imprecisamente descritos. As dificuldades na classificação devem-se em parte à sua rara ocorrência na natureza, em parte ao uso de técnicas analíticas inadequadas.

O presente trabalho apresenta resultados do estudo de um novo mineral de urânio encontrado na mina de Urucum (também conhecida como Lavra do Tim), Galiléia (19º0'S 41º32'W), Minas Gerais, Brasil.

O objetivo inicial do trabalho era estudar a estrutura cristalina do mineral chamado fosfuranilita $KCa[H_3O]_3[UO_2]_7[PO_4]_4O_4 \cdot 8H_2O$, que é um fosfato de urânio. O motivo de se estudar este mineral é que pela literatura fosfuranilita apresentava certas discrepâncias nos modelos de sua estrutura cristalina e uma proximidade de suas características distintivas de outro mineral chamado de yingjiangita ($K_{1-x}Ca_x)(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_{1+x} \cdot 4H_2O$ x=0.35).

O mineral encontrado possuía características macroscópicas que levava a se acreditar que se tratava de fosfuranilita.

O resultado de análises prévias por difratometria de raios X mostrou que o mineral em questão não se tratava de fosfuranilita mas sim de um silicato de urânio chamado de weeksita ($(K,Ba)_2(UO_2)_2Si_6O_{15}.3H_2O$), também com o modelo da estrutura cristalina ainda com dúvidas.

O resultado da análise química puntual também sugeriu a possibilidades da existência de Th na composição que ainda não havia sido descrito na literatura. A existência deste elemento associada a esta amostra só pôde ser confirmada a partir da análise por energia dispersiva por comprimento de onda (WDS) acoplado a um microscópio eletrônico.

O objetivo do trabalho, foi então alterado em função de definir as características físicas e químicas do mineral, análogo ao mineral weeksita, com Th na sua estrutura e uma baixa concentração de K.

2. Revisão bibliográfica

Weeksita é um mineral secundário de urânio que ocorre em ambientes ricos em Si. Além de sua ocorrência natural, a weeksita também pode ser encontrada em depósitos de resíduo nuclear, sendo formada pela reação do combustível armazenado com seu envoltório (vidro de boro silicato) e com os demais silicatos do depósito (Plesko et al. (1992); Finch et al. (1999)).

Segundo o ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data- Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology)* o mineral weeksita é membro do grupo do mesmo nome, podendo ser visto na Tabela 1. Esta classificação leva em conta as semelhanças estruturais dos vários minerais do grupo.

Tabela 1 Grupo da weeksita ICDD-JCPDS (aumentar espaço entre linhas para facilitar a leitura da tabela)

Nome	**Ficha**	**Q**	A_0(Å)	b_0(Å)	c_0(Å)	Volume	Fórmula Química
haiweeita	**12- 721**	I	17.650	14.204	18.576	4657.01	$Ca(UO_2)_2Si_6O_{15}.5H_2O$
haiweeita	**13- 118**		20.323	13.988	18.670	5307.47	$Ca_3(UO_2)_4Si_{10}O_{35}.24H_2O$
haiweeita	**22- 160**	I	16.957	13.069	18.357	4068.11	$Ca(UO_2)_2Si_6O_{15}.5H_2O$
metahaiweeita	**12- 722**						$CaO_2UO_3.6SiO_2.H_2O$
ursilita	**17- 463**						$Mg_2(UO_2)_2Si_5O_{16}.9H_2O$
weeksita	**12- 462**		14.260	35.880	14.200	7265.41	$K_2(UO_2)_2(Si_6O_{15}).4H_2O$
weeksita rica em Ba	**50- 1610**	I	14.230	35.780	14.170	7214.65	$K,Ba)_2(UO_2)_2Si_6O_{15}.3H_2O$
weeksita syn	**50- 1660**	I	7.112	17.940	7.100	905.88	$K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_3.4H_2O$

I-Indexado

O grupo da weeksita é caracterizado pela proporção de U:Si <1 e no caso especial do mineral weeksita esta proporção é de 2:5

Este mineral foi descrito em várias partes do mundo, sendo associado à opala, gipsita, calcita, minerais de argila, minerais de urânio, dentre outros. Tais

ocorrências são, na sua maioria, encontradas na forma de filmes finos ou de pequenas placas (Chernikov et al. 1977).

No Brasil, a ocorrência da weeksita foi descrita por Camargo et al (1967) no município de Cristais (nordeste do Ceará) e por Atencio et al. (1991) em Perus, SP, que apresentou resultados obtidos em uma weeksita rica em Ba.

O primeiro trabalho de descrição do mineral weeksita foi feito por Honea (1959) estudando amostras de Tomas Range, Utah, USA. Este trabalho apresenta a composição química, o padrão de difração de raios X, dados ópticos e características físicas. O mineral foi originalmente denominado de gastunita, com base no trabalho de Habelandt e Schierner (1951). Entretanto, em 1960, o nome gastunita foi abandonado devido aos trabalhos de Walenta (1960) e de Outerbridge et al (1960).

Walenta (1960) comparou os resultados do novo mineral, chamado de haiweeita (McBurney e Murdoch, 1959), com aqueles obtidos por Habelandt e Schierner (1951), concluindo que este mineral é idêntico à gastonita.

Outerbridge et al (1960) apresentaram resultados de amostras de Tomas Range, contendo um novo mineral que foi denominado weeksita, em homenagem ao Dr. Alice D. Weeks. A fórmula proposta foi $K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_2.4H_2O$, com base na análise química obtida por espectrografia quantitativa.

O mesmo trabalho sugeriu, baseado na similaridade dos dados ópticos e físicos, que weeksita poderia ser o mesmo mineral chamado de gastonita por Honea (1959).

A partir dos trabalhos de síntese de McBurney e Murdoch (1959), Outerbridge et al (1960) indicaram que o K pode ser substituído por Na, Ca, Ba e provavelmente por outros metais sem uma mudança significativa no padrão de difração de raios X. Além disso, por meio de uma câmara de precessão, Outerbridge et al. (1960) observaram que a weeksita é do grupo espacial Pnnb com dimensões de cela unitária a=14,26(2)Å, b=35,8(1) Å e c=14,20(2) Å.

Stohl e Smith (1981) descreveram o primeiro modelo da estrutura cristalina da weeksita, estudando amostras da mina Anderson, no município de Yavapai, Arizona, USA. Os autores apontaram a dificuldade de se obter monocristais

convenientes para o estudo da estrutura cristalina e, apesar de vários esforços, não conseguiram determinar as posições do K e de algumas dos átomos de Si, justificando que estes átomos têm pouca contribuição nas intensidades.

Mesmo com resultados parciais, Stohl e Smith (1981) consideraram a weeksita como sendo do grupo espacial Amm2, identificando as dimensões da cela unitária como sendo *a*=7,106(8)Å, *b*=17,90(2) Å e *c*=7,087(7) Å. Tais informações levaram os autores a concluir que a cela real poderia ser bem maior que a encontrada.

No mesmo estudo, Stohl e Smith (1981) observaram que o mineral é formado por cadeias de uranila $(UO_2)^{2+}$ ligadas a tetraedros de Si, sendo o conjunto uranila-tetraedros ligados entre si por átomos de oxigênio.

Yeremenko et al (1977) apresentou resultados estruturais da weeksita a partir de amostras de um complexo carbonatítico pliocene-quaternário do Afeganistão. Este trabalho reproduz tanto os resultados de estudo da estrutura cristalina a partir de monocristais mostrando que este mineral possui uma cela monoclínica com dimensões de *a*=9,63(1) Å, *b*=7,12(1) Å e *c*=7,15(1) Å e β=111° 56´, entretanto, os autores não apresentam proposta de modelo estrutural.

Este trabalho relata a existência de duas gerações de weeksitacom diferentes teores de Ba, cujas fórmulas são $(K_{1.25}Na_{0.76}Ca_{0.41}Ba_{0.14}Al_{0.06}Mg_{0.05}Sr_{0.02})_{\Sigma 2.69}(UO_2)_2(Si_6O_{15.72}).4.02H_2O$ para a primeira espécie e $(K_{1.13}Na_{0.73}Mg_{0.05}Al_{0.04}Ca_{0.01}Sr_{0.01}Ba_{0.01})_{\Sigma 1.98}(UO_2)_{1.86}(Si_5O_{12.93}).3.45H_2O$ para a segunda espécie.

Baturin e Sidorenco (1985) encontraram vários grupos espaciais possíveis para a estrutura, porém concluíram que o grupo Cmmm seria o mais adequado. As dimensões da cela unitária determinadas foram *a*=7,092(1) Å, *b*=17,888(1) Å e *c*=7,113(1) Å, sendo associadas a uma subcela assim como nos estudos realizados por Stohl e Smith (1981).

O trabalho de Baturin e Sidorenco (1985) ainda relatou que foi encontrada apenas uma posição para H_2O, o que não concordava com os 6.(H_2O)

determinados por analise termogravimétrica no mesmo trabalho. A sugestão foi supor que o conteúdo adicional de água estava localizado em interstícios juntamente com o K, Na e Ba.

Tabela 2. Posições atômicas de weeksita do modelo de Baturin e Sidorenco (1985).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Ocupação	B(j)
U(1)	0	0,1982	0	1	1,15
Si(1)	0	0,3744	0	1	1,1
Si(2)	0	0	0,117	0,5	1
Si(3)	0,095	0,5	0,282	0,5	1,1
O(1)	0	0,199	0,248	O	1,1
O(2)	0,174	0,316	0	O	1,3
O(3)	0	0,427	0,19	O	2,4
O(4)	0	0,071	0	O	11
O(5)	0	0,5	0,5	O	2,9
O(6)	0,179	0	0,268	0,5	2,8
H_2O	0	0	0,5	1	6,4
M(1)*	0,179	0,325	0,5	1	3,8

- O sitio M(1) representa K=0,3100, Na=0,1900, H2O=0,5000.
- (x, y, z) posições atomicas, dimençÕes da cela unitária (a, b, c), B(j) parâmetros térmico do joteésimo átomo.

Plesko et al. (1992) apresentaram resultados de análise de infravermelho (IR) para o análogo sintético de weeksita. O gráfico de absorção de infravermelho pode ser dividido em três partes: i) uma na região de alto comprimento de onda representando as vibrações elásticas de moléculas de H_2O e íons de OH^-, ii) uma região intermediária que registra a vibração elástica do tetraedro de sílica e da uranila, iii) e uma região de baixo comprimento de onda associado às vibrações devidas a torção e flexão da estrutura cristalina.

Este trabalho também comparou o espectro de IR da posição Si-O de outros silicatos com a finalidade de conhecer o grau de polimerização dos tetraedros de sílica. Como resultado disto, o autor sugere que as bandas de 1125 e 1055 cm^{-1} são devidas ao fato de cada tetraedros de sílica conter apenas

um único átomo de O não compartilhado. As bandas em 915 e 870 cm^{-1} podem ser interpretadas como um modo antissimétrico do íon UO_2 .

O espectro mostra também que dois tipos diferentes de bandas estão relacionados às moléculas de H_2O. O primeiro tipo está associado às bandas 3605, 3504 e 1625 cm^{-1} que estão relacionadas a moléculas de H_2O localizadas em sítios ordenados. O segundo tipo de banda apresenta-se como um pico largo localizado em 3420 cm^{-1}, relacionado à presença de moléculas de H_2O ou íons de OH^- tendo um arranjo desordenado. Baseados nos resultados de Baturin e Sidorenko (1985), Plesko et al. (1992) concluíram que as moléculas de H_2O com arranjo desordenado são zeolíticas e que a presença de OH^- não pode ser determinada com precisão no espectro.

A mais recente pesquisa sobre a estrutura cristalina da weeksita foi realizada por Jackson e Burns (2001), estudando amostras de Yavapai, Arizona, USA. A fórmula química determinada neste trabalho foi $K_{1,26}Ba_{0,25}Ca_{0,12}[(UO_2)_2(Si_5O_{13})]H_2O$, obtida por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda (WDS) e a quantidade de água determinada pela diferença de fechamento da analise química.

Estes autores consideram que o mineral pertence ao grupo espacial Cmmb, com as seguintes dimensões da cela unitária *a*=14,209(2)Å, *b*=14,248(2) Å e *c*=35,869(4), concordando com os resultados obtidos por Stohl e Smith (1981) e por Baturin e Sidorenco (1985). As posições atômicas encontradas podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3 Posições atômicas da estrutura da weeksita determinada por Jacksone Burns (2001)

Átomo	X	Y	z	Ocupação	U_{iso}
U(1)	0,25	0,2543	0,15016	1	0,0133
U(2)	0,25	0,2545	0,34843	1	0,0189
U(3)	0	0,25	0,40027	1	0,0219
U(4)	0	0,25	0,09875	1	0,0139
Si(1)	0,25	0,1937	0,2496	1	0,005
Si(2)	0,0487	0,11	0,2491	1	0,0072
Si(3)	0,25	0,2517	0,4371	1	0,0233
Si(4)	0,25	0,2494	0,0627	1	0,0112
Si(5)	0	0,25	0,1863	1	0,0164
Si(6)	0	0,25	0,3117	1	0,0186
Si(7)	0	0,19	0	0,5	0,0196
Si(8)	0,2031	0,1102	0,0001	0,5	0,0209
Si(9)	0	0,193	0,5	0,5	0,035
Si(10)	0,201	0,11	0,5	0,5	0,0343
K(1) M(1)	0,0888	0,5	0,1602	0,02	0,0373
Ca(1) M(1)	0,0888	0,5	0,1602	0,12	0,0373
Ba(1) M(1)	0,0888	0,5	0,1602	0,25	0,0373
H_2O(1) M(1)	0,0888	0,5	0,1602	0,23	0,0373
K(2) M(2)	0.9114	0	0,3376	0,02	0,0445
Ca(2) M(2)	0.9114	0	0,3376	0,12	0,0445
Ba(2) M(2)	0,9114	0	0,3376	0,25	0,0445
H_2O(2) M(2)	0,9114	0	0,3376	0,33	0,0445
K(3) M(3)	0,16	0	0,4161	0,62	0,0638
K(4) M(4)	0,841	0	0,4092	0,56	0,0406
K(5) M(5)	0,159	0,5	0,089	0,62	0,0402
K(6) M(6)	0,157	0	0,0836	0,64	0,0634
O(1)	0,25	0,261	0,2132	1	0,0279
O(2)	0	0,25	-0,0369	1	0,026
O(3)	0,25	0,258	0,2858	1	0,0258
O(4)	0	0,25	0,4626	1	0,0434
O(5)	-0,162	0,248	0,0898	1	0,0244
O(6)	0,1605	0,1228	0,2489	1	0,0159
O(7)	-0,089	0,754	0,1576	1	0,025
O(8)	0,088	0,26	0,3408	1	0,0222
O(9)	0,002	0,159	0,2134	1	0,0251
O(10)	0,004	0,154	0,2866	1	0,0386
O(11)	0,25	0,16	0,4632	1	0,035

Átomo	X	Y	z	Ocupação	U_{iso}
O(12)	0,161	0,25	0,4089	1	0,0294
O(13)	0,25	0,381	0,1463	1	0,0146
O(14)	0,25	0,383	0,3503	1	0,0367
O(15)	0	0,126	0,0993	1	0,0314
O(16)	0,25	0,129	0,1499	1	0,0202
O(17)	0,25	0,126	0,3465	1	0,0505
O(18)	-0,001	0,124	0,3994	1	0,0371
O(19)	0,025	0	0,2491	1	0,0101
O(20)	0,25	0,157	0,0364	1	0,025
O(21)	-0,25	0,158	0,0361	1	0,0192
O(22)	0,25	0,341	0,4633	1	0,0467
O(23)	0,25	0	0,498	1	0,0675
O(24)	-0,25	0	0,002	1	0,0687
O(25)	-0,091	0,119	0	0,5	0,0301
O(26)	0,09	0,126	0,5	0,5	0,055
$H_2O(27)$	-0,106	0,5	0,1680	1	0,014
$H_2O(28)$	0,25	0,5	0,2490	1	0,3121

Jackson e Burns (2001) mostram que a weeksita contém cátions U^{6+} ocupando quatro diferentes posições. Os cátions U^{6+} estão fortemente ligados a dois ânions O^{2-}, formando íons de uranila, $(UO_2)^{2+}$, sendo o comprimento das ligações U-O igual a 1,8Å. Cada cátion U^{6+} está coordenado por cinco ânions extras de O^{2-} que estão arranjados nos vértices equatoriais de uma bipirâmide pentagonal. A soma de valência incidente calculada está na faixa 5,75 até 6,12 *vu*.

De acordo com Jackson e Burns (2001), existem dez posições simétricas e distintas para o silício, onde cada uma delas está coordenada de forma tetraédrica por quatro ânions de O^{2-}. Os sítios Si(7), Si(8), Si(9) e Si(10) estão deslocados das suas posições especiais correspondentes. O sítio Si(7) está deslocado da posição 4a com Si(7)-Si(7) e separados por 1,72(4) Å. O sitio Si(9) está deslocado da posição 4b, com uma separação Si(9)-Si(9) de 1,63(5)Å. Os sítios ocupados pela posição Si(8) e Si(10) estão deslocados da posição 8n, com Si(8)-Si(8) e Si(10)-Si(10) separados por 1,33(3) e 1,40(3) Å, respectivamente. A

soma das valências incidentes nas posições de Si está na faixa de 3,71 até 4,52 *vu*.

Existem seis cátions de pequena valência que ocupam sítios distintos e simétricos na estrutura, chamados de M(1) até M(6), localizados nos interstícios da cadeia uranila silicato.

Na estrutura da weeksita, as cadeias uranila-silicato são ligadas entre si pelo compartilhamento dos vértices de silicatos formando uma lâmina que é similar à encontrada na haiweita. No entanto, os vértices dos tetraedros formam uma ligação entre as cadeias adjacentes não formando uma lâmina e isto resulta em canais abertos entre os uranila silicatos.

Considerando as bandas de tetraedros de silicato que ocorrem na estrutura em c=0, 1/4, ½ e ¾, entre as cadeias de bipirâmides pentagonais de uranila compartilhadas pelas arestas, as bandas em c=1/4 e c=3/4 podem ser descritas como uma cadeia contendo 4 anéis de tetraedros (em a=0 e a=1/2) ligados pelos vértices, com um tetraedro adicional nos dois lados. Cada banda em c=0 e c=1/2 está deslocada das posições especiais dos sítios de Si. Estas bandas também são compostas por cadeias em forma de frestas, mas duas orientações estão sobrepostas, resultando em um sitio de Si dividido. A ligação destes tetraedros resulta em uma camada de anéis de seis membros paralela a (001).

Os canais são ocupados por K, Ca e Ba e por dois grupos distintos de H_2O . $H_2O(28)$ e está no mesmo plano dos anéis de 5 membros dos tetredros de Si que são paralelos a (001) e estão conectados à estrutura somente através das pontes de hidrogênio. A molécula de $H_2O(27)$ está ligada a dois cátions , M(1) e M(6) a uma distância de 2,78Å e 3,10Å, respectivamente.

Capítulo I: Características Físicas e Químicas do Mineral Estudado

3. Procedimento experimental

3.1 *Materiais*

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Contexto geológico

As amostras coletadas para este trabalho foram extraídas das cavidades do pegmatito granítico do Córrego do Urucum, mina de Urucum, Galiléia (também conhecida como Lavra do Tim), situada entre as coordenadas geográficas 19°00' S e 41°32' W, Minas Gerais, Brasil (Figura 1).

A mina de Urucum está situada ao leste da Galiléia, a cerca de 50km de Governador Valadares, próxima ao Rio Doce. As principais unidades litológicasda região são: i) Complexo Procane, que congrega rochas da fácies anfibolito e gnaisses granulíticos ; ii) Grupo Crenaque, composto por sericita-quartzitos; iii) Formação São Tome, Grupo Rios Doces, constituída por rochas supracrustais; e iv) unidades de Galiléia e Urucum, representadas por duas suítes de granitóides formadas no Ciclo Brasiliano (Nanili, 1997; Nalini et al., 2000).

A Suíte de Urucum é formada por leucogranitos e pegmatitos associados e intrude tanto os metassedimentos do Grupo Rio Doce, como os granitóides metaluminosos da Suíte Galiléia. Conforme Nalini et al. (2000), os granitóides da Suíte de Urucum podem ser agrupados em quatro fácies distintas: a) fácies contendo megacristais de feldspato (5 a 10 cm), b) fácies de granulação média a grossa, altamente deformada, c) fácies rica em turmalina e d) fácies francamente fracionada e rica em elementos de terras raras.

A jazida de turmalina onde foi coletada a amostra estudada corresponde a um grande corpo pegmatítico lenticular com forte mergulho para oeste, aflorando sobre a encosta oriental de uma gruta, e está encaixada num biotita-granito com fenocristais de feldspato e mostra uma nítida tendência de zoneamento concêntrica, onde podem ser identificadas: i) uma delgada zona rica em xistos, no contato do granitóide; ii) uma rocha granítica de granulação grosseira (e estrutura gráfica), de espessura variável; iii) uma zona de cristais gigantes, como feldspatos de mais de cem toneladas, grandes cristais de berilo (espodumênio), mais de 2 metros de espessura de xistos e folhas de muscovita, onde também ocorre apatita; iv) núcleo em rosário com cristais de quartzo. A espessura média do pegmatito é superior a 20 metros, sendo que sua parte central é mais espessa. Os xenólitos são freqüentes, assim como as ramificações no granito encaixante.

Moura et al. (1978) e Cassedanne (1980) descrevem nos pegmatitos, além das fases mineralógicas principais (feldspatos, quartzo), uma grande diversidade de minerais acessórios, dentre as quais destacam-se: fluorapatita, berilo, biotita, bismuto, cassiterita, cookeita, dickita, escorodita, espodumênio, farmacosiderita, fosfosiderita, fosfuranilita, granada, hematita, hoernesita, hialita, karibibita, kunzita, loellingita, microlita, montmorillonita, morganita, muscovita, niobotantalita, nontronita, saléeita, schneiderhoehnita, stokesita, titanita, turmalina, uranilita, vivianita e woelsendorfita.

É importante salientar que as diversas propostas existentes para a divisão litoestratigráfica são controvertidas. Para uma discussão mais completa da geologia da região, podem ser consultadosos trabalhos de Correira-Neves et al. (1986), Correia-Neves (1997), Bilal et al. (1997), Bilal et al. (2000) e Nalini et al. (2000).

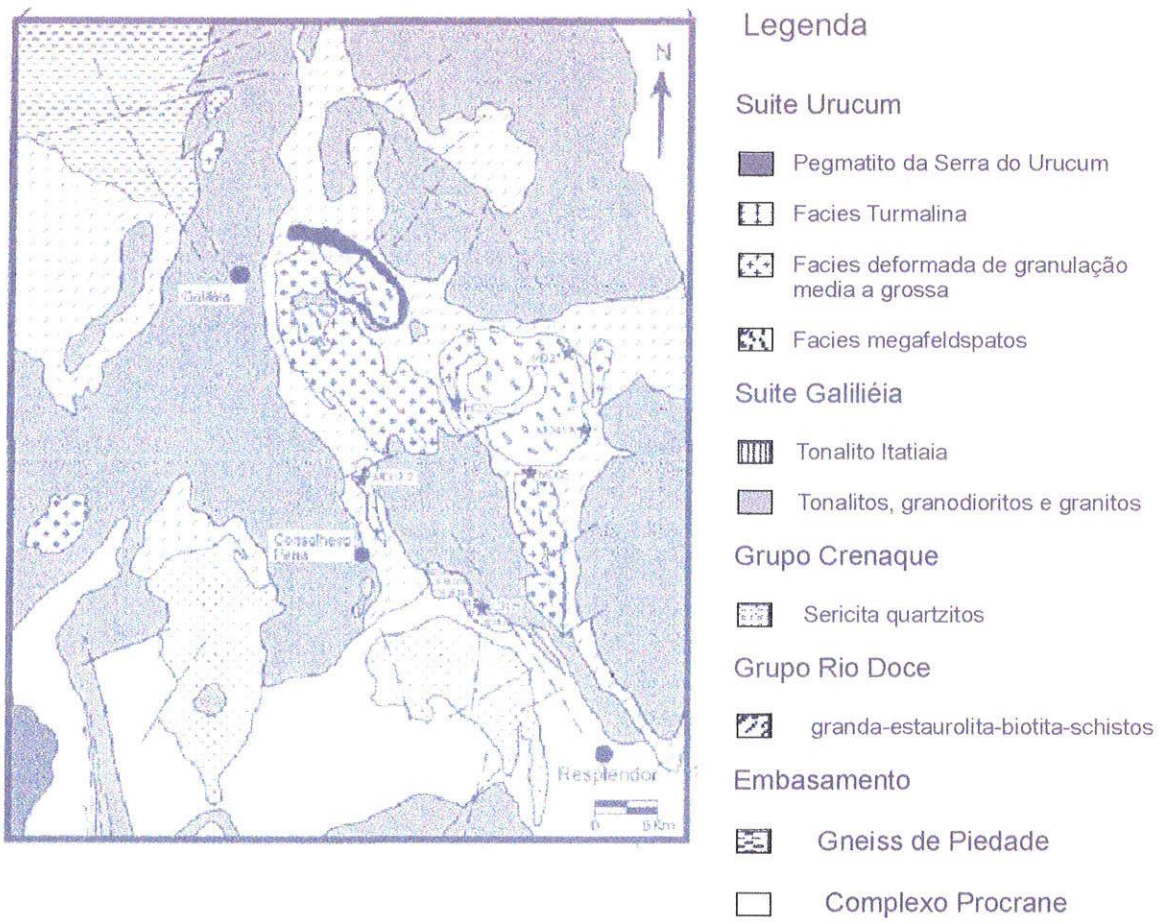


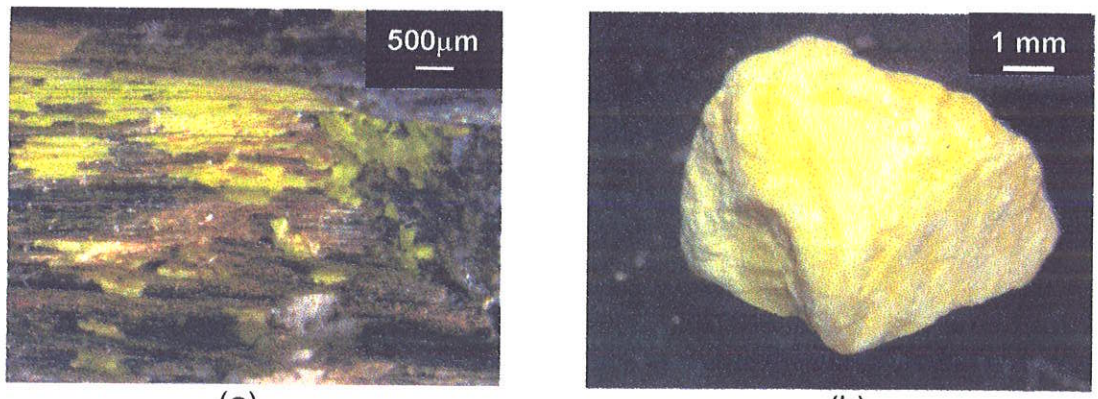
Figura 1: Mapa geológico da região de Galiléia (segundo Nalini et al (2000)).

3.2 Métodos

3.2.1 Observações macroscópicas

As observações macroscópicas foram feitas com uma lupa Zeiss modelo: Stemi SV11 acoplada a uma câmera digital da Soni XC003p e utilizando o software de tratamento de imagens Leica quin 550 iw no laboratório Labpetro do departamento de geologia Sedimentar e ambiental (GSA) da USP.

As imagens mostraram que a amostra coletada na mina de urucum está associada com mica (Figura 2a) e que algumas de suas porções apresentavam maior pureza (Figura 2 b)



(a) (b)

Figura 2: Observações macroscópicas da amostra estudada.

Adicionalmente, a amostra estudada foi submetida à luz infravermelha de ondas curtas e médias para verificar se a mesma apresentava fluorescência nestas condições. A amostra 2b foi a utilizada para se fazer este estudo.

3.2.2 Microscopia óptica

Partículas da amostra original foram utilizadas para o ensaio de microscopia óptica. Esta técnica visa determinar os índice de refração e demais propriedades ópticas do material. Para os índices de refração se utilizou um microscópio de polarização ZEISS modelo Axioplan combinado com uma bateria de líquidos densos, cada um com o seu índice respectivo aferido. Para a determinação de orientação óptica e valores dos ângulos axiais, foi utilizado o microscópio Leitz de platina universal de 5 eixos. Em ambos os caso foi utilizado a luz branca.

3.2.3 Difratometria de raios X

Neste trabalho existem dois objetivos a serem atingidos pelo uso da técnica de difração de raios X. O primeiro deles é a identificação do mineral e o segundo, a realização de refinamentos com método de Rietveld para a caracterização da estrutura cristalina do mineral.

A amostra foi reduzida a pó em um graal de ágata até granulação da fração argila (<10μm) e, posteriormente, foi prensada em uma lâmina de vidro. Pôde-se observar durante a moagem a baixa dureza e a cor do traço amarelo claro.

Os dados foram coletados em um equipamento SIEMENS/Bruker, Modelo D5000 do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP. O difratômetro é do tipo Bragg-Brentano e possui um espelho de Gobel (Schuster and Gobel, 1995) localizado no feixe primário. Este espelho consiste em um cristal multicamada que concentra o feixe incidente tornando-o paralelo. A coleta dos dados foi feita com 40 kW, 40 μA, resultando em uma potência de 1,6 kWA. A radiação utilizada foi CuKα no intervalo entre 5 a 65(°2θ) com um passo de 0,01(°2θ) e um tempo 10 seg/passo. Os dados foram tratados pelo programa DIFFRAC AT PLUS versão 1.7 e com o auxílio do banco de dados PDF-2 (ICDD-JCPDF) versão 2001 que engloba o conjunto de 1 a 51, além dos dados feitos a partir de padrões calculados do conjunto de 70 a 89.

Para realização da análise pelo método de Rietveld, os dados foram coletados nas mesmas condições acima, porém em um intervalo de 5 a 140(°2θ).

Para se certificar que os resultados fossem os mesmos da análise química, foi coletado dados diretamente da amostra preparada para análise com microssonda. Para tanto foi utilizado um detector sensível a posição (PSD – Position Sensintive Detector) que permite a coleta de dados em um intervalo de tempo menor que o detector convencional.

Os dados também foram coletados em um equipamento, marca Philips modelo X'Pert do Centro Tecnológico da Marinha (CTMSP), Aramar, Iperó - SP. A amostra foi moída e montada em um porta-amostra de Si orientado, que não

produz qualquer banda na linha de base. Os dados foram coletados de 5 até 140(°2θ) com um passo 0,02(°2θ) e tempo de 5seg/passo.

O motivo da coleta e dados em dois laboratórios foi a de comparar resultados do perfil de pico dos dois equipamentos, já que não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que compare o resultado de um equipamento convencional com um equipado com um espelho de Gobel.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TG) e Derivada primeira da curva TG (DTG)

As análises termogravimétrica e termodiferencial foram realizadas junto ao Laboratório de Análise Térmica do Instituto de Química – USP, com a finalidade de determinar o teor de água existente na estrutura do mineral.

As curva TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 600°C, utilizando-se termobalança modelo TGA-50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de ar (50 $mL.min^{-1}$). A taxa de aquecimento foi de $10°C.min^{-1}$, sendo utilizado cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3 mg. Antes dos ensaios, verificou-se a calibração do instrumento, empregando-se uma amostra de oxalato de cálcio monoidratado.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microssonda eletrônica

A análise morfológica e a determinação da variação da composição química em diversas regiões da amostra em estudo foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura e microssonda eletrônica.

A preparação da amostra para a realização das análises citadas no parágrafo anterior foi feita no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP. A amostra foi primeiramente embutida em baquelite e, em seguida, polida pra tornar sua superfície plana e uniforme. Esta condição é de grande importância para se obter uma boa analise química tanto por espectroscopia de energia

dispersiva (EDS) quanto por espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS). Posteriormente, a amostra foi recoberta com carbono.

3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Análises por microscopia eletrônica de varredura e análise química por EDS foram feitas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Este laboratório possui um microscópio eletrônico de varredura, LEO 440, com detectores de elétrons secundários e retroespalhados acoplados a sistemas de microanálise química por EDS e WDS, OXFORD Isis (EDS) integrado com Microspec 600i (WDS).

3.2.5.2 Microssonda eletrônica

A análise de microssonda eletrônica foi realizada no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da USP. O equipamento utilizado foi da marca Jeol modelo 8600 SuperProbe (JEOL) com automação NORAN , que possui 5 cristais analisadores, o que permite analisar 5 elementos químicos simultaneamente. Os padrões utilizados podem ser vistos na Tabela 4

O padrão de UO_2 apresentava uma pequena quantidade de Th e todos os resultados de U foram corrigidos levando em consideração a quantidade adicional de tório no padrão.

Tabela 4: Padrões utilizados na análise por microssonda eletrônica

Constituinte	Padrão
ThO_2	ThO_2
BaO	Celsian
K_2O	Ortoclásio
CaO	Anortita
UO_3	UO_2
SiO_2	$ThSiO_4$
P_2O_5	Cloro Apatita sintética

reference Standards for X-ray Microanalysis, de registro número 3505 da MAC, Micro-Analysis Consultants Limited - Cambridgeshire UK.

Antes de se realizar as medidas, foram feitos testes para verificar se o resultado variava com o diâmetro do feixe. Este teste foi feito para 10μm, 5μm e 1μm. Observou-se, então, que não houve alteração em nenhum dos casos, optando-se trabalhar com um feixe de diâmetro de 1μm.

Os resultados brutos da microssonda foram reduzidos através do programa ZAF do próprio equipamento onde foram obtidos os valores para óxido.

As análises foram feitas em 80 regiões diferentes ao longo da amostra, a fim de se determinar valores médios com elevada precisão. 75 destas regiões foram identificadas como sendo um silicato de urânio, mineral análogo à weeksita, e 5 destas regiões foram identificadas como sendo um composto de P e U e com baixa concetração de Si, conforme será visto posteriormente no Item Resultados.

A partir dos resultados da microssonda (75 dos 80 pontos estudados) juntamente programa MINCALC, a fórmula estrutural da fase silicato de urânio foi calculada, tomando como base a fórmula estrutural da weeksita. O cálculo foi realizado, fixando-se o número de átomos de (Si+P) como sendo igual a 5, pois esta substituição é comum para vários minerais.

A quantidade de água (% em peso) contida na fase silicato de urânio foi obtida a partir da diferença de fechamento, ou seja, de um total de 100 % em peso menos a somatória dos óxidos (% em peso).

A fórmula estrutural para a do composto de fósforo e urânio não foi calculada por este não ter sido identificado por difratometria de raios X,

provavelmente por estar presente na amostra em teores muito inferiores ao limite de detecção do método.

3.2.6 Infravermelho (IR)

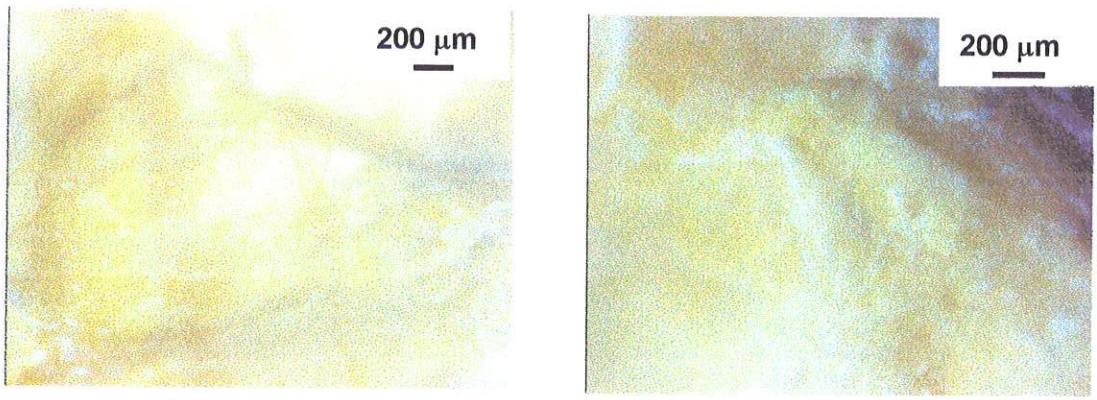
O ensaio de infravermelho foi realizado para determinar a existência de H_2O e OH^- na estrutura do mineral.

O espectro infravermelho foi coletado por meio do equipamento Boemem 1000 com resolução $4cm^{-1}$, no centro analítico do Instituto de Química da USP.

4. Resultados

4.1 Observações macroscópicas

A coutinhoita tem coloração amarela fosca, como mostrado na Figura 3. O mineral não apresenta hábito visível mesmo quando analisada com aumentos maiores (Figuras 3a e 3b).



(a) (b)

Figura 3 (a) e (b). Imagens de coutinhoita em lupa binocular.

Análises sob luz infravermelha (ondas curtas e médias) revelaram que a coutinhoita não apresenta fluorescência, assim como a weeksita.

A dureza é inferior a 2 (escala de Mohs), estando de acordo com o esperado para este tipo de mineral.

4.2 Microscopia óptica

A observação da coutinhoita ao microscópio óptico comprovou a ausência de hábito morfológico.

As propriedades ópticas determinadas ao microscópio petrográfico estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades ópticas da coutinhoita.

caráter óptico	Biaxial
sinal óptico	(–)
índice de refração	α=1,620(3), β=1,627(3), γ= 1,629(3) (luz branca).
ângulo 2V	(médio.) = 40(5)°, (calculado) = 56,1°.
dispersão	r < v, forte.
orientação	Y ^ *c* = pequeno até zero.
pleocroísmo	Z > Y,X amarelo.

4.3 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos mostraram a presença de um mineral estruturalmente análogo à weeksita na amostra estudada (Figuras 4, 5 e 6). No entanto, o padrão de difração coletado no laboratório da USP (Figura 4) apresentou, além desta fase uma fase adicional, provavelmente tratando-se da haiweita. A Tabela 6 mostra a associação das reflexões obtidas (Figura 4) com a ficha 12-0462 do mineral análogo à weeksita.

Já o gráfico obtido no CTMSP (Figura 5) mostrou a existência de uma fase única, similar à weeksita (ficha JCPDF 12-0462). O mesmo resultado foi observado quando se analisou a alíquota da amostra analisada por microssonda eletrônica (Figura 6). O difratograma de raios X contido na Figura 6 foi obtido no laboratório da USP, conforme descrito no Item 3.2.3 deste trabalho.

Os dados químicos mostram que apesar das semelhanças estruturais com a weeksita, a fase presente na amostra distingue-se desta pela baixa concentração de K e pela presença de Th, características que levaram à definição de um novo mineral, a coutinhoita.

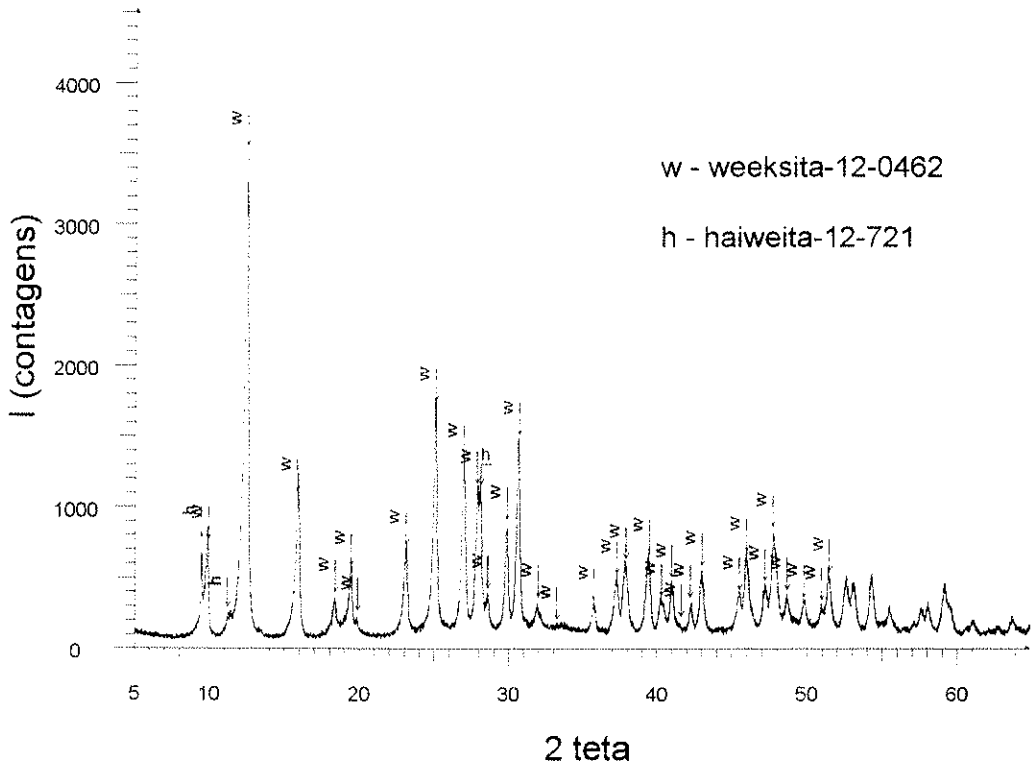


Figura 4: Gráfico de difração de raios X da amostra feito no laboratório da USP.

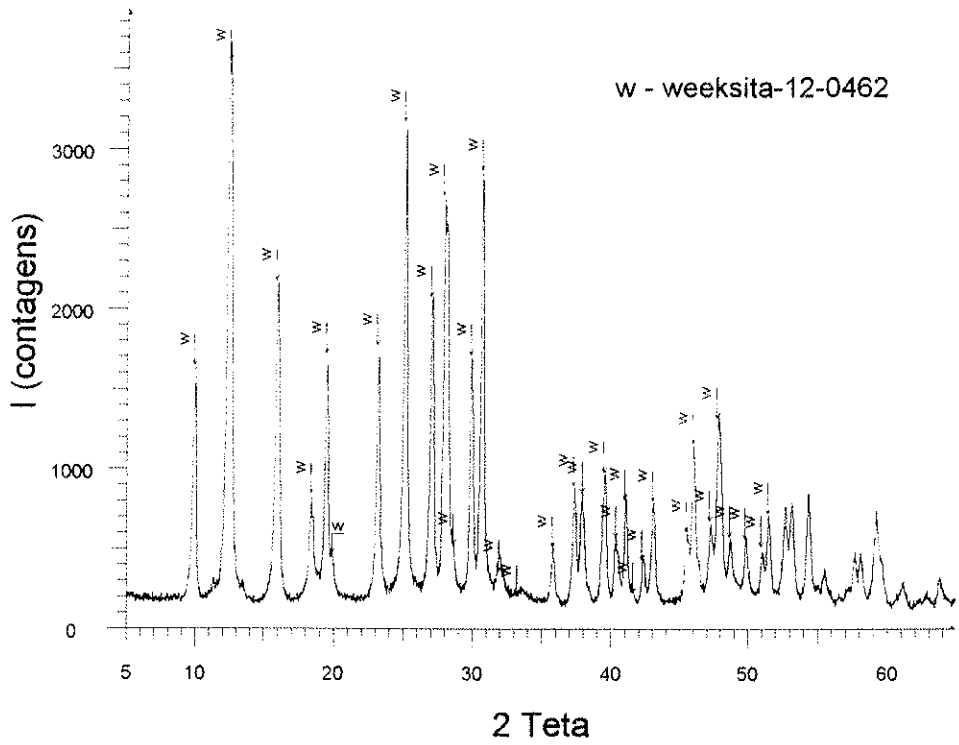


Figura 5: Difratograma de raios X da amostra estudada obtido no laboratório do CTMSP. A análise qualitativa mostra-se compatível com a ficha PDF 12-0462 da weeksita.

A análise qualitativa mostrou a coexistência da coutinhoita com a fase similar à haiweita (Figura 4).

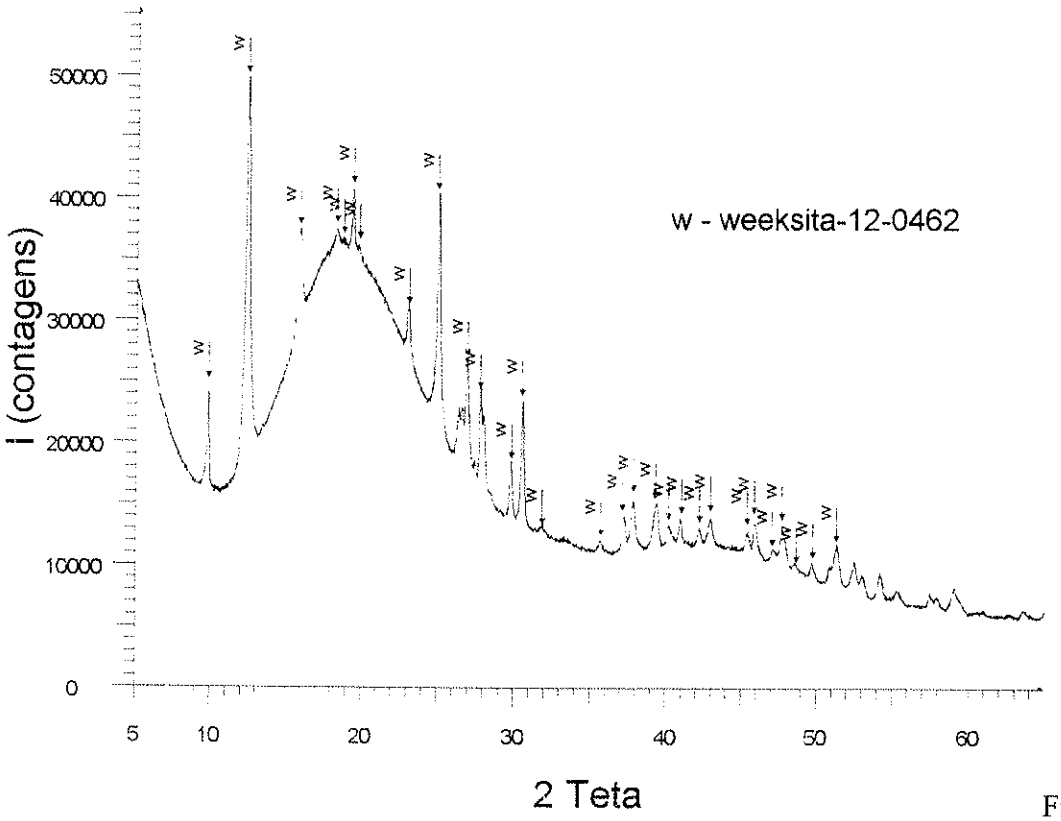


Figura 6: Gráfico de difração de raios x da amostra feito no laboratório da USP. A análise qualitativa mostra-se compatível com a ficha PDF 12-0462 da weeksita e apresenta-se como uma única fase.

Tabela 6: Comparação dos resultados da ficha 12-0462 (PDF2) com as distâncias interplanares obtidas neste trabalho

Neste trabalho		12-0462				
d(Å)	I/I_0 %	d(Å)	I/I_0 %	*h*	*k*	*l*
8.983	80	8.919	45	0	0	4
7.111	100	7.059	**100**	0	2	0
5.573	90	5.563	**59**	0	2	4
4.830	30	4.834	23	2	2	2
4.582	40	4.581	**47**	2	0	6
4.481	30	4.47	13	0	0	8
3.839	40	3.826	48	2	2	6
3.549	70	3.528	**86**	0	4	0
3.341	40	3.326	20	0	4	4
3.300	70	3.287	**57**	4	0	4
3.200	50	3.188	**73**	2	0	10
3.129	10	3.141	17	4	2	0
2.900	40	2.981	**46**	4	2	4
2.910	60	2.904	**78**	2	2	10
2.800	30	2.79	13	2	4	6
2.510	30	2.501	14	4	4	0
2.410	40	2.407	24	2	0	14
2.370	50	2.371	22	0	6	0
2.280	50	2.275	27	2	2	14
2.239	40	2.231	17	2	6	2
2.200	30	2.192	22	6	0	6
2.170	5	2.173	8	4	2	12
2.130	40	2.134	13	0	2	16
2.110	40	2.096	21	6	2	6
1.994	40	1.99	17	2	4	14
1.973	30	1.968	31	4	6	0
1.992	30	1.917	17	4	6	4
1.905	40	1.901	37	6	2	10
1.872	10	1.871	16	6	4	6

4.4 Análise termogravimétrica (TG) e Derivada primeira da TG (DTG)

As curvas TG/DTG da amostra estudada (Figura 7) revelam ter havido perda de massa contínua, sendo que no final do ensaio, a 600°C observa-se perda de massa total de cerca de 8%.

Ocorrem perdas de massa de aproximadamente 1,1 e 4%, correspondentes às temperaturas de 90 e 200°C, respectivamente, o que totaliza um perda total de 5%, quando se atinge a 200°C. Este fato indica que moléculas de H_2O estão ligadas na estrutura de maneiras diferentes. Esse percentual pode ter pequenas variações, pois as moléculas de H_2O estão provavelmente ligadas à estrutura por forças fracas.

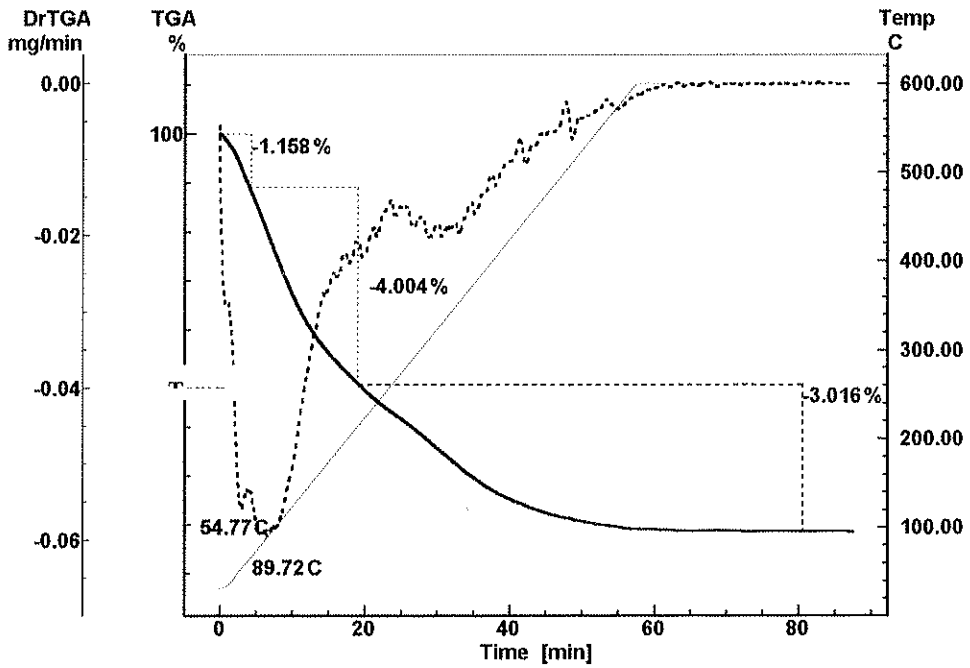


Figura 7: Curvas TG/DTG da amostra de coutinhoita. As linhas contínua e descontínua correspondem às curvas TG e DTG, respectivamente. A linha contínua vermelha corresponde à rampa de temperatura

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Análises químicas puntuais (EDS, WDS) e análise morfológica das fases presentes na amostra estudada foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 8 mostra uma imagem de elétrons retroespalhados geral da amostra em aumento de 25x. Este tipo de imagem permite diferenciar as várias fases presentes pela diferença do peso atômico médio.

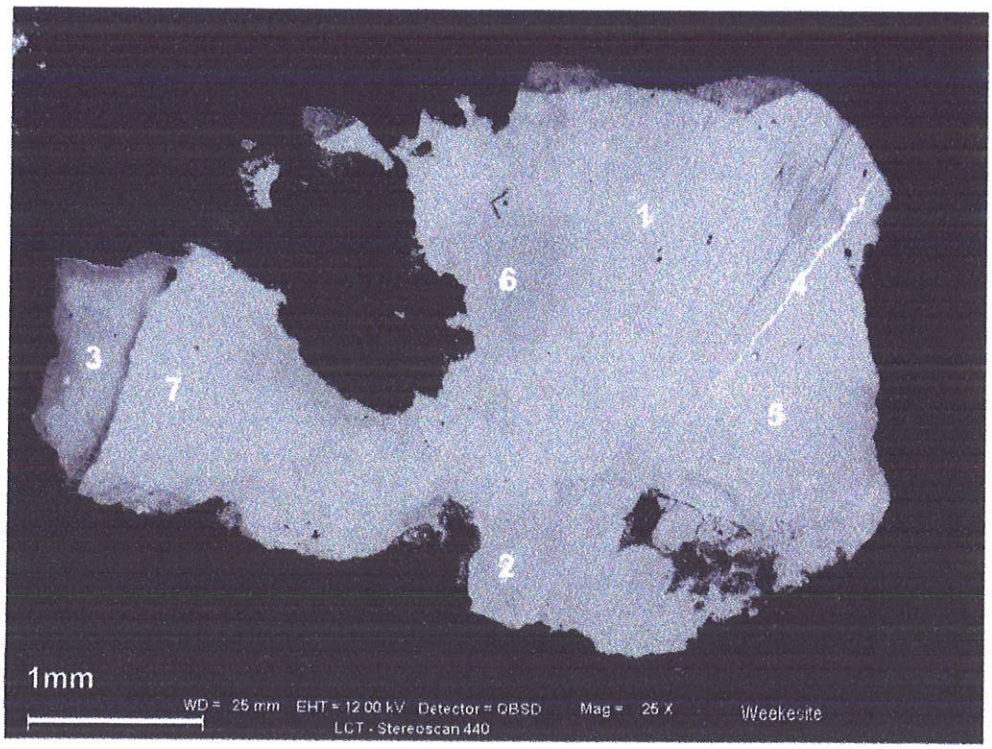


Figura 8: Imagem por elétrons retroespalhados (microscópio eletrônico de varredura) da amostra. Os números representam os pontos utilizados para a análise química (EDS).

A Figura 9 apresenta os gráficos obtidos por EDS para os sete pontos selecionados e indicados na Figura 8.

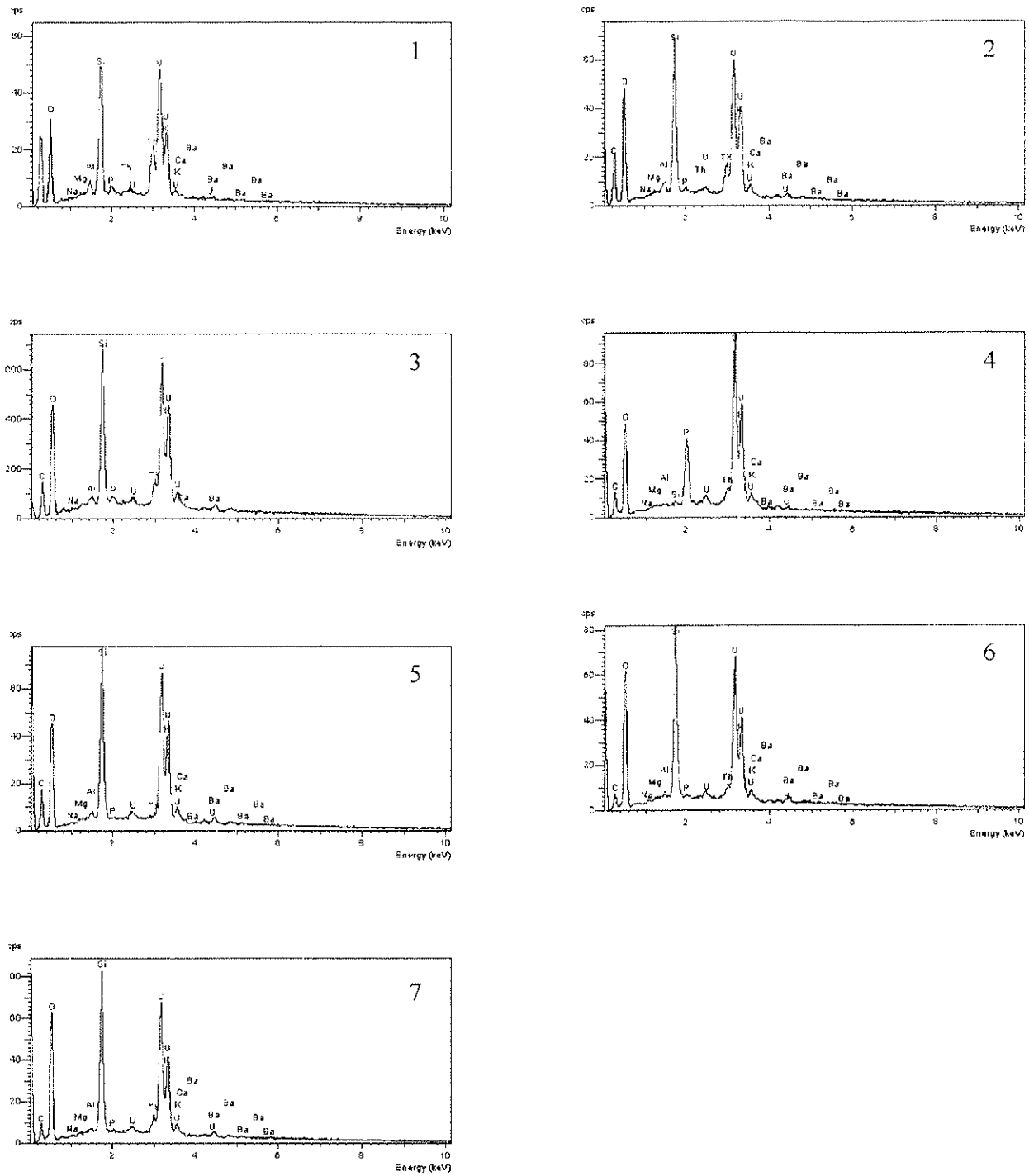


Figura 9: Gráficos de EDS dos pontos indicados na Figura 8.

Os resultados sugerem a presença de dois minerais distintos na mesma amostra, sendo um silicato (coutinhoita, mais abundante), Figuras de 9.1 a 9.3 e de 9.5 a 9.7, e um composto de fosforo e urânio, Figura 9.4. O silicato de

urânio tem composição à base de Si, U, Ba, K e Na. Os gráficos também indicam a presença de Th, porém os picos deste elemento ficam sobrepostos ou muito próximos aos do elemento U, de grande abundância nos pontos analisados. Para confirmar tal suspeita, foi feita análise WDS, realizando-se uma varredura com o cristal PET entre os comprimentos de onda 3 e 4,5Å, o que confirmou a presença de Th na fase analisada (Figura 10).

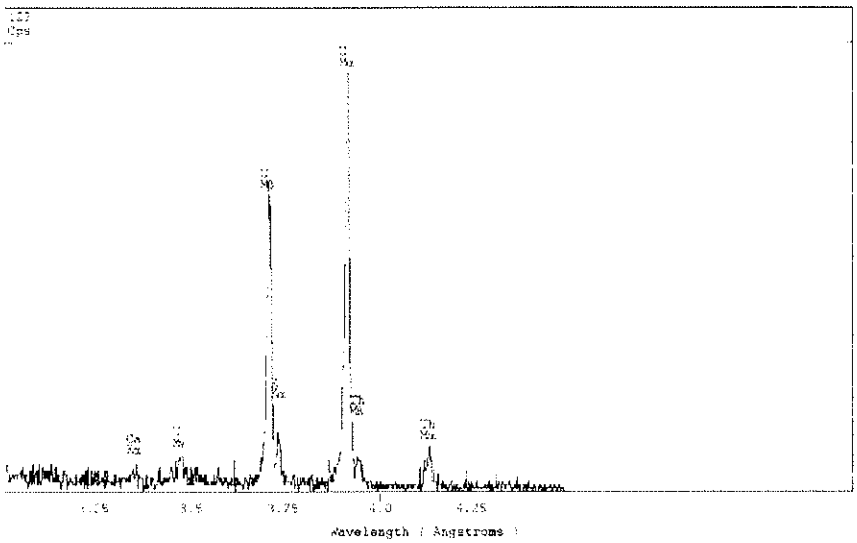


Figura 10: Análise química (WDS) do mineral em estudo, confirmando a presença do elemento tório.

As Figuras de 11 a 13 mostram as fases presentes e a morfologia do mineral estudado por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 11 revela a presença de um veio bem definido de um composto de fósforo, urânio e tório (fase c) e de vários outros veios de silicato (fase b), que têm ligeira variação de composição química com relação à matriz, também de silicato (fase a, coutinhoita). Comparando-se a Figura 11 com a Figura 12, pode-se supor que a presença dos veios de silicatos (fase b) se deve a uma provável transformação a partir da fase do composto de fósforo e urânio.

Com base na Figura 13, pode-se observar, ainda, que o mineral estudado tem morfologia prismática acicular.

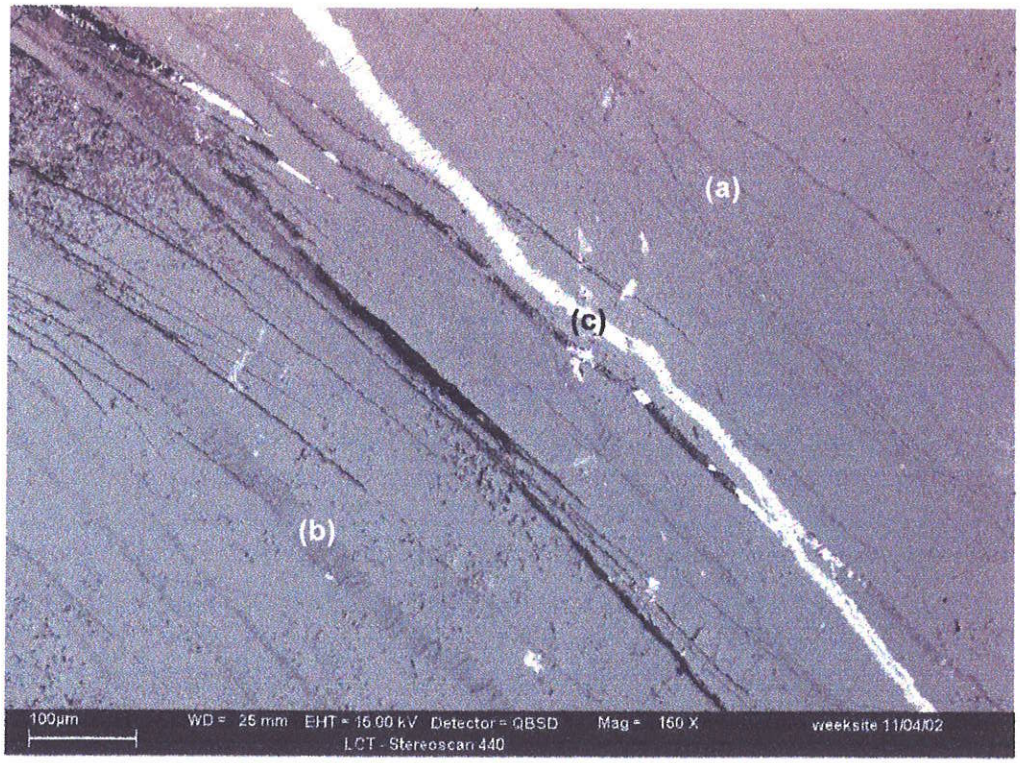


Figura 11: Micrografia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra estudada (150x). As fases (a) e (b) correspondem à coutinhoita, e a fase (c) a um composto não identificado de fósforo e urânio.

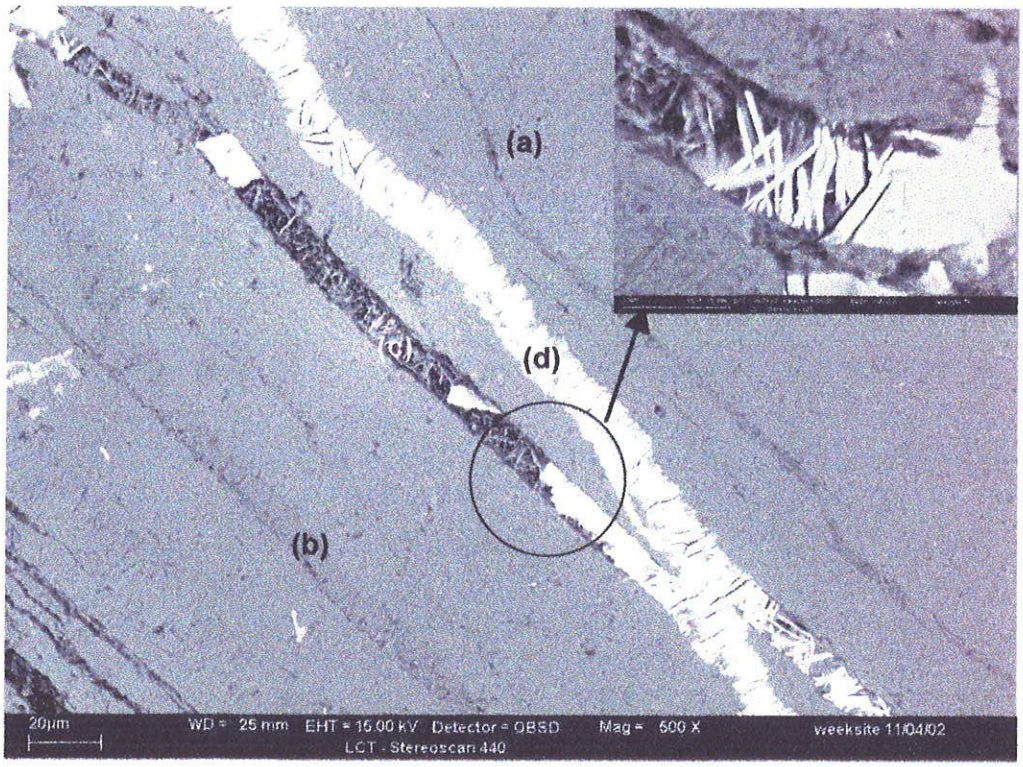


Figura 12 Micrografia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra (500x), mostrando detalhes de uma possível transformação fases (região circundada, 4000 x). A couitinhoita ocorre nas porções (a), (b) e (c), sendo que a fase (d) é um composto não identificado de fósforo e urânio.

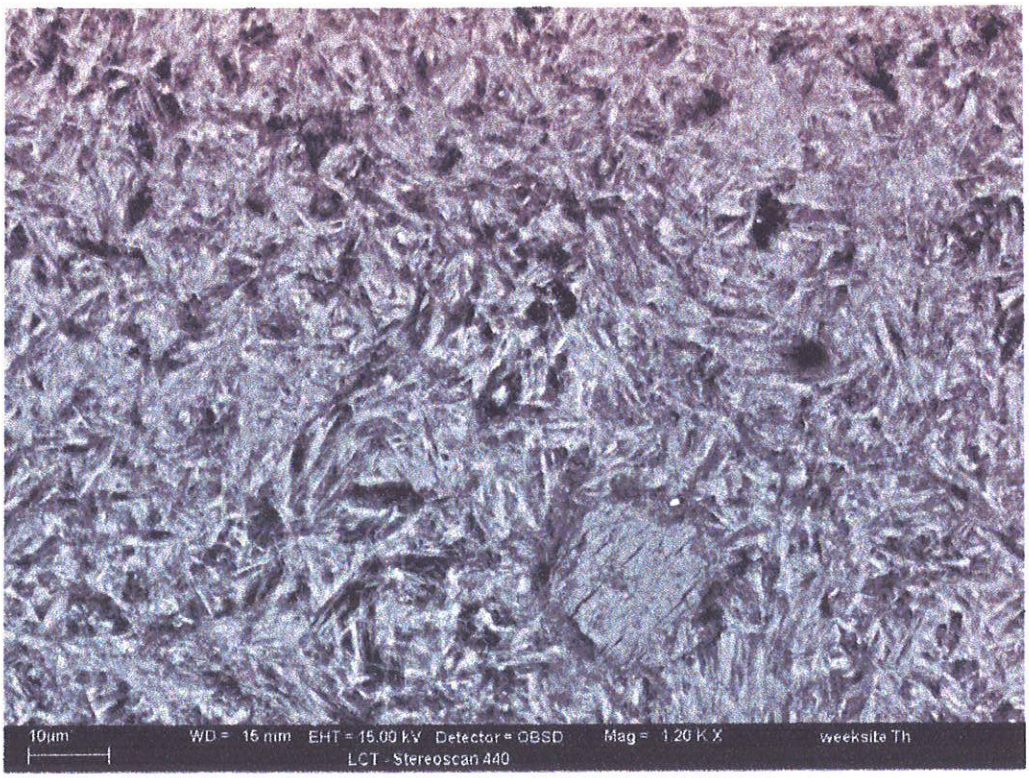


Figura 13: Micrografia eletrônica de varredura de coutinhoita por elétrons retroespalhados da amostra estudada(1.20kx), mostrando a morfologia da matriz de silicato.

4.6 Microssonda eletrônica

As análises químicas por microssonda eletrônica (WDS) foram realizadas em 80 pontos na amostra, sendo 75 pontos na coutinhoita e 5 pontos no composto de fósforo e urânio. Os teores dos óxidos analisados são mostrados no Apêndice 1.

Os dados estatísticos das composições químicas determinadas por WDS podem ser visto na Tabela 7 (coutinhoita) e na Tabela 8 (composto de fósforo e urânio).

Tabela 7: Análise estatística dos dados químicos da coutinhoita (WDS).

	valor médio (% em peso)	desvio padrão	variância	valor mínimo (% em peso)	valor máximo (% em peso)
SiO_2	28,148	1,541	2,375	20,815	31,374
BaO	2,763	0,231	0,053	1,982	3,270
UO_3	54,442	2,033	4,133	46,140	57,947
P_2O_5	0,593	0,213	0,045	0,003	1,259
K_2O	0,322	0,084	0,007	0,167	0,559
ThO_2	7,995	2,628	6,907	2,508	16,8600
Cão	0,233	0,030	0,001	0,141	0,296
Total	94,497	1,593	2,536	87,877	96,541
H_2O	5,503	1,593	2,536	3,459	12,123

Tabela 8: Análise estatística dos dados químicos da fase não identificada de fósforo e urânio.

	valor médio (% em peso)	desvio padrão	variância	valor mínimo (% em peso)	valor máximo (% em peso)
SiO_2	2,996	4,248	18,044	0,645	12,387
BaO	1,239	0,165	0,027	1,073	1,490
UO_3	72,776	8,302	68,918	54,840	79,351
P_2O_5	9,536	1,364	1,862	6,519	10,310
K_2O	0,503	0,209	0,044	0,263	0,809
ThO_2	4,302	6,041	36,497	0,579	17,239
Cão	1,286	0,287	0,082	0,988	1,587
Total	92,637	1,266	1,602	91,349	94,380
H_2O	7,363	1,266	1,602	5,620	8,651

A fórmula estrutural da coutinhoita é mostrada na Tabela 9, calculada com base nos dados da Tabela 7 usando-se com o programa MINCALC.

Tabela 9: Fórmula química calculada para a fase silicato de urânio

	média (% em átomos)	desvio padrão	Variância	valor mínimo (% em átomos)	valor máximo (% em átomos)
K	0,07	0,02	0,0003	0,03	0,12
Ca	0,04	0,01	0,0001	0,02	0,06
Ba	0,19	0,01	0,0002	0,14	0,22
Th	0,33	0,09	0,0080	0,17	0,55
K+Ca+Ba+Th	0,63	0,11	0,0110	0,37	0,89
Si	4,91	0,03	0,0007	4,85	4,96
P5+	0,09	0,03	0,0007	0,04	0,15
Si+P	5,00	0,00	0,0000	5,00	5,00
U6+	2,00	0,06	0,0033	1,88	2,17
H1+	6,46	1,82	3,3251	3,91	13,16
Massa total %	100,00	0,00	0,0000	100,00	100,00
Número total de Anions	20,18	0,93	0,8618	18,85	23,10
Razão Total de Anion	19,20	0,69	0,4802	18,38	21,85
Valor KC	0,17	0,00	0,0000	0,17	0,18
Fator-f	10,51	0,36	0,1328	10,03	11,57
Peso molecular	1051,38	36,44	1327,5727	1003,14	1157,43

4.7 Absorção de espectro de infravermelho

O gráfico de absorção de infravermelho pode ser visto na Figura 14 e os pontos coletados podem ser visto na Tabela 10 e interpretados por

comparação com o trabalho de Plesko et al. (1992) descrito no Item Revisão Bibliográfica.

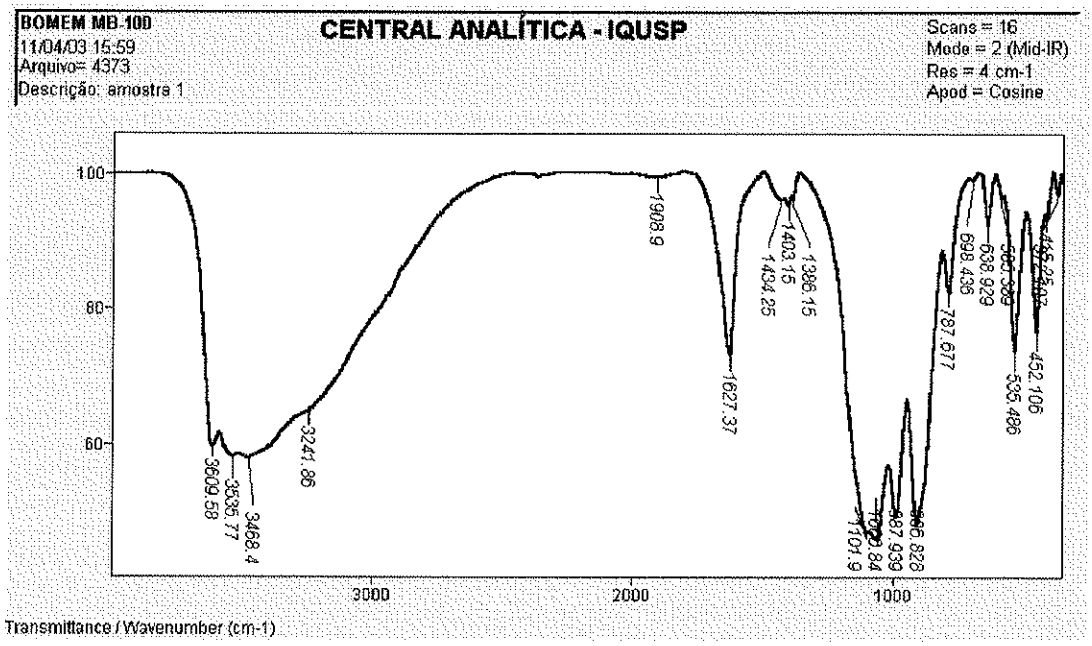


Figura 14: Espectro infravermelho de coutinhoita coletado entre 3990,427 e 358,7334 cm^{-1}.

Tabela 10: Dados numéricos de absorção de infravermelho de coutinhoita.

Centro (cm^{-1})	Y(transmitância)	Nome
372,11	96,744508	372
415,25	93,658978	415
452,11	76,684198	452
535,49	74,015722	535
585,39	96,474614	585
638,93	92,360817	639
698,44	99,115515	698
787,68	82,336391	788 uranila
906,83	48,060801	907 uranila
987,93902	49,213865	988
1060,842	46,147313	1061 tetraedro de Si
1101,9055	47,024176	1102 tetraedro de Si
1386,1475	96,262401	1386
1403,1555	95,251003	1403
1434,2548	96,105563	1434
1627,3698	73,376936	1627 H_2O
1908,8968	99,493042	1909
3241,8598	65,050716	3242
3468,3979	58,089681	3468 OH ou H_2O
3535,7758	58,207719	3536 H_2O
3609,5849	59,747156	3609 H_2O

5. Discussão dos resultados

A cor, dureza, não florescência com luz infravermelha (Item 4.1) e o padrão de difração (Item 4.3, Figuras de 4 a 6) da coutinhoita são semelhantes às propriedades da weeksita descritas na literatura.

Os resultados de difratometria de raios X (Figura 4) indicam a presença de uma segunda fase além da coutinhoita, que foi identificada como haiweita. A associação com a haiweita é um fenômeno comum nas ocorrências de weeksita.

A coutinhoita é semelhante à weeksita, porém pode-se notar que deve haver uma diferença entre os parâmetros de cela, provavelmente sem

mudança de grupo espacial. A composição química da coutinhoita, tanto por EDS quanto por WDS (Itens 4.5 e 4.6), é parcialmente compatível com as diversas composições químicas da weeksita apresentadas na literatura (Tabela 11). As diferenças estão relacionadas principalmente com o teor de potássio e com a presença de tório. A weeksita possui uma quantidade de potássio muito mais elevada que a coutinhoita, além de não conter tório em sua estrutura.

Uma vez que os difratogramas de raios X da weeksita e da couitnhoita são semelhantes, mas a composição química dos mesmos apresenta diferenças significativas, verifica-se uma variedade isoestrutural ainda não relatada na literatura.

A variedade isoestrutural verificada, pôde ser também confirmada pela diferença entre os índices ópticos (Item 4.2, Tabela 5) da amostra estudada com os da weeksita, determinados por vários autores. A Tabela 12 mostra uma comparação das características ópticas obtidas neste trabalho com as da weeksita apresentados na literatura.

Tabela 11: Comparação das composições químicas determinadas para o mineral weeksita por diversos autores com a composição química dcoutinhoita.

Autor	Fórmula
Outerbridge et al (1960)	$K_2(UO_2)_2(Si_2O_5)_2.4H_2O$
Yeremenko et al (1977)	$(K_{1,25}Na_{0,76}Ca_{0,41}Ba_{0,14}Al_{0,06}Mg_{0,05}Sr_{0,02})_{\Sigma 2,69}(UO_2)_2(Si_6O_{15,72}).4,02H_2O$
Yeremenko et al (1977)	$(K_{1,13}Na_{0,73}Mg_{0,05}Al_{0,04}Ca_{0,01}Sr_{0,01}Ba_{0,01})_{\Sigma 1,98}(UO_2)_{1,86}(Si_5O_{12,93}).3,45H_2O$
Baturin e Sidorenco (1985)	$(K_{0,62}Na_{0,38})_2(UO_2)_2(Si_5O_{13}).3H_2O$
Jackson e Burns (2001)	$K_{1,26}Ba_{0,25}Ca_{0,12}[(UO_2)_2(Si_5O_{13})]H_2O$
Neste trabalho	$(Th_{0,33}Ba_{0,19}K_{0,07}Ca_{0,04})_{\Sigma 0,63}(UO_2)_{2,00}[(Si_{4,91}P_{0,09})_{\Sigma 5,00}O_{12,95}]\cdot 3,23H_2O.$

Tabela 12: Comparação com os índices ópticos do mineral weeksita determinado por vários autores com os da coutinhoita.

	Neste trabalho	Outerbridge et al (1960)	Tarkhanova et al (1975)	Camargo et al. (1967)	Atencio et. Al. (1991)
Biaxial	(–),	(–)	(–)	(–)	(–)
α	1,620(3),	1,596	1,573	1,596	
β	1,627(3),	1,603	1,575	1,603	1,603-1,605
γ	1,629(3)	1,606	1,582	1,606	1,609
2V (médio.)	40(5)°	60	-		70 a 85°
2V (calculado)	56.1°		-		
Dispersão:	r < v, forte.	r>v, forte	-		
Orientação:	Y ^ c = pequeno até zero.	Y=c	-		
Pleocroísmo:	Z > Y,X amarelo.	Z=a	-		

O aumento dos índices de refração da coutinhoita em relação à weeksita pode ser justificado pela presença do elemento tório. Adicionalmente, este elemento deve aumentar o coeficiente de absorção que é proporcional aos índices ópticos (Hodeau et al (2001)).

O espectro de absorção de infravermelho da coutinhoita revela, assim como na weeksita, a presença de moléculas de H_2O. A quantificação da água estrutural por análise termogravimétrica e por diferença de fechamento da análise por microssonda eletrônica chegou a valores de 8,178 e 5,503± 1,593 % em peso, respectivamente. A diferença nos valores obtidos pelos dois métodos deve ser considerada levando em conta que:

1. na diferença do fechamento, os erros da análise de microssonda estão incluídos;
2. como durante a análise por microssonda a amostra é submetida a vácuo e a um feixe de elétrons muito intenso, a água, que é supostamente zeolítica, é detectada apenas parcialmente;
3. o teor de água determinado pela análise termogravimétrica inclui não só a água estrutural, mas também a água presente na superfície da amostra como conseqüência da umidade. A partir da Figura 7, pode-se observar dois eventos de perda de água: o primeiro ocorrendo a uma temperatura de

54,77°C, e o segundo à 89,72°C, registrando uma perda de massa até esta temperatura de 1,158 % .

Levando-se em conta o desvio padrão (1,593) para o teor de água determinado por diferença de fechamento em análise por microssonda, pode-se verificar uma proximidade deste valor com aquele obtido por termogravimetria.

Comparando com o modelo estrutural obtido por Jackson e Burns (2001), descrita na revisão de bibliografia, e com o banco de dados de Nichols e Nickel (2002), há duas posições possíveis para o Th na estrutura cristalina da coutinhoita.

A primeira é que o Th esteja localizado na posição do U, assim como nos minerais euxenita-(Y), fosfothorogummita, thorogummita, thorutita e yttrocrasita-(Y). A segunda hipótese é que o Th esteja nas posições ocupadas pelo K na estrutura cristalina. A primeira suposição parece não concordar com os resultados da análise química, onde se encontrou o U com todo o seu sítio ocupado, fato este observado através da relação U:Si de 2:5. Portanto a segunda hipótese parece ser mais provável.

Comparando os dados mostrados na Tabela 13, pode-se concluir que se o Th está localizado nos interstícios, o mineral deverá conter no máximo de um quarto da quantidade de potássio encontrada originalmente na weeksita e que deverá haver variações nos parâmetros da cela unitária.

Tabela 13: Características químicas do tório e do potássio

Característica química	Tório	Potássio
Valência	4+	1+
Raio atômico para ligação metálica (Å)	1,8	2,25
Raio atômico para ligação covalente (Å)	1,65	2,02

A partir destas considerações, obteve-se a fórmula química da coutinhoita (Tabela 9), cuja versão simplificada proposta é $Th_{0,5}Ba_{0,3}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$.

A fórmula química determinada por análise química puntual apresenta uma proporção de U:Si de exatamente 2:5, sendo que este resultado era esperado para a composição da weeksita mostrada na revisão bibliográfica.

A quantidade de água encontrada a partir do cálculo também concorda com quase todos os trabalhos encontrados na literatura a não ser pelo último de Jackson e Burns (2001) que não faz uma discussão clara sobre o assunto e não compara o resultado com outras técnicas.

Com base nas comparações dos resultados obtidos neste trabalho com aqueles relatados na literatura, pode-se afirma que o mineral estudado é um mineral ainda não descrito, ao qual foi nomeado de **Coutinhoita**, em homenagem ao Prof. José Moacyr Vianna Coutinho e em reconhecimento as suas valiosas contribuições para a mineralogia e a geologia brasileira.

O nome do mineral bem como sua validade de nova espécie foi submetida e aprovada pela IMA com processo 2003-025 (Apêndice 2).

Capítulo II : Dados da Estrutura Cristalina da Coutinhoita

A segunda parte deste trabalho trata da determinação das características da estrutura cristalina da coutinhoita. Decidiu-se por descrever esta etapa separadamente devido à dependência de informações contidas na primeira parte do trabalho. Tais informações contribuem para construir um modelo da estrutura cristalina que constitui a parte mais complexa do estudo.

Como pôde ser visto a partir resultados já relatados, a continhoita apresenta característica de policristal, e assim o sendo, não foi possível utilizar técnicas de monocristal. Neste caso, a técnica mais conveniente para o estudo é o Método de Rietveld, que é um método de refinamento da estrutura cristalina de materiais em geral.

Esta técnica foi idealizada por Hugo Rietveld (1967, 1969) e tem sido aprimorada nas últimas décadas, até se tornar consagrada para obtenção de informações sobre estruturas cristalinas. A teoria que envolve esta técnica foi apresentada em trabalhos anteriores (Post e Bish (1986). Nesta parte do trabalho apresenta-se apenas um resumo dos princípios básicos e as etapas para chegar a um resultado.

O método de Rietveld é a redução das diferenças entre um difratograma de material policristalino e seu modelo estrutural teórico, calculado a partir das informações estruturais. O difratograma pode ser obtido por técnicas convencionais (Bragg Bretano, Guinier, Debye-Scherrer), em um laboratório de luz síncrotron ou em um laboratório de difração de nêutrons.

A redução das diferenças entre o diagrama calculado e o observado é feita através do método dos mínimos quadrados. A convergência dos pontos depende tanto da estratégia adotada como da consideração de um modelo inicial adequado e da obtenção de dados coletados de forma criteriosa.

6. Fundamentos Teóricos do Método de Rietveld

Para o entendimento do Método de Rietveld devem-se abordar os principais fenômenos que contribuem para um padrão de difração observado visando à obtenção de um diagrama calculado. Para facilitar, aborda-se, aqui, apenas os fenômenos referentes aos raios X por técnicas convencionais e sua interação com a matéria. Estes conceitos são parecidos com aqueles abordados em luz síncrotron e nêutrons, que são as duas outras principais fontes de radiação para estudos cristalográficos. Estudos sobre essas duas outras fontes de radiação encontram-se em Post e Bish (1986).

O fenômeno de difração é bem descrito por vários autores, citando-se entre eles, Cullity (1967), Klug & Alexander (1974) e Jenkins e Snyder (1996), que foram utilizados para este trabalho.

Em um difratograma de pó, há quatro quantidades que fornecem informações a respeito das características do mineral em estudo: i) a intensidade dos picos, ii) a posição angular, iii) o perfil do pico e iv) a linha de base (*Background*).

A intensidade é obtida quando se incide os raios X no mineral ao longo de uma faixa angular. Nesta condição, cada átomo existente na amostra sofre um espalhamento. Este espalhamento é característico de cada elemento e é chamado de espalhamento atômico. Podem-se encontrar os valores desta quantidade no (IT) International Tables for X-Ray Crystallography (Henry & Lonsdale, (1952)).

Um cristal é formado por conjunto de átomos ou moléculas que se posicionam segundo regras cristalográficas bem definidas e podem ser descritas pelo grupo espacial. As posições ocupadas por cada átomo no cristal estão diretamente ligadas à natureza de cada átomo constituinte, suas ligações com outros átomos e sua vibração térmica média. A resultante do espalhamento gerado por cada um dos átomos do cristal é bem descrita por uma função denominada de fator de estrutura, F, dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{-M_j}$$ Equação 1

onde Nj é o sítio de ocupação do jotaésimo átomo; fj é o fator de espalhamento atômico do jotaésimo átomo; h, k e l são os índices de Miller e representam a posição no espaço de uma família de planos reticulares, relativas às características da cela unitária (dimensões, ângulos interaxiais e orientação), xj, yj e zj são as posições dos átomos em coordenadas cartesianas, expressas em frações das suas dimensões e relacionadas à origem da cela unitária e ao grupo espacial, do jotaésimo átomo na cela unitária xi,yi, zi e Mj é o parâmetro térmico dado por:

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} sen^2 \frac{\theta}{\lambda^2}$$ Equação 2

onde: $\overline{u_s^2}$ é o deslocamento médio do parâmetro térmico do jotaésimo átomo paralelo ao vetor de difração ao quadrado, θ é o angulo de incidência dos raios X e λ é o comprimento de onda característico proveniente do tubo de raios X.

O módulo ao quadrado do fator de estrutura apresenta relação direta com a intensidade registrada pelo goniômetro.

A intensidade observada de um diagrama de pó é a soma da contribuição dos fatores de estrutura de cada um dos cristalitos em direções aleatoriamente orientadas segundo o plano de incidência.

O fator de estrutura deve ser aplicado para todos os átomos constituintes do material que está sendo analisado. Como já foi mencionado, um cristal está sujeito a uma ordem, que é bem descrita pelo grupo espacial. A simetria imposta pelo grupo espacial relaciona átomos de uma região da cela unitária a outros átomos idênticos em outras regiões. A contribuição destes átomos idênticos pode causar em certas classes de simetria um fator de espalhamento numericamente nulo. Este efeito depende apenas da simetria do material e apresenta-se com extinções sistemáticas.

O resultado da aplicação dos elementos pode contribuir com dobro da intensidade segundo o seu sistema cristalino. O fator de multiplicidade como

sendo o número de planos equivalentes que cortam uma cela unitária em um determinado plano.

Tanto os valores de multiplicidade como as regras de extinções, podem ser encontrados no IT , para cada um dos 230 grupos espaciais.

As posições angulares, onde as partículas sofrem um espalhamento coerente e são verificados picos de difração, são bem determinadas didaticamente pela equação descrita por Bragg:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \qquad \text{Equação 3}$$

Onde :

λ é o comprimento de onda incidente;

n é a ordem deste comprimento de onda, a qual se atribui geralmente o valor 1 (Azaroff & Buerger, 1958);

d é à distância entre os planos de átomos de uma mesma família $hk\ell$; e

θ é o ângulo formado entre feixe primário e a família de planos considerada.

A intensidade do pico é alterada pela passagem dos raios X pela matéria, tornando-a polarizada. A polarização (P) é causada na passagem dos raios X pela amostra, onde a onda incidente no cristal divide-se em direções privilegiadas e apenas uma é encontrada pelo detetor. Este fenômeno reduz a intensidade da onda original em função do ângulo. A expressão matemática que descreve este fenômeno é dada por:

$$P=\frac{1}{2}(1+\cos^2\theta) \qquad \text{Equação 4}$$

Onde θ é o ângulo de incidência dos raios X.

O Fator de Lorentz (Equação 4) é uma correção da óptica do equipamento utilizado para se obter os dados difratométricos. A expressão matemática que descreve este fenômeno para o caso do método do pó (materiais policristalinos) é:

$$L = \frac{1}{sen^2\theta \cos\theta}$$ Equação 5

onde θ é o ângulo de incidência dos raios X

Estes fatores podem ser combinados em uma única fórmula dada por:

$$LP = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2sen^2\theta\cos\theta}$$ Equação 6

Onde θ é o ângulo de incidência dos raios X.

Estes fenômenos provocam na onda difratada um decréscimo na intensidade em função do ângulo de incidência.

O perfil de cada reflexão de difração está relacionado principalmente a três fatores: tamanho dos cristalitos, microdeformação e condições experimentais. Há uma excelente revisão sobre o assunto feita por Balsar (1999).

Este efeito é refletido nas reflexões principalmente pela largura dos picos e pode ser descrito por uma função combinada com as condições instrumentais.

Outro fator importante na contribuição do perfil é a divergência gerada pelo tubo de raios X. O feixe de raios X primário sofre uma divergência no seu caminho entre o tubo e a amostra. Como não se pode utilizar uma lente para convergir este feixe, utilizam-se fendas. A desvantagem disto é que a iluminação da amostra será variável em função do ângulo 2θ, contribuindo, assim, para uma distorção em seu perfil, provocando uma assimetria em cada pico e um alargamento em função do ângulo que se apresenta o pico .

A divergência também ocorre com o feixe difratado e, para contornar este problema, utilizam-se fendas para melhorar a resolução da medida da onda difratada.

Desta maneira, um conjunto de fendas convenientes pode reduzir estes efeitos que afetam os perfis dos picos, melhorando sua resolução angular. Infelizmente, o ganho de resolução acarreta uma correspondente perda de intensidade.

Os parâmetros acima descritos devem ser seriamente considerados, quando se regula o equipamento para a obtenção dos dados experimentais.

No programa de computador GSAS (Larson e Von Dreele (2000)) pode-se fazer uso de quatro tipos de equações diferentes listados no manual em detalhes.

Além dos efeitos instrumentais, os fenômenos gerados pela preparação e pelas características das amostras são as maiores fontes de erro das três informações fundamentais desejáveis de cada reflexão: posição angular, intensidade e perfil do pico.

A orientação preferencial, também chamada de textura, é a forte tendência dos cristalitos de apresentarem um ou mais planos (planos de fraqueza, clivagem, partição, escorregamento ou planos reticulares de maior espaçamento), paralelamente à superfície do porta-amostras, exibindo, aos raios X, preferencialmente esses planos em relação aos demais. O exemplo clássico deste tipo de efeito é encontrado em filossilicatos, os quais exibem maior intensidade dos picos segundo os planos (00ℓ). Do mesmo modo, nos difratogramas de calcita, fluorita, esfalerita, etc., as reflexões dos planos reticulares paralelos às direções de clivagem apresentam maiores intensidades. Para a minimização deste efeito, deve ser realizada moagem cuidadosa, reduzindo, assim, as partículas à dimensões menores que 10 μm, além de serem tomados cuidados na prensagem do material no porta-amostras.

A equação matemática que descreve este fenômeno foi introduzida no primeiro programa de Rietveld e é dada por

$$P_K = (G_2 + (1 - G_2)e^{(-G1\alpha_K^2)}) \qquad \text{Equação 7}$$

Mais recentemente, Dollase (1986) propôs uma nova equação, aparentemente mais eficiente, dada por:

$$P_K = (G_1^2 \cos^2 \alpha_K + (1/G_1)\sin^2 \alpha_K)^{3/2} \qquad \text{Equação 8}$$

Onde: G1, G2 são parâmetros variáveis e α_K é o ângulo formado entre d_K^* e a direção do eixo da fibra e d_K^* é a distância interplanar no espaço recíproco.

T3947
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - UFRJ
BIBLIOTECA

A orientação preferencial, além de perturbar os resultados do ponto de vista estrutural, pode causar extinções e por isto deve-se controlar este fenômeno na preparação de amostras.

O segundo efeito é o da rugosidade, ou seja, pequenas irregularidades e/ou porosidades na superfície da amostra que causam micro absorções de radiação, detectadas por vários pesquisadores e elucidadas por Borie (1981). A rugosidade interfere no cálculo dos fatores de temperatura. Este efeito não pode ser controlado mecanicamente e tem sido solucionado, analiticamente, para casos específicos (Pitschke et al., 1993).

Deve-se levar em conta, também, que a amostra que se está analisando sofre uma pequena absorção proveniente dos átomos envolvidos na mesma. Este efeito é muito mais intenso para experimentos que utilizam o feixe transmitido, atravessando a amostra (Ex. óptica da câmera de Guinier). Para o equipamento convencional que utiliza óptica refratada, este efeito é estudado para aplicações específicas (analise quantitativa) e não será estudado aqui.

As oscilações da linha de base (*background*) são geradas principalmente pelo ruído instrumental e pela presença de materiais amorfos.

A presença de materiais amorfos pode ser matematicamente compensada através de um polinômio de grau N, dependendo da complexidade do efeito que o amorfo apresenta no diagrama.

Como foi visto neste capitulo, vários problemas interferem nas medidas de um diagrama de difração de raios X e, portanto, na qualidade dos resultados. Uma boa calibração do equipamento, a escolha conveniente de fendas e a preparação criteriosa e cuidadosa da amostra podem ajudar na obtenção de bons resultados. Porém, nem assim são eliminadas todas as fontes de erros envolvidas nas medidas, tanto nos valores das posições dos picos como nos das intensidades, bem como nos dos perfis destes picos, onde são descritas as intensidades integradas.

Para se obter um diagrama calculado que seja próximo ao observado, deve-se equacionar todos estes efeitos. Desta forma, pode-se escrever a equação da intensidade da seguinte maneira:

$$y_{ci} = s\sum_{K} L_K \mid F_K \mid^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A S_r + y_{bi} \qquad \text{Equação 9}$$

Onde:

S é o fator de escala, que depende da absorção global da amostra.

K representa os índices de Miller, h, k, l, para as reflexões de Bragg,

LK inclui o fator de polarização, fator de Lorentz e o fator de multiplicidade,

ϕ é a função do perfil da reflexão,

Pk é a função de orientação preferencial,

A é o fator de absorção,

Sr é o fator de rugosidade da superfície,

FK é o fator de estrutura para a kaésima reflexão de Bragg,

ybi é a intensidade do *Background* medida no iésimo passo, e

yic é a intensidade calculada no iésimo passo

A partir da equação 9 pode-se calcular a intensidade em cada ponto do diagrama.

O fator de absorção efetivo A depende do instrumento utilizado e é constante para os difratômetros convencionais e por isto não é discutido neste trabalho.

A equação 9 é a base do padrão calculado de difração utilizado pelo método de Rietveld.

A ferramenta matemática utilizada para reduzir as diferenças entre o padrão calculado e observado é aquela dos Mínimos quadrados e será descrito abaixo.

A quantidade a ser minimizada nos mínimos quadrados é o resíduo dado por Sy dado por:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad \text{Equação 10}$$

Onde: $Wi=1/y_i$, e y_i é intensidade observada no iésimo passo, y_{ci}=intensidade calculada no iésimo passo e a soma é sobre todos os pontos.

A minimização por meio de mínimos quadrados é efetuada através de um conjunto de equações normais, envolvendo derivadas de todas as

intensidades calculadas (yic) em função de cada parâmetro que se deseja ajustar. Os elementos desta matriz M_{jk} são formalmente dados por:

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i[(y_i - y_{ci})\frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - (\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j})(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k})] \qquad \text{Equação 11}$$

Onde: xj e xk são os parâmetros ajustados e Wi=1/yi, yi é igual a intensidade observada no iésimo passo, yci é igual a intensidade calculada no iésimo passo e a soma é sobre todos o pontos.

A função inversa desta matriz resultará nos deslocamentos envolvidos em cada uma das variáveis, dados formalmente por:

$$\Delta x_k = \sum M^{-1}_{jk} \frac{\partial S_y}{\partial x_k} \qquad \text{Equação 12}$$

O procedimento é aplicável para variáveis linearmente independentes e, portanto, o processo deve ser interativo para evitar que os parâmetros não tenham correlação serial

Os deslocamentos calculados são aplicados aos parâmetros iniciais, completando-se um ciclo. O ciclo deverá ser repetido até que o ajuste dos parâmetros seja menor que o desvio padrão determinado pelo usuário do método.

O desenvolvimento das equações de mínimos quadrados exige que se tenha um modelo inicial bem próximo ao diagrama observado.

O processo de refinamento de Rietveld ajusta os parâmetros refináveis até que o resíduo (equação 12) seja mínimo. O melhor ajuste será conseguido quando todos os parâmetros calculados corresponderem aos observados. No refinamento, procura-se um mínimo global que satisfaça as condições do modelo e, para isto, necessitam-se de critérios para avaliar o seu desenvolvimento e comparar os dados finais com os da literatura.

O uso de critérios numéricos para a avaliação do andamento do refinamento é tradicional para técnicas de refinamento de estruturas com resultados de monocristais. Estes critérios podem indicar a presença de um mínimo local (comum no processo de mínimos quadrados), se há problemas

nos dados de partida ou na qualidade dos dados refinados e quando se deve parar o refinamento.

Foram estabelecidos vários critérios de reprodutividade (R), empregando conceitos de monocristal e estatísticos e adaptando-os às necessidades dos usuários do Método de Rietveld. Os mais comumente usados são:

$$R_F = \frac{\sum |\sqrt{I_k("obs")} - \sqrt{I_k(calc)}|}{\sum \sqrt{I_k("obs")}}$$ (fator R de estrutura) Equação 13

$$R_B = \frac{\sum |I_k("obs") - I_k(calc)|}{\sum I_k("obs")}$$ (fator R de Bragg) Equação 14

Onde IK é a intensidade atribuída a késima reflexão de Bragg no fim do ciclo do refinamento. Nas expressões R_F e R_B, o subscrito "obs" (para observado) é colocado entre aspas, porque a intensidade, IK, não é observada diretamente; em vez disto, os valores de IK são obtidos através da intensidade total observada, incluindo interferências de outras raias próximas. Apesar disto, é um valor bem confiável de resultado final da estrutura.

Os fatores "R de Bragg" e "R de estrutura" não são bons parâmetros para se determinar o andamento do refinamento porque suas intensidades não são as geralmente observadas. No entanto, estes Rs são os que mais se parecem com os dados de R, freqüentemente utilizados em monocristais na literatura.

O Rwp é o parâmetro que melhor mostra a evolução do refinamento, porque seu numerador é o residual, que será minimizado. É definido como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(cal)]^2}{\sum w_i [y(obs)]^2} \right]^{1/2}$$ Equação 15

Se Rwp, durante o refinamento, convergir para valores pequenos, isto sugere que se deve estar no caminho certo. Se convergir para valores maiores que os do ciclo anterior, algo não vai bem, isto é, algum parâmetro ou alguns

parâmetros tem forte correlação e, por isto, devem ser refinados em um ciclo mais adiante; ou, ainda, o modelo está totalmente incorreto.

O S também é uma boa função para mostrar o andamento do refinamento. É definido como:

$$S = [S_y/(N-P)]^{1/2} = R_{wp}/R_e \qquad \text{Equação 16}$$

Onde:

$$R_e = "R - \exp erado" = [(N-P)/\sum w_i y_{i0}]^{1/2} \qquad \text{Equação 17}$$

N é o numero de pontos analisados e P é o numero de parâmetros refinados.

O número ideal para S é 1, isto se dá quando Rwp e Re são iguais. Este parâmetro poderá indicar o fim do refinamento, quando atingir seu número ideal. Porém se S for igual a 1,3 é considerado satisfatório. No GSAS este parâmetro é dado pela raiz do chi-quadrado reduzido.

Outros parâmetros estatísticos, que é fortemente recomendado por Hill & Flack (1987) é a chamado estatística de Durbin-Watson, 'd', definido por:

$$"d" = \sum_{i=1}^{N} (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2 / \Delta(\prod_{i=1}^{n} y_i)^2 \qquad \text{Equação 18}$$

Onde:

$\Delta y_i = y_{ei} - y_{ic}$

A função 'd' pode ser usada como indicadora de correlações seriais e seu valor ideal é 2,00.

R_{wp} e S são os dois parâmetros principais e representam o resultado numérico de andamento do refinamento. Além destes critérios numéricos, podem-se utilizar critérios gráficos que são ótimos indicativos do ajuste e servem também para se tomar decisões de qual parâmetro ajustar.

Há vários programas de computador , baseados na teoria do método. Entre eles pode-se destacar dois que seriam convenientes para trabalhar com a coutinhoita que são o Fullprof (Rodriguez-Carvajal, 1990) e GSAS (Larson e Von Dreele,2001). Optou-se em trabalhar com o GSAS pela facilidade de

comunicação com o autor, à regularidade de suas versões e a exatidão obtida por este programa. O GSAS pode ser trabalhado com uma interface gráfica cujo nome é expgui ((Toby, 2002). Esta interface facilita a manipulação do programa em ambiente Windows.

7. Considerações sobre o modelo estrutural

Este item tem como objetivo propor um modelo para a estrutura cristalina da coutinhoita, com base nos resultados apresentados no primeiro capítulo.

O modelo inicial, da estrutura cristalina adotado como base para o refinamento da estrutura da coutinhoita foi o da weeksita apresentado por Jackson e Burns 2001 e descrito na revisão bibliográfica. Este modelo foi escolhido pela sua qualidade registrada no (índice R Fator de confiabilidade) .

Como foi visto no capítulo anterior, a principal diferença entre os dois minerais (coutinhoita e weeksita) está na diferença de concentração do elemento K e na presença de Th na composição química da coutinhoita.

Como foi visto na teoria do Método de Rietveld cada elemento químico fornece a sua contribuição para o padrão de difração observado. Esta variação química de um mineral para outro deve acarretar em mudanças na intensidade dos picos causados pela diferença de espalhamento atômico, que é específico de cada elemento químico. O gráfico das curvas de espalhamento de todos os elementos presentes na amostra pode ser visto na Figura 15. A partir do gráfico, pode-se facilmente concluir que o espalhamento do U e do Th e do Si, K e Ca são bem parecidos. O elemento Ba é o único que apresenta um espalhamento característico.

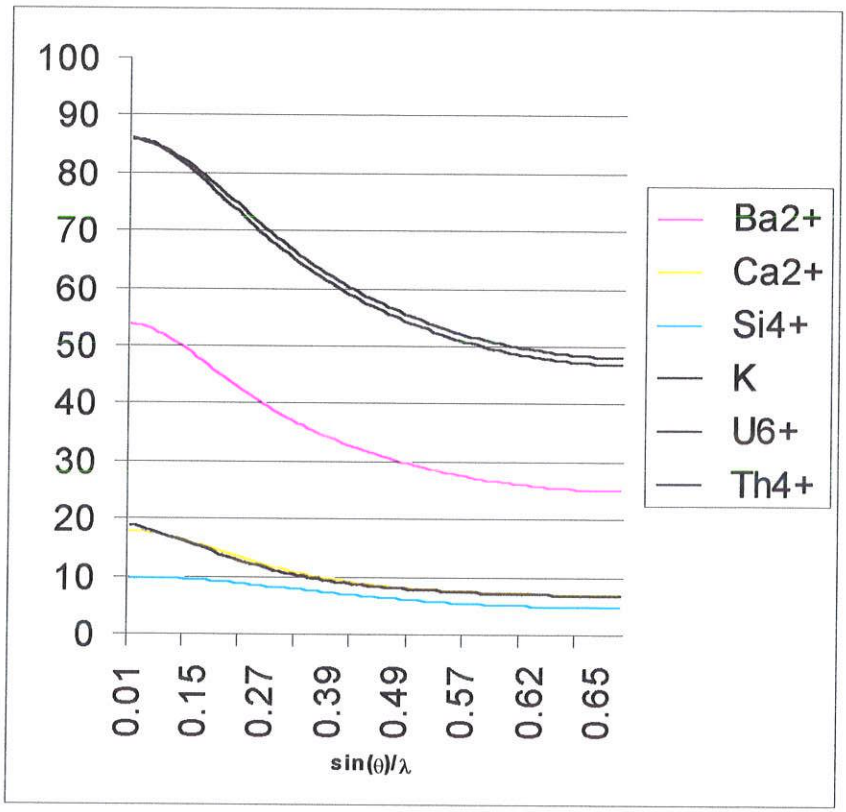


Figura 15-gráfico das curvas de espalhamento de todos os elementos presentes na amostra

A Figura 15 mostra o espalhamento de cada átomo existente na coutinhoita. é possível verificar que há uma nítida diferença entre o espalhamento do K com o do Th para a radiação CuK_{α}. Com base neste fato, a intensidade de alguns picos de difração de raios X da coutinhoita deveria ser diferentes que os correspondentes da weeksita.

Na weeksita, os átomos de K estão localizados nos sítios intersticiais, definidos por M1 a M6, de acordo com Jackson e Burns 2001. Conforme citado anteriormente, os átomos de Th na estrutura da coutinhoita provavelmente estão substituindo alguns dos átomos de K situados conforme o modelo da weeksita, juntamente com uma certa porcentagem de H_2O não encontrada no modelo da weeksita escolhido.

Diferenças no raio atômico do K e Th (Tabela 13) levariam à existência de "espaços extras" no sítio M1 a M6 quando há a substituição do K pelo Th na coutinhoita. Estas substituições podem, então, acarretar na mudança dos parâmetros da cela unitária e/ou na incorporação de água à estrutura. A

presença da água na estrutura da weeksita tem sido observada por diversos autores (Tabela 11), sendo que a maioria deles encontrou uma quantidade de cerca de 3 moléculas, com exceção de Jackson e Burns 2001 que identificou apenas 1 molécula.

Embora a incorporação de apenas uma molécula de água à estrutura cristalina da weeksita proposta por Jackson e Burns 2001 esteja de acordo com o modelo apresentado pelo mesmo trabalho, houve poucas discussões e considerações. A identificação e quantificação da água do trabalho de Jackson e Burns 2001 são questionáveis, uma vez que apenas análise de microssonda foi realizada.

A analise química também apresenta uma proporção de U:Si de 5:2 e isto leva a crer que não há mudança significativa nas ligações descritas pelo trabalho (Jackson e Burns 2001) da estrutura da weeksita.

A partir das considerações descritas acima e com base na análise química, foi montado um modelo semelhante ao da weeksita (Jackson e Burns 2001) com as mesmas posições atômicas de Si, U e O e com as mesmas posições dos sítios intersticiais. No entanto, os átomos de Th encontrados estão ocupando as posições intersticiais de M3 a M6 e as moléculas de água estão incorporadas nos mesmos sítios (Tabela 14).

Tabela 14 Ocupação dos sítios M(1) até o M(6) baseado na análise química da coutinhoita e no modelo de Jackson e Burns.

	Th	K	Ca	Ba	H_2O	Σ
M(1)		0.06	0,04	0,19	0,64	.0,93
M(2)		0,06	0,04	0,19	0,64	0,93
M(3)	0,16				0,65	0,81
M(4)	0,16				0,65	0,81
M(5)	0,16				0,65	0,81
M(6)	0,16				0,65	0,81
$H_2O(27)$					1,00	1
$H_2O(28)$					1,00	1
Σ	0,64	0,12	0,08	0,38	5.88	

8. Refinamento

Para o refinamento da estrutura cristalina, utilizou-se o programa de computador GSAS (Lanson e Von Dreel,2002), com ambiente gráfico EXPGUI (Brian Tobb 2000) .

É importante considerar as seguintes hipóteses (Item 5 e Item:

1. o tório juntamente com 0,63 molécula de água estão localizados nos interstícios da estrutura, isto é, nos sítios de M(3) a M(6);
2. os sítios M(1) e M(2) estão ocupados por cálcio, potássio, bário e água.

No entanto, a fim de simplificar o refinamento, considerou-se que os átomos de K juntamente com moléculas de água representam toda a ocupação dos sítios M(1) e M(2). Tal simplificação foi realizada com base na Tabela 14 e Figura 5, que consideram as porcentagens de ocupação em cada sítio e o espalhamento dos átomos, respectivamente. Sabendo-se que a intensidade do pico de difração depende, dentre outros fatores, do fator de estrutura (Equação 1), é mais conveniente selecionar átomos que apresentam maior fator de espalhamento e maior concentração, como é o caso do Ba na coutinhoita. Além disso, a simplificação facilita o refinamento, uma vez que reduz o número de átomos nos sítios intersticiais.

Os demais átomos (U, Si e O) foram mantidos em suas posições e ocupações descritas no Capítulo I deste trabalho no modelo de Jackson e Burns (2001).

O refinamento da estrutura foi, então, inicializado, utilizando-se i) o modelo de linha de base função *Shifted-Chebyshev* com 36 termos; ii) o modelo do perfil do pico função pseudovoigt proposto por Thompson (1987)

com os coeficientes de parametrização de assimetria proposto por Finger et al (1994); e iii) o modelo da orientação preferencial March-Dollase.

A presença do pico associado à distância interplanar de 8,98Å da haiweita (Figura 4 e Tabela 6) levou à realização de refinamentos nos outros difratogramas (Figuras 5 e 6) , com a finalidade de confirmar a existência desta fase como uma contaminação ou devido a uma possível transformação de fase.

Como conclusão desta análise prévia, o padrão de difração mostrado na Figura 5, obtido no laboratório do CTMSP, foi selecionado para dar prosseguimento ao refinamento. A seleção foi realizada, com base na ausência de qualquer tipo de contaminação que pudesse ser refletida no difratograma. Infelizmente não foi possível fazer uma comparação direta com o resultado de um equipamento padrão com um utilizando um espelho de Gobel, pois no difratograma obtido com o espelho de Gobel há um pico adicional, possivelmente referente à haiweita, que não havia sido observado quando da análise do material em equipamento convencional (sem espelho).

O refinamento foi dividido em duas etapas. A primeira foi a definição dos parâmetros da cela unitária, linha de base e perfil de pico, utilizando o método de Le Bail (1988). Este método é utilizado para a extração das intensidades dos picos sem a utilização de um modelo estrutural, sendo seu uso no início do refinamento realizado para encontrar o melhor perfil de pico e as melhores posições de cada um deles. O método de Le Bail (1988) está disponível no pacote do programa GSAS.

Na segunda etapa foi feito o refinamento da estrutura pelo Método de Rietveld com o perfil, linha de base e parâmetros da cela unitária já determinada pelo método de Le Bail, conforme descrito acima.

Durante a evolução do refinamento, encontraram-se problemas relacionados com a aberração dos picos de baixo ângulo. Este problema foi minimizado pela eliminação da faixa angular correspondente a 5-14°(2θ), o que resultou em uma melhora significativa nos valores de R_{WP} ou seja na estatística dos resultados

O refinamento da estrutura foi feito inicialmente considerando-se apenas as posições dos átomos de U, e posteriormente variando-se as posições atômicas dos sítios de M(1) até M(6) e suas ocupações. As posições de Si e O

foram mantidas, pois quando se tentou variá-las, encontrou-se um falso mínimo relacionado a uma estrutura cristalina com distâncias Si-O impossíveis. Este fato foi atribuído à existência de sítios a serem determinados, sítios estes que não foram encontrado no modelo da weeksita proposto por Jackson e Burns (2001). Os resultados de análise química e de ATG/ATD relatados no presente trabalho sugerem que estes sítios extras de fato existem, conforme já discutido nas considerações iniciais deste capítulo.

Para identificar as posições dos sítios ausentes no modelo estrutural utilizado, construiu-se o mapa de diferença de Fourier, contido no programa GSAS. O resultado apontou apenas para as posições dos átomos de U, não concordando com os resultados obtidos pelas análises químicas da proporção Si:U de 5:2. Stohl e Smith (1981), realizando análises com dados de monocristal da weeksita, encontraram resultados semelhantes àqueles obtidos neste trabalho. Tais autores atribuíram este fato à absorção do U com relação aos demais elementos da estrutura.

O fator térmico anisotrópico foi fixado em 0,025 e não foi variado, pois quando se tentou variar este parâmetro foram encontrados valores negativos, e mesmo aplicando-se modelos de correção de rugosidade da amostra os valores continuavam ruins. Este fato reforça as hipóteses discutidas acima.

Para finalizar o refinamento distribuiu-se em cada um dos sítios a ocupação encontrada e a partir disto foi feito o cálculo das ligações correspondentes a cada átomo existente na estrutura.

O gráfico do resultado final do refinamento (Figura 16) com os fatores de confiabilidade R_{wp} = 0,1212, $R_{W\text{-esperado}}$ = 0,0596, R_p = 0,0950, S = 2,04 e R = 0,11055 pode ser visto na Figura 16.

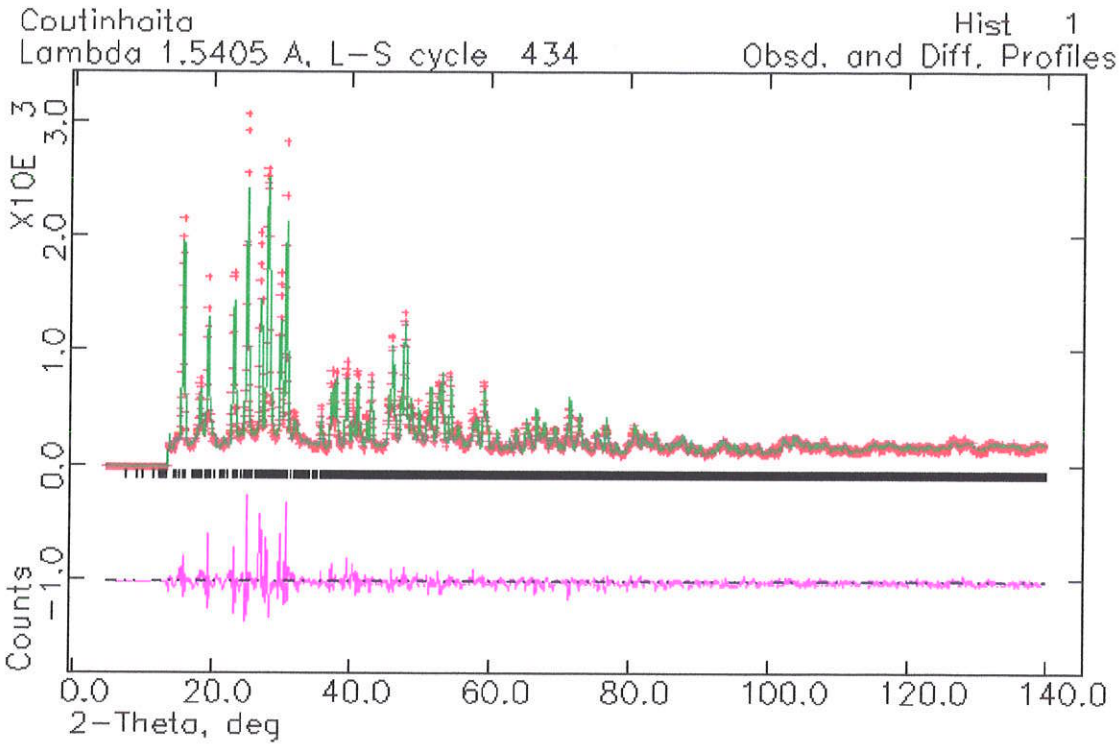


Figura 16: Gráfico do refinamento da estrutura cristalina da coutinhoitra

O resultado gráfico mostra diferenças entre o Padrão calculado e o observado. A este fato atribui-se ao não refinamento das posições de Si e O e dos parâmetros térmicos como foi descrito acima.

A estrutura cristalina encontrada pertence ao sistema cristalino ortorrômbico, com o Grupo espacial "C m m b". As posições atômicas encontradas pelo refinamento para o mineral coutinhoita podem ser vistas na

Tabela 15. Os parâmetros da cela encontrados foram: a_0=14,1849(6)Å, b_0=14,2099(6) Å, c_0=35,8044(14) Å e o volume da cela é igual a 7216,96777 Å^3.

	coutinhoita	weeksita
Fórmula química	$Th_{0.5}(UO_2)_2Si_5O_{13}$ 3H2O	$K_2(UO_2)_2Si_5O_{13}$ H_2O
Sistema cristalino	ortorrômbico	ortorrômbico
Grupo espacial	Cmmb	Cmmb
Parâmetros	a_0=14,1849(6)Å b_0=14,2099(6)Å c_0=35,8044(14) Å	a 14.209(2) Å b 14.248(2) Å c 35.869(4) Å

Tabela 15 . Posições atômicas encontradas neste trabalho.

Átomo	símbolo	x	Y	Z	ocupação	Multiplicidade
U	U(1)	0,25	0,24684	0,15116	1,0	8
U	U(2)	0,25	0,25643	0,34789	1,0	8
U	U(3)	0,0	0,25	0,40215	1,0	8
U	U(4)	0,0	0,25	0,10064	1,0	8
SI	Si(1)	0,25	0,1937	0,2496	1,0	8
SI	Si(2)	0,0487	0,11	0,2491	1,0	16
SI	Si(3)	0,25	0,2517	0,4371	1,0	8
SI	Si(4)	0,25	0,2494	0,0627	1,0	8
SI	Si(5)	0,0	0,25	0,1863	1,0	8
SI	Si(6)	0,0	0,25	0,3117	1,0	8
SI	Si(7)	0,0	0,19	0,0	0,5	8
SI	Si(8)	-0,2031	0,1102	0,0001	0,5	16
SI	Si(9)	0,0	0,193	0,5	0,5	8
SI	Si(10)	0,201	0,11	0,5	0,5	16
K	K(1)	0,1915	0,5	0,21008	0,02	8
CA	Ca1	0,1915	0,5	0,21008	0,12	8
BA	Ba1	0,1915	0,5	0,21008	0,25	8
O	H_2O1	0,1915	0,5	0,21008	0,64	8
K	K2	0,91563	0,0	0,30801	0,02	8
CA	Ca2	0,91563	0,0	0,30801	0,12	8
BA	Ba2	0,91563	0,0	0,30801	0,25	8
O	H2O2	0,91563	0,0	0,30801	0,64	8
K	K4	0,86681	0,0	0,4075	0,00547	8
K	K6	0,43944	0,0	0,00798	0,01019	8
O	O1	0,25	0,261	0,2132	1,0	8
O	O2	0,0	0,25	-0.0369	1,0	8
O	O3	0,25	0,258	0,2858	1,0	8

Átomo	símbolo	x	Y	Z	ocupação	Multiplicidade
O	O4	0,0	0,25	0,4626	1,0	8
O	O5	-0,162	0,248	0,0898	1,0	16
O	O6	0,1605	0,1228	0,2489	1,0	16
O	O7	-0,089	0,754	0,1576	1,0	16
O	O8	0,088	0,26	0,3408	1,0	16
O	O9	0,002	0,159	0,2134	1,0	16
O	O10	0,004	0,154	0,2866	1,0	16
O	O11	0,25	0,16	0,4632	1,0	8
O	O12	0,161	0,25	0,4089	1,0	16
O	O13	0,25	0,381	0,1463	1,0	8
O	O14	0,25	0,383	0,3503	1,0	8
O	O15	0,0	0,126	0,0993	1,0	16
O	O16	0,25	0,129	0,1499	1,0	8
O	O17	0,25	0,126	0,3465	1,0	8
O	O18	-0,001	0,124	0,3994	1,0	16
O	O19	0,025	0,0	0,2491	1,0	8
O	O20	0,25	0,157	0,0364	1,0	8
O	O21	-0,25	0,158	0,0361	1,0	8
O	O22	0,25	0,341	0,4633	1,0	8
O	O23	0,25	0,0	0,498	1,0	4
O	O24	-0,25	0,0	0,002	1,0	4
O	O25	-0,091	0,119	0,0	0,5	16
O	O26	0,09	0,126	0,5	0,5	16
H2O	H2O27	-0,106	0,5	0,168	1,0	8
H2O	H2O28	0,25	0,5	0,249	1,0	4
H2O	H2O3	0,15898	0,0	0,41619	0,64	8
H2O	H2O4	0,86681	0,0	0,4075	0,64	8
H2O	H2O5	0,16423	0,5	0,0905	0,64	8
H2O	H2O6	0,43944	0,0	0,00798	0,64	8
TH	Th3	0,15959	0,0	0,41643	0,23858	8
TH	Th4	0,86681	0,0	0,4075	0,10134	8
TH	Th5	0,16423	0,5	0,0905	0,38852	8

As distâncias interatômicas entre cada um destes átomos foram geradas, a partir da subrotina do GSAS chamada GENLES, para as posições listadas na Tabela 16 e podem ser vistas na Tabela 17. Na Tabela 17, encontra-se o calculo da valência de ligação calculada pelo programa de computador Vallist, de Wills and Brown (1999).

Esse cálculo mostra a validade da estrutura através das suas ligações. Pode identificar átomos ausentes na estrutura através das diferenças entre os valores padrões e o valor obtido no refinamento. A Tabela 6 mostra o cálculo da valência de ligação para cada oxidação possível para cada átomo existente na estrutura. Pode-se observar grandes desvios nos átomos de M(1) a M(6). Este fato confirma a existência de problemas de possíveis átomos ausentes, discutidos no refinamento.

Tabela 16. Tabela das ligações encontradas para o modelo estrutural da coutinhoita com Valência de ligação

Elementosligação	Ligação(Å)	oxidação	R_0(Å)	B	s(ij)	Ref.
U1_O1	2,23	U(6)	2,075	0,37	0,658	a
U1_O5	2,528	U(6)	2,075	0,37	0,294	a
U1_O5	2,528	U(6)	2,075	0,37	0,294	a
U1_O7	2,298	U(6)	2,075	0,37	0,547	a
U1_O7	2,298	U(6)	2,075	0,37	0,547	a
U1_O13	1,914	U(6)	2,075	0,37	1,545	a
U1_O16	1,675	U(6)	2,075	0,37	2,948	a
U2_O3	2,223	U(6)	2,075	0,37	0,67	a
U2_O8	2,312	U(6)	2,075	0,37	0,527	a
U2_O8	2,312	U(6)	2,075	0,37	0,527	a
U2_O12	2,525	U(6)	2,075	0,37	0,296	a
U2_O12	2,525	U(6)	2,075	0,37	0,296	a
U2_O14	1,801	U(6)	2,075	0,37	2,097	a
U2_O17	1,854	U(6)	2,075	0,37	1,817	a
U3_O4	2,165	U(6)	2,075	0,37	0,784	a
U3_O8	2,53	U(6)	2,075	0,37	0,292	a
U3_O8	2,53	U(6)	2,075	0,37	0,292	a
U3_O12	2,297	U(6)	2,075	0,37	0,549	a
U3_O12	2,297	U(6)	2,075	0,37	0,549	a
U3_O18	1,793	U(6)	2,075	0,37	2,143	a
U3_O18	1,793	U(6)	2,075	0,37	2,143	a
U4_O2	2,282	U(6)	2,075	0,37	0,572	a
U4_O5	2,331	U(6)	2,075	0,37	0,501	a
U4_O5	2,331	U(6)	2,075	0,37	0,501	a
U4_O7	2,399	U(6)	2,075	0,37	0,417	a
U4_O7	2,399	U(6)	2,075	0,37	0,417	A

U4_O7	2,399	U(6)	2,075	0,37	0,417	a					
U4_O7	2,399	U(6)	2,075	0,37	0,417	A					
Ligação	Ligação(Å)	oxidação	R0 (Å)	b	s(ij)	Ref.	oxidação	R0 (Å)	b	s(ij)	Ref.
U4_O15	1,763	U(6)	2,075	0,37	2,324	a					
U4_O15	1,763	U(6)	2,075	0,37	2,324	a					
Si1_O1	1,617	Si(4)	1,624	0,37	1,019	b	Si(4)	1,640	0,37	1,064	a
Si1_O3	1,586	Si(4)	1,624	0,37	1,108	b	Si(4)	1,640	0,37	1,157	a
Si1_O6	1,621	Si(4)	1,624	0,37	1,008	b	Si(4)	1,640	0,37	1,053	a
Si1_O6	1,621	Si(4)	1,624	0,37	1,008	b	Si(4)	1,640	0,37	1,053	a
Si2_O6	1,596	Si(4)	1,624	0,37	1,079	b	Si(4)	1,640	0,37	1,126	a
Si2_O9	1,599	Si(4)	1,624	0,37	1,07	b	Si(4)	1,640	0,37	1,117	a
Si2_O10	1,611	Si(4)	1,624	0,37	1,036	b	Si(4)	1,640	0,37	1,082	a
Si2_O19	1,599	Si(4)	1,624	0,37	1,07	b	Si(4)	1,640	0,37	1,117	a
Si3_O11	1,603	Si(4)	1,624	0,37	1,058	b	Si(4)	1,640	0,37	1,105	a
Si3_O12	1,617	Si(4)	1,624	0,37	1,019	b	Si(4)	1,640	0,37	1,064	a
Si3_O12	1,617	Si(4)	1,624	0,37	1,019	b	Si(4)	1,640	0,37	1,064	a
Si3_O22	1,578	Si(4)	1,624	0,37	1,132	b	Si(4)	1,640	0,37	1,182	a
Si4_O5	1,581	Si(4)	1,624	0,37	1,123	b	Si(4)	1,640	0,37	1,173	a
Si4_O5	1,581	Si(4)	1,624	0,37	1,123	b	Si(4)	1,640	0,37	1,173	a
Si4_O20	1,616	Si(4)	1,624	0,37	1,022	b	Si(4)	1,640	0,37	1,067	a
Si4_O21	1,624	Si(4)	1,624	0,37	1	b	Si(4)	1,640	0,37	1,044	a
Si5_O7	1,629	Si(4)	1,624	0,37	0,987	b	Si(4)	1,640	0,37	1,03	a
Si5_O7	1,629	Si(4)	1,624	0,37	0,987	b	Si(4)	1,640	0,37	1,03	a

SI5_O9	1,617	SI(4)	1,624	0,37	1,019	b	SI(4)	1,640	0,37	1,064	a
SI5_O9	1,617	SI(4)	1,624	0,37	1,019	b	SI(4)	1,640	0,37	1,064	a

Ligação	Ligação(Å)	oxidação	R0 (Å)	b	s(ij)	Ref.	oxidação	R0 (Å)	b	s(ij)	Ref.
SI6_O8	1,632	SI(4)	1,624	0,37	0,979	b	SI(4)	1,640	0,37	1,022	a
SI6_O8	1,632	SI(4)	1,624	0,37	0,979	b	SI(4)	1,640	0,37	1,022	a
SI6_O10	1,635	SI(4)	1,624	0,37	0,971	b	SI(4)	1,640	0,37	1,014	a
SI6_O10	1,635	SI(4)	1,624	0,37	0,971	b	SI(4)	1,640	0,37	1,014	a
SI7_O2	1,572	SI(4)	1,624	0,37	1,151	b	SI(4)	1,640	0,37	1,202	a
SI7_O2	1,572	SI(4)	1,624	0,37	1,151	b	SI(4)	1,640	0,37	1,202	a
SI7_O25	1,638	SI(4)	1,624	0,37	0,963	b	SI(4)	1,640	0,37	1,005	a
SI7_O25	1,638	SI(4)	1,624	0,37	0,963	b	SI(4)	1,640	0,37	1,005	a
SI8_O20	1,61	SI(4)	1,624	0,37	1,039	b	SI(4)	1,640	0,37	1,084	a
SI8_O21	1,602	SI(4)	1,624	0,37	1,061	b	SI(4)	1,640	0,37	1,108	a
SI8_O24	1,703	SI(4)	1,624	0,37	0,808	b	SI(4)	1,640	0,37	0,843	a
SI8_O25	1,595	SI(4)	1,624	0,37	1,082	b	SI(4)	1,640	0,37	1,129	a
SI8_O6	2,574	SI(4)	1,624	0,37	0,077	b	SI(4)	1,640	0,37	0,08	a
SI9_O4	1,565	SI(4)	1,624	0,37	1,173	b	SI(4)	1,640	0,37	1,225	a
SI9_O4	1,565	SI(4)	1,624	0,37	1,173	b	SI(4)	1,640	0,37	1,225	a
SI9_O26	1,593	SI(4)	1,624	0,37	1,087	b	SI(4)	1,640	0,37	1,135	a
SI9_O26	1,593	SI(4)	1,624	0,37	1,087	b	SI(4)	1,640	0,37	1,135	a
SI10_O11	1,65	SI(4)	1,624	0,37	0,932	b	SI(4)	1,640	0,37	0,973	a
SI10_O22	1,642	SI(4)	1,624	0,37	0,953	b	SI(4)	1,640	0,37	0,995	a
SI10_O23	1,712	SI(4)	1,624	0,37	0,788	b	SI(4)	1,640	0,37	0,823	a
SI10_O26	1,591	SI(4)	1,624	0,37	1,093	b	SI(4)	1,640	0,37	1,142	a

Ligação	Ligação(Å)	oxidação	R_0 (Å)	b	s(ij)	Ref.
K1_O1	1,66	K(1)	2,132	0,37	3.581	a
K1_O1	3.498	K(1)	2,132	0,37	0,025	a
K1_O1	3.498	K(1)	2,132	0,37	0,025	a
K1_O9	3.557	K(1)	2,132	0,37	0,021	a
K1_O9	3.557	K(1)	2,132	0,37	0,021	a
K1_O13	2,96	K(1)	2,132	0,37	0,107	a
K1_O13	2,96	K(1)	2,132	0,37	0,107	a
K1_O19	3.374	K(1)	2,132	0,37	0,035	a
K1_O28	1,622	K(1)	2,132	0,37	3.968	a
CA1_O1	1,66	CA(2)	1,967	0,37	2,293	a
CA1_O13	2,96	CA(2)	1,967	0,37	0,068	a
CA1_O13	2,96	CA(2)	1,967	0,37	0,068	a
CA1_O28	1,622	CA(2)	1,967	0,37	2,541	a
BA1_O1	3.498	BA(2)	2,285	0,37	0,038	a
BA1_O1	3.498	BA(2)	2,285	0,37	0,038	a
BA1_O13	2,96	BA(2)	2,285	0,37	0,161	a
BA1_O13	2,96	BA(2)	2,285	0,37	0,161	a
BA1_O19	3.374	BA(2)	2,285	0,37	0,053	a
BA1_O28	1,622	BA(2)	2,285	0,37	6.001	a
O1_O28	1,622	O(-2)	1,500	0,35	0,706	d*

K2_O8	3.607	K(1)	2,132	0,37	0,019	a
K2_O8	3.607	K(1)	2,132	0,37	0,019	a
Elementosligação	Ligação(Å)	oxidação	R_0(Å)	b	s(ij)	Ref.
K2_O10	2,636	K(1)	2,132	0,37	0,256	a
K2_O10	2,636	K(1)	2,132	0,37	0,256	a
K2_O14	3.252	K(1)	2,132	0,37	0,048	a
K2_O14	3.252	K(1)	2,132	0,37	0,048	a
K2_O19	2,618	K(1)	2,132	0,37	0,269	a
K2_O28	3,16	K(1)	2,132	0,37	0,062	a
K2_O4	3.629	K(1)	2,132	0,37	0,017	a
CA2_O10	2,636	CA(2)	1,967	0,37	0,164	a
CA2_O10	2,636	CA(2)	1,967	0,37	0,164	a
CA2_O14	3.252	CA(2)	1,967	0,37	0,031	a
CA2_O14	3.252	CA(2)	1,967	0,37	0,031	a
CA2_O19	2,618	CA(2)	1,967	0,37	0,172	a
CA2_O28	3,16	CA(2)	1,967	0,37	0,04	a
BA2_O10	2,636	BA(2)	2,285	0,37	0,387	a
BA2_O10	2,636	BA(2)	2,285	0,37	0,387	a
BA2_O14	3.252	BA(2)	2,285	0,37	0,073	a
BA2_O14	3.252	BA(2)	2,285	0,37	0,073	a
BA2_O19	2,618	BA(2)	2,285	0,37	0,407	a
BA2_O28	3,16	BA(2)	2,285	0,37	0,094	a
O2_K4	3.629	K(1)	2,132	0,37	0,017	a
K4_O12	3.575	K(1)	2,132	0,37	0,02	a
K4_O12	3.575	K(1)	2,132	0,37	0,02	a

K4_O14	3.115	K(1)	2,132	0,37	0,07	a
K4_O14	3.115	K(1)	2,132	0,37	0,07	a
Elementosligação	Ligação(Å)	oxidação	R_0(Å)	b	s(ij)	Ref.
K4_O18	2,589	K(1)	2,132	0,37	0,291	a
K4_O18	2,589	K(1)	2,132	0,37	0,291	a
K4_O22	3.441	K(1)	2,132	0,37	0,029	a
K4_O22	3.441	K(1)	2,132	0,37	0,029	a
K4_O4	3.314	K(1)	2,132	0,37	0,041	a
K6_O20	3.638	K(1)	2,132	0,37	0,017	a
K6_O20	3.638	K(1)	2,132	0,37	0,017	a
K6_O24	2,711	K(1)	2,132	0,37	0,209	a
K6_O25	2,75	K(1)	2,132	0,37	0,188	a
K6_O25	2,75	K(1)	2,132	0,37	0,188	a
K6_O25	1,768	K(1)	2,132	0,37	2,675	a
K6_O25	1,768	K(1)	2,132	0,37	2,675	a
K6_O6	1,811	K(1)	2,132	0,37	2,381	a
O10_BA2	2,636	BA(2)	2,285	0,37	0,387	a
O13_TH5	2,886	TH(4)	2,167	0,37	0,143	b
O13_TH5	2,886	TH(4)	2,167	0,37	0,143	b
O15_TH5	2,955	TH(4)	2,167	0,37	0,119	b
O18_TH3	2,944	TH(4)	2,167	0,37	0,122	b
O18_TH4	2,589	TH(4)	2,167	0,37	0,32	b
O25_O6	1,768	O(-2)	1,500	0,35	0,465	d*
O3_TH3	2,574	TH(4)	2,167	0,37	0,333	b

O5_TH5	2,433	TH(4)	2,167	0,37	0,487	b

elementosligação	Ligação(Å)	oxidação	R_0(Å)	b	s(ij)	Ref.
O6_O6	1,811	O(-2)	1,500	0,35	0,411	d*
TH3_O3	2,574	TH(4)	2,167	0,37	0,333	b
TH5_O13	2,886	TH(4)	2,167	0,37	0,143	b
TH5_O13	2,886	TH(4)	2,167	0,37	0,143	b
TH5_O15	2,955	TH(4)	2,167	0,37	0,119	b
TH5_O15	2,955	TH(4)	2,167	0,37	0,119	b
TH5_O5	2,433	TH(4)	2,167	0,37	0,487	b

a Brown and Altermatt, 1985, Acta Cryst, B41, 244-247 (empirical)
b Brese and O'Keeffe, 1991, Acta Cryst, B47, 192-197 (extrapolated)
c IDB Private communication
d IDB Private communication
e IDB Private communication
f Brown, Gillespie, Morgan, Tun and Ummat 1984, Inorg, Chem, 23,4506-4508
* não confirmado

9. Análise do modelo estrutural

O refinamento da estrutura não teve um resultado satisfatório. Esta conclusão vem do fato de que a soma de valências dos átomos intersticiais M(1) a M(6) apresentam-se com valores muito altos. Este resultado cominado com os outros problemas encontrados no refinamento pode ser explicado por algumas hipótese.

1) A existência de uma segunda fase, com uma composição química idêntica à coutinhoita porém com a estrutura diferente. Este fato pode explicar os problemas encontrados no decorrer do refinamento e a perturbação dos resultados.

2) A pequena quantidade de amostra pode ter levado a uma preparação inconveniente, sem o controle da homogeneidade da granulométrica. Este fato também pode gerar distorções no diagrama de raios X.

3) O uso de difratometria de raios X com radiação K_α, pode causar picos extras gerado por $K_{\alpha 1,2}$. Combinado com a baixa simetria do material estudado acarretando em excesso de sobreposições e dificultando a definição de cada pico.

Estas hipótese devem ser levadas em conta para os trabalhos de determinação da estrutura cristalina deste mineral.

Apesar de não se ter o modelo estrutural totalmente adequado, durante o refinamento foi obtido os parâmetros de cela de boa qualidade. Isto contribui como resultado importante das propriedades deste mineral.

10. Conclusões e considerações finais

Neste trabalho foram definidas as características físicas e químicas de um novo mineral chamado de coutinhoita. Este mineral de fazer parte do grupo da weeksita. Apresenta-se com a cor amarelo pálido, sem hábito aparente ao microscópio óptico e com baixa dureza. O mineral é biaxial negativo, com os índice ópticos α=1,620(3), β=1,627(3), γ= 1,629(3), 2V (médio.) = 40(5)°. O hábito placóide deste mineral só foi determinado a partir da microscopia

eletrônica de varredura com o aumento de 4000x. Através da microscopia eletrônica também pôde-se observar uma segunda fase, com composição semelhante à da coutinhoita, porém com menor teor de Si e maior teor de P. Não foi possível estudar este mineral por causa da sua baixa concentração na amostra.

Através da microssonda eletrônica, pode-se determinar a composição química da coutinhoita como sendo:

$(Th_{0,33}Ba_{0,19}K_{0,07}Ca_{0,04})_{\Sigma 0,63}(UO_2)_{2,00}[(Si_{4,91}P_{0,09})_{\Sigma 5,00}O_{12,95}]\cdot 3,23H_2O$.

A quantidade de água pode ser um pouco maior em função dos efeitos do feixe eletrônico da microssonda e segundo o resultado de TG/DTG.

A proporção entre Si:U é de exatamente 5:2, característica da espécie mineral weeksita. Outros membros do grupo da weeksita apresentam Si:U<1.

Problemas na determinação da estrutura da coutinhoita são devidas à forte interferência (absorção) do elemento U na amostra e ao uso de radição do tipo $K\alpha_{1,2}$. Outro fator complicador relacionam-se a pouca quantidade de amostra disponível (~1g). Este último fato limitou as condições de preparação de amostra para a obtenção de um diagrama ideal para a aplicação do refinamento. Ainda não foi possível trabalhar com outras radiações, tais como luz sincrotron ou difração de nêutrons. Supondo que coutinhoita não apresente mudança do grupo espacial em relação a weeksita, a partir do refinamento pode-se mostrar que a cela unitária apresenta as seguintes dimenções:

a_0=14,1849(6)Å, b_0=14,2099(6)Å, c_0=35,8044(14) Å.

Estes valores, inferiores aos da weeksita concordam com os dados de microscopia óptica e com as hipóteses feitas no item 5 deste trabalho.

A proposta para a continuidade deste estudo é a síntese da coutinhoita, na tentativa de se obter monocristais para a definição precisa de sua estrutura. Outra possibilidade seria combinar os resultados de difração convencional do material aqui analisado com resultados de luz sincrotron e de difração de elétrons (radiação monocromática), além de difração de nêutrons. Esta combinação pode ser frutífera para a definição do modelo estrutural deste mineral.

11. Referências Bibliográficas

Atencio, D., Coutinho, J.M.V., Andrade, S., Mishima, E.H., Maenaka, M.L. - 1991 - Weeksita rica em bário de Perus, Município de São Paulo. *Bol. Inst. Geociên. USP. Publ. Esp.* **9**:1-7.

Azaroff, M. Y.; Buerger, J.W. (1958). The powder method in X- ray crystallography, McGraw-Hill Book company, New York. 342p.

Baturin, S.V. & Sidorenko, G.A. - 1985 - Crystal structure of wicksite $(K_{0.62}Na_{0.38})_2(UO_2)_2[Si_5O_{13}].3H_2O$. *Sov. Phys. Dokl.* **30(6)**:435-437.

Bilal ,E., Correia Neves, J.M.; Fuzikawa, K., Horn, A. H., Marciano,V. R.P.R.O.; Fernades, M. L. S.;Moutte, J.; Mello, F.M.;Nasraqui, M.(2000) Pegmatites in Southeastern, Brazil. Revista Brasileira de Geociências 30(2):234-237

Bilal E., Cesar-Mendes J., Correia-Neves J.M., Nasraoui M. 1997. Chemistry of somepegmatites of Sao Jose da Safira area, Minas Gerais, Brazil. Romanian Journal of Mineralogy. 78(I):4-6.

Borie, B. (1981). An estimation of the surface roughness effect. Journal of Applied Crystallography, 14, 219-222.

Caglioti, G., Paoletti, A.; Ricci, F.P. (1958) Choice of collimators for crystal spectometer for neutron diffraction. Nuclear Instruments and Methods, 3, 223-228.

Camargo, W.G.R. (1965) Minerais Uraníferos de Perus. São Paulo. (Tese de Livre Docência, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP). [Published in the *Boletim do Instituto de Geociências e Astronomia da Universidade de São Paulo*, **2**, 83-201 (1971)].

Camargo, W.G.R.;, Madureira,J.B.;Ripper,C. (1967)"Minerais uraníferos de cristais, Estado do Ceará. Anais do XXI congresso Brasileiro de geologia, 133,139

Carvajal, R.(1990), "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127, Toulouse, France.

Cassedanne, J.P., Cassedanne, J.O., Sauer, D.A. (1980) The Cruzeiro mine, past and present. *Mineralogical Record* **11**, 363-370.

Cejka, J. (1999) Infrared spectroscopy and thermal analysis of the uranium minerals. *Reviews in Mineralogy* **38**, 521-622.

Chernikov , A.A.; Sidorenko, G.A.; Valuyeva, A.A.(1977)Novyye danny o minerakh uranila gruppy ursilita-uiksita, Vses Mineralog. Obshch. Zapiski, 5, 557,564.

Correia-Neves J.M., Pedrosa Scares A.C., Marciano V.R.P. (1997), Bilal E., Cesar-Mendes J., Correia-Neves J.M., Nasraoui M. 1997. Chemistry of some pegmatites of Sao Jose da Safira area, Minas Gerais, Brazil. Romanian Journal of Mineralogy. 78(I):4-6.

Correia-Neves J.M., Pedrosa Scares A.C., Marciano V.R.P.R.O. (1986). A Provincia Pegmatftica Oriental do Brasil a luz dos conhecimentos atuais. Rev. Bras.Geociencias. 16(1):106-118.

Cullity, B.D. (1967) Elements of X-ray Diffraction- London: Addison-Wesley, 514p.

Dollase, W.A. (1986) Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of Math model. Journal of Applied Crystallography, 19, 267-272.

Finch, R. & Murakami, T (1999) Systematic and paragenesis of uranium minerals. *Reviews in Mineralogy* **38**, 91-179.

Finger, L. W., Cox, D. E. & Jephcoat, A. P. (1994). A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence J. Appl. Cryst. 27, 892-900. (1994).

Frondel, C. (1950) Studies of uranium minerals (V): phosphuranylite. *American Mineralogist* **35**, 756-763.

Fuzikawa, K (1968) Trabalhos de prospecção de urânio na Bacia do Piuaí, Maranhão. *Congresso Brasileiro de Geologia, 22, Belo Horizonte, Anais,* 89-92.

Genth, F.A. (1879) Examination of the North Carolina uranium minerals. *Journal of the American Chemical Society* **1**, 281-282.

Haberlandt, H.&Schiener,A(1951) - Die Mineral- und Elementvergesellschaftung das Zentralgneisgebietes von Badgastein (Hohe Tauren). *Tscherm. Min. Petrog., 3a. serie,* **2**:307-313.

Henry, N.F.M.; Lonsdale, K. (ed) (1952) International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press Birmingham, England, I , 558p.

Hill, R.J. ; Flack, H.D. (1987) The use of the Durbin-Watson statistics in Rietveld analysis. Journal of Applied Crystallography, 20, 356-361

Hodeau, J.L., Favre-Nicolin, V., Bos, S., Hubert Renevier, H., Emilio Lorenzo, E., and Berar, J.F. (2001) Resonant Diffraction. Chem. Rev. 2001, 101, 1843-1867

Honea - 1959 - New data on gastunite, an alkali uranyl silicate. Am. Mineral. 44: 1047-1056.

ICDD-JCPDS International Centre for Diffraction Data 12 Campus Boulevard Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273 U.S.A. Phone: 610.325.9814 • Fax: 610.325.9823 info@icdd.com www.icdd.com • www.dxcicdd.com • www.ixas.org

Jackson, J.M ;. Burns, P.C (2001); "A re-evaluation of the structure of weeksite, a uranyl silicate framework minera"l Canad. Mineral., 39, 187-195;

Jekins, r.; Snyder, R.(1996) Introduction to Xray Powder Diffractometry . , John Wiley & Sons. New York, 400p

Klug,H.P.; Alexander, L.E. (1974) X-ray Diffraction Procedure for Polycrystaline and Amorphous Materials., 2. ed, John Wiley & Sons. New York, 966p.

Larson, A.C. e Von Dreele, R.B., "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2000).

Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet J.L., (1988) Mat. Res. Bull. 23 447-452.

McBurney e Murdoch (1959) HAIWEEITE, A NEW URANIUM MINERAL FROM CALIFORNIA MCBURNEY TC, MURDOCH J. AMERICAN INERALOGIST 44 (7-8): 839-843 1959.

Moura O.J.M., Fanton J.J., Arioli E.A. (1978). Geologia da região de Galiléia – Mendes Pimentel, Minas Gerais. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, Recife,1:26-37.

Nalini Jr. H. A. 1997. Caracterisation des suites magmatiques néoproterozoïques de la region de Conselheiro Pena et Galiléia (Minas Gerais, Bresil). Etude geochimique et structural des suites Galiléia et Urucum et relation avec les pegmatites a élements rares associées. These de doctoral. Ecole Nationale Superieure de Mines de Paris et de Saint Etienne. 237p.

Nalini, H.A. and , Bilal, E. and Correia Neves, J.M.(2000) Syn-Collisional Peraluminous Magmatism in the Rio Doce region mineralogy, geochemistry and isotopic data of neoproterozoic urucum suíte(Eastern Minas Gerais, Brazil). Revista Brasileira de Geociências 30(1):120-125, março de 2000

Outerbridge, W.F., Staatz, M.H., Meyrowitz, R., Pommer, A.M. - 1960 - Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Juab County, Utah. Am. Mineral. 45:39-52.

Pitschke, W., Hermann, H., Mattern, N. (1993). The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. Powder Diffraction 8, 74-83.

PLESKO EP, SCHEETZ BE, WHITE WB (1992)"Infrared vibrational characterization and synthesis of a family of hydrous alkali uranyl silicates and hydrous uranyl silicate minerals" American Mineralgist, 77 (3-4): 431-437.

Post, J.E. & Bish, D.L. - 1989 - Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: Modern Powder Diffraction, Ed. D.L.Bish & J.E.Post. Reviews in Mineralogy, volume 20, p. 277-308.

Rietveld, H.M. - 1967 - Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst. 22:151-152.

Rietveld, H.M. - 1969 - A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2:65-71.

Schuster,-M; Gobel,-H(1995)Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. Journal of Physics D, Applied Physics v 28 no4A p A270-5

Stohl, F.V. & Smith, D.K. - 1981 - The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. Am. Mineral. 66:610-625.

Tarkhanova , G. A; Sidorenko, G.A.; Moroz, L.Kh (1975). First occurrence of a weeksite-groupe mineral in URSS. Vses. Min. OBSHCH. Zapiski,5

Thompson, P; Cox, D.E.&. Hastings, J.B (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al2O3 J. Appl. Cryst.,20,79-83.

Toby, B. H. (2001)., EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. 34, 210-213

Walenta, K. - 1960 - Haiweeit (Gastunit) von Badgastein. Neues Jahrb. Mineral., Monats. 37-47.

Welin, E. (1966) Notes on the mineralogy of Sweden 4. New discoveries of secondary uranium minerals. Arkiv för Mineralogi och geologi 4(3), 267-275.

Wills, A.S. e Brown, I.D., (1999). VaList, CEA, France Program available from ftp://ftp.ill.fr/pub/dif/valist/

Yeremenko, G.K.; Il´menov, Ye.S.; Azini, N.A. (1977). Find of weeksite-groupe minerals in Afghanistan Doklady Akademii Nauk SSSR, 237. No5 1191,1193

Young, R.A., Mackie, P.E. ; Von Dreele, R.B. (1977) Application of the pattern-fitting structure-refinement method to X-ray powder diffractometer patterns. Journal of Applied Crystallography. 10, 262-269.

Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paiva-Santos, C.O. (1995) DBWS-9411, an upgrade of the DBWS. Programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers". Journal of Applied Crystallography 28, 366-367.

Young,R.A.and Wiles,D.B. (1982) "profile shape functions in Rietveld analysis"J.Appl. Cryst.,15,430-438

Apêndice1 : Resultados dos pontos analisados na microssonda eletrônica.

	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	28,533	0,155	27,543	0,151	28,841	0,156	27,986	0,152	26,326	0,147	27,165	0,149
BaO	2,766	0,254	2,753	0,249	2,613	0,248	2,866	0,258	2,760	0,258	2,709	0,254
UO_3	55,630	1,231	54,352	1,210	55,590	1,231	54,640	1,215	51,791	1,170	54,342	1,210
P_2O_5	0,520	0,036	0,848	0,042	0,501	0,035	0,637	0,037	0,948	0,042	0,754	0,041
K_2O	0,559	0,027	0,319	0,024	0,217	0,023	0,327	0,024	0,291	0,024	0,306	0,024
ThO_2	6,805	0,226	9,891	0,269	6,581	0,225	8,636	0,251	11,778	0,293	9,578	0,265
CaO	0,296	0,025	0,243	0,025	0,246	0,025	0,230	0,024	0,212	0,024	0,215	0,024
Total	95,109		95,949		94,589		95,322		94,106		95,069	
H_2O	4,891		4,051		5,411		4,678		5,894		4,931	

	Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9		Ponto 10		Ponto 11		Ponto 12	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	26,882	0,148	25,008	0,141	28,621	0,155	29,322	0,158	30,314	0,161	28,375	0,154
BaO	2,546	0,239	2,164	0,230	2,812	0,258	2,930	0,264	3,115	0,267	2,760	0,251
UO_3	54,939	1,219	49,429	1,131	54,744	1,215	55,180	1,225	56,801	1,250	55,491	1,230
P_2O_5	0,690	0,039	1,150	0,046	0,557	0,035	0,491	0,035	0,402	0,031	0,631	0,038
K_2O	0,270	0,023	0,198	0,022	0,310	0,024	0,227	0,023	0,167	0,023	0,323	0,024
ThO_2	9,076	0,258	15,137	0,333	7,599	0,238	6,532	0,221	4,681	0,192	7,623	0,239
CaO	0,166	0,023	0,222	0,025	0,237	0,025	0,202	0,024	0,187	0,024	0,226	0,024
Total	94,569		93,308		94,880		94,884		95,667		95,429	
H_2O	5,431		6,692		5,120		5,116		4,333		4,571	

	Ponto 13		Ponto 14		Ponto 15		Ponto 16		Ponto 17		Ponto 18	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	28,437	0,154	28,639	0,155	28,590	0,155	29,073	0,157	28,487	0,155	28,766	0,156
BaO	2,562	0,251	2,736	0,254	2,823	0,256	2,976	0,262	2,721	0,251	2,709	0,251
UO_3	53,742	1,202	57,153	1,252	54,542	1,214	55,204	1,223	55,771	1,232	55,433	1,229
P_2O_5	0,635	0,039	0,396	0,034	0,445	0,034	0,440	0,035	0,573	0,035	0,521	0,035
K_2O	0,312	0,024	0,265	0,023	0,286	0,024	0,211	0,023	0,490	0,026	0,315	0,024
ThO_2	9,580	0,266	6,132	0,214	7,383	0,235	6,941	0,229	6,701	0,223	6,891	0,228
CaO	0,248	0,025	0,206	0,024	0,212	0,024	0,209	0,024	0,283	0,025	0,190	0,023
Total	95,516		95,527		94,281		95,054		95,026		94,825	
H_2O	4,484		4,473		5,719		4,946		4,974		5,175	

	Ponto 19		Ponto 20		Ponto 21		Ponto 22		Ponto 23		Ponto 24	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	29,073	0,157	28,487	0,155	28,766	0,156	29,396	0,158	27,834	0,152	26,190	0,146
BaO	2,976	0,262	2,721	0,251	2,709	0,251	2,768	0,254	2,803	0,250	2,741	0,249
UO_3	55,204	1,223	55,771	1,232	55,433	1,229	54,276	1,211	53,092	1,194	51,624	1,166
P_2O_5	0,440	0,035	0,573	0,035	0,521	0,035	0,461	0,032	0,714	0,040	0,888	0,043
K_2O	0,211	0,023	0,490	0,026	0,315	0,024	0,323	0,024	0,254	0,023	0,343	0,024
ThO_2	6,941	0,229	6,701	0,223	6,891	0,228	7,374	0,235	9,568	0,265	13,118	0,309
CaO	0,209	0,024	0,283	0,025	0,190	0,023	0,268	0,024	0,250	0,025	0,284	0,025
Total	95,054		95,026		94,825		94,866		94,515		95,188	
H_2O	4,946		4,974		5,175		5,134		5,485		4,812	

	Ponto 25		Ponto 26		Ponto 27		Ponto 28		Ponto 29		Ponto 30	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	20,815	0,124	23,877	0,136	26,059	0,145	26,703	0,147	29,587	0,158	28,809	0,155
BaO	1,982	0,214	2,328	0,232	2,781	0,250	2,850	0,255	2,881	0,260	2,944	0,256
UO_3	46,140	1,074	45,659	1,072	51,242	1,159	53,621	1,195	55,641	1,230	54,492	1,211
P_2O_5	1,259	0,047	1,440	0,049	0,754	0,041	0,652	0,038	0,415	0,034	0,522	0,034
K_2O	0,544	0,025	0,437	0,025	0,422	0,025	0,275	0,023	0,225	0,023	0,327	0,024
ThO_2	16,860	0,350	19,395	0,380	10,651	0,278	9,403	0,261	6,221	0,215	8,200	0,245
CaO	0,277	0,024	0,276	0,025	0,232	0,024	0,193	0,024	0,175	0,023	0,231	0,024
Total	87,877		93,412		92,141		93,697		95,145		95,525	
H_2O	12,123		6,588		7,859		6,303		4,855		4,475	

	Ponto 31		Ponto 32		Ponto 33		Ponto 34		Ponto 35		Ponto 36	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	27,962	0,152	29,020	0,156	28,028	0,152	27,855	0,152	25,739	0,143	27,750	0,151
BaO	2,849	0,252	2,795	0,255	3,035	0,261	2,628	0,246	2,366	0,234	2,666	0,247
UO_3	55,766	1,231	56,043	1,235	55,471	1,227	53,838	1,198	52,833	1,181	56,761	1,248
P_2O_5	0,646	0,036	0,495	0,034	0,560	0,035	0,658	0,038	0,888	0,043	0,434	0,033
K_2O	0,363	0,024	0,347	0,024	0,385	0,025	0,342	0,024	0,354	0,024	0,382	0,025
ThO_2	6,896	0,225	6,547	0,222	7,153	0,230	8,620	0,251	11,918	0,294	5,228	0,200
CaO	0,261	0,025	0,231	0,024	0,247	0,024	0,244	0,024	0,287	0,025	0,255	0,002
Total	94,743		95,478		94,879		94,185		94,385		93,476	
H_2O	5,257		4,522		5,121		5,815		5,615		6,524	

	Ponto 37		Ponto 38		Ponto 39		Ponto 40		Ponto 41		Ponto 42	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	28,414	0,153	29,166	0,157	29,451	0,158	29,283	0,158	27,588	0,151	29,127	0,156
BaO	2,672	0,242	2,691	0,251	2,956	0,254	2,710	0,250	2,553	0,239	3,120	0,268
UO_3	53,966	1,202	56,968	1,249	55,782	1,232	55,761	1,231	54,154	1,204	56,626	1,244
P_2O_5	0,644	0,039	0,433	0,034	0,502	0,035	0,506	0,037	0,729	0,039	0,295	0,031
K_2O	0,221	0,023	0,269	0,023	0,381	0,025	0,276	0,023	0,290	0,023	0,426	0,025
ThO_2	8,869	0,254	6,298	0,215	6,588	0,221	6,835	0,225	10,086	0,270	4,902	0,196
CaO	0,223	0,024	0,234	0,024	0,219	0,024	0,219	0,025	0,246	0,024	0,240	0,024
Total	95,009		96,059		95,879		95,590		95,646		94,736	
H_2O	4,991		3,941		4,121		4,410		4,354		5,264	

	Ponto 43		Ponto 44		Ponto 45		Ponto 46		Ponto 47		Ponto 48	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	26,390	0,146	29,231	0,158	28,172	0,153	28,007	0,152	27,649	0,151	29,163	0,157
BaO	2,632	0,242	3,270	0,273	2,809	0,253	2,738	0,250	2,565	0,245	2,936	0,259
UO_3	52,910	1,183	56,991	1,250	52,951	1,187	53,534	1,197	54,276	1,206	56,926	1,249
P_2O_5	0,872	0,041	0,278	0,031	0,713	0,038	0,669	0,039	0,641	0,037	0,441	0,033
K_2O	0,254	0,023	0,304	0,024	0,264	0,023	0,305	0,024	0,371	0,024	0,320	0,023
ThO_2	11,333	0,286	4,599	0,188	9,169	0,258	9,363	0,263	9,091	0,257	6,493	0,219
CaO	0,264	0,024	0,220	0,024	0,204	0,024	0,232	0,024	0,239	0,024	0,262	0,025
Total	94,655		94,893		94,282		94,848		94,832		96,541	
H_2O	5,345		5,107		5,718		5,152		5,168		3,459	

	Ponto 49		Ponto 50		Ponto 51		Ponto 52		Ponto 53		Ponto 54	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	28,178	0,153	27,757	0,152	26,757	0,147	28,202	0,153	28,684	0,156	28,673	0,155
BaO	2,699	0,251	2,932	0,258	2,515	0,243	2,676	0,249	2,838	0,257	2,552	0,246
UO_3	54,228	1,206	53,696	1,197	52,143	1,173	52,219	1,178	54,069	1,211	56,002	1,234
P_2O_5	0,523	0,035	0,808	0,040	0,872	0,041	0,687	0,037	0,522	0,036	0,467	0,033
K_2O	0,302	0,024	0,271	0,023	0,279	0,023	0,303	0,023	0,410	0,025	0,397	0,025
ThO_2	8,928	0,255	10,272	0,273	12,025	0,296	9,102	0,258	8,262	0,248	6,071	0,215
CaO	0,240	0,024	0,256	0,025	0,258	0,025	0,241	0,023	0,269	0,025	0,232	0,024
Total	95,098		95,992		94,849		93,430		95,054		94,394	
H_2O	4,902		4,008		5,151		6,570		4,946		5,606	

	Ponto 55		Ponto 56		Ponto 57		Ponto 58		Ponto 59		Ponto 60	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	31,374	0,165	12,387	0,089	29,098	0,157	2,915	0,040	2,550	0,040	1,183	0,025
BaO	3,165	0,270	1,460	0,194	2,274	0,230	1,490	0,201	1,155	0,178	1,073	0,171
UO_3	57,947	1,270	54,840	1,209	52,734	1,185	70,809	1,445	76,557	1,531	79,351	1,572
P_2O_5	0,003	0,024	6,519	0,101	0,308	0,031	9,703	0,125	9,576	0,123	10,026	0,127
K_2O	0,347	0,024	0,809	0,029	0,180	0,022	0,782	0,029	0,368	0,025	0,263	0,024
ThO_2	2,508	0,150	17,239	0,352	4,467	0,187	6,490	0,216	2,052	0,134	0,579	0,103
CaO	0,241	0,024	1,126	0,037	0,141	0,022	1,002	0,035	0,988	0,034	1,122	0,036
Total	95,585		94,380		89,202		93,191		93,246		93,597	
H_2O	4,415		5,620		10,798		6,809		6,754		6,403	

	Ponto 61		Ponto 62		Ponto 63		Ponto 64		Ponto 65		Ponto 66	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	29,171	0,157	25,435	0,142	29,109	0,157	23,731	0,136	29,927	0,160	29,187	0,157
BaO	2,039	0,226	2,876	0,255	3,081	0,264	2,426	0,234	2,999	0,266	2,797	0,253
UO_3	53,964	1,203	53,569	1,193	54,709	1,217	47,641	1,099	57,766	1,265	54,802	1,220
P_2O_5	0,292	0,030	0,598	0,035	0,706	0,039	1,593	0,053	0,317	0,029	0,862	0,042
K_2O	0,151	0,022	0,488	0,046	0,291	0,023	0,159	0,022	0,173	0,022	0,307	0,024
ThO_2	4,691	0,190	8,393	0,248	7,612	0,238	19,234	0,377	3,947	0,178	7,349	0,233
CaO	0,135	0,022	0,252	0,025	0,256	0,025	0,270	0,025	0,202	0,023	0,226	0,025
Total	90,443		91,611		95,764		95,054		95,331		95,530	
H_2O	9,557		8,389		4,236		4,946		4,669		4,470	

	Ponto 67		Ponto 68		Ponto 69		Ponto 70		Ponto 71		Ponto 72	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	28,343	0,153	26,115	0,145	27,732	0,152	29,121	0,157	30,226	0,162	0,645	0,025
BaO	2,933	0,258	2,732	0,252	2,427	0,240	2,616	0,244	3,197	0,268	1,164	0,177
UO_3	55,408	1,228	52,593	1,180	50,411	1,149	54,567	1,217	55,931	1,235	75,959	1,522
P_2O_5	0,612	0,038	0,837	0,041	0,534	0,035	0,396	0,033	0,430	0,034	10,310	0,129
K_2O	0,301	0,024	0,278	0,023	0,477	0,025	0,297	0,024	0,415	0,025	0,432	0,023
ThO_2	7,844	0,241	11,350	0,288	7,092	0,230	4,841	0,195	5,121	0,198	1,252	0,118
CaO	0,258	0,025	0,272	0,025	0,204	0,024	0,210	0,023	0,222	0,024	1,587	0,041
Total	95,699		94,177		88,877		92,048		95,542		91,349	
H_2O	4,301		5,823		11,123		7,952		4,458		8,651	

	Ponto 73		Ponto 74		Ponto 75		Ponto 76		Ponto 77		Ponto 78	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumen
SiO_2	27,039	0,149	29,140	0,157	26,341	0,146	27,045	0,149	30,226	0,162	0,645	0,025
BaO	2,879	0,258	2,968	0,253	2,643	0,247	2,620	0,246	3,197	0,268	1,164	0,177
UO_3	54,801	0,156	56,863	1,248	53,163	1,189	51,312	1,164	55,931	1,235	75,959	1,522
P_2O_5	0,652	0,038	0,239	0,031	0,878	0,041	0,789	0,040	0,430	0,034	10,310	0,129
K_2O	0,407	0,025	0,317	0,024	0,336	0,024	0,352	0,024	0,415	0,025	0,432	0,026
ThO_2	8,470	0,248	5,070	0,196	10,884	0,280	10,917	0,282	5,121	0,198	1,252	0,118
CaO	0,202	0,025	0,233	0,024	0,254	0,025	0,255	0,024	0,222	0,024	1,587	0,041
Total	94,450		94,830		94,499		93,290		95,542		91,349	
H_2O	5,550		5,170		5,501		6,710		4,458		8,651	

	Ponto 79		Ponto 80	
	% em peso	erro instrumental	% em peso	erro instrumental
SiO_2	0,645	0,025	29,121	0,157
BaO	1,164	0,177	2,616	0,244
UO_3	75,959	1,522	54,567	1,217
P_2O_5	10,310	0,129	0,396	0,033
K_2O	0,432	0,026	0,297	0,024
ThO_2	1,252	0,118	4,841	0,195
CaO	1,587	0,041	0,210	0,023
Total	91,349		92,048	
H_2O	8,651		7,952	

Apêndice2

INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES

Chairman: Ernst A.J. Burke
Faculty of Earth and Life Sciences
Vrije Universiteit Amsterdam

Phone: +31 20 444 7345
Fax: +31 20 646 2457
E-mail: Ernst.Burke@falw.vu.nl

Postal address: De Boelelaan 1085, NL – 1081 HV Amsterdam, The Netherlands

Dr. Daniel Atencio
Instituto de Geosciências
Universidade de São Paulo
Rua do Lago 562
0558-080 São Paulo, SP
Brasil

21 November, 2003

Dear Daniel,

Congratulations on your new mineral, coutinhoite (2003-025)!

The comments of the members of the Commission were sent to you earlier. You should consider these when you write your final description.

Although the Commission has no strict rule dealing with publication, I would ask that you ensure that the first published record of your mineral is in the scientific literature.

One of the rules of our Commission is that the description of a new mineral must be published within **two years** of notification of the approval. If publication does not take place during that time, approval of the mineral and its name will be withdrawn.

Proof of receipt of the type specimen(s) by the curator of the collection in which the type specimen(s) have been deposited must be sent to me as soon as possible to ensure approval.

The Commission strongly disapproves of the practice of providing specimens of new species to mineral dealers prior to the full description of the new species being published in the scientific literature.

Please send a copy of this letter with the manuscript of your description when you submit the paper for publication. This will indicate to the editor of the journal that the mineral and its name have been approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association.

Please send a reprint of the description to me when it is published.

Best regards,

E.A.J. Burke, chairman.

COUTINHOITE

CONFIDENTIAL INFORMATION

DEADLINE: 30 June 2003

2003-025 COUTINHOITE **КУТИНЬОИТ**

$Th_{0.5}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$

Orthorhombic Space Group: *Cmmb* (67)

a 14.1676(9) Å *b* 14.1935(9) Å *c* 35.754(2) Å

V = 7189.7(2)Å^3 Z = 16

[1]Daniel Atencio, [1]Flávio M.S. Carvalho, [1]Paulo A. Matioli

[1]Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080, São Paulo, SP, Brazil

OCCURRENCE

The Córrego do Urucum pegmatite, Lavra (= mine) Urucum (also known as Lavra do Tim), Galiléia Co. (19°0'S 41°32'W, DMS), Minas Gerais, Brazil.

Associated minerals: quartz, albite, microcline, muscovite, biotite, beryl, spodumene, elbaite, fluorapatite, spessartine, microlite, cassiterite, titanite, uraninite, montmorillonite, nontronite, dickite, cookeite, opal, hematite, hörnesite, karibibite, löllingite, pharmacosiderite, phosphuranylite, saleeite, schneiderhöhnite, scorodite, stokesite, bismuth, sulfur, vivianite, wölsendorfite (Cassedanne 1986).

Coutinhoite is a secondary hydrothermal mineral.

APPEARANCE and PHYSICAL PROPERTIES

Irregular aggregate with very small flaky crystals (Fig. 1), up to 10 μm long and a thickness up to about 0.5 μm.

Colour: yellow. Streak: yellow. Lustre: waxy to silky. Transparent to translucent.

Non-fluorescent.

H Mohs < 2. Brittle.

Cleavage and fracture: not determinable.

Density was not measured due to the paucity of material. Density (calc.): 3.868 g/cm^3.

OPTICAL PROPERTIES

Biaxial (–), α 1.620(3), β 1.627(3), γ 1.629(3) (white light).

2V (meas.) = 40(5)°, 2V (calc.) = 56.1°.

Dispersion: r < v, strong.

Orientation: Y ^ *c* = zero to small.

Pleochroism: Z > Y,X yellow.

CHEMICAL DATA

Chemical analyses (12) were carried out by means of an electron microprobe (WDS mode, 15 kV, 20 nA, 1 μm beam diameter).

The presence of H_2O was identified by an IR spectrum (Fig. 2), and calculated by difference.

COUTINHOITE

The mean analytical results are:

Constituent	Wt.%	Range	Stand. Dev.	Probe standard
ThO_2	8.12	6.13-11.78	0.3	ThO_2
BaO	2.76	2.55-2.98	0.2	celsian
K_2O	0.28	0.21-0.33	0.02	orthoclase
CaO	0.22	0.17-0.25	0.02	anorthite
UO_3	54.78	51.79-55.59	1.2	UO_2
SiO_2	28.19	26.33-29.32	0.15	$ThSiO_4$
P_2O_5	0.59	0.40-0.95	0.05	Synthetic chlorapatite
H_2O	(5.06)	4.46-5.89		
Total	**(100.00)**			

The empirical formula (based on Si + P = 5) is:
$(Th_{0.32}Ba_{0.19}K_{0.06}Ca_{0.04})_{\Sigma 0.61}(UO_2)_{2.00}(Si_{4.91}P_{0.09})_{\Sigma 5.00}O_{12.96}\cdot 2.94H_2O$.
The simplified formula is $Th_{0.5}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$, which requires: ThO_2 12.47, UO_3 54.04, SiO_2 28.38, H_2O 5.11, Total 100.00 wt.%.

CRYSTALLOGRAPHY

No single-crystal study was done, due to the crystal dimensions.
Cell parameters refined from the powder data:
Orthorhombic Space Group: *Cmmb* (67)
a 14.1676(9) Å *b* 14.1935(9) Å *c* 35.754(2) Å
V = 7189.7(2)Å^3 Z = 16

Powder data: obtained by means of a Siemens D5000 diffractometer equipped with a Göbel mirror and a position-sensitive detector using Cu*K*α radiation and 40 kV and 40 μA (Table 1, attached).

Morphology:

Habit: curved scales forming irregular aggregates.
Forms: well-shaped crystals not observed.
Twinning: not observed.
The a:b:c ratio was calculated from the unit-cell parameters is: 0.9982:1:2.5190.

NAME

The mineral is named in honour of José Moacyr Vianna Coutinho (b. 1924), Professor of Mineralogy and Petrography at the Instituto de Geociências of Universidade de São Paulo, Brazil, who has made significant contributions to the Brazilian Mineralogy and Geology. Prof. Coutinho has accepted the proposal.

TYPE MATERIAL

Type material is deposited in the Museu de Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080 - São Paulo, SP, Brazil.

RELATION TO OTHER SPECIES

Coutinhoite is isostructural with weeksite, ideally $K_2(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot H_2O$. The crystal structure of weeksite was determined by Jackson & Burns (2001). The ideal formula of weeksite has only one H_2O molecule, but the two crystallographic sites for K [M(1) and M(2)] are

occupied mainly by Ba and H_2O in weeksite and also probably in coutinhoite. See attached comparative Table 2.

REFERENCES

Cassedanne, J.P. (1986) The Urucum pegmatite, Minas Gerais, Brazil. Mineral.Record, 17, 307-314.

Jackson, J.M. & Burns, P.C. (2001) A re-evaluation of the structure of weeksite, a uranyl silicate framework mineral. Can. Mineral. **39**, 187-195.

COMPATIBILITY

$1 - (K_p/K_c) = 0.040$, good.

CONFIDENTIAL INFORMATION

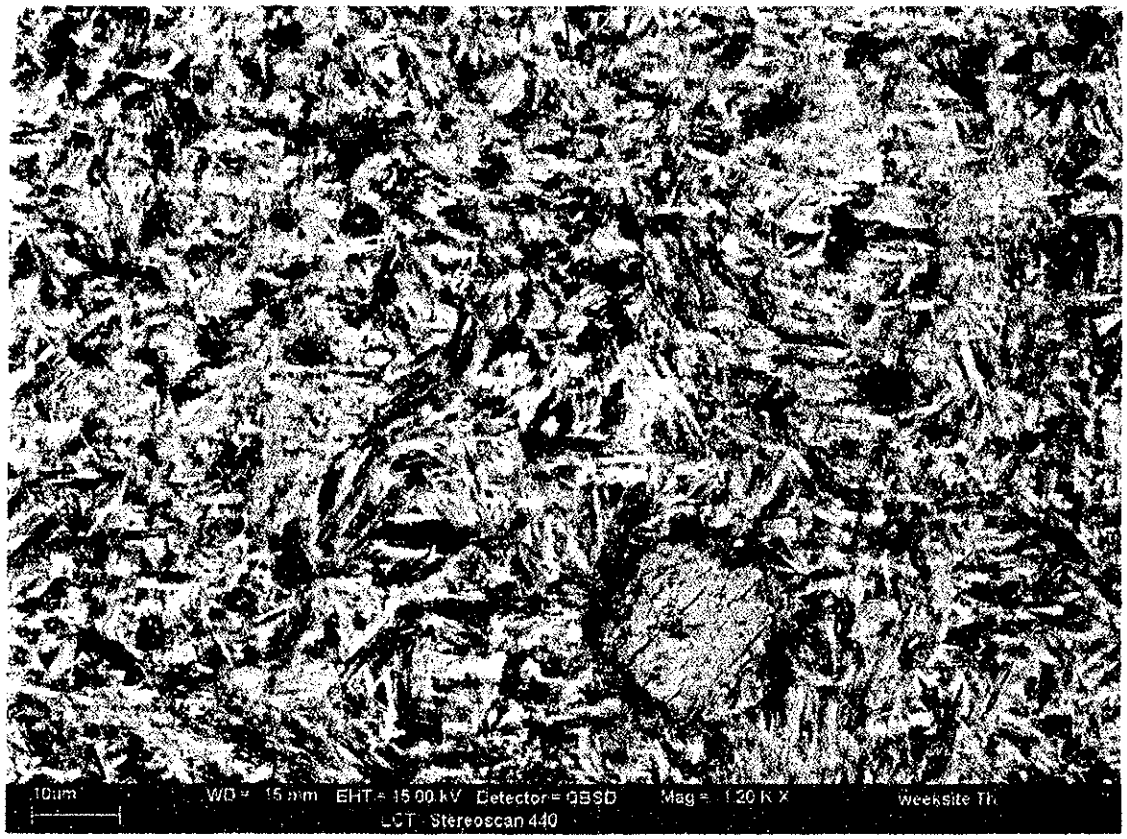


Fig. 1. Back-scattered electron image of coutinhoite.

COUTINHOITE

Table 1. X-ray powder-diffraction data for coutinhoite.

I	$d_{meas.}$	$d_{calc.}$	*h*	*k*	*l*
45	8.919	8.939	0	0	4
100	7.059	7.097	0	2	0
59	5.563	5.558	0	2	4
23	4.834	4.827	2	2	2
47	4.581	4.560	2	0	6
13	4.470	4.469	0	0	8
48	3.826	3.836	2	2	6
86	3.528	3.548	0	4	0
20	3.326	3.298	0	4	4
57	3.287	3.293	4	0	4
73	3.188	3.192	2	0	10
17	3.141	3.169	4	2	0
46	2.981	2.987	4	2	4
78	2.904	2.911	2	2	10
13	2.790	2.800	2	4	6
14	2.501	2.507	4	4	0
24	2.407	2.402	2	0	14
22	2.371	2.366	0	6	0
27	2.275	2.276	2	2	14
17	2.231	2.226	2	6	2
22	2.192	2.195	6	0	6
8	2.173	2.172	4	2	12
13	2.134	2.131	0	2	16
21	2.096	2.097	6	2	6
17	1.990	1.989	2	4	14
31	1.968	1.967	4	6	0
17	1.917	1.921	4	6	4
37	1.901	1.899	6	2	10
16	1.871	1.867	6	4	6
16	1.828	1.826	4	2	16
13	1.788	1.788	0	0	20
20	1.774	1.771	8	0	0
21	1.735	1.734	6	0	14
22	1.719	1.718	8	2	0
23	1.686	1.686	2	6	14
10	1.653	1.653	2	8	6
13	1.595	1.596	4	0	20
13	1.584	1.585	8	4	0
20	1.558	1.557	4	2	20
8	1.514	1.514	6	6	10
6	1.476	1.477	4	6	16
9	1.456	1.455	4	4	20
11	1.427	1.427	2	8	14
12	1.399	1.398	6	6	16
9	1.389	1.389	0	8	16
9	1.381	1.380	6	8	6
9	1.351	1.350	2	0	26
15	1.318	1.317	10	0	10

12	1.296	1.295	10	2	10
8	1.260	1.259	0	8	20
10	1.240	1.240	6	8	14
6	1.222	1.222	2	10	14
10	1.189	1.188	6	0	26
9	1.171	1.170	10	4	14
8	1.153	1.152	6	10	10

Table 2. Comparative data for coutinhoite and weeksite.

	coutinhoite	**weeksite**
chemical formula	$Th_{0.5}(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot 3H_2O$	$K_2(UO_2)_2Si_5O_{13}\cdot H_2O$
crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
space group	*Cmmb*	*Cmmb*
unit-cell parameters	*a* 14.1676(9) Å *b* 14.1935(9) Å *c* 35.754(2) Å	*a* 14.209(2) Å *b* 14.248(2) Å *c* 35.869(4) Å
strongest lines in the powder pattern	7.059 - 100 5.563 - 59 3.528 - 86 3.188 - 73 2.904 - 78	8.9672 - 51 7.1240 - 100 5.5780 - 40 3.1790 - 38 2.9205 - 48
optical data	α 1.620(3) β 1.627(3) γ 1.629(3) 2V 56.1° (calc.)	α 1.596 β 1.603 γ 1.606 2V 66°(calc.)

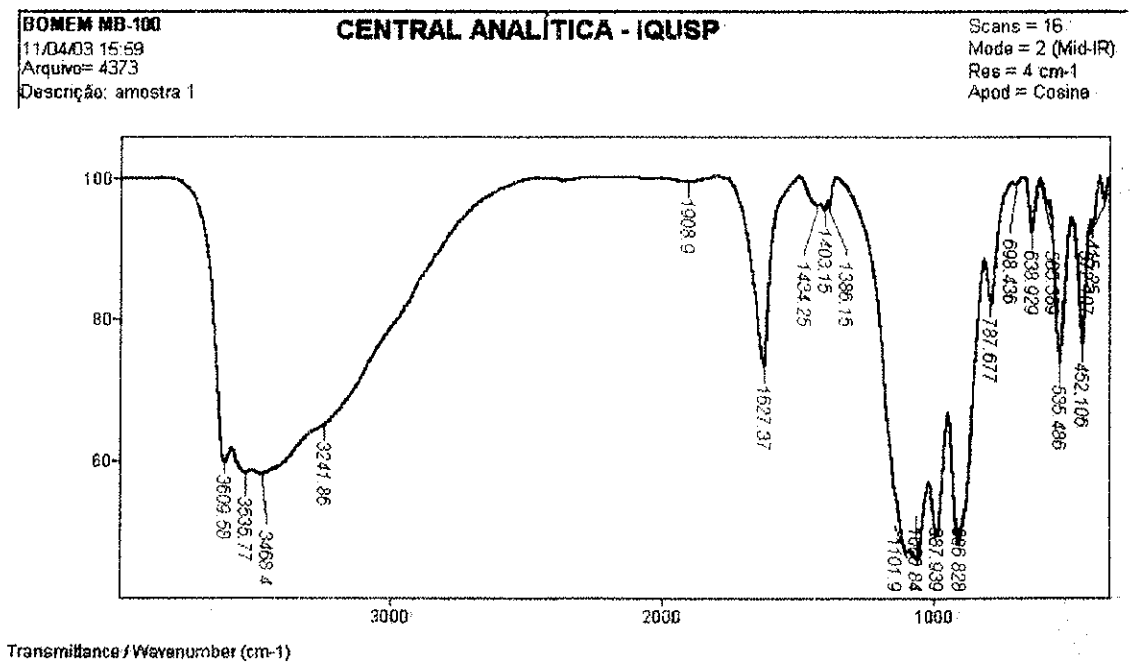


Fig. 2. IR spectrum of coutinhoite.