UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

GERSON ANDERSON DE CARVALHO LOPES

Descrição e caracterização cristaloquímica de minerais do grupo da romeíta

São Carlos
2019

GERSON ANDERSON DE CARVALHO LOPES

Descrição e caracterização cristaloquímica de minerais do grupo da romeíta

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Opção: Física Aplicada
Orientador: Dr. Marcelo Barbosa de Andrade
Co-Orientador: Dr. Daniel Atencio

Versão Original

São Carlos

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Lopes, Gerson Anderson de Carvalho
Descrição e caracterização cristaloquímica de minerais do grupo da romeíta / Gerson Anderson de Carvalho Lopes; orientador Marcelo Barbosa de Andrade; co-orientador Daniel Atencio -- São Carlos, 2019.
94 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2019.

1. Grupo da romeíta. 2. Difração de raios X. 3. Microssonda eletrônica. 4. Espectroscopia Raman. I. Andrade, Marcelo Barbosa de, orient. II. Atencio, Daniel, co-orient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gérson Anderson de Carvalho Lopes

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado(a) em: 01/07/2019

Comissão Julgadora

Dr(a). Marcelo Barbosa de Andrade

Instituição: (IFSC/USP)

Dr(a). Eduardo Granado Monteiro da Silva

Instituição: (UNICAMP/Campinas)

Dr(a). Alejandro Pedro Ayala

Instituição: (UFC/Fortaleza)

Dedico este trabalho a minha amada Ana Paula Cascaes Rodrigues!

AGRADECIMENTOS

À Inteligência Cósmica Suprema, Grande Arquiteto do Universo, o Criador, ao qual o homem semi-desperto busca, e sobre o qual o sábio cala, agradeço sempre pelo dom da Vida.

À Nova Acrópole Macapá, onde através dos ensinamentos dos Mestres aprendi a enfrentar os obstáculos que se interpuseram no caminho que levou à concretização dessa obra.

Ao Dr. Marcelo Barbosa de Andrade, que fez mais do que o compromisso formal exige para me ajudar nesta pesquisa especificamente, e me auxiliou a ser de fato pesquisador, refletir e observar cientificamente a Natureza, e além disso, a amadurecer na carreira acadêmica; e ao Dr. Daniel Atencio e Dr. Javier Ellena, por inestimáveis horas de auxílio experimental, análises, discussãoda pesquisa e preciosasdicas; e aos colaboradores, diretos e indiretos, que foram imprescindíveis: Dr. Marco Ciriotti; Dr. Robert Downs; Dr. Isaac Sayeg; Jordana Zampelli.

À minha família, nas pessoas dos meus pais, pelo esforço titânico para que eu conseguisse realizar um sonho que não era mais somente meu; e à UEAP, minha casa profissional, onde meus amigos forneceram todo suporte para que cursasse a pós-graduação.

Ao grupo de Cristalografia, amigos e também responsáveis por parte considerável do meu aprendizado através dos nossos diálogos; e aos meus companheiros de república em São Carlos. Por falta de espaço não os cito nominalmente, mas os tenho em incomensurável estima.

À duas pessoas especiais, Arley Amorim e Ana Paula Cascaes. À primeira porque participou da gestação do sonho do mestrado, da preparação, dos primeiros desafios, e faço justiça em mencionar. À segunda porque representa o meu real motivo de empreender

todoprojeto pessoal ou profissional, e tem sido,no desenvolvimento deste curso, como na obra do magnífico Wagner, a Valquíria a inspirar a minha luta, em todas as ascenções e quedas.

“In Aspera Veritas”
(No áspero se encontra a verdade)

Jorge Angel Livraga

RESUMO

LOPES, G. A. C. **Descrição e caracterização cristaloquímica de minerais do grupo da romeíta**.2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O supergrupo do pirocloro é composto por óxidos cúbicos e trigonais de fórmula $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$.O grupo da romeíta faz parte do supergrupo do pirocloro e é caracterizado pela predominância de Sb^{5+} na posição cristalográfica B. Atualmente apenas cinco espécies deste grupo foram aprovadas pela Associação Mineralógica Internacional (IMA). Neste trabalho foram analisadas 3 amostras (MC1-3), procedentes das localidades *Kalugeri Hill*, Vale de Babuna, cordilheira*Jakupica*, assentamento de *Nezilovo*, cidade: *Veles*, país: Macedônia (MC1) e Mina de *Prabornaz*, comuna de *Saint Marcel*, Vale de *Aosta*, país: Itália (MC2 e MC3).As fórmulas empíricasobtidas por microssonda eletrônica são: MC1)$(Ca_{1,28}Na_{0,56}\square_{0,14}Ce_{0,01}Pb_{0,01})(Sb_{1,70}Ti_{0,30})(O_{5,87}OH_{0,13})(F_{0,77}OH_{0,23})$; MC2)$(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})$; MC3)$(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})(O_{5,55}OH_{0,45})(OH_{0,65}F_{0,35})$. Identificou-se MC1 como fluorcalcioroméita e MC2 e MC3 como hidroxicalcioroméita. Todas as amostras possuem sistema cristalino cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, Z = 8, sendo: MC1) a = 10.2881(13) Å, V = 1088.9(4)Å^3; MC2) a = 10.2970(13) Å, V = 1091.8(4)Å^3; MC3)a = 10.289(6) Å, V = 1089.3(19)Å^3. Os refinamentos estruturais foram finalizados com: MC1) R_1 = 0,016, wR_2 = 0,042 e GOF = 1,176; MC2) R_1 = 0,23, wR_2 = 0,049 e GOF = 1,095; MC3) R_1 = 0,029, wR_2 = 0,090 e GOF = 1,338. As fórmulas estruturais após refinamento foram:
MC1)$(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,73}OH_{0,27})_{\sum=6,00}(F_{0,77}O_{0,21}OH_{0,02})_{\sum=1,00}$; MC2)$(Ca_{1,30}Ce_{0,51}\square_{0,19})_{\sum=2,00}(Sb_{1,08}Ti_{0,92})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,61}O_{0,21}F_{0,18})_{\sum=1,00}$; e MC3) $(Ca_{1,61}\square_{0,24}Na_{0,15})_{\sum=2,00}(Sb_{1,80}Ti_{0,20})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,48}F_{0,35}O_{0,17})_{\sum=1,00}$. Os espectros Raman das amostras exibiram as bandas características das ligações presentes em minerais do grupo da romeíta, com abanda mais evidente correspondente ao *stretching* da ligação Sb-O em torno de510 cm^{-1}.Para a amostra MC3 observaram-se picos em torno de 1600 e 3600 cm^{-1}, confirmando a presença de água na estrutura. Não se observou estas mesmas bandas nos espectros de MC1 e MC2 devido àbaixa intensidade das bandas acima de 1600 cm^{-1}, não se distinguindodo ruído.

Palavras-chave*:* Grupo da romeíta. Difração de raios X. Microssonda eletrônica. Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

LOPES, G. A. C. **Description and crystallochemical characterization of roméite-group minerals**.2019. 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Pyrochlore supergroup is comprised of trigonal cubic oxides of formula $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$. Roméite group is part of pyrochlore supergroup and is characterized by the predominance of Sb^{5+} in crystallographic position B. Only five species of this group have been currently approved by the International Mineralogical Association (IMA). In this work, 3 samples (MC1-3) were analyzed, which comes from Kalugeri Hill, Babuna Valley, Jakupica Mountains, Nezilovo,Veles, Macedonia (MC1) and Prabornaz Mine, Saint Marcel, *Valle d'Aosta*, Italy (MC2 and MC3). The empirical formulas obtained by electron microprobe are: MC1) $(Ca_{1,28}Na_{0,56}\square_{0,14}Ce_{0,01}Pb_{0,01})(Sb_{1,70}Ti_{0,30})(O_{5,87}OH_{0,13})(F_{0,77}OH_{0,23})$; MC2) $(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})$; MC3) $(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})(O_{5,55}OH_{0,45})(OH_{0,65}F_{0,35})$. MC1 was identified as fluorcalcioroméite and MC2 and MC3 as hydroxycalcioroméite. All samples have cubic crystalline system, space group $Fd\bar{3}m$, Z = 8, where: MC1) a = 10.2881(13) Å, V = 1088.9(4)Å^3; MC2) a = 10.2970(13) Å, V = 1091.8(4)Å^3; MC3) a = 10.289(6) Å, V = 1089.3(19)Å^3. The structural refinements were finalized with: MC1) R_1 = 0,016, wR_2 = 0,042 and GOF = 1,176; MC2) R_1 = 0,23, wR_2 = 0,049 and GOF = 1,095; MC3) R_1 = 0,029, wR_2 = 0,090 and GOF = 1,338. The structural formulas after refinement were: MC1) $(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,73}OH_{0,27})_{\sum=6,00}(F_{0,77}O_{0,21}OH_{0,02})_{\sum=1,00}$; MC2) $(Ca_{1,30}Ce_{0,51}\square_{0,19})_{\sum=2,00}(Sb_{1,08}Ti_{0,92})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,61}O_{0,21}F_{0,18})_{\sum=1,00}$; and MC3) $(Ca_{1,61}\square_{0,24}Na_{0,15})_{\sum=2,00}(Sb_{1,80}Ti_{0,20})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,48}F_{0,35}O_{0,17})_{\sum=1,00}$. Raman spectra of all samples exhibited the characteristic bands of the chemical bonds present in roméite group minerals, with the most evident one corresponding to the stretching of Sb-O bond around 510 cm^{-1}. For MC3, peaks around 1600 and 3600 cm^{-1} were observed, confirming the presence of water in the structure. It was not observed these same bands in the spectra of MC1 and MC2 due to the low intensity of the bands above 1600 cm^{-1}, whichwere not distinguished from noise.

Keywords*:* Roméite group. X-ray diffraction. Electron microprobe. Raman espectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distorção dos sítios A e B em função do parâmetro posicional x..... 27

Figura 2 - Hidróxicalciorome íta..... 30

Figura 3 - Oxicalciorome íta..... 31

Figura 4 - Fluorcalciorome íta..... 31

Figura 5 - Oxiplumborome íta..... 32

Figura 6 - Hidróxiferrorome íta..... 33

Figura 7 - Cuprorome íta (desacreditada)..... 34

Figura 8 - Esquema de funcionamento da EMP..... 37

Figura 9 - Figura 1: a) Espectro de emissão de raios X. A curva representa a radiação de fundo, os picos representam o espectro característico. b) Primeiros níveis de energia e transições correspondentes ao espectro..... 38

Figura 10 - Ilustração da Lei de Bragg. A diferença de caminho entre os raios difratados por planos adjacentes separados por *d* deve ser igual a um múltiplo inteiro de λ para haver interferência construtiva..... 41

Figura 11 - Fotografia da parte interna do difratômetro Bruker Apex II. À direita um esquema da geometria de 4 círculos e um detalhe da cabeça goniométrica.... 42

Figura 12 - Mapa de Patterson bidimensional. À esquerda, átomos na cela unitária (x,y). À esquerda, vetores de ligação no espaço recíproco (u,v). Os vetores na origem são mostrados transladados para o interior da cela unitária..... 45

Figura 13 - Esquema do mecanismo da espectroscopia Raman..... 48

Figura 14 - a) espectro Raman de CCl_4; b) transições dos estados vibracionais durante a absorção e emissão de radiação..... 50

Figura 15 - Vibrações nas moléculas de a) H_2O e b) CO_2..... 50

Figura 16 - Amostras MC1-3. Fotografias tiradas no IFSC-USP..... 51

Figura 17 - Localidade de Kalugeri Hill, 41° 34' N, 21° 34' 'E..... 52
Figura 18 - Localidade da mina de Prabornaz, 45° 40' 45"N, 7° 26' 57"E..... 52
Figura 19 - Microssonda Eletrônica CAMECA SX 100. Drake Arizona *Microprobe Laboratory*. 53
Figura 20 - Difratômetro Bruker Apex II, Universidade do Arizona..... 54
Figura 21 - Micrografias das amostras MC1-3 obtidas no LABPETRO-IGc-USP..... 55
Figura 22 - Thermo-Almega microRaman system. University of Arizona..... 55
Figura 23 - Sistema HORIBA LabRAM HR Evolution. IFSC-USP..... 56
Figura 24 - Estrutura da fluorcalcioroméita (Amostra MC1) a partir do refinamento, visualizada através do eixo (100). Os átomos são representados nas seguintes cores: verde= Ca, Na e Pb; amarelo= F; vermelho= O; poliedros azuis= sítios octaédricos Sb-O; cinza= Sb, Ti. Um poliedro central foi deixado transparente..... 69
Figura 25 - Difratograma calculado a partir do refinamento, amostra MC1..... 73
Figura 26 - Espectros Raman das amostras MC1-3, realizados com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 100 a 1600 cm^{-1}, com destaque para a linha em 510 cm-1 correspondente ao estiramento Sb-O..... 81
Figura 27 - Espectro Raman da amostra MC3, realizado com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 3200 a 4000 cm-1, com destaque para as linhas em 3588 e 3624 cm-1 correspondentes ao estiramento H-O..... 82
Figura 28 - Espectro Raman da amostra MC3, realizado com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 1500 a 83

1800 cm^{-1}, com destaque para a linha em 1595 cm^{-1} correspondente à flexão do grupo H-O-H.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espécies do grupo da romeíta, com os elementos dominantes nos sítios A e Y e status atual segundo a IMA. A = aprovado, N = não aprovado, D = discreditado e P = provável..... 29

Tabela 2 - Comparação das vantagens das análises químicas por EDS e WDS..... 40

Tabela 3 - Composição química, porcentagens em peso dos elementos e erro percentual..... 57

Tabela 4 - Composição química, porcentagens em peso dos óxidos e erro percentual..... 59

Tabela 5 - Porcentagens em peso de cada elemento metálico no óxido..... 60

Tabela 6 - Fórmulas Químicas Calculadas para as amostras MC1-3..... 63

Tabela 7 - Números de íons obtidos com o MINCALC para a amostra MC1..... 63

Tabela 8 - Proporções atômicas normalizadas a partir dos resultados do MINCALC para amostra MC1..... 64

Tabela 9 - Fórmulas Químicas Calculadas para as amostras MC1-3 utilizando o software MINCALC..... 64

Tabela 10 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido,amostra MC1..... 68

Tabela 11 - Fórmulas químicas calculadas para a Amostra MC1. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura..... 68

Tabela 12 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento,amostra MC1..... 69

Tabela 13 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas,amostra MC1..... 70

Tabela 14 - Fórmulas químicas calculadas para a amostra MC1. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento, c) corrigido a partir do *bond valence*..... 71

Tabela 15 - Padrão de difração de raios X de pó com os picos de maior intensidade, amostra MC1..... 72

Tabela 16 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido,amostra 74

MC2.....
Tabela 17 - Fórmulas químicas calculadas para a amostra MC2. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura..... 74
Tabela 18 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento,amostra MC2..... 74
Tabela 19 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas,amostra MC2..... 75
Tabela 20 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido,amostra MC3..... 76
Tabela 21 - Fórmulas químicas calculadas para a Amostra MC3. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura..... 77
Tabela 22 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento,amostra MC3..... 78
Tabela 23 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas, amostra MC3..... 78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IMA	*International Mineralogical Association*
CNMNC	*Comission on New Minerals, Nomenclature and Classification*
REE	*Rare Earth Elements* – Elementos Terras Raras
EMP	*Electron microprobe*
BSE	*Backscattered electrons*
SE	*Secondary electrons*
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEM	*Scanning electron microscopy*
EDS	*Energy-dispersive spectroscopy*
WDS	*Wavelenght-dispersive spectroscopy*
DRX	Difração de raios X
SADABS	Bruker/Siemens Area Detector ABSorption correction program
GOF	*Goodness of fit*
B.V.	*Bond valence*
v.u.	*valence units*
LABPETRO	Laboratório de Petrologia Sedimentar
IGC	Instituto de Geociências
USP	Universidade de São Paulo
CCEM	Centro de Caracterização de Espécies Minerais
EMPA	*Electron microprobe analysis*
a.p.f.u.	Átomos por fórmula unitária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 25

1.1 O SUPERGRUPO DO PIROCLORO 25

1.2 MINERAIS DO GRUPO DA ROMEÍTA 27

1.3 ESPÉCIES MINERAIS DO GRUPO DA ROMEÍTA 28

1.3.1Hidróxicalciorome íta (A) 29

1.3.2 Oxicalciorome íta (A) 30

1.3.3 Fluorcalciorome íta (A) 31

1.3.4 Oxiplumborome íta (A) 32

1.3.5 Hidróxiferrorome íta (A) 32

1.3.6 Fluornatrorome íta (N) 33

1.3.7 Cuprorome íta (D) 33

1.3.8 Argentorome íta (P) 34

1.3.9 Estibiorome íta (P) 34

1.3.10 Bismutorome íta (P) 34

1.4 OBJETIVOS 35

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 37

2.1 MICROSSONDA ELETRÔNICA (WDS) 37

2.1.1 Espectroscopia dispersiva de energia (EDS) 39

2.1.2 Espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS) 40

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL 41

2.2.1 Método de correção por absorção – SADABS 43

2.2.2 Resolução de Estrutura – Método de Patterson 44

2.2.3 Refinamento estrutural – Método dos Mínimos Quadrados 46

2.2.4 Modelo da Valência de Ligação (*Bond Valence*) 47

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN 48

3 MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS E OCORRÊNCIAS 51

3.2 MICROSSONDA ELETRÔNICA – WDS E EDS..... 53

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL..... 54

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN..... 55

4 CÁLCULO DAS FÓRMULAS QUÍMICAS DOS MINERAIS 57

4.1 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO UTILIZADO..... 57

4.2 CÁLCULO UTILIZANDO O PROGRAMA MINCALC 63

5 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA 67

5.1 AMOSTRA MC1..... 67

5.1.1 Cálculo da valência de ligação..... 70

5.1.2 Cálculo do número de elétrons por cela unitária..... 71

5.1.3 Cálculo do difratograma de pó..... 72

5.2 AMOSTRA MC2..... 73

5.2.1 Cálculo da valência de ligação..... 75

5.3 AMOSTRA MC3..... 76

5.3.1 Cálculo da valência de ligação..... 78

6 ESPECTROSCOPIA RAMAN..... 81

6.1 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA..... 81

6.2 DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DE ÁGUA NA ESTRUTURA 82

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 85

REFERÊNCIAS 87

1 INTRODUÇÃO

1.1 O SUPERGRUPO DO PIROCLORO

O supergrupo do pirocloro é composto por óxidos com simetria cúbica e trigonal e fórmula química dada por $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$. Os símbolos m, w e n representam parâmetros que indicam ocupação incompleta (vacâncias) dos sítios A,X e Y, respectivamente. A nomenclatura dos mineraisdo supergrupo do pirocloro é baseada na valência dominante dos íons nas posições A, B e Y. A correta identificação só é possível utilizando-se uma combinação de diferentes métodos analíticos, que investigam, entre outras coisas, a composição química e a estrutura cristalina.

O supergrupo foi nomeado a partir do nome genérico pirocloro. O nome é derivado dostermos em grego para fogo e verde, em alusão ao fato de que o mineral normalmente se torna verde quando em ignição. Este nome foi primeiramente introduzido por J. J Berzelius para um mineral cúbico encontrado por N. O. Tank por volta de 1826 em umpegmatito sienítico - rocha de granulação grosseira e que contém pouco quartzo (máx. 5%)[1] - em Stavern (antigamente Fredriksvärn), Noruega.[2] Em 1977, Hogarth[3] introduziu uma nova classificação do “grupo do pirocloro”. No entanto, este sistema não atendia inteiramente as regras atuais de classificação da Associação Mineralógica Internacional (IMA, do inglês *International Mineralogical Association*). A nomenclatura foi posteriormente revisada por Atencio et al.,[4] e aprovada pela Comissão de Novos Minerais, Nomenclatura e Classificação(CNMNC, do inglês *Comission on New Minerals, Nomenclature and Classification*) da IMA. Isto foi feito de modo a tornar a classificação consistente com as atuais definições de nomenclatura de supergrupos e grupos.[5] Ainda mais recentemente, um novo estudo trouxe uma clarificação sobre o *status* das espécies do supergrupo do pirocloro.[6]

As espécies minerais do supergrupo do pirocloro cristalizam no sistema cúbico, geralmente no grupo espacial $Fd\bar{3}m$. No entanto, há espécies também caracterizadasem outros gruposespaciais, como a hidroxicalciomicrolita,[7]que cristaliza no grupo $P4_332$.

De acordo com a fórmula geral $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n}$ das espécies minerais do supergrupo do pirocloro,a posição cristalográfica A (16d) é tipicamente ocupada por um cátion de raio iônicosmaiores que 1,0 Å, ou por H_2O. Há também a possibilidade de existirem vacâncias nesta posição. Como exemplo, podem ser citados: Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Y^{3+},

U^{2+}, ou, menos frequentemente, Ag^{+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Bi^{3+}, Ce^{3+} (e outros REE[a]), Sc^{3+} ou Th^{4+}.

A posição B (16c) é tipicamente ocupada por cátion menores. Em geral, Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Sb^{5+}, W^{6+}, V^{5+}, Sn^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Al^{3+} e Si^{4+}. De acordo com a literatura, não sãoencontradas, frequentemente, vacâncias na posição cristalográfica B, exceto em casos extremos de alteração secundária.[4] Esta ocupação total do sítio B tem sido observada em refinamentos estruturais tanto de minerais naturais quanto sintéticos no supergrupo do pirocloro.[8] Algumas questões de natureza energética e de estabilidade, também auxiliam a compreender o preenchimento total desta posição cristalográfica. O sítio B é mais compacto, com número de coordenação mais baixo, 6, e ligações mais curtas em relação ao sítio A, e os íons capazes de serem comportados nesse sítio têm seus raios iônicos variando entre 0,40Å e 0,78Å ,enquanto que os cátions do sítio A possuem raios variando entre 0,87Å e 1,55Å .[9] Tudo isso, portanto, contribui para a maior estabilidade desta posição cristalográfica B.

Na posição X (48f) normalmente se encontra O, porém também pode-se incluir OH ou F.[7]

A posição Y (8b)é tipicamente ocupada por ânions, O, F, H_2O, OH, ou um cátion monovalente de raio iônico grande (>> 1.0 Å) como K^{+}, Cs^{+}, Rb^{+}. Também há a possibilidade de existirem vacâncias nesta posição.

O supergrupo do pirocloro está atualmente dividido em sete grupos baseados nas valências dominantes e proporções atômicas dos átomos da posição B:pirocloro (Nb^{5+}), microlita (Ta^{5+}), betafita (Ti^{4+}),romeíta(Sb^{5+}), elsmoreíta (W^{6+}), ralstonita (Al^{3+}) e coulsellita (Mg^{2+}).

O parâmetro posicional$x$dos átomos O em X (48f) pode ser refinado e permite avaliar o grau de distorção dos poliedros de coordenação dos cátions centrados em A e B.[10]

O parâmetro x costuma variar entre os valores $^{3}/_{8} = 0{,}3750$ e $^{5}/_{16} = 0{,}3125$. No primeiro caso, A se encontra no centro de um cubo regular e B no centro de um antiprisma trigonal. Já para x = 0,3125, o sítio A tem a forma de um escalenoedro trigonal e o sítio B, por sua vez, se torna um octaedro regular, compartilhando vértices com 6 outros octaedros vizinhos.[9] Essas situações são ilustradas na Figura 1.

---

[a] Terra-Rara, do inglês, *Rare Earth Element* (REE)

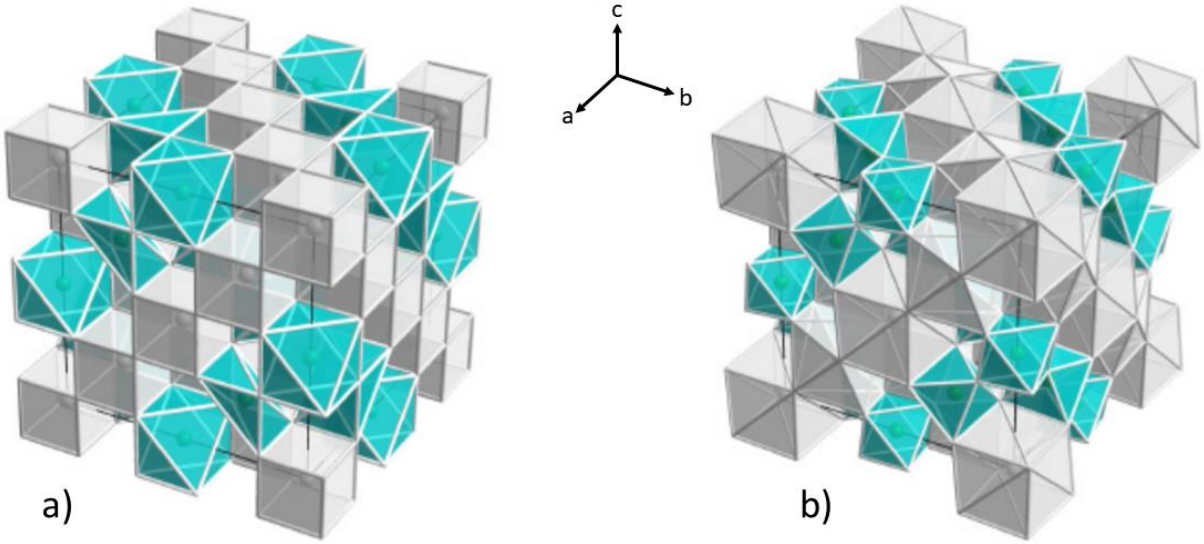

Figura 1 - Distorção dos sítios A e B em função do parâmetro posicional x.
Fonte: Adaptada de DINIZ-PINTO.[9]

1.2 MINERAIS DO GRUPO DA ROMEÍTA

O grupo da romeíta faz parte do supergrupo do pirocloro, de fórmula geral $A_2B_2X_6Y$. Este grupo é caracterizado por óxidos com predominância de Sb^{5+} na posição cristalográfica B e por quantidades variadas de Ca^{2+}, Na^{+}, Ba^{2+}, K^{+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, REE, Sr^{2+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, K^{+} e Ti^{4+}.

O nome do grupo se deve ao termo ‘romeíta’, empregado primeiramente por Augustin Alexis Damour, em 1841 em homenagem a Jean Baptiste Louis Romé de L’Isle (1736 - 1790),oficial do exército francês e que desenvolveu a ciência da cristalografia enquanto foi curador privado para ricos colecionadores de moedas e minerais. Romé de L’Isle também se tornou conhecido como o “pai da cristalografia.”[11]

Inicialmente, os minerais pertencentes ao grupo da romeíta não foram incluídos no supergrupo do pirocloro, que incluía somente os então os subgrupos do ‘pirocloro’, ‘betafita’ e ‘microlita.’[3] A mesmaausência ocorria para os minerais atualmente pertencentes ao grupo da elsmoreíta, caracterizados pela dominância de W^{6+} na posição B. Estas espécies eram tratadas como antimonatos (romeíta) e tungstatos (elsmoreíta) em vez de óxidos convencionais. A nomenclatura de Atencio et al.[4] incluiu os grupos da romeíta e da elsmoreíta dentre o supergrupo do pirocloro, uma vez que as espécies destes grupos apresentam Sb^{5+} e W^{6+} em coordenação octaédrica com o oxigênio, e o padrão formado pelo arranjo destes octaedros resultam na estrutura do “pirocloro”. Além disso, as espécies contendo Sb^{5+} e W^{6+} apresentam diversos graus de soluções sólidas com outros membros do supergrupo.[12]

Os minerais do grupo da romeíta são raros, normalmente encontrado nas cores amarela amarrom escuro. São fontes de Sb e de outros metais raros. São insolúveis em água e acetona e são encontrados associado com andradita$Ca_3Fe^{3+}{}_2(SiO_4)_3$, braunita$Mn^{2+}Mn^{3+}{}_6O_8(SiO_4)$, hematita Fe_2O_3, calcita$Ca(CO)_3$, diopsídio $CaMgSi_2O_6$, quartzo SiO_2 e wallkilldellita-(Mn)$Ca_2Mn^{2+}{}_3(AsO_4)_2(OH)_4{\cdot}9H_2O$. O antimônio é usado na produção de ligas metálicas e na indústria cosmética. Além disso, compostos com a estrutura do pirocloro apresentam frustração geométrica magnética e têm sido investigados intensamente nas últimas décadas [13].

Por causa do tipo de sua estrutura com diferentes interstícios, os minerais do grupo da romeíta podem ser hospedeiros também de muitos outros elementos raros. A presença e a distribuição destes outros elementos podem indicar importantes informações sobre a natureza e as condições da cristalização da rocha na qual o mineral se formou.

Os dados existentes para os minerais do grupo da romeíta são escassos, apesar destes minerais se apresentarem em ampla variedade de cores e, segundo resultados preliminares sugerem, também ampla variação na composição química. Como o sistema de nomenclatura dos minerais do supergrupo do pirocloro[4]foi modificado recentemente, há uma grande possibilidade de serem descobertas espécies novas já que apenas cinco espécies do grupo da romeíta foram caracterizadas de maneira completa: hidroxicalciorome íta,[14-16]oxicalciorome íta,[17-18]fluorcalciorome íta,[12,19-21]oxiplumborome íta[18,22] e hidroxiferrorome íta.[23] Este projeto visou solucionar deficiências ainda existentes com relação à caracterização dos minerais-tipo deste grupo.

1.3 ESPÉCIES MINERAIS DO GRUPO DA ROMEÍTA

Como mencionado anteriormente, há apenas cinco espécies minerais do grupo da romeíta atualmente descritas de maneira completa e aprovadas pela IMA. Entretanto, também há uma espécie (fluornatrorome íta) com evidência analítica considerada adequada, porém não aprovada; uma recentemente desacreditada (cuprorome íta) após ter sido apontada como “possível”; e três espécies (argentorome íta, estibiorome íta e bismutorome íta) apenas “prováveis” na literatura, por terem sido insuficientemente caracterizadas, especialmente no que concerne ao conteúdo da posição Y, de modo que não é possível estabelecer a correlação com a espécie mineral exata, dentro do atual esquema de nomenclatura.[6] A Tabela 1 resume o status atual (2019) das espécies do grupo da romeíta.

Tabela 1 - Espécies do grupo da romeíta, com os elementos dominantes nos sítios A e Y e status atual segundo a IMA. A = aprovado, N = não aprovado, D = discreditado e P = provável.

Nome do mineral	Sítio A – dominante	Sítio Y - dominante	Referência mais recente	Status atual (2018)
hidroxicalciorome íta	Ca^{2+}	OH^{-}	[6]	A
oxicalciorome íta	Ca^{2+}	O^{2-}	[17]	A
fluorcalciorome íta	Ca^{2+}	F^{-}	[19]	A
oxiplumborome íta	Pb^{2+}	O^{2-}	[22]	A
hidroxiferrorome íta	Fe^{2+}	OH^{-}	[23]	A
fluornatrorome íta	Na^{+}	F^{-}	[6]	N
cuprorome íta	Cu^{2+}	-	[24]	D
argentorome íta	Ag^{+}	-	[6]	P
estibiorome íta	Sb^{3+}	-	[6]	P
bismutorome íta	Bi^{3+}	-	[6]	P

Fonte: Elaborada pelo autor.

A seguir, descreve-se resumidamente as espécies de minerais do grupo da romeíta, apresentando um breve histórico de suas descrições cristaloquímicas e diferenciando-os através da classificação: A – aprovado; N – não aprovado; D – discreditado; e P – provável.

1.3.1 Hidroxicalciorome íta (A)

Anteriormente conhecido como lewisita, a estrutura cristalina deste mineral foi inicialmente determinada por Rouse et al.[14] e posteriormente por Zubkova et al.[15] A amostra tipo para a 'lewisita' havia sido descrita por Hussak e Prior,[16] e passou a ser, então, a amostra tipo para a hidroxicalciorome íta a partir da nova nomenclatura.[4] A localidade tipo para esse mineral é Trupuí, Ouro Preto, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil.

A fórmula geral é $(CaSb^{3+})_2(Sb^{5+}Ti)_2O_6(OH)$, IMA 2010 s.p., e a fórmula empírica, baseada em 2 cátions na posição B, é $(Ca_{0,91}Sb_{0,27}{}^{3+}Fe_{0,19}Al_{0,10}Na_{0,10}Mg_{0,06})_{\sum=1,63}(Sb_{1,28}{}^{5+}Ti_{0,72})O_6(OH)$. Em sua estrutura cristalina, a hidroxicalciorome íta possui cela unitária cúbica, grupo espacial Fd $\bar{3}$ m, com $a = 10{,}311(7)$Å, $V = 1096{,}23$ Å^3 e Z=8 [15].Rouse *et al.*[14] resolveram e refinaram, ainda, para este mineral, a estrutura em três diferentes grupos espaciais: Fd$\bar{3}$m, F$\bar{4}$3m (pseudo-Fd$\bar{3}$m) e F23, com $a = 10{,}277(1)$Å, $V = 1085{,}45$Å^3 e Z=8, para três grupos espaciais.

Os minerais associados são xenotima, monazita, zircônia, cianita, turmalina, rutilo, hematita, pirita, magnetita, ouro, cinábrio, tripuíta, derbilyta, florencita, muscovita, quartzo e outros minerais. Ocorre como octaedros amarelo-marrons, transparentes, de até 1mm ou como massa terrosa. O lustre é de sub-vítreo a resinoso, a dureza é de aproximadamente 5,5 Mohs, e a densidade é de 4,95 g/cm^3. Quanto à tenacidade, é quebradiça, a clivagem é perfeita em {111}, e a fratura é conchoidal. A cor do traço é amarelo-marrom pálido.[15] A Figura 2 mostra uma imagem deste mineral.

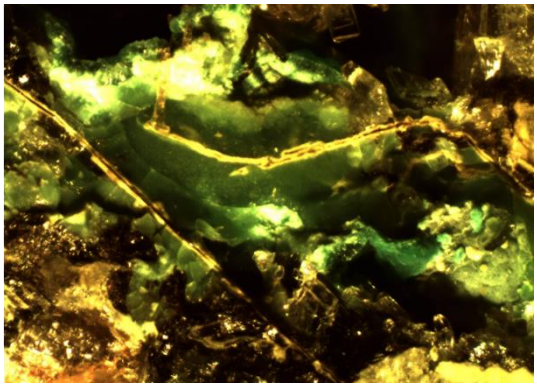

Figura 2 - Hidroxicalcioroméita.
Fonte:MINDAT.ORG.[64]

1.3.2 Oxicalcioroméita (A)

Primeiramente reportada por Christy e Gatedal,[17] posteriormente foi caracterizada por Biagioni et al.[18] A localidade tipo para este mineral é Mina de *Bucca dela Vena*, *Ponte Stazzemezze*, *Stazzema*, Alpes Apuam, Toscana, Itália.

Ocorre como octaedro euédrico, com tamanho de até 0,1mm, incorporado em lentes de dolomito em minérios de barita, pirita e óxidos de ferro. Os minerais associados são calcita, cinábrio, derbylita, dolomita, hematita, mica, pirita, esfalerita e turmalina. A oxicalcioroméita é marrom avermelhada e transparente, e é isotrópica, com n_{calc}= 1,950.

A fórmula geral é $Ca_2Sb_2^{5+}O_6O$,[18] IMA 2012-093, e a fórmula empírica, baseada em 2 cátions na posição B, é: $(Ca_{1.073}Fe^{2+}_{0.338}Sb^{3+}_{0.330}Na_{0.118}Pb_{0.013}Mn_{0.008})_{\sum=1.880}(Sb^{5+}_{1.734}Ti_{0.194}V_{0.040}Al_{0.024}Sn_{0.008})_{\sum=2.000}(O_{6.682}F_{0.278})_{\sum 6.960}$. Com respeito à estrutura cristalina, a oxicalcioroméita possui cela unitária cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com $a = 10.3042(7)$Å, $V = 1094.06(13)$Å^3, Z=8. A Figura 3 mostra uma imagem deste mineral.

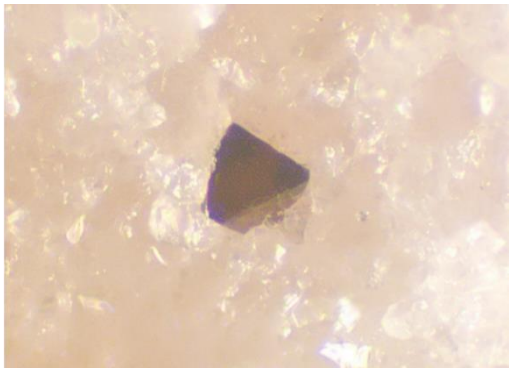

Figura 3 – Oxicalcioroméita.
Fonte:MINDAT.ORG.[65]

1.3.3 Fluorcalcioroméita (A)

Primeiramente reportada por Brugger et al.,[19] Uher et al.[20] e Brugger e Gieré,[12] foi completamente caracterizada por Andrade et al.[21] A localidade tipo para este mineral é Mina de *Starlera*, Vale de *Starlera*, Vale de *Ferrera*, *Grischun*, Suíça.

Possui fórmula geral $(Ca,Na)_2Sb^{5+}{}_2(O,OH)_6F$, IMA 2012-093, ocorre como octaedro euédrico, não geminado[b], com tamanho de até 0,1mm. Os cristais são amarelo-laranja e transparente. A cor do traço é branca, e o brilho é vítreo-resinoso. É não-fluorescente sob luz ultravioleta, sua dureza de Mohs é ~5, quanto à tenacidade é quebradiça. Clivagem não foi observada, e a fratura é concoide. A sua densidade é de 5,113 g/cm^3, e o mineral é isotrópico, com n_{calc}= 1,826.

A fórmula empírica, baseada em 2 cátions na posição B, é $(Ca_{1.16}Na_{0.56}\square_{0.22}Fe^{2+}{}_{0.03}Mn^{2+}{}_{0.03})_{\sum=2.00}(Sb^{5+}{}_{1.98}Al_{0,01}W_{0.01})_{\sum=2.00}O_6(F_{0.62}(OH)_{0.28}O_{0.06}\square_{0.04})_{\sum=1.00}$. Quanto à estrutura cristalina, possui cela unitária cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com $a = 10.284(2)$Å, $V = 1087.7(7)$Å^3, Z=8. A Figura 4 mostra uma imagem deste mineral.

Figura 4 - Fluorcalcioroméita.
Fonte: MINDAT.ORG.[66]

[b] Do inglês, *untwinned.*

1.3.4 Oxiplumboromeíta (A)

Inicialmente nomeada como bindheimeíta, foi reportada inicialmente por Dana [24]. Atencio et al.[4] sugeriram uma correlação com a oxiplumboromeíta por ocasião da nova nomenclatura, baseando-se nos dados de Christy e Gatedal,[17] e também apontaram que o mineral monimolita, reportado por Igelström[25] e por Mason e Vitaliano,[26] poderia também corresponder à oxiplumboromeíta.Por fim, em 2013,a oxiplumboromeíta foi caracterizada de maneira completa por Halenius et al.[22] A localidade tipo para este mineral é Mina de *Harstigen*, *Pajsberg*, Distrito de *Pajsberg*, *Filipstad*, *Värmland*, Suécia.

Possui fórmula geral $Pb_2Sb^{5+}{}_2O_7$, IMA 2013-042, ocorre como grãos arredondados ou octaedros imperfeitos, com tamanho de até 0,1mm. Os cristais têm cor variando de amarelo a amarelo amarronzado,e são transparentes. Sua dureza de Mohs é ~5, e sua densidade é de 6.732 g/cm3, e o mineral é isotrópico, com n_{calc}= 2.061.

A fórmula empírica, baseada em 2 cátions na posição B, é $(Pb_{0.92}Ca_{0.87}Mn_{0.09}Sr_{0.01}Na_{0.05})_{\sum=1.93}(Sb^{5+}{}_{1.73}Fe^{3+}{}_{0.27})_{\sum=2.00}O_6(O_{6.64}(OH)_{0.03})_{\sum=6.67}$. Com respeito à estrutura cristalina, a oxiplumboromeíta possui cela unitária cúbica, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, com $a = 10.3783(6)Å$, $V = 1117.84(11)Å^3$, Z=8. A Figura 5 mostra uma imagem deste mineral.

Figura 5 - Oxiplumboromeíta.
Fonte:MINDAT.ORG. [67]

1.3.5 Hidroxiferroromeíta (A)

Encontrada por Georges Favreau em 2012, este mineral foi caracterizado completamente por Mills et al.[23] A localidade tipo para este mineral é *Correc d'en Llinassos*, *Oms*, *Pyrénées-Orientales*, *Occitanie*, França.

Possui fórmula geral $(Fe^{2+}_{1,5}\square_{0,5})Sb^{5+}_{2}O_6(OH)$, IMA 2016-006, ocorre como pequenos cristais de até 50µm em uma matriz de quatzo-siderita. Os cristais variam entre amarelo e marrom-amarelado e são opacos. O lustre é vítreo e a fratura é concóide. Nenhuma outra propriedade física pôde ser medida devido à ausência de cristais em tamanho adequado desse mineral.[23]

A fórmula empírica baseada em 7 átomos nas posições aniônicas é $(Fe^{2+}_{1,07}Cu^{2+}_{0,50}Zn_{0,03}Sr_{0,03}Ca_{0,01}\square_{0,36})_{\sum=2.00}(Sb^{5+}_{2}Si_{0,09}Al_{0,02}As_{0,01})_{\sum=2.00}O_6((OH)_{0,86}O_{0,14})$. Quanto à cristalografia, a hidroxiferroromeíta possui cela unitária cúbica, com grupo espacial$Fd\bar{3}m$, com $a = 10.25(3)Å$, $V = 1077.(6)Å^3$, Z=8. A Figura 6 mostra uma imagem deste mineral.

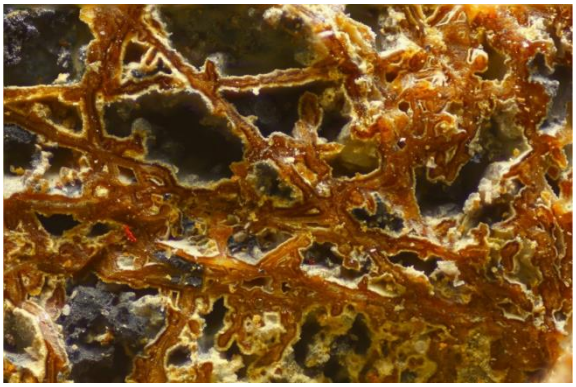

Figura 6 - Hidroxiferroromeíta.
Fonte: MINDAT. ORG. [68]

1.3.6 Fluornatroromeíta (N)

Esta não é uma espécie ainda aprovada pela IMA. Sua estrutura cristalina foi determinada em 1996 por Matsubara et al.[27] Dados mais recentes sobre esse mineral, segundo Christy e Atencio,[6] atribuem-no o status de “possível”, uma vez que ainda não foram publicados dados de análise química desta amostra e ainda não foi definida amostra tipo para esta espécie.[4]

1.3.7 Cuproromeíta (D)

Reportado por Arents em 1867,[28] recebeu inicialmente o nome de partzita. Atencio et al.[4] apontaram-na como provavelmente sendo cuproromeíta. No entanto, devido à ausência de dados de microssonda eletrônica, o material deveria ser analisado química e estruturalmente para ser, então, aprovado como nova espécie mineral. Novas análises por difração de raios

Xde monocristal e microssonda eletrônica foram conduzidas sobre a amostra tipo e, em 2016, a partzita foi discreditada por Mills et al.,[29] após a constatação de que se tratava de uma mistura de várias fases, sendo que as duas principais se tratavam de uma fase óxido semelhante à plumboromeíta e uma fase de silicato cúprico amorfo semelhante à crisocola. A Figura 7 mostra uuma imagem deste mineral.

Figura 7 - Cuprorometa (desacreditada).
Fonte:MINDAT.ORG. [69]

1.3.8 Argentoromeíta (P)

Este não é um mineral aprovado pela IMA. Foi apontado como "provável" por Atencio *et al*. [4] a partir de dados do mineral stetefelditita descrito por Riotte[30] e por Mason e Vitaliano.[26] Este material precisa ser analisado química e estruturalmente.

1.3.9 Estibioromeíta (P)

Este também não é um mineral aprovado pela IMA. Foi apontado como provável por Atencio et al.[4] a partir de dados do mineral estibiconita. Este material precisa, também, ser analisado química e estruturalmente.

1.3.10 Bismutoromeíta (P)

Analogamente, este não é um mineral aprovado pela IMA. Foi apontado como "provável" por Atencio et al. a partir de dados do mineral bismutostibconita, reportado por Walenta.[31] assim como os anteriores, este material precisa ser analisado química e estruturalmente.

1.4 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar minerais do grupo da romeíta, classificados dentro do supergrupo do pirocloro, definindo-se as espécies presentes de acordo com as regras da IMA. De maneira específica, o presente trabalho tem como objetivos: (a) obter espécies minerais do grupo da romeíta junto a colaboradores; (b) caracterizar as amostras de minerais do grupo da romeíta de diferentes ocorrências por Espectroscopia Raman, Difração de raios X de monocristal, e Microssonda eletrônica (WDS); (c) identificar e descrever possíveis novas espécies minerais.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 MICROSSONDA ELETRÔNICA (EDS E WDS)

Microssonda eletrônica (EMP, do inglês *electron microprobe*) é uma técnica de análise química não destrutiva utilizada para determinar composições químicas em pequenas áreas da superfície de uma amostra sólida. Esta técnica se enquadra no campo da espectroscopia, uma vez que está fundamentada na interação entre radiação e matéria, e é também uma técnica de microanálise, por possuir limite de detecção da ordem de ppm (partes por milhão). A análise se dá através da detecção de raios X emitidos pela amostra após ser excitada por um feixe de elétrons, como ilustrado na Figura 8. Comparando a intensidade medida com a de determinados padrões, que podem ser elementos puros ou compostos com composição conhecida, pode-se determinar a concentração dos elementos constituintes do material analisado.

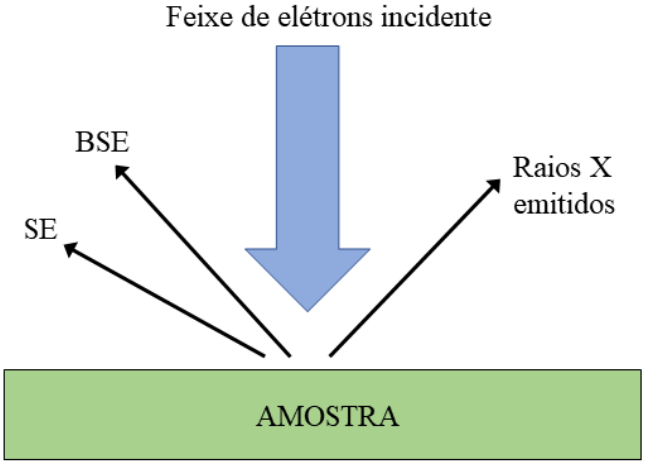

Figura 8 - Esquema de funcionamento da EMP.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O feixe de elétrons é gerado num tudo de vácuo, e direcionado para a amostra-alvo. Ao atingi-la, vários elétrons são desacelerados e defletidos. Os elétrons cuja deflexão ultrapassa 90 graus abandonam o alvo, retornando e podem ser captados por detectores. Estes elétrons são chamados de retro espalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*). Alguns elétrons ainda são ejetados das camadas superiores dos átomos na superfície da amostra, após colisão com os elétrons do feixe, e são denominados elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*). Assim como para os BSE, os SE também podem ser detectados e ambos são utilizados para formação de imagens. Esse é o princípio utilizado, por exemplo, na

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*), uma técnica correlata à EMP, porém destinada à visualização e não à análise química.

Ao incidir na amostra, o feixe de elétrons também pode excitar os elétrons das camadas interiores dos átomos da amostra-alvo, promovendo transições eletrônicas e resultando na emissão de raios X, como ilustra a Figura 9-a. Na figura se observa que não há emissão abaixo de um comprimento de onda limite, que corresponde a energias iguais ou menores aE_0, a energia do feixe incidente. Essa emissão resulta num espectro contínuo de raios X, formado por uma distribuição de picos que conformam o "espectro característico" da amostra, utilizado na análise química, superposto a uma radiação de fundo. O espectro característico, discreto, é formado através das emissões resultantes das transições entre as camadas atômicas, com seus picos designados através do símbolo de cada camada (K, L, M etc.), mostrado na Figura 9-b. A radiação de fundo, por sua vez, é resultante da frenagem dos elétrons do feixe incidente ao interagirem com os elétrons e núcleos dos átomos da amostra (conhecida como *bremsstrahlung*, do alemão "radiação de frenagem").[32] A partir da detecção desta radiação emitida e comparação com substâncias padrão se pode identificar e quantificar o elemento presente na amostra.

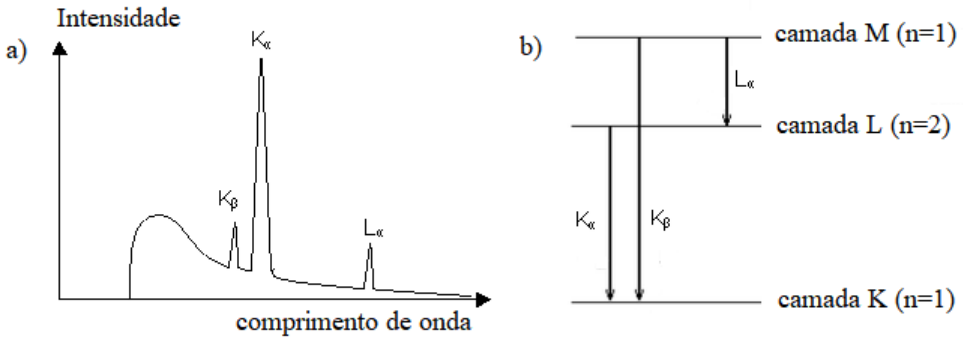

Figura 9 - a) Espectro de emissão de raios X. A curva representa a radiação de fundo, os picos representam oespectro característico. b) Primeiros níveis de energia e transições correspondentes ao espectro.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Há diversas vantagens quanto ao uso desta técnica para aplicações mineralógicas, ou geológicas em geral (contemplando, por exemplo, os campos da paleontologia, sedimentologia e petrologia), além da já mencionada não destrutividade. Por esta razão, a microssonda eletrônica, aliada à difração de raios X e a usual microscopia óptica de luz polarizada é uma poderosa ferramenta de identificação mineral. Segundo Reed,[33] algumas vantagens são:

a) fácil preparação de amostras, envolvendo técnicas já existente de preparação de seções e polimento, com pouca ou nenhuma modificação;
b) acurácia na análise elementar na região de ±1% (para elementos principais);
c) possibilidade de determinação de todos os elementos com número atômico acima de 3 (variando acurácia e sensitividade);
d) limite de detecção suficiente para determinar elementos traços;
e) tempo por análise razoavelmente curto (cerca de 5min);
f) possibilidade de resolver majoritariamente as características da amostra, devido à resolução espacial da ordem de 1μm;
g) possibilidade de avaliar grãos individuais *in situ*, a despeito da textura;
h) curto tempo de troca de amostra.

A técnica de microssonda eletrônica admite duas variantes, a saber: espectroscopia dispersiva de energia (EDS, do inglês *energy-dispersive spectroscopy*) e espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS, do inglês *wavelenght-dispersive spectroscopy*). A resolução, o limite de detecção, tempo de análise e padrões utilizados nestas duas variantes são comentados nas subseções a seguir.

2.1.1 Espectroscopia dispersiva de energia (EDS)

O EDS utiliza, em geral, um detector de material semicondutor que capta os raios X emitidos pela amostra simultaneamente. Isto permite a saída dos dados na forma de um espectro em que a intensidade de raios X medidos é dada em função da frequência da radiação. Adquire-se, assim, um volume maior de informação num tempo de análise razoavelmente menor em comparação ao WDS, já que o espectro mostra os picos característicos de todos os átomos presentes na amostra, desde que estejam acima do limite de detecção.

Para identificação química não é necessário utilizar-se todas as linhas do espectro de raios X emitido pelos elementos na amostra, mas sim apenas a linha mais intensa, em geral o K_α, e até a segunda mais intensa. Porém os espectros podem apresentar superposições entre as linhas espectrais de diferentes elementos, devido à limitação de resolução da técnica, isto é, sua capacidade de distinguir entre linhas próximas. Nesse caso é importante utilizar ainda outras linhas para distingui-los (K_β, L_α, etc.). Porém, as linhas seguintes à primeira costumam apresentar intensidades muito inferiores, de modo a dificultar sua detecção. Uma maior resolução espectral, portanto, é necessária para identificar de modo preciso a composição de

uma amostra heterogênea. O EDS distingue a maioria das linhas espectrais dos elementos, entretanto há casos em que a superposição não consegue ser resolvida – por exemplo SK_α/PbM_α, TiK_α/BaL_α,SiK_α/SrL_α e PK_α/ZrL_α[33] – e o WDS se apresenta como melhor alternativa para realização da análise, pois apresenta maior resolução, aproximadamente 10 eV contra ~120eV para o EDS.

Para a quantificação dos elementos utilizam-se padrões específicos, tanto na análise de EDS como no WDS, que devem possuir em sua composição o elemento analisado, de modo a conter as linhas de seus espectros característicos. Sendo o padrão, uma porção do elemento em sua forma pura, pode-se conhecer sua intensidade de raios X emitidos. Nos casos em que não é possível utilizar um elemento isolado, utiliza-se uma substância na qual o elemento analisado está presente e cuja composição é conhecida, de modo a correlacionar a intensidade dos raios X emitidos com a proporção molecular do elemento analisado. A intensidade emitida pelo padrão é normalizada para 100% e comparando-se com o espectro da amostra, pode-se determinar a composição química, com precisão de até ±1% [33].

2.1.2 Espectroscopia dispersiva de comprimento de onda (WDS)

O WDS utiliza o fenômeno da difração de Bragg para selecionar os comprimentos de onda de interesse e direcioná-los ao detector, em geral um contador proporcional. Desta forma, o WDS identifica os elementos separadamente. Esta técnica apresenta maior resolução espectral em comparação ao EDS, sendo uma melhor ferramenta para determinação da composição química.

Por apresentar, ainda, uma maior relação entre a intensidade dos picos com a intensidade do background no espectro, o WDS possibilita uma maior precisão na medida, além de menores limites de detecção, atingindo até 1ppm (parte por milhão = 10^{-6}) contra 0,1% (10^3ppm) no EDS, sendo capaz de determinar inclusive elementos traços.[33]

Tabela 2 - Comparação das vantagens das análises químicas por EDS e WDS.

EDS	Vantagem	WDS
Menor tempo de análise	×	Maior tempo de análise
Maior volume de informação/análise (elementos medidos simultaneamente)	×	Menor volume de informação/análise (Elementos medidos separadamente)
Menor resolução espectral (~120ev)	×	Maior resolução espectral (~10 eV)
Menor relação pico-background	×	Maior relação pico-background
Maior limite de detecção (0,1% = 10^3ppm)	×	Menor limite de detecção (1ppm)

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Difração de raios X de monocristal

A difração de raios X de monocristal (DRX) é a técnica mais poderosa de determinação da estrutura cristalina dos materiais. Nessa técnica, um pequeno cristal, de dimensões micrométricas,[34] é montado num suporte e posicionado em frente a um feixe de raios X, que por sua vez é gerado num tubo a vácuo em alta tensão, e cujo feixe se faz passar por um colimador e um monocromador antes de atingir a amostra. Os processos de geração de raios X, suas propriedades, interação com a amostra e detecção são amplamente descritos na literatura.[35]

Ao atingir a amostra, o feixe é difratado em todas as direções, segundo a lei de Bragg,[34] como mostra a Figura 10 e a equação 1 abaixo, em que *n* é a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência/reflexão sobre os planos cristalinos.

$$n\lambda = 2d_{hkl}sen\theta \quad (1)$$

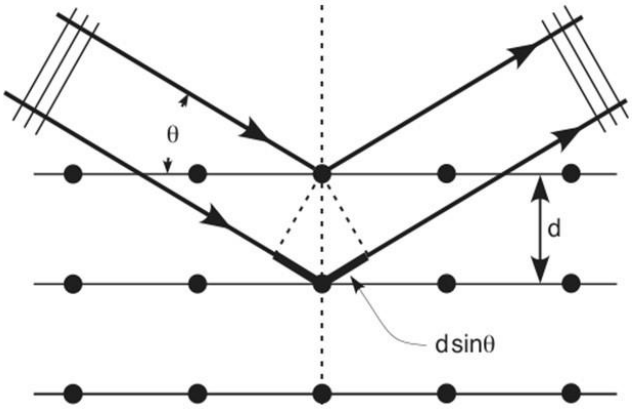

Figura 10 - Ilustração da Lei de Bragg. A diferença de caminho entre os raios difratados por planos adjacentes separados por *d* deve ser igual a um múltiplo inteiro de λ para haver interferência construtiva.
Fonte: Elaborada pelo autor-

Os raios X difratados interferem entre si e geram em todo o espaço no entorno do cristal um padrão de pontos – conhecido como rede recíproca – que são os máximos de intensidade resultado das interferências construtivas dos raios difratados [32]. É importante mencionar que os raios X não são difratados pelos núcleos, mas pela densidade eletrônica distribuída periodicamente pela rede cristalina [35]. A Figura 11 mostra um detalhe do equipamento, e da montagem do cristal para a medida.

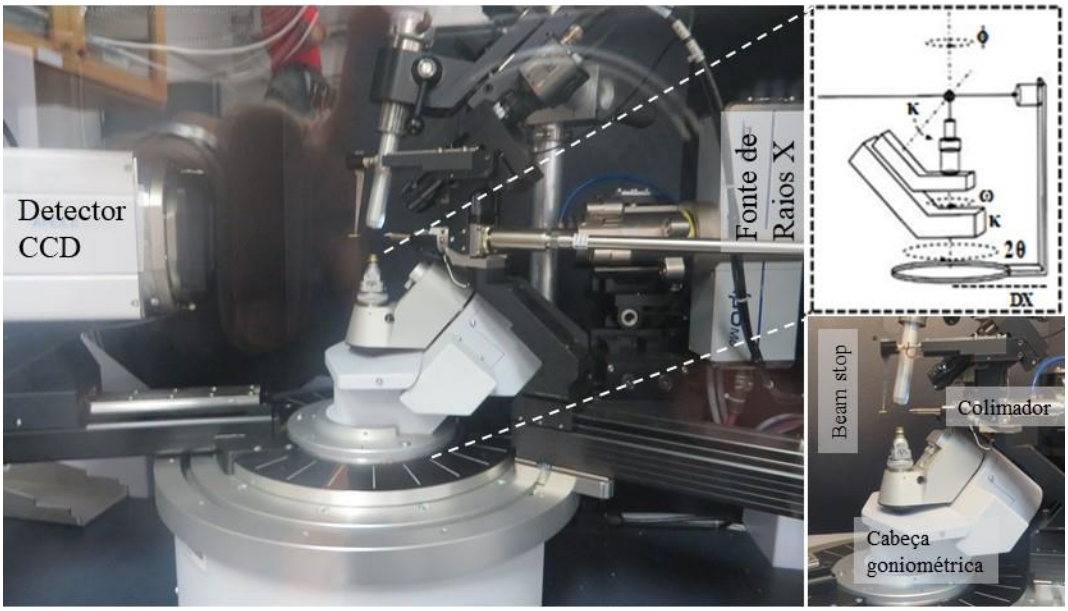

Figura 11 - Fotografia da parte interna do difratômetro Bruker Apex II. À direita um esquema da geometria de 4 círculos e um detalhe da cabeça goniométrica.
Fonte: Foto e elaboração do autor.

Matematicamente, diz-se que o padrão de pontos gerados pela difração corresponde à transformada de Fourier das densidades eletrônicas no interior do cristal. Isto significa que a distribuição dos pontos na rede recíproca guarda estreita relação com as posições atômicas no

cristal, de modo que mensurando o padrão de difração se pode determinar corretamente a estrutura cristalina.[36]

É preciso ter em conta uma série de efeitos que podem interferir na qualidade da determinação da estrutura cristalina. Um desses efeitos é a absorção de raios X, que ocorre principalmente nos casos de cristais grandes, ou de amostras que contém elementos com número elevado de elétrons.[32,36] Esse é o caso dos minerais do grupo da romeíta, que apresentam grande número de elementos em sua composição, com significativa presença de substituições, além da existência de átomos pesados, com mencionado anteriormente.

O fenômeno de absorção causa uma alteração nos valores de intensidade de raios X coletados no detector, uma vez que a intensidade total da radiação que deixa a amostra é menor do que a da radiação incidente. É preciso atribuir corretamente, portanto, um fator de correção, e há uma série de métodos que se destinam a esse fim. O método utilizado neste trabalho foi o SADABS.[37]

Uma vez que os pontos de máximo de intensidade são, fisicamente, locais de interferências de ondas eletromagnéticas, logo estas podem ser representadas por uma função com uma intensidade e uma fase. Entretanto, nos instrumentos de DRX não se pode medir a fase associada a cada ponto da rede recíproca, e sim sua intensidade somente. Sem essa perda de informação (que é conhecida em cristalografia como “o problema das fases”), a estrutura cristalina seria conhecida automaticamente. Desta forma, é preciso um método para atribuir corretamente as fases aos máximos de intensidade coletados na medida.[34,36]

Essa solução do problema das fases se chama Resolução da Estrutura, e há um conjunto de métodos, que se aplicam melhor dependendo das condições do experimento. O método de solução de estrutura utilizado nesta pesquisa foi o método de Patterson,[35,38] que se destina, com melhor eficiência, àqueles materiais que possuem átomos pesados em sua composição, como é o caso do elemento Sb nos minerais do grupo da romeíta.

Uma vez resolvida a estrutura, têm-se um modelo tridimensional aproximado das densidades eletrônicas dos átomos na amostra. O próximo passo é realizar uma série de ajustes, buscando fazer com que o modelo calculado reproduza o mais fielmente possível os dados experimentais. Isso se chama Refinamento Estrutural, e é realizado através do método de mínimos quadrados não lineares,[39] que se realiza em um processo iterativo no qual as variáveis relevantes (posição atômica, parâmetros de deslocamento atômico, etc) são ajustadas.

Ao atingir o ajuste final no qual as mudanças nos paramentros são menores do que um certo limite, o refinamente se considera concluído e o modelo obtido provêos valores dos parâmetros de rede e das coordenadas cristalográficas dos átomos, bem como seus parâmetros de deslocamento térmico, distâncias interatômicas, e demais propriedades físicas calculadas para o composto analisado.

No caso da identificação e análise de minerais, é importante utilizar as informações cristalográficas para confirmar ou complementar o resultado das análises químicas e espectroscópicas. Para os minerais do grupo da romeíta, por exemplo, aplica-se o modelo deValência de Ligação (do inglês, *bondvalence*)[40] a partir das distâncias inter-atômicas extraídas do modelo refinado para estimar a valência média de cada sítio na estrutura cristalina, e assim distinguir entre os diferentes ocupantes possíveis para aquela posição cristalográfica.

2.2.1 Método de correção por absorção – SADABS

Nas análises de difração de raios X de monocristal, durante a integração dos dados, que ocorre após a coleta dos mesmos, a correção por absorção de raios X foi calculada usando o programa *SADABS*[c], da Bruker.[37] A absorção de raios X pela amostra altera a medição das intensidades detectadas, portanto é um erro sistemático que o processo de correção busca resolver. Este efeito é mais acentuado quando o cristal possui grandes dimensões ou ainda quando este é composto de elementos pesados, ou seja, elementos com elevado número atômico. Este é o caso do mineral analisado neste trabalho, no qual um dos seus elementos principais é o antimônio, que é considerado um elemento pesado (Z=51). Contudo, para outros tipos de amostras, há outras causas para o efeito de absorção, como a variação no volume do cristal irradiado, inomogeneidade do feixe incidente ou ainda a absorção pelo suporte do cristal.

O programa SADABS baseia-se no método de Blessing.[41] Este é um método semi-empírico uma vez que depende de medidas de intensidade adicionais, isto é, a correção é possível quando se possui muitas medidas de intensidade de raios x difratados. Isto se aplica ao caso dos detectores de área da Bruker, por exemplo, em que se consegue grande redundância,[37] ou seja, várias medidas para cada reflexão equivalente.

---

[c] *Bruker/Siemens Area Detector ABSorption correction program*

2.2.2 Resolução de Estrutura – Método de Patterson

O método de Patterson, criado em 1934,[35,38] e que segue sendo utilizado nos programas de solução de estrutura, é descrito a seguir.

A função que descreve o espalhamento resultante de raios X de todos os átomos (j) numa cela unitáriapara um determinado conjunto de planos de difração (hkl) se chama fator de estrutura, representada porF_{hkl} na equação 2abaixo.[38]

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} \quad (2)$$

Em que f_j é o fator de espalhamento atômico para o átomo da posição (x_j, y_j, z_j). Por sua vez, a transformada de Fourier da densidade eletrônica (ρ_{xyz}) no ponto (x, y, z) da cela unitária é

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot e^{[-2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (3)$$

Em que V é o volume da cela unitária [38]. Quando F_{hkl} é conhecido, a transformada de Fourier acima pode ser computada para cada posição (x, y, z) na cela unitária, gerando uma "imagem" da densidade eletrônica.

Observa-se, então, que o problema das fases consiste, de modo simplificado, na obtenção de um termo exponencial adequado para cada reflexão (hkl) no padrão de difração.Isto ocorre porque o fator de estrutura é um número complexo e, portanto, não pode ser medido experimentalmente. Mede-se somente a intensidade (I_{hkl}), de acordo com a relação abaixo:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (4)$$

Se as intensidades observadas, sem suas respectivas fases, forem usadas na transformada de Fourier da equação 3 acima, têm-se uma nova função (P_{uvw}), que Patterson interpretou como sendo um "mapa das distâncias de ligação" da cela unitária, em lugar do mapa dos átomos que se obteria na série de Fourier convencional.

$$P_{uvw} = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cdot \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (5)$$

O que o fator 2 mostra que apenas metade do espaço recíproco é utilizado, devido à lei de Friedel[d35]. Observa-se que o termo no somatório em P_{uvw} é o produto do termo no somatório em ρ_{xyz} por ele mesmo. A interpretação da função de Patterson se baseia na propriedade da transformada de Fourier ($\Im$) de que a multiplicação de funções no espaço

[d] A lei de Friedel estabelece que reflexões de Bragg que se relacionam por um centro de inversão possuem módulos de fatores de estrutura e intensidade idênticos, porém ângulos de fase opostos. Isto é, o espaço recíproco é sempre centrossimétrico, na ausência de difração anômala.

recíproco resulta em convolução de funções no espaço direto, e vice-versa, segundo as equações 6 a seguir:

$$\Im[f(x)\otimes g(x)] = \Im[f(x)]\Im[g(x)] \quad (6\text{-a})$$

$$\Im[f(x)g(x)] = \Im[f(x)]\otimes\Im[g(x)] \quad (6\text{-b})$$

Portanto P_{uvw} representa uma convolução das densidades eletrônicas entre um determinado par de átomos (x, y, z) e (u, v, w), na cela unitária, como mostra a equação 7:

$$P_{uvw} = \int_{V=0}^{\infty} \rho_{x,y,z}\rho_{x-u,y-v,z-w}dV \quad (7)$$

O assim chamado "mapa de Patterson" (Figura 12) é computado diretamente a partir das intensidades observadas e contém picos que correspondem à todas as distâncias interatômicas na cela unitária. Cada vetor (u, v, w) tem sua origem na própria origem da função de Patterson.

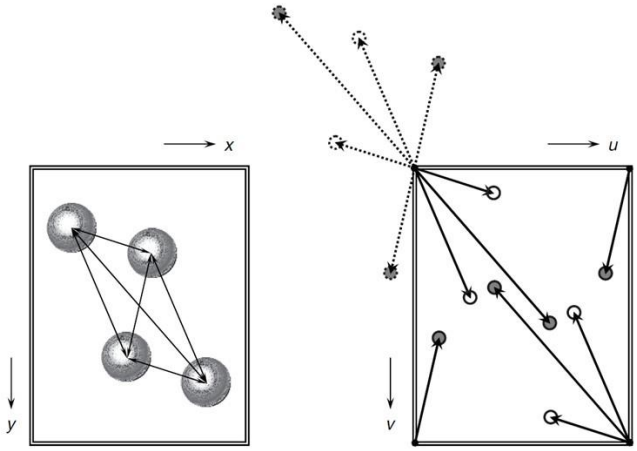

Figura 12 - Mapa de Patterson bidimensional. À esquerda, átomos na cela unitária (x,y). À esquerda, vetores de ligação no espaço recíproco (u,v). Os vetores na origem são mostrados transladados para o interior da cela unitária.
Fonte: Adaptada de PECHARSKY;ZAVALIJ.[35]

Cada pico na função de Patterson corresponde ao produto das densidades eletrônicas do par de átomos representado por cada vetor. É difícil distinguir entre elementos com números atômicos semelhantes, porém os elementos pesados se distinguem pelo maior comprimento do vetor a eles associados, e se pode determinar as distâncias de separação entre os elementos pesados e os átomos vizinhos, oferecendo um ponto de partida na determinação da estrutura. A partir disto é mais fácil inferir as posições dos demais átomos na estrutura.

O mapa tridimensional de distâncias de ligação é utilizado para se determinar as fases dos termos F_{hkl}, através das inclinações dos vetores (u, v, w) no espaço. Distinguindo o par de átomos envolvidos e as fases, determinam-se os F_{hkl} e, através da transformada de Fourier mostrada anteriormente, pode-se reconstruir as posições dos átomos na cela unitária.[38]

Por fundamentar-se no produto das densidades eletrônicas de cada par de átomos ligados, o método de Patterson aplica-se, com melhor eficiência, àqueles materiais que possuem átomos pesados em sua composição (número elevado de elétrons), como é o caso do elemento Sb nos minerais do grupo da romeíta. Por isso foi escolhido como o método de resolução de estrutura utilizado nesta pesquisa.

2.2.3 Refinamento estrutural – Método dos Mínimos Quadrados

Na técnica de difração de raios X de monocristal, em que cada intensidade pode ser medida independentemente, estas podem ser usadas num procedimento de mínimos quadrados não lineares para refinar as variáveis estruturais.[38]

Este procedimento iterativo se dá através de ciclos de ajustes, e alguns parâmetros são utilizados para medir a qualidade do refinamento tais como os fatores residuais (ou "fatores R"). Os dois fatores residuais são: o fator não ponderado *R*, baseado em *F*; o fator ponderado *wR*, baseado em F^2. No programa SHELXL [42] estes fatores são representados por R_1 e wR_2, respectivamente. Os fatores R_1 e wR_2 são calculados da seguinte maneira[14]:

$$R_1 = \frac{\sum(|F_O| - |F_C|)}{\sum|F_O|} \quad (8)$$

$$wR_2 = \left[\frac{\sum w\left(|F_O|^2 - |F_C|^2\right)^2}{\sum w|F_O|^2}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Em que F_O e F_C são os módulos dos fatores de estrutura observados e calculados, respectivamente, e *w* é o peso. O peso *w* é derivado dos desvios padrões das reflexões medidas e expressa a confiança que se possui em cada reflexão.[39] Quando estes índices residuais se aproximam de zero, o modelo teórico, obtido na resolução da estrutura, reproduz com maior aproximação os dados medidos.

Ao final do processo de refinamento da estrutura, a confiabilidade do modelo pode ser avaliada pelos fatores R e a "qualidade de ajuste" (do inglês, *goodness of fit*) representado por GOF ou S, calculado da seguinte forma:

$$S = \left[\frac{\sum w\left(|F_O|^2 - |F_C|^2\right)^2}{(N_R - N_P)}\right] \quad (10)$$

Em que N_R é o número de reflexões independentes e N_P é o número de parâmetros refinados. Teoricamente, para um ajuste correto do modelo com os dados, o valor de *S* deve se aproximar de 1.

2.2.4 Modelo da Valência de Ligação (*BondValence*)

O Modelo da Valência de Ligação (do inglês, *bond valence model*) é um método de determinação da valência de um átomo central ocupante de um sítio numa estrutura, e funciona ainda como indicativo da força de ligação entre um par de átomos M – L, onde M é o átomo central (em geral metálico) e L é um ligante. Uma valência parcial é atribuída a cada ligação entre M e os átomos coordenados a ele.[40] Nesse modelo, nenhuma distinção é feita entre ligações iônicas ou covalentes. As valências de ligação (*s*) podem ser calculadas da seguinte forma:

$$s = \exp[(r_0 - r)/b] \tag{11}$$

Em que *s* é a valência de ligação (*bond valence*), r é a distância experimental entre os átomos, r_0 e *b* são constantes determinadas para cada par iônico, e estão disponíveis na literatura, sendo que r_0 é o comprimento de uma ligação simples entre os átomos considerados e *b* depende das propriedades físicas do par iônico envolvido. As valências de ligação *s* são medidas em unidades de valência (v.u.[e]). Tabelas de constantes de valências de ligação para cada par átomo-ligante estão disponíveis em *www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters/*.[43]

A teoria geral é a de que a soma de todas as valências de ligação em torno do átomo central é igual à valência deste mesmo átomo (*V*), ou seu estado de oxidação. Ou seja,

$$V = \sum_i s_i \tag{12}$$

Onde *i* representa cada ligante coordenado ao átomo central. Para o caso em que todos os ligantes são idênticos, tem-se simplesmente:

$$V = Ns \tag{13}$$

Em que *N* é o número de coordenação do átomo central.

É usual utilizar o Modelo de Valência de Ligação para confirmar os elementos presentes em estruturas recém determinadas. No caso de minerais como os aqui analisados, costuma-se utilizar este método para distinguir, por exemplo, entre O^{2-}, OH^- ou H_2O presentes na estrutura, ainda que os hidrogênios não sejam detectados na densidade eletrônica medida.

[e] v.u. = *valence units*, unidades de valência.

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, que possui aplicações no estudo de diversos tipos de materiais, e tem sido muito utilizada na identificação de espécies minerais.

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por lasers intensos com comprimentos de onda em geral na região UV-VIS[f], mas também pode ser no infravermelho próximo, e a luz espalhada pode ser observada em diferentes configurações[44].A seguir é exibido o arranjo onde a radiação espalhada é observada, em diversos equipamentos, na direção perpendicular à do feixe incidente, como mostra a Figura 13. É importante frisar que muitos equipamentos utilizam configurações geométricas diferentes da mostrada, porém o princípio de funcionamento é fisicamente análogo, e a Figura 13 é apropriada para ilustrar o seu funcionamento.

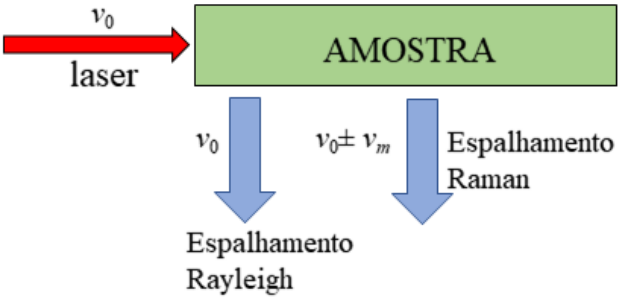

Figura 13 - Esquema do mecanismo da espectroscopia Raman
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se a existência de um feixe espalhado com frequência igual à do feixe incidente (Rayleigh), e outra emissão menos intensa com frequência $\nu_0 \pm \nu_m$ (Raman). Para compreender a origem do espalhamento Raman, considera-se, inicialmente, a variação do campo elétrico da onda eletromagnética (laser) com o tempo:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{14}$$

Em que E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a frequência do laser. Ao incidir sobre um par de átomos ligados, esse campo induz um momento de dipolo elétrico:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \tag{15}$$

Em que α é a polarizabilidade. Se a molécula vibra com uma frequência ν_m, então o deslocamento é dado por [45]:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t) \tag{16}$$

[f] Ultravioleta-visível

Em que q_0 é a amplitude vibracional. Para pequenas oscilações, considera-se α uma função linear de q, tomando-se os primeiros termos da expansão:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q + \cdots \tag{17}$$

Portanto, a expressão para o momento de dipolo fica:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q\, E_0 \cos(2\pi \nu_0 t)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0\, E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_m t) \tag{18}$$

Pode-se ainda reescrever a expressão acima para evidenciar os termos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0\, E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \tag{19}$$

O primeiro termo representa um dipolo oscilante e é conhecido como o Espalhamento Rayleigh, que é intenso e possui a mesma frequência do feixe incidente. O segundo termo é chamado Espalhamento Raman, que é mais fraco (~10^{-5} do feixe incidente) e possui frequências $\nu_0 \pm \nu_m$. As linhas $\nu_0 - \nu_m$ e $\nu_0 + \nu_m$ são chamadas, respectivamente, de Stokes e Anti-Stokes. Desta forma, em espectroscopia Raman, mede-se a frequência vibracional como um deslocamento da frequência incidente (ν_0). Para ser ativo no Raman, a taxa de variação da polarizabilidade da molécula com o deslocamento ($\partial\alpha/\partial q$) deve ser diferente de zero.

Ao absorver energia, eleva-se a energia da molécula até um estado energético virtual, que é transitório, e então a molécula emite energia estabilizando-se num estado vibracional diferente. A primeira linha Stokes, por exemplo, representa uma transição entre os estados $n = 0 \rightarrow n = 1$, enquanto a primeira linha Anti-Stokes corresponde a $n = 1 \rightarrow n = 0$. Devido à maior população de moléculas no estado $n = 0$ em relação ao estado $n = 1$[45], as linhas Stokes são mais intensas, como mostra a Figura 14. Como essas linhas fornecem a mesma informação, costuma-se medir apenas as linhas Stokes do espectro. No espalhamento Rayleigh, por sua vez, a molécula retorna ao estado fundamental.

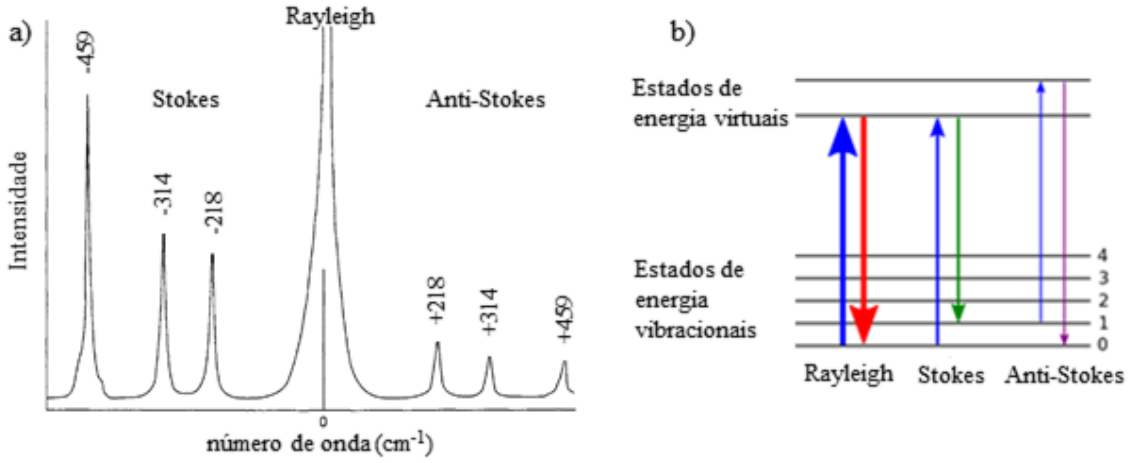

Figura 14 - a) espectro Raman de CCl_4; b) transições dos estados vibracionais durante a absorção e emissão de radiação.
Fonte: a) Adaptada de FERRARO [45]; b) Elaborada pelo autor.

Em uma molécula poliatômica, as vibrações ocorremsimultaneamente em múltiplas direções. Contudo, pode-se considerar o movimento complexo executado como a superposição de vários movimentos mais simples. Quando a vibração se dá na direção da ligação entre os núcleos dos átomos, esta se chama "estiramento" (do inglês, *stretching*). Alternativamente, quando a vibração ocorre em direção perpendicular ao eixo da ligação, se chama "flexão" (do inglês, *bending*).[46] A Figura 15 mostra as vibrações nas moléculas de H_2Oe CO_2, com os seus respectivos valores de *k* em cm^{-1}.

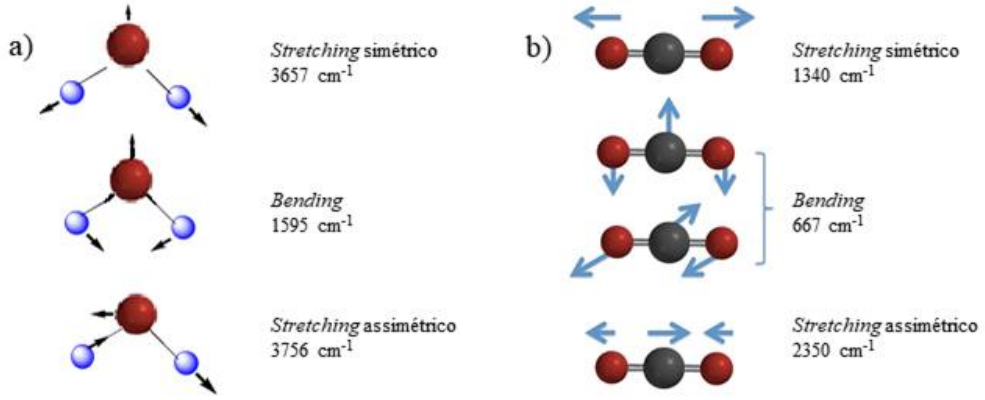

Figura 15 - Vibrações nas moléculas de a) H_2O e b) CO_2.
Fonte: Elaborada pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS E OCORRÊNCIAS

Para execução deste projeto, foram realizados trabalhos com amostras coletadas em diversas ocorrências, bem como amostras-tipo, algumas já obtidas previamente e outras obtidas posteriormente por intercâmbio com museus, e amostras obtidas durante novos trabalhos de campo em localidades brasileiras.

As amostras mostradas na Figura 16 foram fornecidas pelo colaborador Dr. Marco Ciriotti, do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Torino e representante da Itália na CNMNC. As amostras foram codificadas com as iniciais do fornecedor: MC1, MC2 e MC3.

Figura 16 - Amostras MC1-3. Fotografias tiradas no IFSC-USP.
Fonte: Foto do autor.

As localidades fornecedoras dos minerais são descritas a seguir:

- *Kalugeri Hill*, Vale de Babuna, cordilheira*Jakupica*, assentamento de *Nezilovo*, cidade: *Veles*, país: Macedônia (MC1)

Kalugeri Hill é uma localidade no centro da República da Macedônia, a 41° 34' de latitude norte e 21° 34' de longitude leste. Fica situada a 15km a noroeste do assentamento de *Nezilovo*, e é localidade tipo do mineral Nezilovita. Possui 13 minerais válidos catalogados. A Figura 17 mostra a localização de *Kalugeri Hill*.

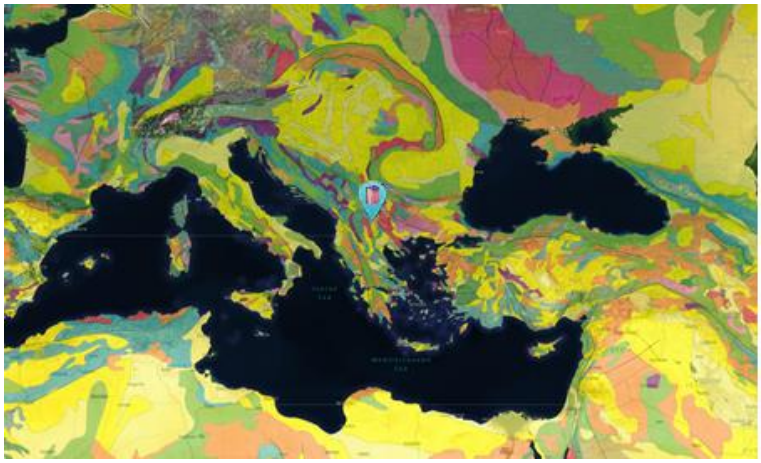

Figura 17 - Localidade de Kalugeri Hill, 41° 34' N, 21° 34' 'E.
Fonte: MINDAT. ORG. [70]

A amostra do grupo da romeíta caracterizada neste trabalho é a primeira desta espécie mineral a ser reportada para esta ocorrência.

- Mina de *Prabornaz*, comuna de *Saint Marcel*, Vale de *Aosta*, país: Itália (MC2 e MC3)

A mina de *Prabornaz* está localizada a noroeste da Itália, a 45° 40' 45" de latitude norte e 7° 26' 57" de longitude leste. Possui 65 minerais válidos catalogados, sendo a localidade tipo de 4 minerais válidos e a primeira localidade reportada de mais 2 minerais ou variedades ainda não aprovadas, incluindo o grupo da romeíta.A Figura 18 mostra a localização da mina de *Prabornaz*.

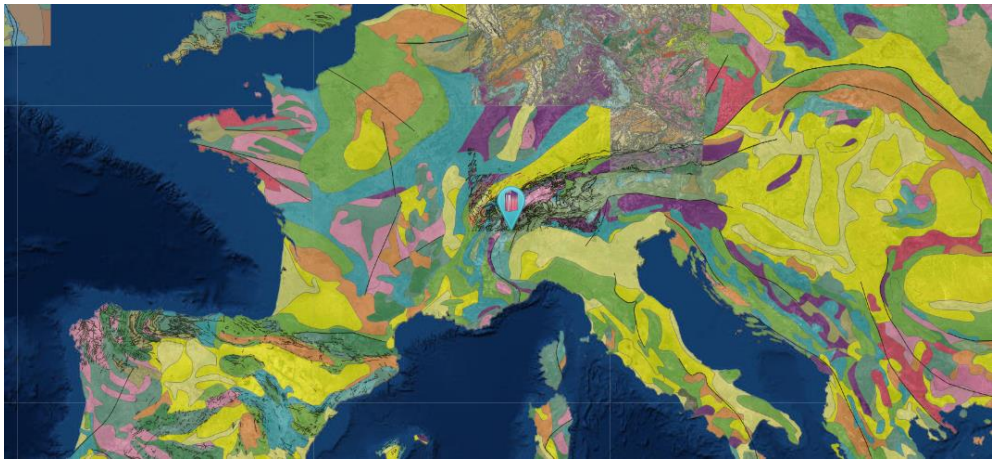

Figura 2 - Localidade da mina de Prabornaz, 45° 40' 45"N, 7° 26' 57"E.
Fonte: MINDAT.ORG. [71]

As concentrações de manganês de Prabornaz são restritas a uma unidade de quartzito de 4x8m de espessura de diversas litologias, que representam a parte basal da cobertura

sedimentar de um conjunto de ofiolito. Juntos, eles constituíram o Nappe do Piemonte, que foi metamorfizado até a facies eclogito nos tempos do Cretáceo e foi retrocedido no Terciário primitivo.

A unidade de quartzito é composta por uma sucessão de níveis siliciosos caracterizados por minerais portadores de Mn que refletem diferenças na composição química e fugacidade de oxigênio herdados dos sedimentos originais. A paragênese evoluiu durante o metamorfismo alpino multifásico que passava por um evento pré-eclogito de facies xisto azul, o principal evento de facies eclogitos e os vários estágios pós-eclogitos que terminavam nas facies xisto verde.

Essas concentrações de Mn foram posteriormente penetradas por várias redes de veios transversais e fraturas tardias que foram responsáveis pela mobilização de certos elementos, em particular, K, Sr e Ba.[47]

É uma região de rocha vulcânica, que data do período Cretáceo (66 – 145Ma) e que pode incluir intrusões hipabissais.[48]

3.2 MICROSSONDA ELETRÔNICA – WDS

As medidas de Microssonda eletrônica foram realizadas utilizando-se um equipamento de Microssonda Eletrônica CAMECA SX 100(Figura 19)pertencente ao Laboratório de Microssonda Eletrônica Dr. Michael J. Drake, localizado no Departamento de Ciências Planetárias da Universidade do Arizona – EUA (http://pirlwww.lpl.arizona.edu/~domanik/UA_Microprobe/Intro.html).

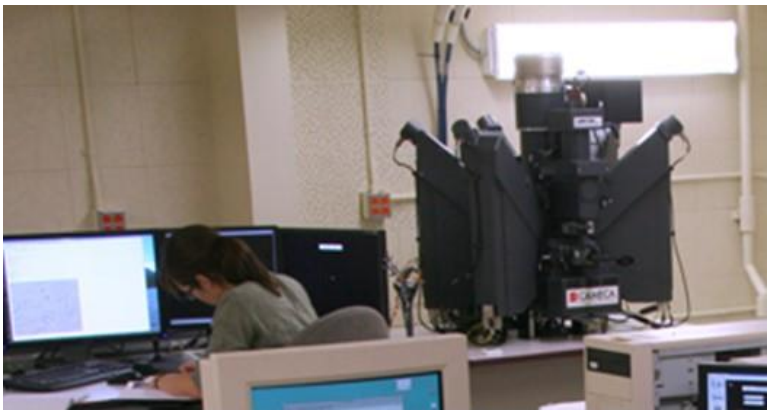

Figura 19 - Microssonda Eletrônica CAMECA SX 100.
Fonte: DRAKE ARIZONA MICROPROBE LABORATORY.[72]

As medidas foram realizadas utilizando o modo WDS, a resolução nas análises foi de aproximadamente 10eV.

Para a amostra MC1 utilizou-se voltagem de 25kV, corrente de 20nA, diâmetro do feixe de 1μm e os seguintes padrões: Ti: rutilo; F: MgF_2; Na: albita; Al: bas498 (*Basalt glass*); Fe: bas498 (*Basalt glass*); Si: wollastonita; Ca: wollastonita; Mn: rodocrosita; Pb: wulfenita; Cu: calcopirita; Zn: gahnita; Ce: REE3 (*glass*); Y: YAG garnet; U: UO_2; W: scheelita.

Para a amostra MC2 utilizou-se voltagem de 20kV, corrente de 20nA, diâmetro do feixe de 1μm e os seguintes padrões: F: MgF_2; Na: albita; Ca: anortita; Ce: REE3 (*glass*); Ti: rutilo; Mn: rodocrosita; Fe: faialita; Sb: estibinita; Nb: $LiNbO_3$; Th: ThO_2; U: UO_2.

Para a amostra MC3 utilizou-se voltagem de 20kV, corrente de 10nA, diâmetro do feixe de 5μm e os seguintes padrões: F: MgF_2; Na: albita; Ca: anortita; Mn: rodocrosita; Ti: rutilo; Fe: faialita; Sb: estibinita.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAL

As medidas de difração de raios X de monocristalforam realizadasutilizando o equipamento Bruker APEX II (Figura 20), pertencente ao grupo de pesquisa em Mineralogia e Cristalografia Dr. Robert T. Downs, localizado no Departamento de Geociências da Universidade do Arizona – EUA (https://www.geo.arizona.edu/xtal/group/index.htm)

Figura 20 – Difratômetro Bruker Apex II..
Fonte: UNIVERSITY OF ARIZONA. [73]

Para realização das medidas de difração de raios X de monocristal, primeiramente foram realizadas imagens das amostras para identificação e melhor visualização das amostras de minerais do grupo da romeíta. Foram tiradas tanto fotografias comuns quanto micrografias, utilizando-se uma lupa eletrônica do Laboratório de Petrologia Sedimentar (LABPETRO) localizado no Instituto de Geociências (IGc) da Universidade de São Paulo (USP) – Brasil (http://www2.igc.usp.br/labpetro/). As imagens são mostradas na Figura 21 a seguir:

Figura 21 -Micrografias das amostras MC1-3obtidas no LABPETRO-IGc-USP.
Fonte: Foto do autor.

Após este procedimento, foram selecionados e removidos alguns microcristais das amostras com o auxílio de lâminae agulha e montados sobre uma fibra capilar de vidro que foi acoplada a uma cabeça goniométrica para então obter os dados de difração.

Durante a coleta de dados na Universidade do Arizona, foi utilizada fonte de radiação de molibdênio (Mo), de comprimento de onda 0,71073Å, com distância de separação entre o cristal e o detector de 40.00 mm, e as medidas foram tomadas com resolução de 0,67Å. A abertura angular 2θ máxima foi de 64º.

A correção por absorção foi feita através do programa SADABS, realizada durante a integração dos dados após as medidas, com o *software*APEX2,[49] da Bruker.

A resolução das estruturas foi realizada utilizando o programa SHELX-TL[49] e o refinamento das estruturas foi realizado com o programa SHELXL,[42]utilizando a plataforma WinGX.[50] Escolheu-se o método de Patterson para a resolução de estrutura.

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A primeira coleta de dados foi realizada utilizando-se o SistemaRaman Thermo-Almega (Figura 22) e os lasers 532 e 780 nmpertencente ao grupo de pesquisa em Mineralogia e Cristalografia Dr. Robert T. Downs, localizado no Departamento de Geociências da Universidade do Arizona – EUA (https://www.geo.arizona.edu/xtal/group/index.htm).

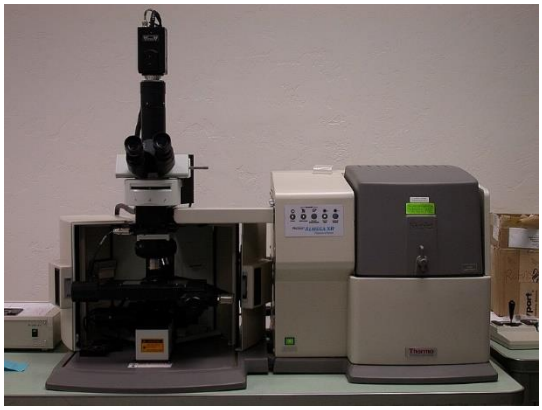

Figura 22 - Thermo-Almega microRaman system
Fonte: UNIVERSITY OF ARIZONA. [74]

O segundo conjunto de medidas foi realizado utilizando-se o equipamento Sistema HORIBA LabRAM HR Evolution, EMU LabRam (Figura 23), pertencente ao Centro de Caracterização de Espécies Minerais (CCEM), localizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo.

Figura 23 - Sistema HORIBA LabRAM HR Evolution.
Fonte: IFSC-USP [69]

As medidas foram realizadas para todas as amostras utilizando os lasers de 532, 633 e 785nm, com grades de difração de 600 e 1800 ranhuras/mm. As objetivas utilizadas foram de 10x e 50x. O diâmetro do feixe foi de 1 μm.

4 CÁLCULO DAS FÓRMULAS QUÍMICAS DOS MINERAIS

Este capítulo dedica-se a descrever todo o procedimento de cálculo das fórmulas químicas empíricas, a partir dos resultados da análise elementar fornecida pela técnica de Microssonda Eletrônica. O cálculo das fórmulas químicas se deu através de planilhas convencionais e do programa MINCALC,[51] a fim de confirmar a concordância dos resultados.

4.1 PROCEDIMENTO DE CÁLCULO UTILIZADO

O procedimento de cálculo das fórmulas químicas de minerais a partir de dados de microanálise (microssonda eletrônica) se encontra completamente descrito na literatura,[52] entretanto, é também resumido aqui. Este cálculo tem por objetivo determinar as proporções molares mínimas de cada elemento dentro da amostra, e por sua vez, a fórmula molecular mínima da mesma.

Inicialmente, a partir da análise química, que nesse caso foi realizado através da microssonda eletrônica, dispõe-se dos valores de massa percentual de cada elemento metálico na amostra, os quais representam a composição química das amostras estudadas e servem de ponto de partida para o cálculo. Para as três amostras, MC1, MC2 e MC3, foram realizadas medidas em 13, 11 e 11 pontos respectivamente.

Calcularam-se os valores médios das porcentagens em peso (wt%) para cada um dos elementos, e foi estimado o desvio padrão e o erro percentual para cada uma delas. O erro percentual é obtido apenas dividindo o desvio padrão pela média e multiplicando por 100, conforme a equação 20 abaixo. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

$$\%erro = \frac{\sigma}{wt\%_{med}} \times 100 \qquad (20)$$

Tabela 3 -Composição química, porcentagens em peso dos elementos e erro percentual.

Elemento	MC1		MC2		MC3	
	wt%	%erro	wt%	%erro	wt%	%erro
F	2,786	0,084	0,830	0,139	1,611	0,200
Na	3,048	0,055	0,785	0,038	0,913	0,054
Ca	11,015	0,017	11,115	0,009	10,440	0,021
Ce	0,004	1,345	11,897	0,031	-	-
Ti	0,004	1,481	8,371	0,021	1,753	0,142

(continua)

(continuação)

Mn	0,416	0,144	1,246	0,025	2,724	0,050
Fe	0,391	0,368	0,253	0,042	0,084	0,341
Sb	57,338	0,012	35,156	0,013	54,691	0,011
Nb	-	-	0,457	0,071	-	-
Th	-	-	0,368	0,104	-	-
U	0,007	1,559	0,693	0,086	-	-
O	17,303	0,006	20,046	0,001	17,254	0,009
Pb	0,022	1,454	-	-	-	-
Si	0,017	0,773	-	-	-	-
Zn	0,004	1,831	-	-	-	-
W	0,621	0,406	-	-	-	-
Al	0,055	0,522	-	-	-	-
Cu	0,005	1,521	-	-	-	-
Y	0,052	0,730	-	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar que, a partir dos erros percentuais mostrados, o conjunto de dados é confiável para o cálculo da fórmula química, uma vez que os erros são baixos (<2% para todos os valores medidos).

Também é comum apresentarem-se os valores percentuais de peso dos óxidos dos elementos. Esta representação na forma de óxido é útil pois assim também fica explícita a informação sobre a valência dos cátions envolvidos. Estes valores podem ser interconvertidos através de um fator de conversão característico para cada elemento, considerada sua valência. Por exemplo, para o elemento Fe, conhecendo-se $wt\%(Fe)$ deseja-se saber o valor de $wt\%(Fe_2O_3)$. Introduzimos a seguinte simbologia: M = metal, Ox = óxido; A = amostra. Matematicamente, define-se massa percentual do elemento metálico e massa percentual do óxido como:

$$wt\%(M) = \frac{m(M)}{m(A)} \times 100 \qquad \text{e} \qquad wt\%(Ox) = \frac{m(Ox)}{m(A)} \times 100 \tag{21}$$

Para um óxido metálico de fórmula molecular M_xO_y, tem-se que sua massa molecular é escrita como:

$$MM(Ox) = xMM(M) + yMM(O) \tag{22}$$

Em que $MM(M)$ e $MM(O)$ são as massas atômicas do elemento metálico e do oxigênio, respectivamente. Para este trabalho, considerou-se as massas atômicas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *Internation Union*

on Pure and Applied Chemistry).[53] Tem-se ainda que, pela fórmula molecular do óxido M_xO_y, o número de mols (n) do elemento metálico pode ser escrito como:

$$n(M) = xn(Ox) \tag{23}$$

O que significa, por exemplo, que em 1 mol de Fe_2O_3 existem 2 mols de Fe. Mas sabendo que o número de mols de um elemento ou substância é a razão entre a sua massa e a sua massa molar, a equação acima pode ser reescrita como:

$$\frac{m(M)}{MM(M)} = x\frac{m(Ox)}{MM(Ox)} \tag{24}$$

Ou ainda:

$$m(M) = x\frac{MM(M)}{MM(Ox)}m(Ox) \tag{25}$$

Agora, dividindo por $m(A)$ e multiplicando por 100, tem-se que:

$$\frac{m(M)}{m(A)} \times 100 = x\frac{MM(M)}{MM(Ox)}\frac{m(Ox)}{m(A)} \times 100 \tag{26}$$

Portanto:

$$wt\%(M) = x\frac{MM(M)}{MM(Ox)}wt\%(Ox) \tag{27}$$

Ou, inversamente:

$$wt\%(Ox) = \frac{1}{x}\frac{MM(Ox)}{MM(M)}wt\%(M) \tag{28}$$

Para o exemplo escolhido, conhecendo-se $wt\%(Fe)$ da Tabela 3, $MM(Fe)$ a partir da tabela periódica[53] e $MM(Fe_2O_3)$ calculado a partir da equação 22, o valor de $wt\%(Fe_2O_3)$ é:

$$wt\%(Fe_2O_3) = \frac{1}{2}\frac{159{,}7}{55{,}85} \times 0{,}391 = 0{,}559\% \tag{29}$$

Procedendo da mesma forma para todos os elementos, obtiveram-se os valores da Tabela 4 para as porcentagens em peso dos óxidos dos elementos e os respectivos erros percentuais.

Tabela 4 - Composição química, porcentagens em peso dos óxidos e erro percentual.

Óxido	MC1		MC2		MC3	
	wt%	%erro	wt%	%erro	wt%	%erro
F[g]	2,786	0,084	0,830	0,139	1,614	0,200
Na_2O	4,109	0,055	1,058	0,038	1,230	0,054
CaO	15,412	0,017	15,553	0,009	14,607	0,021
Ce_2O_3	0,004	1,345	13,935	0,031	-	-
TiO_2	0,007	1,481	13,963	0,021	2,924	0,142
MnO	0,537	0,144	1,609	0,025	3,517	0,050
Fe_2O_3	0,559	0,368	0,325	0,042	0,108	0,341

(continua)

[g] Por tratar-se de um ânion, o elemento F não é convertido em óxido para se efetuar o cálculo de wt%.

(continuação)

Sb_2O_5	76,168	0,012	46,701	0,013	72,652	0,011
Nb_2O_5	-	-	0,654	0,071	-	-
ThO_2	-	-	0,419	0,104	-	-
UO_2	0,008	1,559	0,786	0,086	-	-
PbO	0,024	1,454	-	-	-	-
SiO_2	0,036	0,773	-	-	-	-
ZnO	0,005	1,831	-	-	-	-
WO_3	0,783	0,406	-	-	-	-
Al_2O_3	0,104	0,522	-	-	-	-
CuO	0,006	1,521	-	-	-	-
Y_2O_3	0,067	0,730	-	-	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nesta tabela não existe a linha referente ao elemento O, uma vez que esta já se encontra contabilizado como parte dos óxidos dos elementos metálicos. Observa-se também que os valores de erro percentual na Tabela 4 não se alteram em relação aos valores da Tabela 3. Isso se deve ao fato de que ao se calcular as porcentagens de óxidos, apenas considera-se distribuída a massa de oxigênio para cada elemento metálico na amostra, sem alterar as proporções molares entre eles. Trata-se, portanto, apenas de uma mudança de representação, e não uma alteração dos valores obtidos no experimento.

Em seguida os valores médios das massas percentuais dos óxidos são multiplicados pelo percentual do cátion presente em cada óxido e divididos pelas massas atômicas de cada elemento para calcular as proporções atômicas em mol (n) dos elementos na amostra. Por exemplo, ainda no caso do ferro:

$$n_{Fe} = \frac{wt\%(Fe_2O_3)\times\%(Fe/Fe_2O_3)}{MM(Fe)} \quad (30)$$

Os percentuais de cada elemento metálico (M) no óxido (Ox) podem ser calculados da seguinte forma:

$$\%\left(M/M_xO_y\right) = \frac{xMM(M)}{MM(M_xO_y)} \times 100 \quad (31)$$

Assim, obtiveram-se os valores da Tabela 5, para todos os cátions presentes neste cálculo:

Tabela 5 - Porcentagens em peso de cada elemento metálico no óxido

Cátion	Óxido	$\%\left(M/M_xO_y\right)$	Cátion	Óxido	$\%\left(M/M_xO_y\right)$
Na	Na_2O	$\%(Na/Na_2O) = 74{,}19\%$	U	UO_2	$\%(U/UO_2) = 88{,}15\%$
Ca	C	$\%(Ca/Na_2O) = 71{,}47\%$	Ta	Ta_2O_5	$\%(Ta/Ta_2O_5) = 73{,}14\%$

(continua)

(continuação)

Ce	Ce_2O_3	$\%(Ce/Ce_2O_3) = 85{,}37\%$	Sn	SnO	$\%(Sn/SnO) = 88{,}12\%$
Ti	TiO_2	$\%(Ti/TiO_2) = 59{,}94\%$	Sn	SnO_2	$\%(Sn/SnO_2) = 78{,}77\%$
Mn	MnO	$\%(Mn/MnO) = 77{,}45\%$	Pb	PbO	$\%(Pb/PbO) = 92{,}83\%$
Fe	FeO	$\%(Fe/FeO) = 77{,}73\%$	Si	SiO_2	$\%(Si/SiO_2) = 46{,}75\%$
Fe	Fe_2O_3	$\%(Fe/Fe_2O_3) = 69{,}94\%$	Zn	ZnO	$\%(Zn/ZnO) = 80{,}34\%$
Sb	Sb_2O_3	$\%(Sb/Sb_2O_3) = 83{,}54\%$	As	As_2O_3	$\%(As/As_2O_3) = 75{,}74\%$
Sb	Sb_2O_5	$\%(Sb/Sb_2O_5) = 75{,}28\%$	W	WO_3	$\%(W/WO_3) = 79{,}30\%$
Nb	Nb_2O_5	$\%(Nb/Nb_2O_5) = 69{,}75\%$	Co	Co_2O_3	$\%(Co/Co_2O_3) = 71{,}06\%$
Th	ThO_2	$\%(Th/ThO_2) = 87{,}88\%$	Al	Al_2O_3	$\%(Al/Al_2O_3) = 52{,}92\%$
Y	Y_2O_3	$\%(Y/Y_2O_3) = 78{,}74\%$	Cu	CuO	$\%(Cu/CuO) = 79{,}89\%$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o exemplo da equação 30 considerando o elemento Fe, tem-se, portanto:

$$n_{Fe} = \frac{0{,}559 \times 0{,}6994}{55{,}85} = 0{,}007 \tag{32}$$

No próximo passo, agrupam-se os elementos segundo as posições que estes ocupariam na estrutura da romeíta, ou seja, segundo os sítios A, B, X e Y. Através de considerações de raio atômico, valência[54] e número de coordenação, pode-se afirmar que, para o exemplo da amostra MC1, os cátions Na, Ca, Ce, Mn, Pb, Cu, Zn, Y e U pertencem ao sítio A e os cátions Sb, Ti, Al, Fe, Si, W pertencem ao sítio B. Assim, somando-se os valores de proporção molar para os cátions do sítio B, obtêm-se um valor menor que 2.

$$n_B = \sum n(Sb, Ti, Al, Fe, Si, W) = 0{,}484 \tag{33}$$

Para cálculos químicos de minerais com a estrutura do pirocloro, considera-se a posição B completamente preenchida, admitindo-se vacâncias apenas no sítio A. De fato, a fórmula química para os minerais do supergrupo do pirocloro considera 2 átomos na posição B. Dessa forma, é necessário normalizar os valores para essa condição, isto é, efetuar uma multiplicação por um fator que altera os valores de íons da fórmula, a fim de se obter um valor condizente com a fórmula química, mas mantendo a proporção entre os elementos. Isso é feito encontrando-se um fator de normalização f, dividindo o valor da ocupação ideal pela ocupação calculada no sítio B:

$$f = \frac{2}{n_B} = 4{,}132 \tag{34}$$

De modo que, agora, o valor normalizado para o sítio B é:

$$n_B^* = f n_B = 2 \tag{35}$$

Este fator de normalização é multiplicado pelos valores de proporção atômica de cada cátion calculado, de modo a se obterem os valores finais a serem utilizados na fórmula do mineral.

$$\square = 2 - \sum n(Na, Ca, Ce, Mn, Pb, Cu, Zn, Y, U) = 2 - 1{,}719 = 0{,}281 \quad (36)$$

Resta, por fim, calcular os valores de proporções atômicas dos ânions presentes na fórmula. Isto se faz através do cálculo do balanço de carga, que utiliza o seguinte sistema de equações:

$$O + F + OH = 7 \quad (37\text{-a})$$

$$2O + F + OH = q \quad (37\text{-b})$$

A equação 37-a se refere à quantidade de ânions na fórmula química. Para os minerais do supergrupo do pirocloro, essa quantidade é preferencialmente7. Os ânions presentes são: oxigênio, flúor e hidroxila (OH^-). A equação 37-b, se refere ao total de cargas da fórmula. Como a fórmula deve ser neutra, o total de cargas positivas deve ser contrabalanceado pelas cargas dos ânions. Logo, as cargas dos oxigênios, flúor e hidroxilas, quando somadas, devem ser iguais à carga total dos cátions (q). O oxigênio possui carga -2, de modo que aparece multiplicado por 2 na equação.

Para o exemplo da amostra MC1, $q = 12{,}829e^-$.

$$O = 12{,}829 - 7 = 5{,}829 \quad (38)$$

Então, substituindo esse resultado na primeira equação(37-a), temos:

$$F + OH = 7 - 5{,}829 = 1{,}171 \quad (39)$$

Como já sabemos a quantidade de F, pelos cálculos realizados a partir dos dados da microssonda eletrônica na Tabela 4, temque ser:

$$F = 0{,}606$$

$$OH = 1{,}171 - 0{,}606 = 0{,}565 \quad (40)$$

Para comprovar o balanço de cargas, utilizamos a equação (37-b):

$$2O + F + OH = 11{,}658 + 0{,}606 + 0{,}565 = 12{,}829 \quad (41)$$

Assim, fica demonstrado que a fórmula calculada é eletricamente neutra e a molécula é eletricamente estável. Tendo-se determinado a quantidade de OH^- presente na fórmula, realocam-se estes OH^- nos sítios X e Y. Os átomos de O devem ocupar o sítio X e os de F devem ocupar o sítio Y. A fórmula então fica:

$(Ca_{1,14}Na_{0,55}\square_{0,28}Mn_{0,03})_{\sum=2,00}(Sb_{1,95}Fe_{0,03}W_{0,01}Al_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,83}OH_{0,17})_{\sum=6,00}(F_{0,61}OH_{0,39})_{\sum=1,00}$

Nesta fórmula, os cátions Ce^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Y^{3+} e U^{4+} não estão representados no sítio A, e os cátions Ti^{4+} e Si^{2+} não estão representados no sítio B. Isto é devido ao fato de que suas proporções molares normalizadas resultaram em valores menores que 0,01, e a fórmula é escrita considerando-se apenas duas casas decimais nos índices. Os elementos ou grupos (OH^-

) são representados da esquerda para a direita segundo a ordem decrescente de suas proporções atômicas.

De acordo com as regras de nomenclatura atualmente aceitas para os minerais do supergrupo do pirocloro, esta espécie é uma fluorcalcioromeíta, devido à predominância do ânion F^- na posição cristalográfica Y, a predominância do cátion Ca^{2+} na posição A e do cátion Sb^{5+} na posição B.

Realizando o mesmo procedimento para as demais amostras, foram obtidas as fórmulas químicas mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Fórmulas químicas calculadas para as amostras MC1-3.

MC1	$(Ca_{1,14}Na_{0,55}\square_{0,28}Mn_{0,03})_{\sum=2,00}(Sb_{1,95}Fe_{0,03}W_{0,01}Al_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,84}OH_{0,16})_{\sum=6,00}(F_{0,61}OH_{0,39})_{\sum=1,00}$
MC2	$(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})_{\sum=1,00}$
MC3	$(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})_{\sum=2,00}(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,55}OH_{0,45})_{\sum=6,00}(OH_{0,65}F_{0,35})_{\sum=1,00}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 CÁLCULO UTILIZANDO O PROGRAMA MINCALC

Visando corroborar o cálculo que foi feito acima,segundo o método descrito por Klein e Dutrow,[52] repetiu-se os procedimentos de obtenção das fórmulas químicas empíricas dos minerais analisados, desta vez utilizando-se o software MINCALC,[51] que é amplamente utilizado em geologia e mineralogia, para fins de comparação. Este programa possui uma rotina interna escrita para realizar cálculos semelhantes aos apresentados anteriormente, bem como uma biblioteca própria de constantes molares para cada elemento.

Inicialmente o software solicita que se insiram os valores de $\%wt$ dos óxidos medidos a partir da análise química. Utilizou-se, inicialmente, os dados da amostra MC1. Ao se inserir esses valores, completa-se com a quantidade de água do mineral, nesse caso estimada por diferença, isto é, completando-se com a água a porcentagem em peso da amostra.

Ao finalizar o preenchimento das quantidades de óxidos, o programa solicita que seja informada a quantidade de ânions na amostra, o que para todas as amostras que utilizamos foi sempre 7.

Em seguida o MINCALC mostra os resultados para o número de íons por fórmula, para cada elemento. Procede-se então à soma dos elementos que pertencem a cada sítio e verifica-se que para o sítio B, o somatório é diferente de 2.

Tabela 7 - Números de íons obtidos com o MINCALC para a amostra MC1.

Na^{+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Y^{3+}	Si^{2+}	Sb^{5+}	W^{4+}	F^{-}
0,572	1,186	0,033	0,030	0,009	0,003	0,003	2,032	0,015	0,633

Fonte: Elaborada pelo autor.

$$n_B = \sum n(Sb, Al, Fe, Si, W) = 2{,}089 \tag{42}$$

Para os cátions Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}, Ti^{4+} e U^{4+}, os números de íons calculados pelo MINCALC foram zero, dentro do limite de três casas decimais em que o programa opera.

Pelas mesmas razões discutidas anteriormente sobre a ocupação dos sítios, normaliza-se a fórmula para 2 cátions no sítio B. Multiplicando-se assim todos os cátions pelo fator de normalização da equação 43, obtêm-se a seguinte quantidade de cátions:

$$f = \frac{2}{n_B} = 0{,}9574 \tag{43}$$

Tabela 8 - Proporções atômicas normalizadas a partir dos resultados do MINCALC para amostra MC1.

Na^{+}	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Y^{3+}	Si^{2+}	Sb^{5+}	W^{4+}	F^{-}
0,545	1,135	0,032	0,029	0,008	0,003	0,003	1,945	0,014	0,606

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para se determinar os ânions, faz-se o mesmo cálculo que anteriormente, através do sistema de equações, e substituindo o valor do flúor normalizado. Encontram-se assim as quantidades de O e de OH^{-}. A fórmula então fica da seguinte maneira:

$(Ca_{1,14}Na_{0,55}\square_{0,28}Mn_{0,03})_{\sum=2,00}(Sb_{1,95}Fe_{0,03}W_{0,01}Al_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,84}OH_{0,16})_{\sum=6,00}(F_{0,61}OH_{0,39})_{\sum=1,00}$

Mais uma vez, pode-se constatar que esta fórmula coincide com aquela calculada “à mão” a partir das quantidades percentuais dos elementos. Isto serve para mostrar que a fórmula está correta, pois ambos os métodos convergem, e ainda serve para demonstrar a confiabilidade do software MINCALC.

Este mesmo procedimento de cálculo, em todas as suas etapas foi repetido para cada uma das 3 amostras de romeíta analisadas, e as suas fórmulas químicas completas determinadas foram, portanto, as que são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9 - Fórmulas químicas calculadas para as amostras MC1-3 utilizando o software MINCALC.

MC1	$(Ca_{1,14}Na_{0,55}\square_{0,28}Mn_{0,03})_{\sum=2,00}(Sb_{1,95}Fe_{0,03}W_{0,01}Al_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,84}OH_{0,16})_{\sum=6,00}(F_{0,61}OH_{0,39})_{\sum=1,00}$
MC2	$(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})_{\sum=1,00}$
MC3	$(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})_{\sum=2,00}(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,55}OH_{0,45})_{\sum=6,00}(OH_{0,65}F_{0,35})_{\sum=1,00}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que as fórmulas são exatamente iguais às que foram obtidas anteriormente, apresentando perfeita concordância entre si, dentro do grau de precisão utilizado.

Pode-se então determinar a nomenclatura das amostras, utilizando as regras de nomenclatura para o supergrupo do pirocloro.[4] Analisando as fórmulas acima, podemos constatar que a amostra MC1 é da espécie fluorcalciorome íta, pois apresenta predominância do elemento F na posição Y, predominância do íon Ca^{2+} na posição A, e predominância do íon Sb^{5+} na posição B. Já as amostras MC2 e MC3, são pertencentes à espécie hidroxicalciorome íta, pois apresentam predominância do grupo OH^- na posição Y, predominância do íon Ca^{2+} na posição A, e predominância do íon Sb^{5+} na posição B.

Não se identificou, portanto, nenhum mineral novo dentre as amostras analisadas, uma vez que as espécies hidroxicalciorome íta e fluorcalciorome íta já são conhecidas e aprovadas pela IMA. Entretanto, neste trabalho, descreve-se pela primeira vez, de maneira completa, amostras de minerais do grupo da rome íta das ocorrências das quais foram obtidas.

Como foi visto no final do procedimento de cálculo das fórmulas, foi necessário realizar um cálculo de balanço de cargas para encontrar o valor correto de OH^- presente nas fórmulas. Ainda que o valor de H_2O tenha sido informado previamente no MINCALC (por diferença), essa correção foi necessária. Sendo assim, vale a pena saber qual a real porcentagem de água em peso presente na amostra.

Para descobrir esse valor, realiza-se o procedimento inverso. Primeiro divide-se o valor obtido de OH^- pelo fator de normalização, em seguida multiplica-se essa proporção molecular pela massa molecular. Assim se obtém a porcentagem mássica. No capítulo 6 faz-se uma discussão mais ampla acerca da presença de água nos minerais.

5 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

5.1 AMOSTRA MC1

Um cristal amarelo-alaranjado, de dimensões 0,10mm × 0,07mm × 0,04mm, foi selecionado para análise por DRX de monocristal usandoum difratômetro BRUKER APEX2, com detector CCD, monocromador de grafite, e radiação de Mo ($K\alpha = 0{,}71073$Å). Os parâmetros de rede finais foram baseados em 536 reflexões nos intervalos de índices de Miller $-18 \leqslant h \leqslant 7$, $-13 \leqslant k \leqslant 12$ e $-14 \leqslant l \leqslant 8$, e obtiveram-se os seguintes resultados: sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, a = 10.2881(13) Å , V = 1088.9(4)Å ^{3} e Z = 8.

Após a determinação da cela unitária, procedeu-se à coleta de dados, no qual o intervalo angular θ para coleta de dados foi de 3,4º a 40,1º. Um total de 976 reflexões foram coletadas, das quais 193 são reflexões únicas. A correção por absorção de raios X foi calculada usando o programa *SADABS*, da Bruker.

Em seguida, a estrutura foi resolvida com o programa *SHELXT-2014/15*[49] e modelo final foi refinado em F^2 usando método de mínimos quadrados não lineares implementados no programa *SHELXL-97*[42] usando parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos.

A Tabela 10 exibe os parâmetros obtidos no refinamento da estrutura cristalina da amostra MC1.

A ocupação das posições cristalinas foi calculada a partir dos dados de composição química obtidas na análise de microssonda eletrônica.Durante os primeiros ciclos de refinamento, a ocupações foram mantidas fixas. Os elementos Sb e Ti foram posicionados no sítio *B* (16c), e no sítio *A* (16d), foram posicionados os elementos Ca, Na e Pb. Devido à baixa concentração detectada na microanálise, Ce foi tratado como Pb durante o refinamento.

Posteriormente, permitiu-se a variação das ocupações dos elementos do sítio *A*e *B*, de modo a otimizar a qualidade do refinamento.

O modelo final, refinado com parâmetros de deslocamento anisotrópico para todos os átomos convergiu para R_1 = 0.016, wR_2 = 0.042 e e apresentou densidades residuais relativamente baixas. Observa-se que R_1 é aproximadamente igual a R_{int}. Em geral, considera-se que um refinamento ideal possua R_1=R_{int}.

Tabela 10 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido,amostra MC1.

Temperatura (K)	296(2)
Cor do cristal	Amarelo-alaranjado
Dimensões do cristal (mm)	$0{,}10 \times 0{,}07 \times 0{,}04$
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Fd\bar{3}m$ (#227, origem em 16c, $-3m$)
Dimensão da cela unitária (a)	10,2881(13) Å
Volume da cela unitária (V)	1088,9(4)Å ^{3}
Número de fórmulas por cela unitária (Z)	8
Densidade calculada (ρ)	5,026 g/cm^3
Coeficiente de absorção (μ)	11,74(5)mm^{-1}
F(000)	1493
Reflexões coletadas/únicas	976/193
Parâmetros	15
Índice de simetria (R_{int})	0,017
Qualidade de ajuste sobre F^2 (GOF)	1,176
Índices residuais finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0,016 , wR_2 = 0,042
Maior pico residual	0,86 e.Å $^{-3}$ a 0.50Å de Ti (16c)
Maior poço residual	-0.69 e.Å $^{-3}$ a 0.34Å de F (8b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinar a fórmula refinada, os conteúdos de O e OH do sítio *X* (48f) e o conteúdo de F e OH do sítio *Y* (8b) foram calculados segundo as exigências do balanço de carga. A seguir, na Tabela 11, são comparadas as fórmulas obtidas a partir da análise de microssonda e a fórmula obtida após o refinamento e balanço de carga. Como comentado na seção sobre análise de microssonda eletrônica, a amostra foi identificada como fluorcalcioroméita. Apenas pequenas variações foram observadas nas quantidades absolutas dos íons Na^+, Pb^{2+}, Sb^{5+}, Ti^{+4}, O^{2-} e OH^-, sem alterar, todavia, as quantidades molares relativas dos elementos (isto é, sem que a ordem dos elementos segundo suas quantidades molares se alterasse), o que poderia alterar a identificação da espécie mineral.

Portanto, pode-se observar que ambas as fórmulas são experimentalmente semelhantes, principalmente considerando a precisão da determinação química através da análise de microssonda eletrônica. Por exemplo, os erros percentuais para os cátions Na^+ e Pb^{2+} nesta análise foram, respectivamente, 0,13 e 0,76 (conforme dados da microanálise), sendo maior para o cátion Pb^{2+} uma vez que este íon se encontra em menor concentração na amostra, diminuindo a estatística de detecção e, portanto a precisão da medida. Os erros percentuais, contudo, são baixos (< 1%), e as fórmulas obtidas podem ser consideradas satisfatórias.

Tabela 11 - Fórmulas químicas calculadas para a Amostra MC1. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura.

a)	$(Ca_{1,28}Na_{0,56}\square_{0,14}Ce_{0,01}Pb_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,70}Ti_{0,30})_{\sum=2,00}(O_{5,87}OH_{0,13})_{\sum=6,00}(F_{0,77}OH_{0,23})_{\sum=1,00}$
b)	$(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,94}OH_{0,06})_{\sum=6,00}(F_{0,77}OH_{0,23})_{\sum=1,00}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 12 mostra as coordenadas atômicas e os parâmetros anisotrópicos de deslocamento térmico do refinamento. Os parâmetros térmicos dos átomos no mesmo sítio foram restringidos a terem os mesmos deslocamentos térmicos anisotrópicos. O parâmetro posicional *x*do sítio 48f é 0,3237(2), o que é bastante próximo do modelo ideal para os minerais do grupo do pirocloro (0,3125), conforme o que foi discutido na seção 1.1, o que permite inferir que a posição catiônica *A*possui geometria escalenoédrica trigonal e que os cátions posicionados em *B* ocupam o centro de octaedros regulares.[55]

Tabela 12 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento,amostra MC1.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)
Na1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)
Pb1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	0.0155 (4)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)	−0.0018 (3)
Sb1	0	0	0	0.00506 (10)	0.00506 (10)	0.00506 (10)	0.00506 (10)	−0.00021 (7)	−0.00021 (7)	−0.00021 (7)
Ti1	0	0	0	0.00506 (10)	0.00506 (10)	0.00506 (10)	0.00506 (10)	−0.00021 (7)	−0.00021 (7)	−0.00021 (7)
O1	$^1/_8$	0.3237 (2)	$^1/_8$	0.0101 (4)	0.0099 (6)	0.0106 (9)	0.0099 (6)	0	0.0049 (8)	0
F1	$^5/_8$	$^5/_8$	$^5/_8$	0.0163 (9)	0.0163 (9)	0.0163 (9)	0.0163 (9)	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura resultante após o refinamento é mostrada na Figura 24.

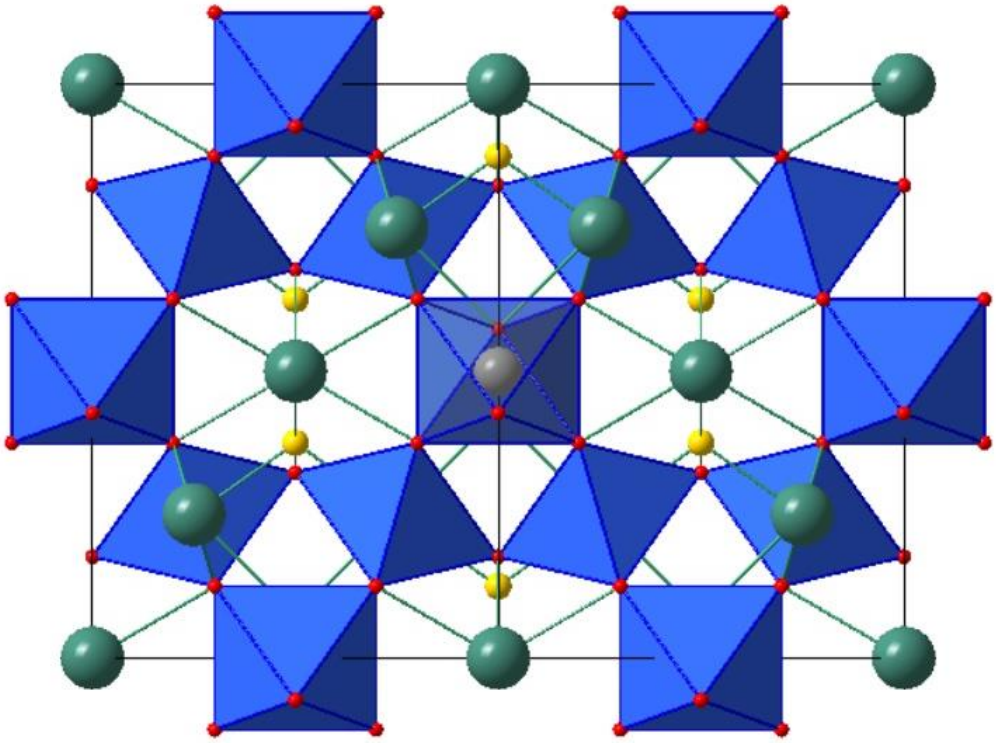

Figura 24 - Estrutura da fluorcalcioroméita (Amostra MC1) a partir do refinamento, visualizada através do eixo (100). Os átomos são representados nas seguintes cores: verde= Ca, Na e Pb; amarelo= F; vermelho= O; poliedros azuis= sítios octaédricos Sb-O; cinza= Sb, Ti. Um poliedro central foi deixado transparente.

Fonte: Elaborada pelo autor

5.1.1 Cálculo davalência de ligação

A Tabela 13 exibe algumas distâncias e valências de ligação (*bond valence*) selecionadas. O cálculo de *bond valence* (*s*) para o modelo refinado foi inicialmente realizado usando todos os parâmetros conforme publicados por Brown e Altermatt,[39] porém seguindo o que foi apontado por Atencio, Ciriotti e Andrade 21, optou-se também pela utilização dos parâmetros de Mills *et al.* (2009)[56] para os cátions do elemento Sb ligados ao oxigênio. Isto porque os autores mencionados relataram problemas ao calcular a valência para o sítio *B*, ocupado majoritariamente pelo átomo de Sb, em amostras de minerais do grupo da romeíta, os quais apresentavam valores muito elevados. Já os parâmetros para o par Pb^{2+} e F^{-} foram utilizados segundo o trabalho de Brese e O'Keeffe (1991).[57] Com os parâmetros corrigidos, esse problema foi resolvido, aproximando-se da valência encontrada na análise de microssonda eletrônica. Confirmou-se assim, a predominância de O^{2-} na posição *X* e a predominância de F^{-} na posição *Y*.

Tabela 13 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas,amostra MC1.

Ligação	Comprimento	s (v.u.)	Σ	Valência na *EMPA*[h]
A(16d) – X(48f)	2,5686(16)	0,1684 (×6)		
A(16d) – Y(8b)	2,2274(3)	0,2930 (×2)		
Σ			**1,59**	**1,60**
B(16c) – X(48f)	1,9704(9)	0,8258 (×6)		
Σ			**4,95**	**4,85**
X(48f) – A(16d)	2,5686(16)	0,1684 (×2)		
X(48f) – B(16c)	1,9704(9)	0,7780 (×2)		
Σ			**-1,89**	**-1,98**
Y(8b) – A(16d)	2,2274(3)	0,3036 (×4)		
Σ			**-1,21**	**-1**

Fonte: Elaborada pelo autor.

As pequenas variações observadas se devem à possíveis substituições de OH^{-} na posição *X* e de O^{2-} na posição *Y*. A análise do resultado descrito previamente permite supor ainda uma nova fórmula química corrigida para o mineral analisado, de modo a concordar com o *bond valence* e mantendo a coerência com o balanço de cargas. A Tabela 14 abaixo mostra a coerência das fórmulas obtidas anteriormente nas duas primeiras linhas (*a* e *b*), juntamente com a fórmula corrigida a partir do *bondvalence*, em destaque na linha *c*.

[h]*Electron Microprobe Analysis* – Análise por Microssonda Eletrônica

Tabela 14 - Fórmulas químicas calculadas para a amostra MC1. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento, c) corrigido a partir do *bondvalence*.

a)	$(Ca_{1,28}Na_{0,56}\square_{0,14}Ce_{0,01}Pb_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,70}Ti_{0,30})_{\sum=2,00}(O_{5,87}OH_{0,13})_{\sum=6,00}(F_{0,77}OH_{0,23})_{\sum=1,00}$
b)	$(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,94}OH_{0,06})_{\sum=6,00}(F_{0,77}OH_{0,23})_{\sum=1,00}$
c)	$\mathbf{(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,73}OH_{0,27})_{\sum=6,00}(F_{0,77}O_{0,21}OH_{0,02})_{\sum=1,00}}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2Análise complementar: Cálculo do número de elétrons por cela unitária

Esta não é uma análise essencial, porém como exercício e visando explorar outra maneira de observar os resultados obtidos no refinamento, procedeu-se ao cálculo dos números de elétrons na cela unitária, inicialmente realizando a estimativa diretamente a partir da fórmula química, e posteriormente segundo o método proposto por Julian[58]. Esse valor deve ser comparado ao F(000) exibido anteriormente na Tabela 10.

Utilizando a fórmula obtida no refinamento para a amostra analisada corrigida com o *bond-valence* (Tabela 14), e conhecendo-se os números atômicos dos elementos, pode-se calcular o número de elétrons por fórmula (n_{ef}), levando em conta as respectivas cargas dos íons. Isto se dá através de um somatório em que se consideram os produtos das quantidades molares de cada íon na fórmula pelo seu respectivo número de elétrons, da maneira a seguir:

$$n_{ef} = 1{,}29 \times 18 + 0{,}55 \times 10 + 0{,}05 \times 80 + 1{,}71 \times 46 + 0{,}29 \times 18 + 5{,}94 \times 10 + 0{,}77 \times 10 + 0{,}29 \times 10 + 0{,}29 \times 1 = 186{,}89\ e^{-}/fórmula$$

No cálculo acima considerou-se a quantidade total de ânions OH^- presentes nas posições *X* e *Y* (OH^-=0,29) e multiplicou-se separadamente para o átomo de hidrogênio e o ânion O^{2-}. Considerando que o número de fórmulas por cela unitária (Z) para os minerais do supergrupo do pirocloro, que possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$, é Z=8, obtêm-se o número de elétrons na cela unitária (N_e).

$$N_e = n_{ef} \times Z = 1495{,}12\ e^{-}/cela\ unitária$$

Nesse caso, como as ocupações parciais de cada íon nas posições cristalográficas já foram consideradas no cálculo de n_{ef}, não é necessário fazer o mesmo para o valor de Z, podendo-se utilizar o valor inteiro (Z=8).

Para essa amostra, após refinamento, o valor F000 obtido, conforme a Tabela 10 foi:

$$F_{000} = 1493$$

Esse número consta no arquivo .cif deste refinamento. Nota-se que o valor calculado e o valor de F000 diferem de apenas 0,14%, o que mostra que os cálculos correspondem com grande exatidão ao que foi obtido no refinamento.

Também se pode estimar o número de elétrons utilizando-se como ponto de partida os valores do parâmetro de cela (a) e da densidade experimental (ρ_{exp}) obtida no arquivo.cif.[58] Neste método, utilizam-se estes valores inicialmente para encontrar o número de fórmulas por cela unitária "real" (Z^*) e depois multiplicamos esse valor por n_{ef} para encontrar o número de elétrons "real" na cela unitária (N_e^*). Para essa amostra, os resultados foram:

$\rho_{exp} = 5{,}026\, g/cm^3$; $a = 10{,}2881$Å; $V = a^3 = 1.088{,}9$Å^3.

$N_A = 6{,}022 \times 10^{23} mol^{-1}$; $MM_{F.unit} = 411{,}4732\, g/mol$

$$\rho_{exp} = \frac{Z^* \times MM_{F.unit}}{V \times N_A}$$

$$Z^* = \frac{\rho_{exp} \times V \times N_A}{MM_{F.unit}} = 8{,}009$$

$$N_e^* = n_{ef} \times Z^* = 1496{,}80\, e^-/cela\ unitária$$

Para este cálculo, a massa molecular de uma fórmula ($MM_{F.unit}$) da amostra de romeíta em questão foi determinada a partir dos resultados da análise de microssonda eletrônica e dos valores de massas atômicas tabelados disponível na literatura[53], segundo a IUPAC. Observa-se que o valor de N_e^* calculado difere do valor de F000 apenas de 0,25%, o que é um erro bastante semelhante ao da primeira estimativa, de modo a confirmar que a qualidade do refinamento é perfeitamente aceitável.

5.1.3Análise complementar: Cálculo do difratograma de pó

Uma vez mais no intuito de mostrar as informações que se podem obter a partir dos dados do refinamento, foi calculado também o padrão de difração de pó baseado nos parâmetros cristalográficos obtidos no refinamento apenas da estrutura de MC1. O programa utilizado foi o *DIAMOND*,[59] e as 10 reflexões mais intensas são exibidas em destaque na Tabela 15. O difratograma, por sua vez, está mostrado na Figura 25. A coleta de dados de difração de pó não foi realizadadevido à raridade e à pequena quantidade de amostra disponível para se proceder à análise.

Tabela 15 - Padrão de difração de raios X de pó com os picos de maior intensidade, amostra MC1.

$d_{calc.}$ (Å)	$I_{calc.}$ (Å)	*hkl*	$d_{calc.}$ (Å)	$I_{calc.}$ (Å)	*hkl*	$d_{calc.}$ (Å)	$I_{calc.}$ (Å)	*hkl*
59.398	**37,63061**	**(1 1 1)**	17.390	7,768464	(1 3 5)	**11.502**	**14,58301**	**(0 4 8)**
31.020	**30,8385**	**(1 1 3)**	**15.510**	**47,60484**	**(2 2 6)**	**10.500**	**13,1817**	**(4 4 8)**
29.699	**100**	**(2 2 2)**	14.850	10,34254	(4 4 4)	0,99	10,08676	(2 2 10)
25.720	**22,85354**	**(0 0 4)**	13.394	8,069586	(1 3 7)	**0,8695**	**12,37906**	**(2 6 10)**
19.799	7,379574	(3 3 3)	12.860	8,509283	(0 0 8)	0,8573	6,557916	(4 8 8)
18.187	**57,97897**	**(0 4 4)**	**11.801**	**19,06272**	**(2 6 6)**	0,8133	5,58029	(0 4 12)

Fonte: Elaborada pelo autor.

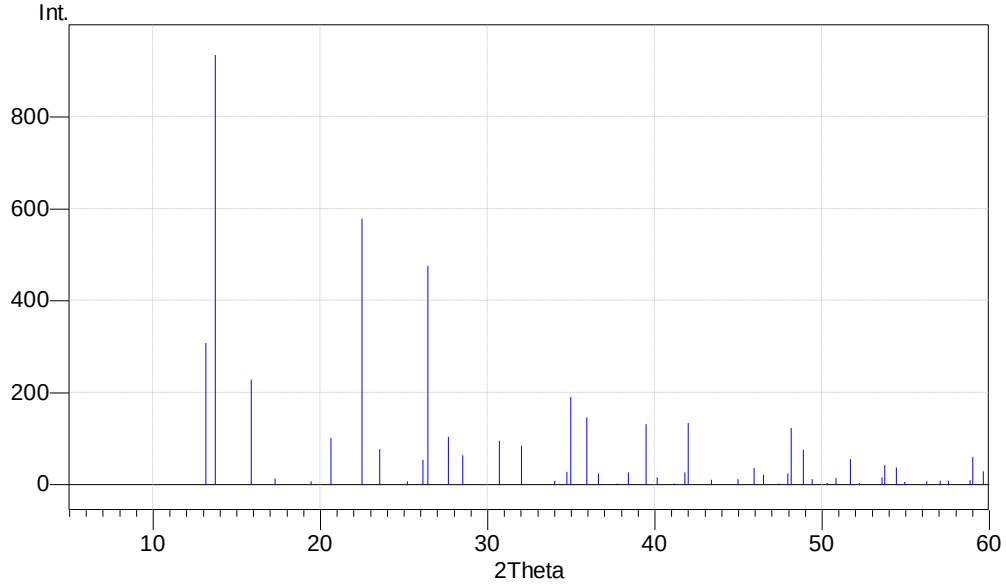

Figura 25- Difratograma calculado a partir do refinamento,amostra MC1.
Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Amostra MC2

Para essa amostra, bem como para as seguintes, utilizou-se a mesma estratégia de refinamento detalhada acima para a amostra MC1, portanto serão mencionados apenas os dados específicos do refinamento desta e das demais amostra, assumindo que os apectos gerais já são conhecidos.

Para esta análise foi selecionado um cristal amarelo-alaranjado de dimensões 0,02mm × 0,02mm × 0,01mm. Os parâmetros de rede finais foram baseados em 152 reflexões nos intervalos de índices de Miller $-13 < h < 9$, $-13 < k < 6$ e $-15 < l < 4$, e obtiveram-se os seguintes resultados: sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, a = 10.2970(13) Å, V = 1091.8(4)Å^3 e Z = 8.

O intervalo angular θ para coleta de dados foi de 3,4º a 32,0º. Um total de 653 reflexões foram coletadas, das quais 121 são reflexões únicas. A Tabela 16 mostra os

parâmetros obtidos no refinamento da estrutura cristalina da amostra MC2. O modelo final, refinado com parâmetros de deslocamento anisotrópico para todos os átomos, convergiu para R_1 = 0.023, wR_2 = 0.049, e apresentou densidades residuais menores que 1,0 e.Å^{-3}.

Tabela 16 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido, amostra MC2.

Temperatura (K)	296(2)
Cor do cristal	Amarelo-alaranjado
Dimensões do cristal (mm)	$0.02 \times 0.02 \times 0.01$
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Fd\bar{3}m$ (#227, origem em 16c, $-3m$)
Dimensão da cela unitária (a)	10.2970(13) Å
Volume da cela unitária (V)	1091.8(4)Å^3
Número de fórmulas por cela unitária (Z)	8
Densidade calculada (ρ)	5,002 g/cm^3
Coeficiente de absorção (μ)	12,03(4)mm^{-1}
F(000)	1495
Reflexões coletadas/únicas	653/121
Parâmetros	13
Índice de simetria (R_{int})	0.014
Qualidade de ajuste sobre F^2 (GOF)	1.095
Índices residuais finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.023 , wR_2 = 0.049
Maior pico residual	0.70e.Å^{-3} a 0.490Å de Ti (16c)
Maior poço residual	-0.52 e.Å^{-3} a 0.34Å de F (8b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Consideraram-se os elementos Sb e Ti para o sítio *B*, e para o sítio *A* foram considerados Ca e Ce. Os demais elementos não foram considerados devido às suas baixas concentrações detectadas na microanálise. Tanto para o sítio *X* quanto para o sítio *Y* foi considerado o elemento O durante o refinamento, já no balanço de carga foi incluído o conteúdo de F detectado na microanálise. Considerou-se o sítio *B* totalmente preenchido (2a.p.f.u.).

Na Tabela 17 pode-se comparar as fórmulas obtidas através da análise de microssonda e a fórmula obtida após o refinamento e balanço de carga. Conforme comentado anteriormente, a amostra é do mineral hidroxicalcioroméita. As fórmulas resultaram satisfatórias pois são experimentalmente coincidentes em relação às quantidades molares relativas dos elementos.

Tabela 17 - Fórmulas químicas calculadas para a amostra MC2. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura.

a)	$(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})_{\sum=1,00}$
b)	$(Ca_{1,30}Ce_{0,51}\square_{0,19})_{\sum=2,00}(Sb_{1,08}Ti_{0,92})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,61}O_{0,21}F_{0,18})_{\sum=1,00}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 18 mostra as coordenadas atômicas e os seus parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos dos átomos obtidos no refinamento. O parâmetro posicional *x* do sítio 48f é 0,3241(4), também próximo do modelo ideal para os minerais do grupo do pirocloro (0,3125), mantendo a geometria escalenoédrica trigonal para a posição*A* e com os cátions posicionados em *B* ocupando o centro de octaedros regulares.[55]

Tabela 18 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento, amostra MC2.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0154 (4)	0.0154 (4)	0.0154 (4)	0.0154 (4)	−0.0030 (2)	−0.0030 (2)	−0.0030 (2)
Ce1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0154 (4)	0.0154 (4)	0.0154 (4)	0.0154 (4)	−0.0030 (2)	−0.0030 (2)	−0.0030 (2)
Sb1	0	0	0	0.0068 (2)	0.0068 (2)	0.0068 (2)	0.0068 (2)	−0.00026 (14)	−0.00026 (14)	−0.00026 (14)
Ti1	0	0	0	0.0068 (2)	0.0068 (2)	0.0068 (2)	0.0068 (2)	−0.00026 (14)	−0.00026 (14)	−0.00026 (14)
O1	$^1/_8$	0.3241 (4)	$^1/_8$	0.0159 (11)	0.0152 (13)	0.017 (2)	0.0152 (13)	0	0.0063 (15)	0
O2	$^5/_8$	$^5/_8$	$^5/_8$	0.028 (3)	0.028 (3)	0.028 (3)	0.028 (3)	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar das diferenças de composição química entre esta amostra e amostra MC1, já discutida, as duas são estruturalmente semelhantes,de modo que a Figura 24 representa igualmente bem a estrutura de ambas, não sendo necessário reproduzi-la novamente. Deve-se apenas considerar que as posições são ocupadas pelos átomos segundo as quantidades mostradas na fórmula b) da Tabela 17, mencionada acima.

5.2.1 Cálculo davalência de ligação

A Tabela 19 mostra os resultados do cálculo de *bond valence* feito a partir do modelo refinado para a amostra MC2.

Tabela 19 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas,amostra MC2.

Ligação	Comprimento	s (v.u.)	Σ	Valência na *EMPA*
A(16d) – X(48f)	2,568 (3)	0,2105 (×6)		
A(16d) – Y(8b)	2,2294(3)	0,3674 (×2)		
Σ			**2,00**	**2,07**
B(16c) – X(48f)	1,9737(16)	0,7523 (×6)		
Σ			**4,51**	**4,54**
X(48f) – A(16d)	2,568 (3)	0,2061 (×2)		
X(48f) – B(16c)	1,9737(16)	0,6721 (×2)		
Σ			**-1,76**	**-2,00**
Y(8b) – A(16d)	2,2294(3)	0,2363(×4)		
Σ			**-0,95**	**-1,21**

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que os valores para as valências nas posições A e B estatisticamente concordam com o esperado pela microanálise. A pequena variação observada na valência da posição X se deve, provavelmente, a possíveis substituições de OH^-. Quanto à posição Y, os valores mostram certa variação que, todavia, é típica, uma vez que é difícil precisar as quantidades de O^{-2} e OH^-, ou ainda H_2O. Contudo pode facilmente inferir do valor obtido no *bond valence* que a predominância nesta posição é da espécie OH^-, concordando assim com o resultado experimental. Neste caso, não se fez necessário realizar nenhuma correção na fórmula refinada para se ajustar ao *bond valence*.

5.3 Amostra MC3

Para a análise da terceira amostra foi selecionado um cristal amarelo-alaranjado de dimensões 0,15mm × 0,08mm × 0,01mm. Os parâmetros de rede finais foram baseados em 139 reflexões nos intervalos de índices de Miller $-14 < h < 14$, $-9 < k < 8$ e $-15 < l < 14$, e obtiveram-se os seguintes resultados: sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, a = 10.289(6) Å, V = 1089.3(19)Å^3 e Z = 8.

O intervalo angular θ para coleta de dados foi de 5,6º a 32,6º. Um total de 198 reflexões foram coletadas, das quais 81 são reflexões únicas. A Tabela 20 mostra os parâmetros obtidos no refinamento da estrutura cristalina da amostra MC3. O modelo final, refinado com parâmetros de deslocamento anisotrópico para todos os átomos, convergiu para R_1 = 0.029, wR_2 = 0.090, e apresentou densidades eletrônicas residuais relativamente baixas.

Consideraram-se os elementos Sb e Ti para o sítio *B*, e para o sítio *A* foram considerados Ca e Na. Os demais elementos não foram considerados devido às suas baixas concentrações detectadas na microanálise. Para o sítio *X* foi considerado o elemento O enquanto para o sítio *Y* foi considerado o elemento F durante o refinamento. Já no balanço de carga foi ajustado o conteúdo de F de acordo ao detectado na microanálise e incluído o conteúdo de OH^-. Considerou-se o sítio *B* totalmente preenchido (2a.p.f.u.).

Tabela 20 - Dados da análise de raios X e refinamento estrutural corrigido,amostra MC3.

Temperatura (K)	296(2)
Cor do cristal	Amarelo-alaranjado
Dimensões do cristal (mm)	$0.15 \times 0.08 \times 0.01$
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	$Fd\bar{3}m$ (#227, origem em 16c, $-3m$)
Dimensão da cela unitária (a)	10.89(6) Å
Volume da cela unitária (V)	1089.3(19)Å ^{3}
Número de fórmulas por cela unitária (Z)	8
Densidade calculada (ρ)	5,015 g/cm^3
Coeficiente de absorção (μ)	10,73(1)mm^{-1}
F(000)	1495
Reflexões coletadas/únicas	198/81
Parâmetros	10
Índice de simetria (R_{int})	0.017
Qualidade de ajuste sobre F^2 (GOF)	1.338
Índices residuais finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.029 , wR_2 = 0.090
Maior pico residual	1.45e.Å $^{-3}$ a 2.00Å de O (48f)
Maior poço residual	-0.96 e.Å $^{-3}$ a 0.00Å de Na (16d)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que há uma densidade eletrônica residual positiva maior que 1 e.Å $^{-3}$, indicando possivelmente um átomo não assinalado durante o refinamento. Esta densidade reidual pode ser, ainda, devida à alguns fatores experimentais, como efeitos de extinção primária e secundária, ou um pequeno erro durante a correção por absorção. Entretanto o refinamento torna-se instável ao considerar esta posição junto com as demais. Observando-se mais atentamente os arquivos do refinamento constatou-se que esta densidade residual se localiza em uma posição de wycoff 32e (-0.0031, 0.2531, -0.0031).

Com base em resultados de Andrade et al.,[60] que observaram fenômeno semelhante ocorrendo em uma amostra do mineral hidrokenomicrolita, inferiu-se que esta densidade é um indicativo da presença de água na estrutura cristalina, a qual é possível uma vez que há vacâncias na posição A. Segundo estes autores, a quantidade máxima de H_2O presente em minerais do supergrupo do pirocloro varia segundo a ocupação do sítio A, sendo que quando não há vacâncias (m = 0), o máximo de H_2O permitido é 1 (H_2O ocupando a posição Y),

enquanto que se a estrutura for completamente deficiente de cátions na posição A (m = 2), o máximo permitido de H_2O na estrutura é 1,75.

Entretanto, a instabilidade resultante ao se tentar inserir "O" na posição 32e durante o refinamento se deve à pequena quantidade de H_2O presente no mineral, o que significa a existência de um erro percentual relativamente alto na sua determinação e dificultando, portanto, o ajuste do modelo aos dados coletados. Em virtude disso o refinamento foi finalizado com a densidade residual de 1.45 e.Å^{-3} e GOF = 1.338.

Na Tabela 21 pode-se comparar as fórmulas obtidas através da análise de microssonda e a fórmula obtida após o refinamento e balanço de carga. Conforme comentado anteriormente, a amostra é, mais uma vez, do mineral hidroxicalcioromeíta. Também para esta amostra as fórmulas resultaram satisfatórias pois são experimentalmente coincidentes em relação às quantidades molares relativas dos elementos.

Tabela 21 - Fórmulas químicas calculadas para a amostra MC3. a) a partir da microssonda eletrônica, b) a partir do refinamento da estrutura.

a)	$(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})_{\sum=2,00}(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,55}OH_{0,45})_{\sum=6,00}(OH_{0,65}F_{0,35})_{\sum=1,00}$
b)	$(Ca_{1,61}\square_{0,24}Na_{0,15})_{\sum=2,00}(Sb_{1,80}Ti_{0,20})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,48}F_{0,35}O_{0,17})_{\sum=1,00}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 22 mostra as coordenadas atômicas e os seus parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos dos átomos obtidos no refinamento para a amostra MC3. Para essa amostra, o parâmetro posicional x do sítio 48f é 0,3239(7), mais uma vez próximo do modelo ideal para os minerais do grupo do pirocloro (0,3125), mantendo a geometria escalenoédrica trigonal para a posiçãoA e com os cátions posicionados em B ocupando o centro de octaedros regulares,[55] semelhante ao que foi observado para as amostras MC1 e MC2.

Tabela 22 - Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamento, amostra MC3.

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ca1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0166 (11)	0.0166 (11)	0.0166 (11)	0.0166 (11)	−0.0036 (8)	−0.0036 (8)	−0.0036 (8)
Na1	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	0.0166 (11)	0.0166 (11)	0.0166 (11)	0.0166 (11)	−0.0036 (8)	−0.0036 (8)	−0.0036 (8)
Sb1	0	0	0	0.0036 (5)	0.0036 (5)	0.0036 (5)	0.0036 (5)	−0.00038 (17)	−0.00038 (17)	−0.00038 (17)
Ti1	0	0	0	0.0036 (5)	0.0036 (5)	0.0036 (5)	0.0036 (5)	−0.00038 (17)	−0.00038 (17)	−0.00038 (17)
O1	$^1/_8$	0.3239 (7)	$^1/_8$	0.0083 (13)	0.0092 (19)	0.007 (3)	0.0092 (19)	0	0.004 (3)	0
F1	$^5/_8$	$^5/_8$	$^5/_8$	0.022 (4)	0.022 (4)	0.022 (4)	0.022 (4)	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analogamente ao que foi dito para a amostra MC2, ainda que haja diferenças de composição química entre as amostras, todas são estruturalmente semelhantes, podendo ser

satisfatoriamente representadas pela Figura 24, não sendo necessário reproduzi-la. Mais uma vez, deve-se apenas considerar que as posições são ocupadas pelos átomos segundo as quantidades mostradas na fórmula b) da Tabela 21 acima.

5.3.1 Cálculo da valência de ligação

A Tabela 23 mostra os resultados do cálculo de *bond valence* (*s*) feito a partir do modelo refinado para a Amostra MC3.

Tabela 23 - Comprimentos de ligação e valências de ligação (s) selecionadas,amostra MC3.

Ligação	Comprimento	s (v.u.)	Σ	Valência na *EMPA*
A(16d) – X(48f)	2,567 (5)	0,1683 (×6)		
A(16d) – Y(8b)	2,2277(13)	0,4119 (×2)		
Σ			**1,83**	**1,69**
B(16c) – X(48f)	1,971(3)	0,8337 (×6)		
Σ			**5,00**	**4,90**
X(48f) – A(16d)	2,567 (5)	0,1683 (×2)		
X(48f) – B(16c)	1,971(3)	0,7337 (×2)		
Σ			**-1,80**	**-2,00**
Y(8b) – A(16d)	2,2277(13)	0,2375 (×4)		
Σ			**-0,95**	**-1,17**

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que o valor da valência na posição A possui uma sutil variação em relação ao obtido a partir da microanálise, porém ambos os resultados concordam quanto à prevalência de cátions de valência 2 nessa posição, com pequena parte de valência 1. Em B observa-se que os valores são semelhantes. A pequena variação observada na valência da posição X se deve, provavelmente, a possíveis substituições de OH^-. Quanto à posição Y, analogamente ao ocorrido para a amostra MC2, pode-se inferir, a partir dos valores próximos de -1 que a predominância nesta posição é da espécie OH^-, concordando assim o obtido no cálculo de *bond valence* com o resultado experimental. Neste caso também não se fez necessário realizar nenhuma correção na fórmula refinada para se ajustar ao *bond valence*.

6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Este capítulo é dedicado a apresentação dos resultados das análises das amostras de minerais do grupo da romeíta através da espectroscopia Raman, tanto para confirmar a identificação das amostras, mostrando pertencerem ao grupo da romeíta através da comparação dos espectros obtidos com os disponíveis nos bancos de dados RRUFF, quanto para avaliar a presença de água na estrutura desses minerais, seja na forma de molécula neutra (H_2O) ou na forma de íons hidroxila (OH^-).

6.1 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

Os espectros obtidos para cada uma das amostras de minerais do grupo da romeíta, mostrados a seguir, foram comparados ao banco de dados RRUFF, utilizando o programa Crystal Sleuth.[61] Todos os espectros exibiram as bandas características das ligações presentes em minerais do grupo da romeíta. [21]Abanda mais evidente no espectro correspondente ao "estiramento" (*stretching*) da ligação Sb-O, presente na faixa de 400 a 600 cm^{-1}, para o pico mais intenso. Nos espectros mostrados na Figura 26, esta banda é mostrada em destaque em torno de 510 cm^{-1}. A figura mostra o intervalo espectral de 100 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}, que abrange a região de espectro característico das amostras eas bandas correspondentes à "flexão" (*bending*) do grupo O-Sb-O, estão na faixa de 200 a 400cm^{-1}enquanto que os*overtones*, na região acima 700 cm^{-1}[21, 61].

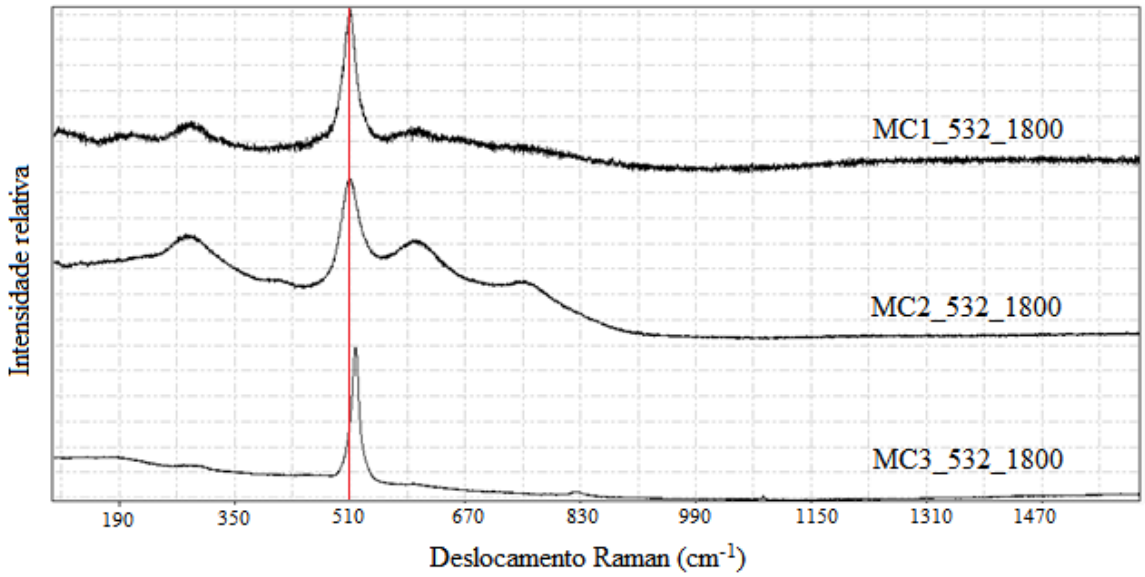

Figura 26 - Espectros Raman das amostras MC1-3, realizados com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 100 a 1600 cm^{-1}, com destaque para a linha em 510 cm^{-1} correspondente ao estiramento Sb-O.

Fonte: Elaboradapelo autor.

6.2 DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DE ÁGUA NA ESTRUTURA

Para se determinar a presença de água na estrutura, foram analisadas as regiões dos espectros compreendidas entre 1600 a 1800 cm^{-1} e em torno de 3500 a 3600 cm^{-1}. Essas regiões são as que exibem os picos correspondentes às vibrações do grupo OH^- e da molécula de H_2O.[46,62]

Inicialmente, observou-se a região de 3000 a 4000 cm^{-1}, onde ocorrem as bandas características da presença de água na amostra. Esta região do espectro apresentou, para todas as amostras, ruído bastante acentuado, tendo sido difícil identificar com precisão as bandas presentes, que possuíam baixas intensidades. Foi possível distinguir as bandas de água em meio ao ruído apenas no espectro da amostra MC3, mostrado na Figura 27.

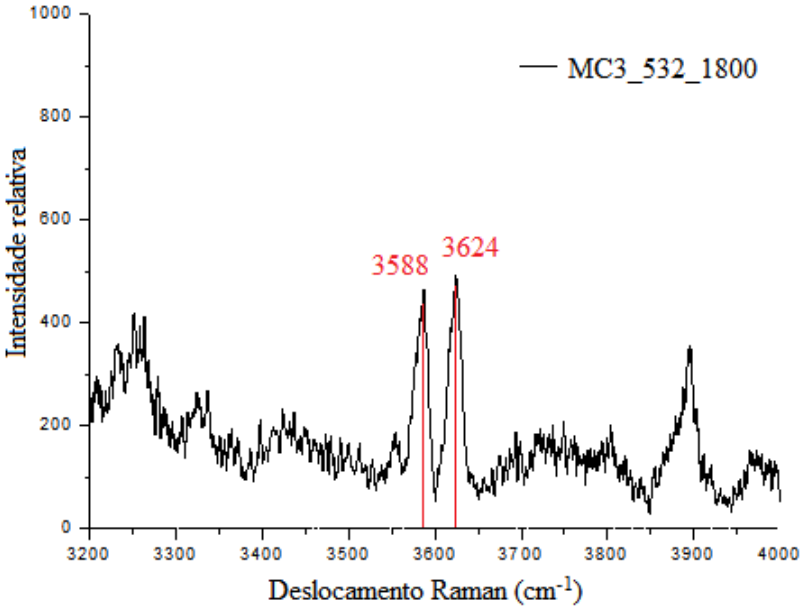

Figura 27 - Espectro Raman da amostra MC3, realizado com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 3200 a 4000 cm^{-1}, com destaque para as linhas em 3588 e 3624 cm-1 correspondentes ao estiramento H-O.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se na figura acima a existência de picos bem definidos na região em torno de 3500-3600cm^{-1} do espectro (3588 e 3624 cm^{-1}). A presença destas bandas confirma o que foi previsto no cálculo da fórmula química através da análise de microssonda eletrônica, identificando a presença de água na estrutura, que pode se apresentar na forma da molécula neutra (H_2O) ou ainda como íons hidroxila (OH^-). Para distinguir entre essas duas formas é preciso observar a região em torno de 1600 cm^{-1}, a qual corresponde à flexão (*bending*) da molécula de água, conforme apresentado na seção 2.3. O espectro Raman da amostra MC3 para o intervalo de 1500 a 1800 cm^{-1} é mostrado na Figura 28.

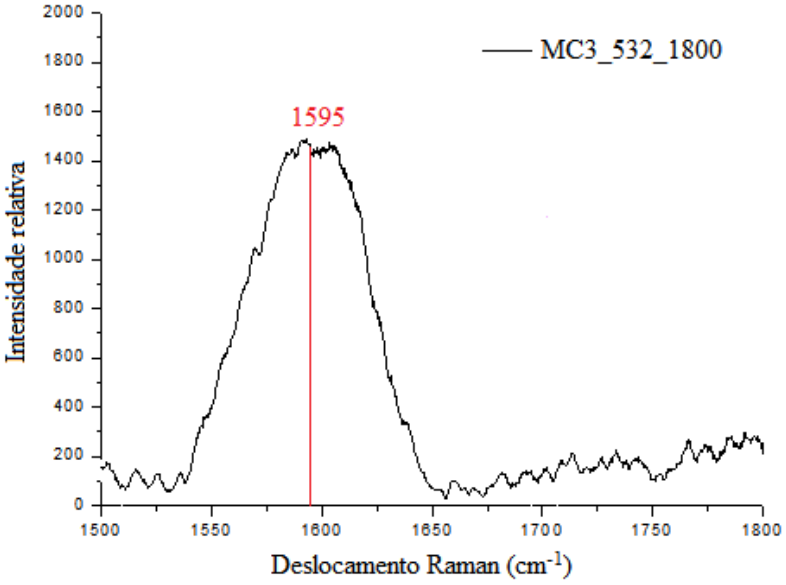

Figura 28 - Espectro Raman da amostra MC3, realizado com laser de 532nm e grade de 1800 ranhuras/mm. O espectro é mostrado para o intervalo de 1500 a 1800 cm^{-1}, com destaque para a linha em 1595 cm^{-1} correspondente àflexão do grupo H-O-H.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se verificar na figura a presença da banda em torno de 1595 cm^{-1}, de modo que é possível concluir que pode haver bandas no entorno de 3600 cm^{-1} mostradas na figura anterior quesejam devidas à presença de água estrutural, isto é, na forma de molécula H_2O neutra. Considerando a baixa intensidade dos picos detectados, é razoável inferir que esta presença de água estrutural na amostra é mínima.

Entretanto, sabe-se que as amostras possuem em sua composição íons OH^-, calculados na microanálise com auxílio do balanço de cargas e *bond valence*, de modo que, provavelmente, as bandas referentes ao OH^- em todas as amostras estavam presentes, porém ficaram ocultas em meio ao ruído presente nas análises.

Para se realizar uma determinação mais precisa da quantidade de água na estrutura, poderiam-se utilizar outras técnicas de caraterização, como CG-MS, DSC, TGA, FTIR ou difração de nêutrons em monocristal. Neste estudo não foi possível quantificar a presença de água pois a quantidade de amostra disponível foi bastante inferior à quantidade necessária para análises.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Como resultado deste trabalho foi oferecida uma descrição e caracterização cristaloquímica completa e inédita de minerais do grupo da romeíta em duas diferentes ocorrências: a) *Kalugeri Hill*, Vale de Babuna, cordilheira*Jakupica*, assentamento de *Nezilovo*, cidade: *Veles*, país: Macedônia (MC1); b) Mina de *Prabornaz*, comuna de *Saint Marcel*, Vale de *Aosta*, país: Itália (MC2 e MC3).

A composição química das amostras foi determinada através de análise por microssonda eletrônica e forneceu as seguintes fórmulas empíricas: MC1: $(Ca_{1,28}Na_{0,56}\square_{0,14}Ce_{0,01}Pb_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,70}Ti_{0,30})_{\sum=2,00}(O_{5,87}OH_{0,13})_{\sum=6,00}(F_{0,77}OH_{0,23})_{\sum=1,00}$; MC2: $(Ca_{1,17}Ce_{0,36}\square_{0,21}Na_{0,14}Mn_{0,10}Th_{0,01}U_{0,01})_{\sum=2,00}(Sb_{1,22}Ti_{0,74}Fe_{0,02}Nb_{0,02})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,75}F_{0,19}O_{0,06})_{\sum=1,00}$; MC3: $(Ca_{1,07}\square_{0,57}Mn_{0,20}Na_{0,16})_{\sum=2,00}(Sb_{1,84}Ti_{0,15}Fe_{0,01})_{\sum=2,00}(O_{5,55}OH_{0,45})_{\sum=6,00}(OH_{0,65}F_{0,35})_{\sum=1,00}$. Desta forma foi possível identificar a amostra MC1 como fluorcalcioroméita enquanto as amostras MC2 e MC3 foram identificadas como pertencentes à espécie hidroxicalcioroméita.

A análise cristalográfica mostrou que todas as amostras cristalizam no sistema cúbico, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$,Z = 8, sendo os parâmetros de rede e volume da cela unitária para cada uma das amostras iguais a: a = 10.2881(13) Å e V = 1088.9(4)Å^3 para a amostra MC1; a = 10.2970(13) Å e V = 1091.8(4)Å^3 para a amostra MC2; a = 10.289(6) Å e V = 1089.3(19)Å^3 para a amostra MC3.

Os refinamentos estruturais para cada uma das amostras foram finalizados com: MC1) R_1 = 0,016, wR_2 = 0,042 e GOF = 1,176; MC2) R_1 = 0,23 wR_2 = 0,049 e GOF = 1,095; MC3) R_1 = 0,029, wR_2 = 0,090 e GOF = 1,338. As fórmulas estruturais, após o refinamento, balanço e carga e cálculo de *bond valence* foram MC1: $(Ca_{1,29}Na_{0,55}\square_{0,11}Pb_{0,05})_{\sum=2,00}(Sb_{1,71}Ti_{0,29})_{\sum=2,00}(O_{5,73}OH_{0,27})_{\sum=6,00}(F_{0,77}O_{0,21}OH_{0,02})_{\sum=1,00}$; MC2: $(Ca_{1,30}Ce_{0,51}\square_{0,19})_{\sum=2,00}(Sb_{1,08}Ti_{0,92})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,61}O_{0,21}F_{0,18})_{\sum=1,00}$; e MC3: $(Ca_{1,61}\square_{0,24}Na_{0,15})_{\sum=2,00}(Sb_{1,80}Ti_{0,20})_{\sum=2,00}O_{6,00}(OH_{0,48}F_{0,35}O_{0,17})_{\sum=1,00}$.

Os espectros Raman de cada uma das amostras foram comparados com a base de dados RRUFF e todos exibiram as bandas características das ligações presentes em minerais do grupo da romeíta, com abanda mais evidente no espectro correspondente ao “estiramento” (*stretching*) da ligação Sb-O presente em torno de510 cm^{-1}.

Para a amostra MC3 foi possível observar a existência de picos em torno de 1600 cm^{-1} e 3600 cm^{-1}, característicos da “flexão” do grupo H-O-H e “estiramento” O-H, o que corrobora a anáise de microssonda, confirmando a presença de água na estrutura nas formas de molécula

neutra (H_2O) e íons hidroxila (OH^{-1}). Apesar da alta probabilidade de bandas semelhantes existirem nas outras amotras, uma vez que este resultado é previsto pela microanálise e corroborado pelo refinamento estrutural, não foi possível observar estas mesmas bandas nos espectros das amostras MC1 e MC2, em virtude das bandas acima de 1600 cm^{-1} apresentarem-se com baixa intensidade, não sendo possível distinguir os picos dentre o ruído presente na obtenção dos espectros.

Com este estudo foi possíveloferecer um panorama atualizado das pesquisas sobre o grupo da romeíta e realizar uma discussão sobre a existência de novas espécies ainda por serem encontradas. Atualmente existem apenas cinco espécies de minerais do grupo da romeíta completamente caracterizadas e aprovadas pela IMA, apesar de este grupo possuir em sua composição química o elemento Sb, que possui grande importância comercial e industrial. Sendo assim, há grande probabilidade de serem descobertas novas espécies minerais deste grupo num futuro próximo.

REFERÊNCIAS

1 DANA, J.; HURLBUT JR, C. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 1976. 2 v.

2 WÖHLER, F. Ueber den Pyrochlor, eine neue Mineralspecies. **Annalen der Physik**, v. 83, n. 8, p. 417-428, 1826.

3 HOGARTH, D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. **American Mineralogist**, v. 62, n. 5-6, p. 403-410, 1977.

4 ATENCIO, D. et al. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **Canadian Mineralogist**, v. 48, n. 3, p. 673-698, 2010.

5 MILLS, S. J. et al. The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. **European Journal of Mineralogy,** v. 21, n. 5, p. 1073-1080, 2009.

6 CHRISTY, A.; ATENCIO, D. Clarification of status of species in the pyrochlore supergroup. **Mineralogical Magazine**, v. 77, n. 1, p. 13-20, 2013.

7 ANDRADE, M. B. et al. Hydroxycalciomicrolite, $Ca_{1.5}Ta_2O_6(OH)$, a new member of the microlite group from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. **Mineralogical Magazine**, v. 81, n. 3, p. 555-564, 2017.

8 ATENCIO, D. et al. Ralstonite renamed hydrokenoralstonite, coulsellite renamed fluornatrocoulsellite, and their incorporation into the pyrochlore supergroup. **Canadian Mineralogist**, v. 55, n. 1, p. 115-120, 2017.

9 DINIZ-PINTO, H. S. **Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno/Brasilien:** modellvorstellungen zu mineralisation - alteration - kristallchemie. 2000. 193p. Dissertation (Doktor der Naturwissenschaft) - Fachbereich Geowissenschaften,Universität Johannes Gutenberg, Mainz, 2000.

10 ANDRADE, M. D. **Estudo cristaloquímico de minerais do gupo do pirocloro no Brasil.** 2007. 207p. Tese (Doutorado em Ciências)–Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

11 DAMOUR, A. Sur la roméine, nouvelle espèce minérale, de St. Marcel, Piemont. **Annales des Mines,** v. 20, p. 247, 1841.

12 BRUGGER, J.; GIERÉ, R. As, Sb, Be and Ce enrichment in minerals from a metamorphosed Fe-Mn deposit, Val Ferrera, eastern Swiss Alps. **Canadian Mineralogist**, v. 37, n. 1, p. 37-52, 1999.

13 ZHOU, H. et al. Spin glass transitions in the absence of chemical disorder for the pyrochlores $A_2Sb_2O_7$ (A= Mn, Co, Ni). **Journal of Solid State Chemistry**. v. 183, n. 4, p. 890-894, 2010.

14 ROUSE, R. C. et al. Structural studies of the natural antimonian pyrochlores: I. mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 141, n. 2, p. 562-569, 1998.

15 ZUBKOVA, N. et al. The crystal structure of lewisite,(Ca, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Al, Na, Mn,□)$_2$(Sb^{5+}, Ti)$_2O_6$(OH). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 296, n. 1-2, p. 75-79, 2000.

16 HUSSAK, E. Lewisite and zirkelite, two new Brazilian minerals. **Mineralogical Magazine**, v. 11, n. 50, p. 80-88, 1895.

17 CHRISTY, A.; GATEDAL, K. Extremely Pb-rich rock-forming silicates including a beryllian scapolite and associated minerals in a skarn from Langban, Varmland, Sweden. **Mineralogical Magazine**, v. 69, n. 6, p. 995-1018, 2005.

18 BIAGIONI, C. et al. Oxycalcioroméite, $Ca_2Sb_2O_6O$, from Buca della Vena mine, Apuan Alps, Tuscany, Italy: a new member of the pyrochlore supergroup. **Mineralogical Magazine**, v. 77, n. 7, p. 3027-3037, 2013.

19 BRUGGER, J. et al. The crystal chemistry of roméite. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 127, n. 1-2, p. 136-146, 1997.

20 UHER, P. et al. Evolution of Nb, Ta-oxide minerals in the Prasiva granitic pegmatites, Slovakia; II, External hydrothermal Pb, Sb overprint. **Canadian Mineralogist**, v. 36, n. 2, p. 535-545, 1998.

21 ATENCIO, D.; CIRIOTTI, M.; ANDRADE, M. Fluorcalcioromeite, $(Ca,Na)_2Sb_2^{5+}(O,OH)_6F$, a new romeite-group mineral from Starlera mine, Ferrera, Grischun, Switzerland: description and crystal structure. **Mineralogical Magazine**, v. 77, n. 4, p. 467-473, 2013.

22 HÅLENIUS, U.; BOSI, F. Oxyplumboroméite, $Pb_2Sb_2O_7$, a new mineral species of the pyrochlore supergroup from Harstigen mine, Värmland, Sweden. **Mineralogical Magazine,** v. 77, n. 7, p. 2931-2939, 2013.

23 MILLS, S. J. Hydroxyferroroméite, a new secondary weathering mineral from Oms, France. **European Journal of Mineralogy,** v. 29, n. 2, p. 307-314, 2017.

24 DANA, J. D. **A system of mineralogy**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons Pubishers, 1869.

25 IGELSTRÖM, L. Nya och sällsynta mineralier från Vermland. **Öfversigt af Kongl:**vetenskaps-akademiens förhandlingar, v. 22, p. 227-229, 1865.

26 MASON, B.; VITALIAN, C. J. The mineralogy of the antimony oxides and antimonates. **Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society**, v. 30, n. 221, p. 100-112, 1953.

27 MATSUBARA, S. et al. Romeite from the Gozaisho mine, Iwaki, Japan. **Mineralogical Journal**, v. 18, n. 4, p. 155-160, 1996.

28 ARENTS, A.Partzite:a new mineral. **American Journal of Science and Arts** (1820-1879), v. 43, n. 129, p. 362, 1867.

29 MILLS, S. J. et al. Discreditation of partzite. **European Journal of Mineralogy**, v. 28, n. 5, p. 1019-1024, 2016.

30 RIOTTE, E. Stetefeldtit, ein neues Mineral. **Berg-und HuettenmÆnnische Zeitung**, v. 26, p. 253-254, 1867.

31 WALENTA, K. Bismutostibiconit: ein neues Mineral der Stibiconitgruppe aus demSchwarzwald.**Chemie der Erde**, v. 42, p. 77-81, 1983.

32 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Reading-MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

33 REED, S. J. B. **Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology**. New York: Cambridge University Press, 2005.

34 HAMMOND, C. **The basics of crystallography and diffraction**.Oxford: Oxford University Press, 2015.

35 PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2nd ed. New York: Springer Science & Business Media, 2008.

36 ARTIOLI, G. et al. **Fundamentals of crystallography**.New York: Oxford University Press, 2002.

37 SHELDRICK, G. M. **SADABS**. Germany: University of Göttingen, 1996.

38 LIFSHIN, E. **X-ray characterization of materials**. New York: John Wiley & Sons, 2008.

39 HERBST-IRMER, R. et al. **Crystal structure refinement**: a crystallographer's guide to shelxl. Oxford: Oxford University Press, 2006.

40 BROWN, I.; ALTERMATT, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. **Acta Crystallographica B**: structural science, v. 41, n. 4, p. 244-247, 1985.

41 BLESSING, R. H. An empirical correction for absorption anisotropy. **Acta Crystallographica A**: foundations of crystallography, v. 51, n. 1, p. 33-38, 1995.

42 SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica C**: structural chemistry, v. 71, n. 1, p. 3-8, 2015.

43 INTERNATIONAL UNION OS CRYSTALLOGRAPHY. **Bond valence parameters**. 2018. Disponível em: <www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters/>. Acesso em: 21 jul. 2018.

44 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo:Editora UNESP, 1996.

45 FERRARO, J. R. **Introductory Raman spectroscopy**. San Diego:Academic Press, 2003.

46 LIBOWITZKY, E. Correlation of OH stretching frequencies and OH… O hydrogen bond lengths in minerals. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, v. 130, n. 8, p. 1047-1059, 1999.

47 PICCOLI, G. et al. **Minerali del Piemonte e della Valle d'Aosta.** Alba: Associazione Amici del Museo ''F. Eusebio'', 2007. 607 p.

48 GEOLOGICAL SURVEY OF CANADA. Generalized geological map of the world and linked databases, open file 2915d. 1995.Disponível em: <https://mrdata.usgs.gov/metadata/geology-world-gsc.faq.html>. Acesso em: 23 jan. 2018.

49 BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS. **Apex2 (Version 2012.2-0), SAINT+(Version 8.18 c), SADABS (Version 2008/1), and SHELXTL (Version 6.14).** 2012. Disponível em: <http://xray.tamu.edu/pdf/manuals/apexiiusermanual.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

50 FARRUGIA, L. WinGX and ORTEP for Windows: an update. **Journal of Applied Crystallography**. v. 45, n. 4, p. 849-854, 2012.

51 BERNHARDT, H.-J. MINCALC-V5, a software tool for mineral analyses data processing. **Acta Microscopica**, v. 16, n. 1-2, p. 43-44, 2007.

52 KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

53 ROCHA-FILHO, R. C.; CHAGAS, A. P. Os pesos atômicos deixam de ser constantes: dez elementos passam a ter intervalos de pesos atômicos. **Química Nova na Escola**. v. 33, n. 4, p. 211-215, 2011.

54 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta CrystallographicaA,** v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

55 SUBRAMANIAN, M. A.; ARAVAMUDAN, G.; SUBBA RAO, G. V. Oxide pyrochlores: a review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 55-143, 1983.

56 MILLS, S. J. et al. Revised values of the bond valence parameters for $^{[6]}$Sb(V) - O and $^{[3–11]}$ Sb(III) - O. **Zeitschrift für Kristallographie,** v. 224, n. 9, p. 423–431, 2009.

57 BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. **Acta Crystallographica B,** v.47, n. 2, p. 192-197, 1991.

58 JULIAN, M. M. **Foundations of crystallography with computer applications**. Danvers-MA: CRC Press, 2014.

59 BERGERHOFF, G. et al. Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v.101, n. 3, p. 221-225, 1996.

60 ANDRADE, M. B. et al. Hydrokenomicrolite,(□, $H_2O)_2Ta_2(O,OH)_6(H_2O)$, a new microlite-group mineral from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. **American Mineralogist**. v. 98, n. 2-3, p. 292-296, 2013.

61 LAETSCH, T.; DOWNS, R. Software for identification and refinement of cell parameters from powder diffraction data of minerals using the RRUFF Project and American Mineralogist Crystal Structure Databases. In: GENERAL MEETING OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, 19, 2006, Kobe. **Anais**…Kobe, Japan, 2006, p. e28.

62 BAHFENNE, S.; FROST, R. L. Raman spectroscopic study of the antimonate mineral lewisite (Ca, Fe, $Na)_2(Sb, Ti)_2O_6(O, OH)_7$. **Radiation Effects & Defects in Solids:** incorporating plasma science & plasma technology. v. 165, n. 1, p. 46-53, 2010.

63 MINDAT.ORG. **Hydroxycalcioroméite.** Disponivel em: <https://www.mindat.org/min-2389.html>. Acesso em: 29 maio2019

64 MINDAT. ORG. **Oxycalcioroméite**. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-40368.html>.Acesso em: 29 maio 2019

65 MINDAT. ORG. **Fluorcalcioroméite**. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-40367.html>.Acesso em: 29 maio 2019

66 MINDAT. ORG. **Oxyplumboroméite**. Disponível em:<https://www.mindat.org/min-43911.html>. Acesso em: 29 maio 2019

67 MINDAT. ORG. **Hydroxyferroroméite**. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-47790.html>. Acesso em: 29 maio 2019

68 MINDAT.ORG. **Cuproroméite**. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-3128.html>. Acesso em: 29 maio 2019

69 IFSC-USP. **Sistema de espectroscopia Raman Horiba LabRAM HR evolution UV-VIS-NIR (200nm – 2200nm), incluindo três lasers: 633, 532 e 785 nm**. Disponível em: <https://www.ifsc.usp.br/~emu-xtal/lamucres/agenda_espec.html>. Acesso em: 29 maio 2019

70 MINDAT. ORG. **Localidade de Kalugeri Hill, 41° 34' N, 21° 34' 'E.** Disponivel em: <https://www.mindat.org/loc-4543.html>. Acesso em 29 maio 2019.

71 MINDAT.ORG. Localidade da mina de Prabornaz, 45° 40' 45"N, 7° 26' 57"E. Disponível em: < https://www.mindat.org/loc-4543.html>. Acesso em: 29 maio 2019.

72 DRAKE ARIZONA MICROPROBE LABORATORY. **Microssonda eletrônica CAMECA SX 100**. Disponível em: <https://pirlwww.lpl.arizona.edu/~domanik/UA_Microprobe/Microprobe_Home.html>. Acesso em 29 maio 2019.

73 UNIVERSITY OF ARIZONA. **Difratômetro Bruker Apex II**. Disponivel em: <http://rruff.info/about/images/eq_2a.gif>. Acesso em 29 maio 2019.

74 UNIVERSITY OF ARIZONA. Thermo-Almega microRaman system. Disponivel em: <https://www.geo.arizona.edu/xtal/group/images/almega_GF.jpg>. Acesso em: 29 maio 2019.