

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO DAS CONTAMINAÇÕES PROVENIENTES DO  
PROCESSO DE COMINUIÇÃO DE AMOSTRAS  
GEOLÓGICAS**

**José Paulo Sertek**

Orientador: Prof. Dr. Horstpeter H. G. J. Ulbrich

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

SÃO PAULO  
2010

*Dedico este trabalho a Sandra Andrade,  
exemplo de profissional e colega.  
Sou muito grato a você pelo incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

A meu orientador Prof. Dr. Horstpeter H.G.J. Ulbrich por me proporcionar a oportunidade de realizar esse mestrado, e pelos seus conselhos e dedicação.

A Msc. Sandra Andrade, grande incentivadora de meus estudos, pelo apoio técnico essencial em todo esse trabalho.

A Paulo E. Mori e ao Laboratório de Fluorescência de Raios X, pelas sugestões, apoio, e obtenção de dados analíticos.

Ao Laboratório de Química e ICP-OES/MS – IGc – USP, e em especial na pessoa da Msc. Sandra Andrade, pelas análises e determinações das amostras de quartzo por ICP-OES e MS e tratamento dos dados, e aos colegas e amigos que lá trabalham, Marínes Lopes da Silva e Ricardo Silva Cardenete, e também ao José Vinicius Martins e Marília Verdugo, mais recentemente, que sempre me incentivaram e apoiaram.

Ao Dr. Flavio M. de Souza Carvalho, do Laboratório de Difração de Raios X, DRX – IGc – USP, pelo incentivo e discussões.

Aos Profs. Drs. Gergely A. J. Szabó e Valdecir de Assis Janasi, que na qualidade de coordenadores do Laboratório de Tratamento de Amostras – LTA – USP me permitiram a realizar os estudos, além do incentivo que me deram.

As alunas de pós graduação Liza Angelica Pólo e Giovanna de Souza Pereira, e ao Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi, por terem cedido as amostras de material geológico (basalto e granito) utilizados neste estudo.

Ao colega Eng. Isaac Jamil Sayeg, responsável pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – IGc – USP e ao estagiário Victor pelas análises exploratórias no Granulômetro de Difração a Laser.

Ao Prof. Dr. Silvio R. F. Vlach pelas sugestões.

As secretárias de pós-graduação Ana Paula e Magali, pela disposição e ajuda.

As secretárias do Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Valéria e Sonia pela colaboração.

A todos os meus colegas do Instituto de Geociências – USP.

A minha família e amigos pela paciência.

A minha companheira Selma pela paciência (redobrada) e conselhos em boa hora.

A amiga Helena Meidani, da Confraria de Textos, pelas orientações e apoio.

A FAPESP, pelo auxílio sempre disponível para a compra, instalação e manutenção dos vários laboratórios analíticos sediados no IGc-USP.

## **ESTUDO DAS CONTAMINAÇÕES PROVENIENTES DO PROCESSO DE COMINUIÇÃO DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS**

### **RESUMO**

A cominuição de amostras geológicas envolve etapas para reduzir seus grãos garantindo sua representatividade, com o auxílio de vários equipamentos de moagem de amostras.

São duas as contaminações que podem ser causadas durante o uso desses equipamentos. A primeira é a contaminação primária, pelo contato face a face entre a amostra e os componentes do sistema de moagem, e a segunda é a contaminação cruzada, derivada do material de outras amostras, previamente tratadas, que esteja depositado na superfície dos equipamentos de moagem.

São limitadas as informações encontradas na literatura acerca das contaminações primárias, a maioria dos autores presumindo que a mesma seja maior na etapa final dos processos de tratamento. Ainda assim, se faz necessário um estudo sistemático sobre as possibilidades de contaminação primária, durante as diversas etapas de tratamento das amostras.

Para esta pesquisa foram utilizadas amostras de quartzo puro, coletado na Fazenda Batatal, em Diamantina, Minas Gerais, com o exame da contaminação primária causada pelo uso dos equipamentos de fragmentação (britador de mandíbulas primário de aço manganês, britador de mandíbulas secundário de carbetto de tungstênio e prensa hidráulica com acessórios de fragmentação em aço) e, a seguir, os de pulverização (moinho de anéis

de ágata, carvão de tungstênio e aço-Cr). O quartzo, um dos materiais mais puros encontrados na natureza, é o que apresenta dureza suficientemente alta para promover intensos processos de interação e contaminação mais extrema. Posteriormente, avaliou-se a possibilidade da contaminação cruzada em quartzo causada pelo tratamento prévio de amostras de basalto (o RS132, da Formação Serra Geral, Rio Grande do Sul) e de granito (o ITU-06.04A, da intrusão Salto, Salto, São Paulo), utilizadas como padrões nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, IGc-USP, com composições determinadas por fluorescência de raios X (FRX), no Laboratório de FRX do IGc-USP.

As determinações químicas em soluções convenientemente preparadas de amostras de quartzo, utilizadas nas etapas de contaminação primária e cruzada, foram realizadas por espectrometria óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivo acoplado (ICP-MS) no Laboratório de Química e ICP-OES/MS do IGc-USP.

Para estudos da contaminação primária foram geradas alíquotas Q1A, Q1B, Q1C, Q2A, Q2B, Q2C, Q3A, Q3B e Q3C (1 identifica tratamento por britador primário de ferro fundido, 2 o britador secundário de CW, 3 a prensa de aço-carbono; e A, B e C identificam os moinhos de anéis na moagem final: ágata, CW e aço-cromo).

Nos estudos da contaminação cruzada foram geradas quatro alíquotas, Q4A-Gcc e Q4B-Gcc (quartzo pulverizado, respectivamente, em moinho de anéis de ágata e de CW, após pulverização do granito), e Q4A-Bcc e Q4B-Bcc (quartzo pulverizado nos mesmos moinhos, após tratamento do basalto).

A única contaminação registrada foi causada pelos equipamentos durante cominuição primária do quartzo. A ambientação dos moinhos realizada após a moagem de granito ou basalto foi efetuada mediante limpeza rotineira, seguida de moagem com areia

quartzosa (a seguir descartada), procedimento efetivo para evitar contaminação cruzada, por remover o material (basáltico ou granítico) aderido às superfícies dos equipamentos.

O britador primário de aço manganês colabora com contaminações por Fe e Mn e elementos Cr, Mo, Cu, Sc e Nb, em teores menores. O britador de mandíbulas secundário de CW contaminou com W, provavelmente também com C (determinado por programa Total-Quant), e com algo de Al. A prensa em aço carbono contamina em níveis de 50 ppm de Fe, e teores menores de Cr e Mn. Moinhos pulverizadores de aço temperado contaminaram principalmente com Fe e Cr e, em teores menores, com Mn, W, Ni, Zn, Mo, e V. Cu e Sc aparecem também em níveis extremamente baixos nas amostras tratadas, e podem ser adicionados por estes moinhos. O moinho de anéis de CW contaminou com W ( $\approx 1000$  ppm) e Co ( $\approx 70$  ppm), aparecendo ainda C com teores apreciáveis; também contamina com Ta e Nb (em torno de 2 e 0,6 ppm, respectivamente). As determinações de vários elementos-traço no quartzo pulverizado em moinho de anéis de ágata ficaram muito próximas, ou abaixo, do limite de detecção das técnicas utilizadas, não se documentando nenhuma contaminação por efeito da utilização deste equipamento.

**Palavras-chave:** cominuição, moagem, fragmentação, elementos traços, contaminação primária, contaminação cruzada, britador de mandíbulas, moinho de anéis, preparação de amostras.

## **A STUDY OF CONTAMINATIONS DERIVED FROM COMMINUTION PROCESSES OF GEOLOGIC SAMPLES**

### **ABSTRACT**

The grinding of geologic samples is performed to reduce grain size of the constituting minerals and to preserve a representative sample of the original material, with the help of several grinding and milling equipments.

The primary and a secondary or crossed contamination are the possible effects that can be produced during these processes. The first is caused by the interaction between the components of the grinding equipments and the sample, the second derives from contamination by other geologic materials previously ground in those equipments.

The information found in the previous literature on the subject is relatively limited, most authors assuming that the main contamination may be produced during the final stages of comminution, the one leading to the generation of fine powders. Thus, there is a need to conduct a systematic survey about extent and possibility of primary contaminations.

The materials used are samples of pure quartz crystals from the Fazenda Batatal, city of Diamantina, Minas Gerais state, with research initially centered on the examination of primary contamination caused by the fragmentation equipment (manganese steel primary crusher, W carbide secondary crusher, hydraulic press with steel anvil) and then grinding to fine powder (ring grinders equipped with agate, W carbide or chrome-steel rings). Quartz, one of the purest substances found in nature, is a hard mineral that interacts vigorously with

the grinding equipment, therefore causing more extreme contamination. A second round was performed testing crossed contamination in quartz caused by previous grinding of basalt (RS 132, Serra Geral Formation, Rio Grande do Sul state) and granite (ITU-06.04A, from the Salto intrusion, city of Salto, São Paulo state), used as standards at the chemistry laboratories of the Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (IGc-USP), with their compositions determined by XRF at IgC-USP.

The other chemical determinations, performed on samples of quartz solutions, for checking primary as well as crossed contamination, were performed on ICP-OES and ICP-MS equipments, at the Chemistry and ICP-OES/MS Laboratory of IgC-USP.

For the testing of primary contamination, the quartz aliquots Q1A, Q1B, Q1C, Q2A, Q2B, Q2C, Q3A, Q3B, and Q3C were prepared (1, 2 and 3 identify, respectively, primary jaw crusher with iron jaws, the secondary crusher with W carbide jaws and the hydraulic press with carbon steel anvil; A, B and C stand for the three used ring grinders, respectively equipped with agate, W carbide and chrome steel rings).

Crossed contamination was tested with the aliquots Q4A-Gcc and Q4B-Gcc (quartz samples powdered, respectively, in the agate ring grinder and the CW ring grinder, after grinding of granite), and Q4A-Bcc and Q4B-Bcc (the same procedures as before, now with previous grinding of basalt).

The only contamination registered in this study was caused during primary crushing and grinding of the quartz samples. Cleansing of equipment performed after grinding of basalt or granite using conventional cleaning techniques followed by grinding of quartzose sand (later discarded), is a procedure that erases the previous (basaltic or granitic) material

from the used equipment; no significant crossed contamination was registered. The primary manganese steel crusher adds principally Fe and Mn to quartz, and elements as Cr, Mo, Cu, Sc and Nb, in lesser amounts. The secondary W carbide jaw crusher contaminates with W, probably also with C (determined with the TotalQuant program), and also with some Al. The carbon steel press contributes with contamination of about 50 ppm Fe, and lesser amounts of Cr and Mn. Powdering mills with tempered steel add mainly Fe and Cr and, to lesser extents, also Mn, W, Ni, Zn, Mo, and V to the quartz; Cu and Sc are present as possible contaminants in very low levels. The W carbide ring mill contaminates quartz with W (around 1000 ppm) and Co (around 70 ppm), adding significant levels of C. This mill contributes also with Ta and Nb additions (2 and 0.6 ppm, respectively). The determination of trace elements in quartz powdered with the agate ring mills does not register significant increases in the analyzed amounts, with levels that remain close to, or below, the respective detection limits, thus possibly precluding any contamination with the use of these mills.

**Key words:** comminution, grinding, milling, trace elements, primary contamination, crossed contamination, jaw crusher, planetary mill, sample preparation.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Área de fragmentação de amostras e marretas.....	52
Figura 3.2.a	Equipamentos de corte com disco diamantado.....	52
Figura 3.2.b	Equipamentos de corte com disco diamantado.....	52
Figura 3.3	Discos diamantados para corte de rochas.....	53
Figura 3.4.a	Britador primário e acessórios (mandíbulas).....	57
Figura 3.4.b	Britador primário e acessórios (mandíbulas).....	57
Figura 3.5	Britador secundário.....	58
Figura 3.6	Equipamento de prensa hidráulica.....	59
Figura 3.7.a	Quarteador do tipo Jones (em X).....	61
Figura 3.7.b	Quarteador do tipo Jones (em X).....	61
Figura 3.8	Esquema de quarteamento por pilha cônica.....	61
Figura 3.9	Equipamento para o moinho de anéis.....	64
Figura 3.10	Recipientes com cilindros de ágata.....	65
Figura 3.11	Micronizador e recipiente com cilindros de cerâmica aluminosa.....	65
Figura 3.12	Prensa hidráulica para confecção de pastilha de pó prensado.....	66
Figura 3.13	Peneiras de aço.....	67
Figura 3.14	Peneira de nylon.....	67
Figura 3.15	Almofariz e pistilo manual e automático.....	68
Figura 3.17	Moinho de bolas.....	70
Figura 3.18	Moinho de discos.....	71
Figura 5.1	Amostra de quartzo antes do procedimento de limpeza.....	84
Figura 5.2	Amostra de quartzo depois do procedimento de limpeza.....	84
Figura 5.3.a	Quarteamento inicial da amostra de quartzo.....	85
Figura 5.3.b	Quarteamento inicial da amostra de quartzo.....	85
Figura 5.4	Etapas de limpeza e quarteamento das amostras de quartzo.....	86
Figura 5.5.a	Tratamento da amostra de quartzo no britador primário.....	87
Figura 5.5.b	Tratamento da amostra de quartzo no britador primário.....	87
Figura 5.6.a	Processo de homogeneização e quarteamento em cone.....	88
Figura 5.6.b	Processo de homogeneização e quarteamento em cone.....	88
Figura 5.6.c	Processo de homogeneização e quarteamento em cone.....	88
Figura 5.7.a	Moinho de anéis de ágata.....	89
Figura 5.7.b	Moinhos de anéis de ágata.....	89
Figura 5.7.c	Moinhos de anéis de ágata, carbeto de tungstênio e de aço-cromo.....	89
Figura 5.8	Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da..... contaminação primária pela rotina 1 (britador primário)	90
Figura 5.9.a	Etapas de tratamento da amostra de quartzo no britador secundário.....	91
Figura 5.9.b	Etapas de tratamento da amostra de quartzo no britador secundário.....	91
Figura 5.9.c	Etapas de tratamento da amostra de quartzo no britador secundário.....	91
Figura 5.10	Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da..... contaminação primária pela rotina 2 (britador secundário)	92
Figura 5.11.a	Etapas de tratamento da amostra de quartzo na prensa de aço.....	93
Figura 5.11.b	Etapas de tratamento da amostra de quartzo na prensa de aço.....	93
Figura 5.12	Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da..... contaminação primária pela rotina 3 (prensa)	94

Figura 5.13	Fluxograma de tratamento do granito e basalto e pulverização.....	97
	do quartzo para avaliação das contaminações cruzadas	
Figura 6.1	Faixa dinâmica em função da concentração para ICP MS.....	99
	(modo analógico e pulso) e ICP-OES	
Figura 6.2.a	ICP-MS (quadrupolo) .....	122
Figura 6.2.b	Diagrama esquemático do ICP-MS quadrupolo Elan 6000.....	123
Figura 6.3	Dados de sensibilidade do ICP-MS .....	128
Figura 7.1	Dispersão granulométrica para os fragmentadores utilizados.....	144
	em cada rotina	
Figura 7.2.a	Média dos resultados analíticos das determinações das amostras .....	167
	Q1C, Q2C e Q3C (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho	
	de anéis de aço-Cr) em ppm	
Figura 7.2.b	Média dos resultados analíticos das determinações das amostras .....	167
	Q1C, Q2C e Q3C (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho	
	de anéis de aço-Cr) em ppm	
Figura 7.3.a	Média dos resultados analíticos das determinações das amostras .....	168
	Q1C, Q2C e Q3C (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho	
	de anéis de CW) em ppm	
Figura 7.3.b	Média dos resultados analíticos das determinações das amostras .....	168
	Q1B, Q2B e Q3B (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho	
	de anéis de CW) em ppm	
Figura 7.4	Média dos resultados analíticos das determinações das amostras .....	169
	Q1A, Q2A e Q3A (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho	
	de anéis de ágata) em ppm	

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Lista de composições de referência: as composições estimadas.....	21
	de crostas continental e oceânica, basaltos oceânicos, variedades de rochas granitóides, e do manto primitivo	
Tabela 1.2	Composições de rochas sedimentares e sedimentos .....	26
Tabela 2.1	Malhas em peneiras e tamanhos de aberturas .....	45
Tabela 3.1	Componentes de mandíbulas e suas propriedades .....	56
Tabela 3.2	Informações sobre os tipos de material que compõem os.....	63
	componentes dos moinhos de anéis e suas propriedades	
Tabela 6.1	Composições de padrões in-house (basalto e granito) por FRX .....	110
Tabela 6.2	Primeiras e segundas energias de ionização dos elementos.....	126
Tabela 6.3	Limites de determinação (6 sigma do limite de detecção) para.....	131
	várias técnicas analíticas	
Tabela 6.4	Principais interferências isobáricas e poliatômicas no ICP-MS .....	136
Tabela 7.1	Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações .....	140
	por ICP-OES das contaminações primárias	
Tabela 7.2	Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações .....	149
	por ICP-MS das contaminações primárias	
Tabela 7.3	Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações .....	154
	por ICP-OES das contaminações cruzadas	
Tabela 7.4	Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações .....	159
	por ICP-MS das contaminações cruzadas	

## ÍNDICE TEMÁTICO

AGRADECIMENTOS.....	2
RESUMO .....	3
ABSTRACT .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABELAS.....	11
ÍNDICE TEMÁTICO .....	12
1	INTRODUÇÃO..... 15
1.1	Considerações preliminares e materiais utilizados ..... 15
1.2	Contaminações primárias e cruzadas ..... 18
1.3	Os elementos contaminantes: ação das ferramentas de cominuição ..... 19
1.4	Os elementos contaminantes: ação da contaminação cruzada..... 24
1.5	Contaminações e influência sobre interpretações petrogenéticas ..... 27
1.5.1	Rochas basálticas e diagramas classificatórios..... 29
1.5.2	Rochas graníticas e diagramas classificatórios..... 32
2	MATERIAIS UTILIZADOS E A AMOSTRA REPRESENTATIVA..... 38
2.1	O material utilizado..... 38
2.2	A amostra representativa..... 39
2.3	A coleta de amostras para análises: critérios ..... 40
2.4	Tamanho mínimo de amostras representativas..... 42
2.5	O critério de homogeneidade..... 43
3	ETAPAS DO PROCESSO DE COMINUIÇÃO DE AMOSTRAS ..... 49
3.1	Marretas e serras diamantadas ..... 51
3.1.1	Procedimentos na fragmentação por marretas e corte de rochas ..... 54
3.2	Britador primário de mandíbulas de aço manganês ..... 55
3.2.1	Preparação de amostras no britador primário ..... 56
3.3	Britador secundário..... 57
3.3.1	Preparação de amostras no britador secundário..... 58
3.4	Prensa hidráulica de aço..... 59
3.4.1	Preparação de amostras na prensa..... 60
3.5	Quarteadores..... 60
3.5.1	Procedimentos para o quarteamento das amostras..... 62
3.6	Moinhos planetários de anéis..... 62
3.6.1	Procedimentos para a pulverização das amostras ..... 63
3.7	Micronizadores e prensas utilizadas para confecção de pastilhas de pó prensado e procedimentos de utilização ..... 64
3.8	Peneiras ..... 66
3.9	Moinhos tipo almofariz e pistilo ..... 67
3.10	Moinhos de bolas ..... 69
3.11	Moinho de disco..... 70
4	CONTAMINAÇÃO NA COMINUIÇÃO: DADOS NA LITERATURA PRÉVIA E AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS ..... 72
4.1	Tipos de contaminação..... 72
4.1.1	Fontes aéreas de contaminação..... 72
4.1.2	Contaminação por reagentes..... 73

4.1.3	Contaminação durante a moagem.....	74
4.2	Possíveis contaminações por equipamentos utilizados nas etapas de cominuição das amostras de quartzo deste estudo.....	76
4.2.1	Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de aço.....	76
4.2.2	Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de carbeto de tungstênio.....	77
4.2.3	Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de ágata.....	79
4.3	Contaminações provenientes de outros equipamentos de cominuição.....	80
5	PARTE EXPERIMENTAL DA COMINUIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	83
5.1	Procedimentos de limpeza e quarteamento da amostra inicial.....	84
5.2	Etapas de tratamento para avaliação da contaminação primária.....	86
5.2.1	Etapas da rotina 1 (britador primário – mandíbulas de aço manganês).....	87
5.2.2	Etapas da rotina 2 (Britador secundário de mandíbulas de CW).....	90
5.2.3	Etapas da rotina 3 (Prensa de aço).....	93
5.3	Etapas da contaminação cruzada.....	94
5.3.1	Pré - tratamento das amostras do quartzo.....	95
5.3.2	Tratamento das amostras de granito e basalto.....	95
5.3.3	Pulverização das amostras de granito, basalto e quartzo.....	96
6	TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS.....	98
6.1	Introdução.....	98
6.2	A metodologia empregada em FRX.....	100
6.2.1	As bases físicas da Fluorescência de Raios X – FRX.....	102
6.2.2	Radiações contínua e característica.....	104
6.2.3	Efeitos de matriz e mineralógicos em materiais geológicos.....	104
6.2.4	Preparação de pastilhas para determinações por FRX.....	105
6.2.5	Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por FRX.....	109
6.2.6	Considerações sobre vantagens e desvantagens da FRX.....	110
6.3	Metodologias empregadas em ICP-OES e ICP-MS.....	112
6.3.1	Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado, ICP-OES.....	114
6.3.1.1	Espectrômetros simultâneos e sequenciais.....	115
6.3.1.2	Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por ICP-OES.....	116
6.3.1.3	Materiais de referência.....	117
6.3.1.4	Padronização interna.....	118
6.3.1.5	Preparação de soluções para análises no equipamento ICP-OES.....	118
6.3.1.6	Considerações sobre as vantagens e desvantagens do ICP-OES.....	118
6.3.2	Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado – ICP-MS.....	120
6.3.2.1	Componentes de um ICP-MS.....	122
6.3.2.2	Plasma Induzido Acoplado como Fonte Iônica.....	123
6.3.2.3	Interferências e sensibilidade dos elementos.....	127
6.3.2.4	Desempenho e aplicações.....	130
6.3.2.5	Dissolução das amostras para determinações no ICP-MS.....	132
6.3.2.6	Padronização Interna.....	133
6.3.2.7	Diluição Isotópica.....	134
6.3.2.8	Correções Matemáticas.....	134
6.3.2.9	Estratégia de calibração para a metodologia semiquantitativa.....	135
6.3.2.10	Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por ICP-MS.....	137

7	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	139
7.1	Discussão dos resultados obtidos das amostras utilizadas no estudo das contaminações primárias .....	139
7.1.1	Elementos determinados por ICP-OES .....	139
7.1.2	Elementos determinados por ICP-MS .....	148
7.2	Discussão dos resultados obtidos das amostras utilizadas no estudo das contaminações cruzadas .....	152
7.2.1	Elementos determinados por ICP-OES .....	152
7.2.2	Elementos determinados por ICP-MS .....	159
7.3	Conclusões preliminares.....	163
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170
	ANEXOS .....	180

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. Considerações preliminares e materiais utilizados

Com o avanço das técnicas e dos métodos analíticos, tem sido possível atingir níveis cada vez menores na detecção dos elementos químicos encontrados nos mais variados materiais geológicos. Em concentrações menores que 1000 ppm, esses elementos são conhecidos como elementos traços e têm se mostrado bons indicadores tanto para identificar contaminações ambientais como para serem utilizados para esclarecer aspectos geotectônicos ou petrogenéticos.

Para as modernas técnicas de análise geoquímica, o efeito da *contaminação* no preparo de amostras resulta em erros difíceis de detectar, o que pode levar a uma interpretação errônea de resultados analíticos.

A *cominuição* é a etapa do tratamento de amostras que se refere à redução do tamanho das partículas até a fração pó e envolve o contato da amostra com as superfícies dos vários equipamentos de moagem. Esse contato traz riscos de contaminação por elementos que compõem esses equipamentos (*contaminação primária*) ou por elementos provenientes do tratamento prévio de amostras de diferente composição, esta conhecida como *contaminação cruzada*.

O risco de contaminação começa com o processo de coleta da amostra em campo, por atuação de marretas e martelos geológicos, e onde também podem ser utilizadas

perfuratrizes compostas de brocas metálicas. Mais adiante, a amostra coletada em campo passará por um ou mais processos de fragmentação até que se obtenha um tamanho de partícula adequado para a moagem. Como exemplo das ferramentas utilizadas para fragmentação, pode ser citado o uso de perfuratrizes, marretas e martelos, serras diamantadas, prensas, britadores primários e também os secundários. A etapa final de tratamento é a moagem da amostra até frações muito finas de seus grãos, a *pulverização*. Ela visará obter uma amostra homogênea, representativa e de tamanho e geometria de seus grãos aptos a facilitar os processos posteriores de dissolução.

Alguns autores presumem que a contaminação pode ser maior na etapa final dos processos de tratamento de amostras e que depende principalmente da composição da superfície dos equipamentos de pulverização, da dureza da amostra e ainda do tempo gasto nessa pulverização (mais tempo de moagem, maior o grau de contaminação; Iwansson et al., 1999).

Na literatura os moinhos de ágata são apontados como a melhor opção para a moagem final, apesar de serem caros e de seu manuseio demandar mais cuidados. Também são usados diferentes tipos de moinhos de composição metálica, por razões práticas e econômicas, mas é preciso atentar para a contaminação que esses equipamentos podem causar.

Neste estudo, serão medidas as contaminações geradas por vários dos processos citados de cominuição (equipamentos de fragmentação e pulverização). Para tal, foi

selecionada uma amostra inicial constituída por quartzo, que é um dos materiais mais puros encontrados na natureza, composto quase que totalmente de sílica, com teores muito baixos de alguns elementos traços. Por outra parte, por sua própria estrutura, mostra dureza considerável, levando, portanto, a processos de interação e contaminação maiores e mais extremos que o que podem ser obtidos por utilização de amostras com minerais menos duros. Supõe-se, assim, que os processos de contaminação possam ser mais facilmente detectados e registrados com a utilização do quartzo.

O quartzo utilizado nesse estudo é proveniente da Fazenda Batatal, da cidade de Diamantina, Minas Gerais, selecionado e convenientemente purificado após diferentes procedimentos e submetido aos procedimentos de tratamento de amostras rotineiros (ver também Capítulo 2).

Esses procedimentos já estão implantados no Laboratório de Tratamento de Amostras, LTA, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Os equipamentos utilizados nas diferentes etapas desses procedimentos são marretas, discos de serra diamantados, britador primário com mandíbulas de aço manganês, britadores secundários de carbetto de tungstênio (CW) e de cerâmica aluminosa, prensa hidráulica com pistão e base de aço, moinhos de anéis (planetários) de aço temperado (aço - Cr), de carbetto de tungstênio e de ágata, e moinhos de bolas (planetários) de ágata (para maiores detalhes, ver discussão no Capítulo 4).

## 1.2. Contaminações primárias e cruzadas

A primeira etapa deste trabalho irá determinar as contaminações de elementos que se encontram na composição do material de revestimento dos equipamentos e que têm contato direto com a amostra na ação de cominuição (*contaminação primária*). A segunda etapa visa determinar as contaminações de elementos provenientes do pré-tratamento de outras amostras e que podem, portanto, se encontrar disponíveis na superfície de contato dos equipamentos de cominuição (*contaminação cruzada*), uma contaminação que pode ser, portanto, produto de uma rotina de limpeza inadequada. Serão esquematizados experimentos com o quartzo puro e materiais geológicos (granito e basalto) que possibilitem analisar individualmente a contaminação proveniente dos equipamentos utilizados nas diferentes etapas de cominuição.

Uma vez pulverizadas, as amostras foram encaminhadas para análise e determinação qualitativa e quantitativa pelas técnicas de espectrometria óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma induzido acoplado (ICP-MS) no laboratório de Química e ICP-OES/MS do Instituto de Geociências da USP, a fim de se avaliar as possíveis contaminações através dos resultados geoquímicos fornecidos. A partir dos resultados obtidos avaliaram-se as necessidades de se propor ou não medidas de controle desses contaminantes nos diferentes níveis de preparação.

As amostras de granito e basalto foram determinadas pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX), no laboratório de Fluorescência de Raios-X da mesma instituição. Os resultados prévios das análises desses materiais foram necessários para a avaliação dos possíveis contaminantes na etapa de estudo das contaminações cruzadas.

### 1.3. Os elementos contaminantes: ação das ferramentas de cominuição

Várias são as disciplinas geológicas, tais como as que lidam com gênese de jazidas e de rochas, em que um número crescente de elementos químicos são atualmente utilizados para identificar processos e definir parâmetros de interesse genético, tanto os que são considerados elementos maiores e menores como também, fundamentalmente, uma grande variedade de elementos traços.

Quais são esses elementos maiores, menores e traços? A lista desses elementos, que naturalmente depende do tipo de amostra submetida a determinações químicas, usualmente refere-se aos que são os *elementos formadores das rochas mais importantes*, e são os seguintes: *elementos maiores*, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na e K; *elementos menores*, Ti, Mn e P, sendo os *elementos traços* todos os demais (ETR, Ba, Sr, Rb, Pb, Zr, Hf, Th, U, Ta, Nb, e outros). Normalmente, elementos como F, Cl, Br, I, As, Sb, Bi, S, Se, os platinóides (Re, Os, Ir, Pt) e os metais nobres Ag e Au não são analisados nas rotinas determinativas hoje consideradas “normais”, e não devem ser considerados aqui.

A contaminação por *elementos maiores e menores* à amostra de interesse é inevitável, já que o tratamento de toda amostra geológica é submetido ao uso de ferramentas com participação significativa de alguns desses elementos – particularmente o *ferro*, contribuído por marretas, britadores primários de mandíbulas e prensas. Esses procedimentos também adicionam naturalmente o *manganês*, além da *sílica*, que é incorporada durante a moagem final em moinhos (de anéis ou de bolas) constituídos por ágata. Contaminação com *alumínio* e *magnésio* são esperadas quando são utilizados

moinhos com mandíbulas de cerâmica aluminosa (ver discussão no Capítulo 4). Apesar de não poderem ser evitadas, as proporções desses elementos maiores e menores presentes na maioria dos materiais geológicos mais comuns são tipicamente bastante elevadas (maiores em %, menores em frações de %), fazendo com que as contaminações adicionadas por manipulações de quebra e moagem sejam, em geral, de pouca importância, em proporção ao teor verdadeiro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}(\text{total})$ , álcalis,  $\text{MnO}$  ou  $\text{SiO}_2$ , e outros óxidos menores, que define a maioria das rochas e solos: certamente, o “excesso” adicionado por contaminação primária *difícilmente* distorce esses teores até valores que podem gerar mudanças profundas na interpretação (classificação das rochas em função de parâmetros químicos, avaliação dos processos evolutivos, etc.).

Estas *contaminações primárias* por elementos maiores e menores só devem começar a preocupar o analista e o usuário dos dados, no caso da determinação química em amostras de composição incomum, quando esses elementos deveriam aparecer em proporções muito pequenas ou mínimas e quando incrementos indevidos, relacionados com contaminações, podem levar a interpretações genéticas ou ambientais errôneas. Exemplos desses materiais de composição incomum são: as rochas ígneas carbonatíticas, quando incrementos na relação de sílica e de outros elementos maiores, causados por contaminação, podem levar a avaliações classificatórias ou genéticas erradas; ou as rochas sedimentares especiais tais como evaporitos, quando acréscimos de alumina e/ou sílica podem deturpar a interpretação; ou ainda, no caso das determinações em carapaças calcárias de invertebrados marinhos, para fins de explicações ambientais.

**Tabela 1.1.** Lista de composições de referência: as composições estimadas de crostas continental e oceânica, basaltos oceânicos, variedades de rochas granitóides, e do manto primitivo

	CCS*	CCM*	CCI*	CCTot*	CC <sup>TM</sup>	GrI	GrS	TTG	MORB	CO <sup>TM</sup>	PM <sup>TM</sup>	PM <sup>P</sup>
SiO <sub>2</sub>	66.6	63.5	53.4	60.6	57.27	69.50	70.91	69.79	49.6	49.5	49.9	45.40
TiO <sub>2</sub>	0.64	0.69	0.82	0.72	0.90	0.41	0.44	0.34	1.5	1.50	0.16	0.214
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.4	15.0	16.9	15.9	15.89	14.21	14.00	15.56	16.8	16.00	3.64	4.49
FeO <sub>t</sub>	5.04	6.02	8.57	6.71	9.10	3.12	3.06	2.81	8.8	10.50	8.0	8.10
MnO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.22	0.07	0.06	0.05	0.2	0.16	--	0.136
MgO	2.48	3.59	7.24	4.66	5.31	1.38	1.24	1.18	7.2	7.69	35.1	36.77
CaO	3.59	5.25	9.59	6.41	7.40	3.07	1.88	3.19	11.8	11.31	2.89	3.65
Na <sub>2</sub> O	3.27	3.39	2.65	3.07	3.10	3.16	2.51	4.88	2.7	2.80	0.34	0.349
K <sub>2</sub> O	2.80	2.30	0.61	1.81	1.10	3.48	4.09	1.76	0.2	0.15	0.02	0.031
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.15	0.10	0.13	---	0.11	0.15	0.13	0.2	---	---	0.019
Total	100.05	100.0	100.00	100.12	100.29	98.51	98.24	99.56	99.00	99.53	100.1	99.14
Li	24	12	13	16	13					10	0.83	2.2
Be	2.1	2.3	1.4	1.9	1.5					0.5	0.06	0.07
Sc	14	19	31	21.9	30	13	11	4.7		38	13	16.5
V	97	107	196	138	230	57	49	35		250	128	86
Cr	92	76	215	135	185	20	30	29	230	270	3000	2520
Co	17.3	22	38	26.6	29	10	10			47	100	102
Ni	47	33.5	88	59	105	8	11	14	80	135	2000	1860
Cu	28	26	26	27	75	9	9			86	28	20
Zn	67	69.5	78	72	80	48	59			85	50	53.5
Ga	17.5	17.5	13	16	18	16	18			17	3	4.4
Rb	82	65	11	49	32	164	245	55	4	2.2	0.55	0.605
Sr	320	282	348	320	260	235	112	454	180	130	17.8	20.3
Y	21	20	16	19	20	31	32	7.5		32	3.4	4.35
Zr	193	149	68	132	100	150	157	152	100	80	8.3	10.8
Nb	12	10	5	8	11	11	13	6.4	5	2.2	0.56	0.6
Mo	1.1	0.60	0.6	0.8	1					1.0	0.059	0.039
Cs	4.9	2.2	0.3	2	1					0.03	18	0.018
Ba	628	532	259	456	250	519	440	690	60	25	5.1	6.75
La	31	24	8	20	16	31	27	32	3.5	3.7	0.551	0.686
Ce	63	53	20	43	33	66	61	56		11.5	1.436	1.785
Pr	7.1	5.8	2.4	4.9	3.9					1.8	0.206	0.270
Nd	27	25	11	20	16	23.7	21.9	21.4		10.0	1.067	1.327
Sm	4.7	4.6	2.8	3.9	3.5	4.9	5.8	3.3		3.3	0.347	0.431
Eu	1.0	1.4	1.1	1.1	1.1			0.92		1.3	0.13	0.162
Gd	4.0	4.0	3.1	3.7	3.3			2.2		4.6	0.459	0.571
Tb	0.7	0.7	0.48	0.6	0.6			0.31		0.87	0.087	0.105
Dy	3.9	3.8	3.1	3.6	3.7			1.16		5.7	0.572	0.711
Ho	0.83	0.82	0.68	0.77	0.78					1.3	0.128	0.159
Er	2.3	2.3	1.9	2.1	2.2			0.59		3.7	0.374	0.465
Tm	0.30	0.32	0.24	0.28	0.32					0.54	0.054	0.072
Yb	2.0	2.2	1.5	1.9	2.2			0.55	2.7	5.1	0.372	0.462
Lu	0.31	0.4	0.25	0.30	0.3			0.12		0.56	0.057	0.072
Hf	5.3	4.4	1.9	3.7	3			4.5		2.5	0.27	0.300
Ta	0.9	0.6	0.6	0.7	1			0.71		0.3	0.04	0.040
W	1.9	0.60	0.60	1	1					0.5	0.016	0.016
Tl	0.9	0.27	0.32	0.5	0.036					0.012	0.006	0.003
Pb	17	15.2	4	11	8	19	27			0.8	0.120	0.185
Th	10.5	6.5	1.2	5.6	3.5	20	19	6.9	0.6	0.22	0.064	0.083
U	2.7	1.3	0.2	1.3	0.91	5	5	1.6	0.2	0.15	0.018	0.022

CCS, CCM, CCI, Cctot: crosta continental superior, média e inferior, e crosta continental total; dados de Rudnick & Gao 2003; CC<sup>TM</sup>: crosta continental total; dados de Taylor & McLennan, 1985; GrI e GrS: média

de hornblenda granitos (granitos tipo I) e cordierita granitos (granitos tipo S) do *Lachlan Folded Belt*, SE da Austrália; dados em Kemp & Hawkesworth 2003; **TTG**: média de tonalitos, trondjemitos e granodioritos; dados em Kemp & Hawkesworth, 2003; **MORB**: média de basaltos de crista oceânica; dados de Condie, 1989; **CO<sup>TM</sup>**: média de crosta oceânica, dados de Taylor & McLennan, 1985; **PM<sup>TM</sup>**: manto primitivo, dados de Taylor & McLennan, 1985; **PM<sup>P</sup>**: manto primitivo, dados de Palme & O'Neill, 2003.

No caso dos *elementos traços*, é necessário estabelecer um quadro comparativo de composições consideradas “de referência”, como guia para poder identificar o que realmente pode ser considerado uma “contaminação significativa”. Quais devem ser considerados níveis aceitáveis, ou inaceitáveis, de contaminação: um ppm de Ta, ou apenas meio ppm?

Para esta finalidade, aparecem listadas na Tabela 1.1, como padrões de referência, as médias estimadas para várias unidades geológicas significativas, tais como a das crostas continentais e a de vários tipos de rochas ígneas. Como referências interessantes são também citadas as composições estimadas da crosta oceânica e do manto superior, valores que também são úteis para identificar padrões de abundância em rochas básicas (basaltos e gabros) e ultramáficas e, portanto, necessários para estimar teores aceitáveis de contaminação. Como complemento, a Tabela 1.2 mostra as proporções médias determinadas para várias rochas sedimentares comuns, que também podem servir como referência para identificar tanto os elementos que podem ser afetados por contaminação, como os teores que eventualmente deveriam ser adicionados para gerar essa contaminação.

Os elementos traços mais susceptíveis a padrões abusivos de contaminação, em granitóides vários e rochas que se concentram na crosta continental, são *naturalmente os que aparecem em proporções muito pequenas*, tipicamente em teores inferiores a poucos

ppm. São listados a seguir: **Be** (teores entre 1.4 e 2.3 ppm, crostas continentais e granitóides, Tabela 1.1), **Nb** (entre 2.2 e 13 ppm), **Mo** (entre 0.6 e 1.1 ppm), **Cs** (entre 0.3 e 4.9 ppm), **Hf** (entre 1.9 e 5.3 ppm), **Ta** (entre 0.6 e 1 ppm), **W** (entre 0.6 e 1 ppm), **Tl** (entre 0.04 e 0.9 ppm), **Th** (entre 0.6 e 10.5 ppm), **U** (entre 0.2 e 2.7 ppm) e as seguintes terras raras: **Pr** (3.9 e 7.1 ppm), **Sm** (entre 3.3 e 5.8), **Eu** (entre 0.92 e 1.4), **Gd** (entre 2.2 e 4.0), **Tb** (entre 0.31 e 0.7 ppm), **Tb** (entre 0.31 e 0.7 ppm), **Dy** (entre 1.16 e 3.9 ppm), **Ho** (entre 0.68 e 0.83 ppm), **Er** (entre 1.9 e 2.3 ppm), **Tm** (entre 0.24 e 0.32 ppm), **Yb** (entre 0.55 e 2.2 ppm) e **Lu** (entre 0.12 e 0.4 ppm). Cabe indicar que a maioria dos elementos traços acima citados são muito pouco abundantes na natureza e devem aparecer apenas em teores mínimos, ou até inexistentes, nas ferramentas de cominuição. Portanto, deve ser suspeitado que as adições destes elementos durante o processo de moagem, e que podem constituir contaminação, são também mínimas ou inexistentes, e só devem ser mais significativas para uns poucos casos, acima marcados em negrito: contaminações processadas por adição de **Nb**, **Ta**, **Mo** e **W** (por ação de moagem nos moinhos de carbeto de tungstênio) e de algumas terras raras (**Sm** e **Eu**, supostamente por adições por ação dos moinhos de ágata) (para maiores discussões e referências bibliográficas, ver Capítulo 4).

Nos *elementos traços bastante mais abundantes* (teores de dezenas ou centenas de ppm; ver Tabela 1.1), a contaminação só deve ser importante quando as ferramentas de moagem adicionam vários ppm, ou até possivelmente várias dezenas de ppm, ao teor esperado da amostra a analisar, situação que não parece ser das mais esperadas. Esses elementos são os seguintes (ver discussão e referências no Capítulo 4): **V** (elemento traço bastante abundante, teores maiores de 230 ppm, teores menores de até 35 ppm, crostas continentais e granitóides, Tabela 1.1), **Cr** (teores maiores até 185 ppm, teores menores até

20 a 30 ppm), Co (teores maiores até 38 ppm, teores menores até 10 ppm), Ni (teores maiores até 105 ppm, teores menores até 8 a 11 ppm), Cu (teores maiores 75 ppm, teores menores de 9 ppm), Y (teores maiores de 32 ppm, teores menores de 7.5 ppm), Ba (teores maiores de 690 ppm, teores menores de 60 ppm), La (teores maiores de 32 ppm, teores menores de 3.5 ppm), e Pb (teores maiores de 27 ppm, teores menores de 8 ppm). As possibilidades de contaminação de amostras para esta lista de elementos traços, por contato com as ferramentas de moagem, devem ser bastante reduzidas e em geral não constitui preocupação para o analista. Por outro lado, a lista de elementos tabulados na Tabela 1.1, e os tipos de rochas afetados, mostram que, possivelmente, a *contaminação cruzada* pode ser fator mais importante que a adição pura e simples de elementos pelas ferramentas de cominuição.

#### **1.4. Os elementos contaminantes: ação da contaminação cruzada**

A leitura da Tabela 1.1 indica que as contaminações cruzadas (ou seja, vindas da adição de elementos traços característicos de outras rochas) são em princípio muito importantes. Esta contaminação pode, por exemplo, ser efetivada por limpeza parcial ou ineficiente dos moinhos utilizados durante a moagem anterior, e/ou por efeitos provindos da presença de falta de limpeza no ar (ausência de “laboratório limpo”, sem o ar filtrado e com presença de partículas flutuantes das rochas previamente tratadas).

Assim, a moagem de basaltos e rochas ultramáficas (e de composição afim) pode contaminar rochas granitóides de diversos tipos (e rochas metamórficas e sedimentares de composições afins), moídas em sequência. Incrementos nos seguintes elementos podem

provocar “herança” transmitida por contaminação de basaltos e rochas ultramáficas para granitóides e rochas afins: Sc (teores máximos de até 38 ppm em basaltos e/ou rochas ultramáficas, ver Tabela 1.1), V (até 250 ppm em basaltos), Cr (entre 270 e 3000 ppm), Co (entre 47 e 100 ppm), Ni (entre 135 e 2000 ppm), e Cu (até 86 ppm em basaltos). *Inversamente*, deve ser lembrado que os basaltos e, em especial, as rochas ultramáficas, possuem teores muito baixos em vários elementos traços, com o que existe a possibilidade de que a moagem de rochas granitóides pode facilmente contaminar as rochas menos evoluídas, quando estas são processadas em sequência, particularmente com os seguintes elementos: Ga (contaminação nas ultramáficas, ver teores do elemento nos granitóides, na Tabela 1.1), Rb (contaminação em ambos tipos, basaltos e ultramáficas), Sr (nas ultramáficas), Y e Zr (nas ultramáficas), Mo (nas ultramáficas), Ba (ambos tipos), os ETR (nas máficas e em especial nas ultramáficas), Hf e Ta (nas ultramáficas), também W como Tl e Pb (nas máficas e ultramáficas), e adicionalmente também U e Th (nas máficas e, em especial, nas ultramáficas).

Na Tabela 1.2 aparecem listadas algumas médias composicionais de rochas sedimentares e de sedimentos, como uma contribuição para oferecer subsídios sobre a importância de possíveis contaminações nesse tipo de materiais geológicos. Para estas, pode ser feito um exercício similar ao que foi realizado nos parágrafos anteriores, quando foi focalizada a expectativa de contaminação em rochas ígneas (granitóides, basaltos e rochas ultramáficas, representadas na Tabela 1.1 pelas composições médias não apenas de vários tipos de granitóides e de basaltos oceânicos, como também pela das crostas continental superior e média).

**Tabela 1.2.** Composições de rochas sedimentares e sedimentos (comparar com Tabela 1.1)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	PAAS	<i>Shale</i>	NASC	<i>Shale</i>	<i>Shale</i>	Lamito	Argil.	Grauv.	Pelag.	Partic.
SiO <sub>2</sub>	62.8	61.6	64.80	58.83	58.41	60.4	60.47	72.14	53.48	61.9
TiO <sub>2</sub>	1.0	1.0	0.70	0.77	0.77	0.8	0.82	0.67	0.77	0.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.9	18.3	16.90	16.63	15.12	17.1	18.06	12.20	15.87	22.3
MnO	0.11	0.13	0.06	0.11	0.11	9.5	0.05	0.06	0.86	0.13
FeO <sub>t</sub>	6.5	7.4	5.66	6.07	6.07	0.1	6.56	4.47	7.72	7.6
MgO	2.2	2.7	2.86	2.49	2.49	4.3	3.45	2.32	3.48	2.3
CaO	1.3	4.2	3.63	2.24	3.09	3.2	0.54	0.87	1.40	0.87
Na <sub>2</sub> O	1.2	1.1	1.14	0.79	1.29	2.1	1.09	1.47	3.77	0.74
K <sub>2</sub> O	3.7	3.4	3.97	3.20	3.20	2.3	4.59	2.68	3.01	3.0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.22	0.13	0.16	0.16		0.18	0.19	0.34	
Total	99.9*	100.1*	99.85*	91.29	90.71	99.8*	95.81	97.07	90.7	99.5*
Li	75	60		66	66				57	
Be				3	3				2.6	
Eu	1.1	1	1.18 1.24	1.2	1.1	1.2	1.32	1.23	1.85	1.5
Sc	16	10	14.9	13	13	20	16.8	11.8	19	19.5
V	150	130		130	130	135			120	175
Cr	110	100	124.5	90	90	205	91	67	90	102
Co	23	20	25.7	19	19	40	16.0	10.4		20
Ni	55	95	58	50	68	100	36	41	230	99
Cu	50	57		45	45	150			250	
Zn	85	80		95	95				170	
Ga	20	19		19	19	15			20	28
Rb	160	140	125	140	140	60	204	136	110	190
Sr	200	450	142	170	300	180	56	64	180	92
Y	27	30		26	26	18			40	
Zr	210	200	200	160	160	120			150	
Nb	19	20		11	11	9.0			14	
Mo	1.0	2		2.6	2.6	1.0			27	
Cs	15	5	5.16	5	5	6.0	9.0	6.3	6	21
Ba	650	580	636	580	580	575	702	409	2300	600
La	38	40	31.1 <u>32</u>	43	24	20	36.3	33.7	42	48
Ce	80	50	66.7 <u>73</u>	82	50	42	65.1	60.5	101	93
Pr	8.9	5	7.9	9.8	6.1	4.9			10	8.5
Nd	32	23	27.4 <u>33</u>	33	24	20	36	38	14	47
Sm	5.6	6.5	5.59 <u>5.7</u>	6.2	5.8	4.0	8.07	7.61	8.35	5.4
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gd	4.7	6.5	5.2	5.1	5.2	3.4			20	5.3
Tb	0.77	0.9	0.85 <u>0.85</u>	0.84	0.9	0.57	0.81	0.76	1.42	0.9
Dy	4.4	4.5		4.7	4.3	3.4			7.4	
Ho	1.0	1	1.04	1.1	1.2	0.74			1.5	0.9
Er	2.9	2.5	3.4	3	2.7	2.1			4.1	2.7
Tm	0.40	0.25	0.50	0.44	0.5	0.30			0.57	0.45
Yb	2.8	3	3.06 <u>3.1</u>	2.8	2.2	2.0	3.14	2.99	3.82	3.2
Lu	0.43	0.7	0.46 <u>0.48</u>	0.42	0.6	0.31	0.52	0.46	0.55	0.58
Hf	5.0	6	6.30	5	2.8	3.5	2.9	5.2	4.1	4.0
Ta			1.12	1.3	0.8		1.2	1.3	1	1.35
W	2.7	2	2.1	1.8	1.8	1.0			4	
Tl				0.7	1.0				1.8	
Pb	20	20		20	20	20	56		80	
Th	14.6	11	12.3	12	12	6.3	13.3	12.7	13	17
U	3.1	3.2	2.66	2.7	3.7	1.6	3.3	3.0	2.6	5.8

\*: Dados de elementos maiores recalculados a 100%; nos outros casos, não estão incluídos os teores de perda ao fogo e/ou H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e/ou H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>; **1: PAAS** (*Post-Archean Australian shale*), média para folhelho pós-arqueano

da Austrália ( $n$ : 23), estimativa de Taylor & McLennan, 1985; **2**: média para folhelhos (*shale*) pós-arqueanos, conforme Krauskopf; dados em Taylor & McLennan, 1985; **3**: **NASC** (*North American shale composite*), média ( $n$ : 40) de folhelhos paleozóicos, principalmente de Norte América, dados em Gromet et al., 1984; dados sublinhados em Haskin et al., 1968; **4**: média de folhelho (*shale*), dados em Li & Schoonmaker, 2003; **5**: média de folhelho (*shale*); comparar dados com os da coluna 4, ilustrando as variações (pequenas) nas estimativas de vários autores sobre essa média; dados em Mason & Moore, 1982; **6**: média de lamito (*mudstone*) do Arqueano superior, dados em Taylor & McLennan, 1985; **7**: média de argilito, Grupo Greenland, Ordoviciano da Nova Zelândia, dados em Taylor & McLennan, 1985 (ver também Nathan, 1976); **8**: média de grauvacas, Grupo Greenland, Ordoviciano da Nova Zelândia, dados em Taylor & McLennan 1985 (ver também Nathan, 1976); **9**: média de sedimentos pelágicos; dados em Li & Schoonmaker (2003). 10: material particulado transportado pelo rio Mekong (dados similares são apresentados em material retirado do rio Amazonas); dados em Taylor & McLennan 1985.

### **1.5. Contaminações e influência sobre interpretações petrogenéticas**

Pesquisadores estudando gênese e evolução de rochas ígneas, em particular, observaram que as composições de muitas delas apresentam características químicas que dependem, em boa parte, do protólito do qual é extraída a parte fundida e do ambiente tectônico relacionado. Apareceram assim, nas últimas décadas, várias propostas de *classificação tectônica-geoambiental* de rochas ígneas, em especial de granitos e basaltos, que estão sendo muito testadas e utilizadas por autores na literatura internacional, baseadas em representações de composições em diagramas binários e ternários, nos quais aparecem definidos os campos considerados característicos desses ambientes. Algumas destas classificações estão baseadas em teores de elementos maiores e menores, mas a maioria encontra seus fundamentos nas abundâncias de vários elementos traços. Cabe aqui identificar, brevemente, quais são esses “sistemas de classificação geoambiental” e como, e em que teores, contaminações podem deslocar indevidamente o posicionamento das amostras nesses diagramas e, portanto, induzir a erros de classificação e de interpretação.

Tomando como base as referências contidas em textos de Petrologia (e.g., Wernick, 2004), serão examinados os esquemas mais utilizados e mais “populares”, com breves comentários sobre os efeitos da contaminação (e/ou de erros analíticos).

São discutidas brevemente as propostas para *basaltos e rochas afins* (e.g., boninitos), propostas por autores como Pearce & Cann (em 1973, que utilizam elementos traços e menores para separar basaltos de fundo oceânico dos cálcio-alcálicos e dos toleítos de baixo potássio), Pearce et al. (em 1975, com discriminação entre basaltos continentais e oceânicos, por meio de elementos maiores e menores e, em trabalho de 1977, também com utilização de elementos maiores, para identificação de cinco diferentes ambientes geradores de basaltos, tanto continentais como oceânicos), Floyd & Winchester (em 1975, para discriminar entre basaltos toleíticos continentais e oceânicos e álcali basaltos, como definidos da maneira clássica, e.g., Kennedy, 1933; Yoder & Tilley, 1962), Wood et al. (em 1979, identificando vários tipos de MORB, os basaltos das cristas meso-oceânicas), Müllen (em 1983, com proposta que discrimina em função de elementos menores vários tipos de basaltos oceânicos, incluindo também boninitos) e finalmente Meschede (que em 1986 apela para alguns elementos traços - Nb, Zr, Y, também Ti - para separar os MORB dos toleítos continentais e outros subtipos de basaltos).

Com referência à temática da classificação geoquímica de *granitos*, são discutidos resumidamente os trabalhos apresentados por Pearce et al (1984), com uma proposta de discriminação apurada de vários tipos granitóides (baseada em teores dos elementos traços Nb, Y, Ta, Yb e Rb), o multicatiônico de Batchelor & Bowden (1985), o de Whalen et al. (em 1987, aplicável em especial para separar os granitos do tipo A dos outros, os chamados

tipos S, M e I), o de Maniar & Piccoli (em 1989, que separa os granitos em sete grupos, incluindo o grupo dos plagiogranitos oceânicos), e os de Ebby (1990 e 1992, separando os granitos tipo A, divididos em dois subgrupos, dos outros tipos granitóides).

### ***1.5.1. Rochas basálticas e diagramas classificatórios***

Pearce e Cann (1973), e Pearce et al. (1975, 1977; ver também Cann, 1970), estão entre os primeiros autores com propostas de classificações ambientais para *basaltos*. Em Pearce & Cann (1973) são encontrados diagramas binários (Ti vs Zr) e triangulares (Ti/100 vs Zr vs Y x 3 e Ti/100 vs Zr vs Sr/2) que permitem separar vários tipos dessas rochas, com campos específicos para tipos toleíticos (**LKT**, *low potassium tholeiites*), basaltos cálcio-alcalinos (**CAB**, *calc-alkali basalts*) e basaltos de fundo oceânico (**OFB**, *ocean floor basalts*). Os teores esperados destes elementos (com exceção do Y) são em geral bastante altos, e “erros” no posicionamento dos pontos analíticos nos diagramas devem ser atribuídos, provavelmente, mas a transformações por processos geológicos que a contaminações (e.g., migração de Ti, perda de elementos maiores, tais como Ca e, portanto, Sr, e outros, durante transformações metamórficas de baixo grau em basaltos, especialmente nos arqueanos ou proterozóicos, etc., ver comentários na *op. cit.*). A classificação geoquímica de basaltos é retomada em trabalhos adicionais de Pearce et al. (1975, 1977), agora com utilização de elementos menores e maiores (trabalho de 1975: TiO<sub>2</sub> vs K<sub>2</sub>O vs P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; trabalho de 1977: MgO vs FeO (total) vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), construindo-se assim campos que permitem a discriminação entre basaltos *oceânicos* (fundo oceânico e de crista, ilhas oceânicas) e *continentais*. Neste caso, a avaliação dos resultados passa

naturalmente por uma avaliação da qualidade analítica em termos de determinação de elementos maiores e menores, um ponto que a maioria dos laboratórios tem equacionado em função de testes de proficiência e cujos erros podem ser detectados com alguma facilidade.

Floyd & Winchester (1975) estabelecem metodologia para separar os *toleítos* dos *álcali basaltos*, continentais ou oceânicos, como definidos na literatura clássica (Kennedy, 1933; Yoder & Tilley, 1962), utilizando para tal os diagramas binários  $\text{TiO}_2$  vs Zr,  $\text{TiO}_2$  vs Y/Nb,  $\text{P}_2\text{O}_5$  vs Zr,  $\text{TiO}_2$  vs  $\text{Zr/P}_2\text{O}_5$  e Nb/Y vs  $\text{Zr/P}_2\text{O}_5$ , mostrando que aparecem campos composicionais bastante definidos, embora com algum grau de superposição, em especial no diagrama  $\text{TiO}_2$  vs Zr. O perigo de serem efetuados deslocamentos dos pontos composicionais por erros analíticos e, portanto, classificações erradas dos tipos basálticos, parece bastante pequeno, já que a determinação dos elementos menores utilizados (Ti e P) é técnica dominada pela maioria dos laboratórios, apenas devendo se cuidar dos possíveis erros na determinação de Zr, lembrando que os toleítos são em geral mais pobres nesse elemento que os álcali basaltos, e que esse elemento pode ser separado das soluções, por precipitação indevida durante a solubilização (ver discussão em Navarro et al., 2008, sobre esse ponto): assim, álcali basaltos podem se tornar “toleítos” por diminuição na determinação analítica em Zr. Igualmente, no diagrama  $\text{TiO}_2$  vs Y/Nb, os valores determinados de Nb em álcali basaltos (quando menores que os reais) podem deslocar a razão Y/Nb para o campo dos toleítos.

Wood et al. (1979) também estabeleceram campos para identificar diferentes tipos de *basaltos* (**E-MORB** e **N-MORB**, os *mid-oceanic ridge basalts* das variedades

“enriquecida” e “normal”, separados dos basaltos intraplaca oceânica e dos que são gerados em margens destrutivas) em função, especialmente, do diagrama triangular Hf/3 vs Th vs Ta. Este diagrama é muito sensível a erros analíticos (eventualmente devidos a contaminações), já que estes elementos, em especial Th e Ta, aparecem em proporções muito pequenas nos basaltos e rochas associadas (ver Tabela 1.1). Por este motivo, as classificações obtidas por este método devem ser cuidadosamente examinadas (avaliação dos métodos analíticos, junto com o criterioso exame dos resultados da classificação geoambiental, que devem ser compatíveis com as associações litológicas observadas em cada caso, ligadas a essas ocorrências de basaltos).

Müllen (1983) mostra que os três óxidos menores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (posicionados num triângulo com os vértices  $\text{TiO}_2 - 10x\text{MnO} - 10x\text{P}_2\text{O}_5$ ) podem ser indicadores para diferenciar com bastante propriedade entre os seguintes tipos de *basaltos oceânicos*: os **MORB** (*mid-oceanic ridge basalts*, basaltos de cristas oceânicas), os **OIT** (*ocean island tholeiites*, toleítos de ilhas oceânicas), os **IAT** (*island arc tholeiites*, toleítos de arco de ilhas), os **OIA** (*ocean island alkalic basalts*, álcali basaltos de ilhas oceânicas), e os **CAB** (*calc-alkaline basalts*, basaltos cálcio-alcálicos, campo que também inclui os boninitos).

No trabalho de Meschede (1986) são utilizados os elementos traços Nb, Zr e Y (posicionados nos vértices de um triângulo com os vértices  $2x\text{Nb}$  vs  $\text{Zr}/4$  vs Y) para discriminar quatro campos de *basaltos*, respectivamente a área **A** (**WPA**, *within plate alkali basalts*, álcali basaltos intra-placa, com dois subtipos I e II), a **B** (**P-MORB**, *plume-influenced mid oceanic ridge basalts*, basaltos de crista meso-oceânica com assinatura de pluma mantélica), a **C** (**WPT**, *within-plate basalts*, basaltos intra-placa, que também se

estende para o subcampo II da área A) e a área **D** (**N-MORB**, *normal mid-ocean ridge basalts*, basaltos de crista meso-oceânica “normais”). Campos similares são estabelecidos em triângulo com os vértices Ti/100 vs Zr vs 3xY. Os basaltos de arco volcânico (**VAB**, *volcanic-arc basalts*) não podem ser discriminados, já que se posicionam distribuídos pelas áreas C e D, portanto com assinaturas geoquímicas parecidas tanto aos WPT como aos N-MORB. Naturalmente, estes diagramas classificatórios dependem em boa parte de uma adequada rotina analítica para Y e especialmente em Nb e Zr, os dois últimos elementos sujeitos a determinações errôneas (Nb, pelas proporções pequenas em que o elemento aparece tipicamente em basaltos, e o Zr, pelo perigo de perda por precipitação e, portanto, com determinações menores que as reais; ver Navarro et al., 2008).

### ***1.5.2. Rochas graníticas e diagramas classificatórios***

O trabalho de Pearce et al. (1984), um dos pioneiros na classificação geoquímica de tipos de *granitos*, utiliza conjuntos de análises químicas de qualidade comprovada e com boas definições de ambientação tectônica, com ênfase em especial para conjuntos de rochas paleozóicas, estabelecendo alguns elementos traços como possíveis indicadores geoambientais para essas rochas. Os autores dividem os granitóides em quatro tipos: os de cristais oceânicas (*ocean ridge granites*, **ORG**, localizados em, ou perto de, cristas oceânicas, portanto diferentes dos plagiogranitos oceânicos *sensu lato*, estes últimos incluindo também os granitóides de ambientes intra-placa oceânica), os de arco volcânico (*volcanic arc granites*, **VAG**, variando de ambientes oceânicos até continentais, com afinidades químicas desde toleíticas até cálcio-alcálicas -“normais”- ou shoshoníticas), os

de intra-placa (*within plate granites*, **WPG**, subdivididos em aqueles que invadem crosta continental de espessura normal - subtipo *a* – ou crosta continental atenuada - subtipo *b* - ou até anterior crosta oceânica – subtipo *c*) e os de colisão (*collision granites*, **COLG**, que agrupam rochas formadas em ambiente de colisão continente-continente, ou continente-arco, ou arco-arco, sejam sin-colisionais ou, alternativamente, pós-colisionais). Os diagramas mais aptos para separar estes quatro grupos de granitos são os binários Nb vs Y, Ta vs Yb, Rb vs (Y + Nb) e Rb vs (Yb + Ta), todos eles compreendendo rochas que mostram, pelo menos em parte, teores muito baixos (Nb, Y, Ta, Yb) a baixos (Rb) desses elementos traços: naturalmente, os pontos representando esses grupos de rochas podem estar deslocados caso as respectivas determinações químicas sofram com contaminação em Nb ou Y ou Ta ou Yb. No primeiro diagrama (Nb vs Y), são os granitos VAG e syn-COLG que mostram valores muito baixos de Nb (< 10 ppm) e de Y (< 30 ppm), enquanto os ORG aparecem com teores baixos de Nb (em torno de, ou menores que, 10 ppm). No segundo diagrama (Ta vs Yb), os valores baixos de Ta (< 10 ppm) e de Yb (< 4 ppm) são mostrados pelos VAG, com posicionamento susceptível à problemas de contaminação. No terceiro diagrama, Rb vs (Y + Nb), e no quarto, Rb vs Yb + Ta, são outra vez os VAG que aparecem com valores baixos de Rb (< 80 ppm) e da somatória Y + Nb (< 40 ppm) ou da somatória Yb + Ta (< 6 ppm). Por este motivo, a classificação obtida nos diagramas citados, em especial para os VAG e, em menor escala, também para os syn-COLG e os ORG (ambos no diagrama Nb vs Y), deve ser avaliada com cuidado, e confirmada se possível em função de outros argumentos, em especial os que são retirados do contexto geológico e das associações de rochas.

Batchelor & Bowden (1985) propõem um esquema de classificação de granitóides, muito utilizado na literatura, baseado em proporções catiônicas de elementos maiores (o diagrama **R1** versus **R2**, onde  $R1 = 4Si - 11(Na + K) - 2(Fe + Ti)$ , e  $R2 = 6Ca + 2Mg + Al$ ). Nesse diagrama, são identificados de maneira bastante clara os plagiogranitos do manto de sequências ofiolíticas (tipo 1, *mantle plagiogranites*; Oman, Troodos), os de margens destrutivas de placa, prévios à colisão continental (tipo 2, *destructive active plate margin granites*; *pre-plate collision*; Serra Nevada, CA; trondhjemitos da Finlândia), os granitos “permissivos” caledonianos, de soerguimento após colisão (tipo 3, *Caledonian “permitted” granites, post-collision uplift*; Escócia), os granitóides subalcalinos, orogênicos tardios (tipo 4, *sub-alkaline plutons, late orogenic*; Ardara, Donegal; leucogranitos, Maciço Central, França), os granitóides alcalinos/peralcalinos, pós-orogênicos (tipo 5, *alkaline/peralkaline post-orogenic granite*; província alcalina da Nigéria), e os granitos anatéticos sin-orogênicos (tipo 6, *anatectic syn-orogenic granites*; cordierita granitos de Strathbogie, Austrália, e do Maciço Central, França). Esta classificação, baseada inteiramente em determinações de elementos maiores, parece bastante robusta e permite separar estas rochas em linhagens tectônico-ambientais em geral coincidentes às que são propostas em outras classificações de granitos (e.g., Pearce et al. 1984; Maniar & Piccoli, 1989), sem diferenciar, entretanto, claramente os granitóides do tipo A (“alcalinos” ou “anorogênicos”, em parte relacionados com os do tipo 5, ver acima) dos outros granitóides M, S e I (ver parágrafos a seguir; Whalen et al., 1987; Eby, 1990, 1992).

Whalen et al. (1987) indicaram que os *granitóides tipo A* (“alcalinos” ou “anorogênicos”) estão enriquecidos invariavelmente em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  e também na relação  $\text{Fe}/\text{Mg}$ , e com médias dos seguintes elementos traços em geral várias vezes superiores às que são encontradas nos outros tipos granitóides (M, I, S): Zr (média acima de 500 ppm), Nb (média acima de 30 ppm), Ga (média em torno de 25 ppm), Y (média de 75 ppm) e Ce (média em torno de 140 ppm) (ver dados em Whalen et al., 1987). Estes granitos mostram também altas relações  $\text{Ga}/\text{Al}$ , e estão empobrecidos em  $\text{CaO}$  e  $\text{Sr}$ . Em função destas características, os autores propõem que os do tipo A podem ser separados dos tipos M, I e S em função de poucos parâmetros, um deles sendo a relação  $10000 \times \text{Ga}/\text{Al}$ , os outros a somatória de  $\text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ce} + \text{Y}$  e de  $\text{Zr} + \text{Ce} + \text{Y}$ . Assim, diagramas binários onde constam os teores de  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ , ou  $\text{FeOt}/\text{MgO}$ , ou Y, ou Nb, ou Zn, ou Ce, ou Zr (todos eles vs  $10000 \times \text{Ga}/\text{Al}$ ), destacam claramente as composições desses granitóides A em comparação com os campos composicionais ocupados pelos outros tipos (I, S, M), um resultado que também é observado em diagramas binários que representam  $\text{FeOt}/\text{Mg}$  ou  $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{CaO}$  (vs  $\text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ce} + \text{Y}$ ) ou a relação  $\text{Rb}/\text{Ba}$  (todos eles vs  $\text{Zr} + \text{Ce} + \text{Y}$ ). Neste caso, a contaminação prevista, para invalidar a proposta de classificação de Whalen et al. (1987), deve atingir vários ppm, ou dezenas de ppm, nos elementos discriminadores (Zr, Ga, Nb, Ce, Y), para ser notada ou introduzir um fator anômalo. Parece, portanto, que esta proposta de classificação, para separar os granitóides A dos outros tipos, é realmente muito robusta.

Maniar & Piccoli (1989) estabelecem um esquema de classificação geoambiental dos vários tipos de *granitóides* em função da abundância de elementos maiores. Os tipos de

granitóides identificados são principalmente de duas categorias, os orogênicos e os anorogênicos. Entre os primeiros, contam-se os **IAG** (*island arc granitoids*) ou granitos de arcos de ilhas, os **CAG** (*continental arc granitoids*) ou de arco continental, os **CCG** (*continental collision granitoids*) ou de colisão continental, e os **POG** (*post-orogenic granitoids*) ou granitos pós-orogênicos. Entre os segundos, estão os **RRG** (*rift-related granitoids*) ou rochas relacionadas à ambiente de *rift*, os **CEUG** (*continental epeirogenic uplift granitoids*), granitos relacionados com soerguimento epirogênico continental, e os **OP** (*oceanic plagiogranites*), plagiogranitos oceânicos. Um fluxograma (ver *op. cit.*, p. 638) separa em primeiro lugar os OP do resto, mediante a utilização do diagrama  $K_2O$  vs  $SiO_2$ . A seguir, vários diagramas que utilizam elementos maiores ( $Al_2O_3$  vs  $SiO_2$ ;  $FeOt/(FeOt + MgO) + MgO$  vs  $SiO_2$ ; e outros, ver *op. cit.*) permitem identificar os POG, separando-os do grupo dos RRG e CEUG, por um lado, e do outro grupo constituído por IAG, CAG e CCG. Por sua vez, os RRG são separados dos CEUG com a utilização do diagrama  $TiO_2$  vs  $SiO_2$ , enquanto que o diagrama  $(Al_2O_3/CaO + Na_2O + K_2O)$  vs  $(Al_2O_3/Na_2O + K_2O)$  permite separar os IAG (meta-aluminosos) dos CCG e CAG (peraluminosos os CCG, os CAG localizados ao longo da linha que separa os meta-aluminosos dos peraluminosos).

Eby (1992) estabelece diagramas para diferenciar os *granitóides do tipo A* (“anorogênicos”) em função dos teores de Nb e Y (diagrama em Pearce et al. 1984) e em função de Zr vs  $10000 \times Ga/Al$  (diagrama de Whalen et al., 1987), além de diagramas para diferenciar as rochas formadas em ilhas oceânicas (**OIB**, *oceanic island basalts*) e em arcos de ilhas (**IAB**, *island arc basalts*), campos estes que são também ocupados por pontos

representativos dos granitóides A (ver Eby, 1990), utilizando para tal as relações Yb/Ta e Ce/Nb em diagramas binários (em ambos casos, versus Y/Nb; Eby, 1990, 1992). Propõe também Eby (1992) utilizar os diagramas binários Rb/Nb e Sc/Nb (ambos versus Y/Nb, como antes), assim como os diagramas triangulares Nb-Y-Ce e Nb-Y-3xGa, para identificar dois subgrupos de granitóides tipo A: os de subtipo A1 e do subtipo A2. Estes diagramas de Eby parecem ser pouco sensíveis a erros por contaminação, que modificariam em apenas alguns ppm (por erro) os teores “certos”, já que os teores esperados de Zr, Nb, Rb e Sc em granitos tipo A são relativamente altos (dezenas ou até centenas de ppm).

## **CAPÍTULO 2**

### **MATERIAIS UTILIZADOS E A AMOSTRA REPRESENTATIVA**

Neste Capítulo é apresentada a caracterização do material utilizado nas experiências para equacionar o problema da contaminação, e são discutidos ainda os conceitos e critérios relacionados com o que deve ser considerada uma amostra “representativa”.

#### **2.1. O material utilizado**

Para efetuar os estudos relacionados com a temática da contaminação, foi selecionada uma amostra inicial constituída por quartzo, que é um dos materiais mais puros encontrados na natureza, composto quase que totalmente de sílica, com teores muito pequenos de vários elementos traços. Por outra parte, por sua própria estrutura, este mineral mostra dureza considerável (de 7 na escala de Mohs), levando, portanto, a processos de interação e contaminação maiores e mais extremos que os que podem ser obtidos por utilização de amostras com minerais menos duros. Supõe-se, assim, que os processos de contaminação possam ser mais facilmente detectados e registrados com a utilização do quartzo.

O quartzo objeto neste estudo é proveniente da Fazenda Batatal, localizada perto da cidade de Diamantina, Minas Gerais, selecionado e convenientemente purificado após diferentes procedimentos de preparação e, a seguir, submetido aos procedimentos de preparação de amostras e de moagem rotineiros.

Estes procedimentos já estão implantados no Laboratório de Tratamento de Amostras, LTA, do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Os equipamentos utilizados nas diferentes etapas desses processos são marretas, discos de serra diamantados, britador primário com mandíbulas de ferro fundido, britadores secundários de carbeto de tungstênio e de cerâmica aluminosa, prensa hidráulica com pistões de aço, moinhos planetários de aço-cromo, de carbeto de tungstênio e de ágata, e moinhos de bolas de ágata.

## **2.2. A amostra representativa**

Por definição, a amostra selecionada do material geológico a analisar deve ser uma parte representativa do material original. Dados sobre a natureza e tipo de amostra, a composição aproximada e o propósito da análise são frequentemente necessários para que uma amostragem seja bem sucedida.

A determinação de uma ou mais espécies químicas de interesse (minerais) presentes no material geológico envolve a escolha de um método apropriado e a análise de uma ou mais amostras desse material. A análise de sólidos feita diretamente no local de amostragem (*in situ*) é a ideal, uma vez que evita uma série de etapas de preparação. No entanto, são muito poucos os equipamentos com desempenho apropriado para esse tipo de análise no campo, e, portanto, ainda é necessária uma estratégia para a coleta e amostragem do material a ser levado para a análise química em laboratório. Faz também com que se discuta a forma de se identificar a *menor massa adequada* para as determinações químicas,

considerada representativa da amostra como um todo, e que, após o tratamento de moagem, garanta também a homogeneidade dos materiais enviados para essas determinações.

### **2.3. A coleta de amostras para análises: critérios**

A amostragem em campo deve, sempre que possível, se ater a alguns parâmetros que permitam levar para o laboratório volume suficiente para preparar uma amostra que pode ser considerada representativa, o que envolve considerações sobre “*pureza*” (e.g., amostra não alterada, e com feições mineralógicas e petrográficas originais, sem interferência de processos posteriores, tais como intemperismo, e outros), *quantidade* (volumes suficientes como para preparar material fragmentado representativo da amostra como um todo) e *objetivos*, cuidando de coletar a amostra característica do objeto sob estudo (e.g., correta separação de uma rocha de dique das amostras que representam a sua rocha encaixante; amostragem de rochas frescas, separadas das alteradas, no caso de estudos de alteração hidrotermal; etc.). O número de amostras parciais, a distribuição destas amostras através do corpo da rocha amostrada, e o peso de cada uma dessas amostras dependerão do tipo da rocha, de sua textura (homogênea ou mais heterogênea) e do modo de ocorrência do material geológico escolhido para a análise. Desta forma, serão diferentes os critérios de amostragem para um corpo basáltico, constituente de um derrame mostrando granulação fina e aspecto homogêneo, ou um corpo granítico, com texturas mais variáveis, distribuição irregular de minerais e de enclaves, e heterogeneidade na localização dos tipos petrográficos (e.g., Potts, 1987).

Duas questões devem ser tratadas aqui, como discutido a seguir:

- A questão do *volume mínimo* de amostra que, estatisticamente, representaria uma média adequada da rocha em *termos de composição mineral e, portanto, geoquímica*. O problema pode ser ilustrado no caso de rochas com presença de fases que ocorrem como megacristais de tamanhos avantajados (sem considerar o caso óbvio dos pegmatitos, seria este o de muitos granitóides que mostram megacristais de vários centímetros ou de até mais de 10 centímetros), quando uma amostra muito pequena, enviada para análise, pode conter, apenas, 3 ou 4 desses cristais e, seguramente, diminuir, na determinação química resultante, o teor de vários elementos maiores e traços, presentes predominantemente nessa fase mineral.

- A segunda questão é a da *quantidade mínima de material* que, convenientemente fragmentado e moído (e.g., para tamanhos iguais ou menores que 200 *mesh*), pode ser analisado, e deve, ainda assim, fornecer uma composição que represente estatisticamente a geoquímica da rocha. Parte-se sempre, no caso das determinações químicas, de amostras com grande volume, colhidas no campo, até chegar a quantidades muito menores de pós, estes finalmente enviados para o laboratório analítico. Naturalmente, deve partir-se de um volume de amostra considerado representativo da geoquímica da rocha (ver item anterior), e proceder a uma redução desse volume (geralmente muito expressivo, no caso de amostras com granulação fanerítica) para *quantidades mínimas* passíveis de manipulação: naturalmente, é impossível realizar várias determinações em volumes menores da amostra inicial, tal que, conjuntamente, os resultados parciais possam levar ao cálculo da média geoquímica por meio de um procedimento matemático. A resposta é a que está sendo

aplicada em todos os laboratórios do mundo: *diminuição* drástica do tamanho dos grãos minerais por cominuição, cuidando, ao mesmo tempo, que a amostra mínima escolhida represente adequadamente a *distribuição inicial* dos minerais. Amostras tanto parciais como as finais (começando, primeiramente, com fragmentação, a seguir tratamento adicional com mais cominuição e quarteamento, finalmente moagem final) devem, portanto, responder ao critério de *homogeneidade*.

#### **2.4. Tamanho mínimo de amostras representativas**

Alguns autores sugerem que um critério seguro de amostragem no campo é a determinação do volume das amostras coletadas em função do tamanho de seus constituintes, em particular dos *maiores minerais* presentes na amostra. As amostras devem ser aproximadamente cúbicas, ou em paralelepípedo, com arestas de cerca de *10 vezes* a dimensão dos maiores grãos. Dessa forma, as amostras de um basalto com granulação média por volta de 0,2 mm e fenocristais de plagioclásio de até 4 mm devem ser representadas por amostras com arestas da ordem de 4 cm (volume  $\approx 64 \text{ cm}^3$ , densidade  $\approx 3 \text{ g/cm}^3$  e massa  $\approx 200 \text{ g}$ ), enquanto que as de um granito com fenocristais de feldspato alcalino de até 3 cm, deveriam ser amostradas por médio de volumes com arestas em torno de 30 cm (volume  $\approx 27.000 \text{ cm}^3$ , densidade  $\approx 2,6 \text{ g/cm}^3$  e massa  $\approx 70 \text{ kg}$ ) (Potts, 1987).

Um segundo critério, mais rigoroso que o anterior, sugere que a amostra representativa *ideal* para ser submetida aos processos analíticos deve ser a que contém em torno de *um milhão de grãos* (A.J.R. White, comunicação pessoal). Assim, um basalto com grãos de tamanho médio em torno de 1 mm deveria estar representado por um cubo com

arestas da ordem de 10 cm ( $1000 \text{ cm}^3$ , com 100 grãos por cada 10 cm lineares, portanto com  $100 \times 100 \times 100 = 10^6$  grãos), claramente um volume que pode ser facilmente *fragmentado* e, a seguir, *quarteado* e *processado*. Pelo contrário, um granito mostrando tamanho médio de grãos de 1 cm deveria então ser representado por um volume da ordem de  $100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ , com 100 grãos lineares em cada uma das dimensões (portanto,  $100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ ,  $1.000.000 \text{ cm}^3$  ou  $1 \text{ m}^3$ , contendo  $10^6$  grãos). É evidente que este volume, considerado representativo sob esta perspectiva, não pode rotineiramente ser retirado do afloramento, ou processado, o que obriga a fazer concessões, reduzindo convenientemente o volume para dimensões toleráveis (alguns poucos decímetros de amostra, como sugerido pelo critério anterior, discutido em Potts, 1987). Assim, para rochas faneríticas com tamanhos avantajados de grãos (vários mm ou até cm, como é o caso de muitos granitos), são processados, em geral, apenas alguns decímetros cúbicos de amostra, por motivos de praticidade. Claramente, é extremamente difícil processar o que pode ser considerado uma amostra representativa de rochas pegmatóides, nas quais ocorrem grãos de dimensões mínimas centimétricas ou até decimétricas.

A obtenção de precisão depende, naturalmente, da metodologia analítica utilizada, mas também, como fica indicado pelas considerações apontadas, do tamanho da amostra que é enviada ao laboratório para determinações. O analista, obviamente, não tem controle sobre o que aconteceu com a amostra antes de chegar ao laboratório.

## **2.5. O critério de homogeneidade**

Materiais biológicos, geológicos e ambientais são, caracteristicamente, não homogêneos, e as rochas, os solos e os sedimentos são os materiais que apresentam maiores

variações (Jackson, 1999, *apud* Krug, 2008). Exceções são poucas, como algumas ligas metálicas e vidros (de origem artificial ou natural).

A segunda etapa da preparação de amostras deve garantir que as *quantidades de pó* que serão submetidas aos métodos analíticos sejam representativas, tipicamente massas da ordem de 0,1 a 7,5 g (a primeira, o teor recomendado para determinações em equipamentos ICP-OES e ICP-MS, a segunda para FRX). Aparece neste caso, como indicado acima, o problema da homogeneidade da mistura. A estratégia analítica pode mudar de acordo com o tipo de elemento de interesse para a análise química. Em alguns casos, existe a necessidade de etapas adicionais de pré-concentração para a determinação de elementos que apresentam naturalmente concentrações muito baixas (da ordem de ppb's ou dezenas de ppb's).

A estratégia para obter resultados analíticos adequados deve estabelecer uma massa mínima que seja representativa do todo para garantir a precisão e a exatidão dos resultados analíticos (Pauwels et al., 1994). A influência da massa de amostra sobre a precisão dos resultados analíticos foi avaliada por vários autores (e.g., Rossbach et al., 1998), quando verificaram que o coeficiente de variação das determinações, devido em particular ao grau de heterogeneidade inicial, diminuiu de 50% para 0,5% quando massas de amostras analisadas foram aumentadas de 0,01 mg para 100 mg. Mas as incertezas com relação aos efeitos da heterogeneidade por motivos do tamanho de grão podem ser reduzidas quando as amostras são pulverizadas ao extremo, eventualmente atingindo a granulométrica igual ou inferior a 75  $\mu\text{m}$  (Potts, 1987), supondo que esta cominuição seja acompanhada de um procedimento que assegure, ao mesmo tempo, uma boa mistura do material pulverizado

(Tabela 2.1). Ainda assim, pode haver duas formas de problemas causados por heterogeneidade.

**Tabela 2.1.** Malhas em peneiras e tamanhos de aberturas

<i>Mesh (Tyler)</i>	<b>Abertura em <math>\mu\text{m}</math></b>
10	2000
12	1700
16	1180
18	1000
20	850
30	600
45	355
60	250
80	180
100	150
140	106
170	90
200	75
230	63
270	53
325	45
400	38

Em *primeiro lugar*, na análise de amostras de granulação grossa, como alguns granitos, podem ser necessárias quantidades de 0,1 a 0,5 g, ainda pequenas. Há evidências de que os efeitos de heterogeneidade são mais marcados na análise de alíquotas de amostras de rochas que tenham grãos minerais com dimensões de 2 a 7 mm, ou maiores

(naturalmente, esforços no sentido de incrementar a homogeneização durante a moagem tendem a reduzir esse efeito) (Ridley et al., 1976, in Potts, 1987). Este efeito pode ser observado em muitos granitóides, e muito menos em amostras de basaltos, rochas com granulação fina.

Em *segundo lugar*, na análise de elementos que ocorrem ora em diminutas inclusões ora como grãos isolados, mas que podem ter distribuição heterogênea, tanto na rocha como no pó a serem analisados em laboratório, pode ter efeito o que é chamado de *efeito pepita*: uma distribuição desigual, nas alíquotas analisadas, de pequenos grãos de minerais acessórios (portanto escassos na amostra de rocha) e muito ricos em determinados elementos, que pode incrementar indevidamente os teores medidos desses elementos em algumas dessas alíquotas. Como exemplo, vale lembrar o caso dos elementos terras raras (ETR), juntamente com U e Th (concentrados em minerais como zircão e apatita), ou de Au, Ag e elementos do grupo da platina (PGE), concentrados em sulfetos acessórios. Uma técnica usada na decomposição de amostras para a análise dos PGE, que pode minimizar esse efeito, é a análise ao fogo, ou *fire assay* – FA, que funde a amostra moída a aproximadamente 1.000°C, na presença de elementos captadores dos PGE, devidamente agregados à amostra analisada. As principais vantagens dessa técnica são a facilidade do manuseio de grandes massas de amostra, que é útil nas determinações de pequenas concentrações em amostras heterogêneas (para esse mineral ou elemento) e com forte possibilidade do efeito pepita. Um tratamento de extração, como é recomendado para o caso das análises de PGE, infelizmente não pode ser utilizada para assegurar

homogeneidade na distribuição de ETR, U ou Th, contidos em minerais acessórios (geralmente, fosfatos ou silicatos).

A melhor técnica conhecida até hoje para proceder à homogeneização é a diminuição do tamanho das partículas por meio de procedimentos vigorosos de moagem (pulverização em moinhos planetários ou de bolas, micronização, e outros métodos mecânicos), procedimento que parece determinar, ao mesmo tempo, uma adequada homogeneização. Outros moinhos, que não os mecânicos, que podem ser utilizados para essa finalidade são os de jato a ar e os criogênicos.

A adaptação aos requerimentos dos instrumentos modernos (e.g., ICP-OES ou ICP-MS) requer a utilização de massas muito pequenas para efetuar as análises, para facilitar a solubilização das amostras e minimizar efeitos colaterais indesejáveis (e.g., soluções com alta concentração total de sólidos dissolvidos, com incrementos correlatos no *background* e no *drift* instrumental). Desta maneira, parece justificada a utilização das quantidades citadas por vários autores nos seus procedimentos analíticos, que variaram entre 30 e 300 mg, ou 8 a 45 mg, ou 10 ou 20 mg, a maioria preferindo quantidades em torno de 100 mg (ver referências em Navarro et al., 2008).

Resta verificar se essas quantidades exíguas de material analisado são homogêneas, representando efetivamente a geoquímica esperada desse material. Dois conjuntos de evidências apontam para uma resposta afirmativa. *Por um lado*, as determinações, para fins de construção de curvas de calibração, realizadas nos vários laboratórios utilizando para tal os materiais de referência certificados (CRM, *certified reference materials*), preparados

com métodos convencionais de moagem mecânica ou de outro tipo, resultados estes que repetem os publicados para os CRM na literatura internacional, são uma boa prova empírica de que as alíquotas distribuídas são efetivamente análogas (e.g., Navarro et al., 2008, e várias referências ali citadas). *Por outro lado*, vários autores testaram diretamente o efeito da preparação por moagem mecânica, usualmente adotada na maioria dos laboratórios do mundo, por meio de determinações analíticas realizadas sobre diferentes alíquotas do mesmo material, mostrando claramente que a moagem mecânica vigorosa resulta em homogeneizações mais que satisfatórias para os efeitos de determinações químicas (ver, por ex., resultados em Raczek et al., 2001, e discussão em Makishima & Nakamura, 1997). Vários autores (Küfurst, 1998 e Zeisler, 1998, *apud* Krug, 2008) observam que a homogeneidade desejada é assegurada pela distribuição uniforme do tamanho de partículas preferencialmente inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , alcançada por equipamentos mecânicos robustos.

Existe, como suporte teórico, modelos que estimam a quantidade mínima de amostra necessária para a análise visando determinadas condições de precisão, assumindo que um determinado elemento esteja inteiramente presente numa determinada fase mineral, e que essa fase esteja aleatoriamente distribuída na rocha, em grãos que tenham forma esférica e ainda tamanho uniforme. Aceitas essas suposições, é possível estimar o peso da amostra necessária para uma amostragem precisa, e esse peso variará em função do diâmetro da esfera da partícula e da concentração do elemento no corpo rochoso (Potts, 1987).

## CAPÍTULO 3

### ETAPAS DO PROCESSO DE COMINUIÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação de amostras, partindo de volumes muito maiores, deve fornecer apenas pequenas quantidades homogêneas e representativas dos materiais originais. As amostras geológicas – como, por exemplo; minérios, concentrados de minerais, rochas, minerais isolados, solos e sedimentos - devem ser reduzidas à granulometria de pó fino ( $\leq 200$  mesh), para as determinações analíticas em espectrometrias ópticas e de massa com plasma induzido acoplado (ICP-OES e ICP-MS), assim como para a análise de elementos maiores, pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), ou ainda reduzidas à granulometria de aproximadamente 5 micras ( $5 \times 10^{-3}$  mm), para a análise de elementos traço, por FRX.

Os diversos processos de cominuição de material e mesmo os de quarteamento devem seguir cuidados rigorosos no que tange à contaminação da amostra. Seguindo os critérios citados em Potts (1987), uma amostra de granito, com grãos de até 3 cm, deve ser processada de um volume inicial maior do que, por exemplo, uma amostra de basalto, com granulação média de 10 mm. Dessa forma, uma primeira divisão que se faz quanto à escolha dos equipamentos para cominuição é sua capacidade de processar volumes grandes, no caso de processar amostras de granulação grossa a muito grossa (granitóides, sienitos, etc.), ou volumes menores, quando as amostras tratadas mostram granulação fina ou muito fina (basaltos, diabásios, rochas vulcânicas em geral).

De uma forma geral, grandes volumes de amostras são processadas com britadores primários de mandíbulas, por sua capacidade maior para processamento rápido - grandes

volumes de amostras podem ser fragmentados rapidamente, mesmo se os fragmentos iniciais mostram dimensões avantajadas. Já para o caso de amostras com granulação menor, sem o requerimento de fragmentar grandes volumes, o tratamento mais indicado é o de cominuição por prensa hidráulica de aço.

Duas rotinas implantadas no Laboratório de Tratamento de Amostras, LTA – USP, que se adaptam aos critérios identificados acima, são descritas a seguir:

(a) Etapas da rotina de tratamento de amostras de rochas de granulação grossa para análise química por ICP-MS ou ICP-OES e FRX:

1. fragmentação com marretas e/ou corte com serras diamantadas (com obtenção de fragmentos de 4 a 6 cm), realizada em ambiente especialmente preparado para minimizar mistura de materiais e consiguiente contaminação (Figura 3.1);

2. fragmentação inicial com britador primário;

3. fragmentação adicional com britador secundário;

4. quarteamento;

5. pulverização com moinhos planetários ou de bolas.

Essas são as etapas para tratamento de amostras para análise por ICP-MS e ICP-OES. Para a análise por FRX, há ainda as seguintes etapas complementares:

6. micronização;

7. confecção de pastilhas de pó prensado com auxílio de prensa hidráulica especial.

(b) Etapas da rotina de tratamento de amostras de granulação fina a muito fina (basaltos, etc.) para análise química por ICP-MS ou ICP-OES e FRX;

1. fragmentação com marretas e/ou serras diamantadas (com obtenção de fragmentos menores que 4 cm de aresta);

2. fragmentação adicional com prensa hidráulica;

3. quarteamento, se necessário (dependendo do volume inicial de amostra);

4. pulverização com moinhos planetários ou de bolas.

As etapas complementares para análise por FRX são as mesmas comentadas anteriormente.

### **3.1. Marretas e serras diamantadas**

As marretas mais usadas, disponíveis comercialmente, são feitas de aço forjado ou de ferro fundido. O aço é uma liga de ferro e carbono, este com teores variando entre 0,008 e 2,11%, enquanto que no ferro fundido os teores de carbono variam de 2,11 a 6,88%. A diferença fundamental entre ambos é que o aço, pela sua ductibilidade, é facilmente deformável por forja, laminação e extrusão – o que lhe confere melhoria na resistência mecânica, enquanto que uma peça em ferro fundido é fabricada pelo processo de fundição (Mills & Qi, 1996; Sun et al., 1998).



**Figura 3.1.** Área de fragmentação de amostras e marretas

O Laboratório de Tratamento de Amostras, LTA – USP possui dois equipamentos de corte com disco diamantado (APF Usinagem), um para corte de amostras de rochas de dimensões que não ultrapassem 14 cm (Figura 3.2.a), que comporta discos de corte de 25 cm de diâmetro, e outro para amostras com dimensões maiores, de até 25 cm (Figura 3.2.b), que comporta discos de 35 e 40 cm de diâmetro.



**Figuras 3.2.a e 3.2.b.** Equipamentos de corte com disco diamantado

Os discos (figura 3.3) utilizados pelo laboratório são da marca GEOSINTER Ferramentas Diamantadas LTDA nos diâmetros de 25, 35 e 40 cm. O corpo do disco é fabricado em aço carbono para minimizar as tensões e empenamento. Na extremidade de corte está localizada a liga diamantada, com diamantes presos à liga por eletrodeposição. O processo de fixação dessa liga ao corpo do disco é feito por sinterização (uma combinação de pressão e temperatura). Os tipos de disco mais usados para corte de rochas são os com camada diamantada contínua, separada por entalhes ou serrilhada. Os diamantes (geralmente sintéticos ou de qualidade industrial) são aplicados nos abrasivos e apresentam maior estabilidade e geometria mais uniforme, quando comparados com os diamantes naturais. O diamante sintético é normalmente produzido quando a grafita é submetida à altíssima pressão, que ultrapassam 50.000 atm, e temperaturas por volta de 1200°C. Os discos diamantados devem ser armazenados em local seco e arejado. Por se tratar de uma ferramenta circular de alta velocidade é fundamental acomodá-lo em espaço livre, já que pesos excessivos sobrepostos podem danificar a peça (DIS-FLEX: boletim técnico, 2010).



**Figura 3.3** – Discos diamantados para corte de rochas

### ***3.1.1. Procedimentos na fragmentação por marretas e corte de rochas***

O corte com disco diamantado ou a fragmentação com auxílio de marreta visam retirar partes alteradas e reduzir o material a pedaços com dimensões ideais para as etapas seguintes de cominuição das amostras. A placa de ferro (utilizada como suporte para quebra da amostra por marreta), a marreta e a serra devem ser limpas com escova de aço e o material resultante da escovação removido com auxílio de estopa embebida com álcool, que além de ser um bom produto de limpeza, facilita a secagem, feita com ar comprimido. Os locais de fragmentação de rochas são comumente contaminados com partículas de amostras processadas anteriormente e outras impurezas. Para evitar a contaminação, deve-se manter o local o mais limpo possível. Para refrigeração no corte com disco diamantado, é indicado o uso de água; o uso do querosene, comum nos procedimentos para corte de amostras na preparação de seções delgadas ou polidas, deve ser descartado, para evitar contaminação. Os pedaços de amostra provenientes das etapas de corte e fragmentação com marreta a serem encaminhados para o britador primário são grandes o suficiente (arestas de 4 a 6 cm) para serem lavados com auxílio de escova de *nylon*, em água corrente, a fim de livrar sua superfície de fragmentos metálicos do disco de serra ou da marreta, ou qualquer outro material estranho à amostra, proveniente de restos de solo ou qualquer outra impureza. Posteriormente, esses pedaços devem ser secos a temperatura ambiente. Os pedaços de amostra com dimensões menores que 4 cm são demasiado pequenos para limpeza manual com escova de *nylon*, e devem, por este motivo, ser tratados em banho ultrassônico, durante pelo menos 30 minutos, para completar a sua limpeza. Após lavagem, estes fragmentos menores também devem ser secos à temperatura ambiente.

### 3.2. Britador primário de mandíbulas de aço manganês

O material que compõe as mandíbulas do britador é uma liga composta por ferro, carbono e silício como elementos de liga fundamentais, apresentando na sua microestrutura carbono livre na forma de lamelas de grafita, podendo ainda apresentar carbono combinado com ferro (carboneto de ferro). Durante a fabricação do aço, o enxofre presente no coque é impedido de se combinar com o ferro para formar o sulfeto de ferro de baixo ponto de fusão por meio da adição do elemento manganês numa relação estequiométrica de 1,7% do peso percentual do enxofre, o que resulta a formação de sulfetos mais estáveis. O sulfeto de manganês durante a usinagem forma um filme de sulfeto de manganês, indicado em muitos trabalhos como o responsável pela redução no desgaste por abrasão na ferramenta (Mills & Qi, 1996; Sun et al., 1998).

O poder de cominuição no britador primário é resultado das pressões entre uma mandíbula fixa e uma móvel, confinadas numa câmara de britagem. A granulometria final é obtida através do ajuste da aproximação do espaço entre as mandíbulas. As amostras são introduzidas aos poucos para que não haja desgaste excessivo das mandíbulas, ou ainda travamento ou projeção vertical de fragmentos da amostra que está sendo processada. Após passar pela mandíbula, a amostra é acumulada num vaso coletor localizado na parte inferior do britador. A Tabela 3.1 mostra os tipos de mandíbulas disponíveis e as propriedades de cada uma delas.

As dimensões das arestas dos fragmentos a serem alimentados no britador devem variar de 4 a 6 cm, normalmente obtidos após fragmentação com marretas ou corte com disco diamantado das amostras coletadas em campo, e o resultado final da fragmentação no

britador primário deve proporcionar fragmentos com dimensões que não ultrapassem 2 cm de aresta. O uso de um número maior que três jogos de mandíbulas, além de promover a obtenção de fragmentos com dimensões menores, diminui o desgaste das mandíbulas.

**Tabela 3.1.** Componentes de mandíbulas e suas propriedades

<b>Material</b>	<b>Principais componentes</b>	<b>Resistência a abrasão</b>	<b>Uso para o tipo de material a ser cominuído</b>
Aço temperado	Fe – Cr	Boa	Brita, amostras muito duras
Aço inoxidável	Fe – Cr – Ni	Razoavelmente boa	Amostras de brita, dureza média
Aço livre de cromo	Fe	Boa	Amostras de dureza média
Aço manganês	Mn – Fe	Boa	Amostras de brita, duras
Liga de carbetto de tungstênio	CW	Muito boa	Amostras abrasivas, duras
Óxido de zircônio	ZrO <sub>2</sub>	Boa	Amostras de brita, dureza média, cominuição sem ferro livre
Alumínio	Al	Razoavelmente boa	Amostras de brita, dureza média, cominuição sem ferro livre

Fonte: <<http://www.fritsch.de/en/sample-preparation/products/accessories>>.

### **3.2.1. Preparação de amostras no britador primário**

As mandíbulas do britador primário são removíveis e devem ser limpas com escova de aço, estopa e álcool. A sala deve ser higienizada apropriadamente e só se deve usar ar comprimido depois da limpeza com álcool. A ambientação do britador (*autocontaminação*) deve ser realizada usando uma porção da mesma amostra, disponível para descarte, sempre que possível, procedimento indicado como forma de se diminuir os efeitos de contaminação. Para evitar maior desgaste usam-se dois ou mais jogos de mandíbulas de ferro, e o material é alimentado duas vezes

em cada jogo para uma maior eficiência de fragmentação. As Figuras 3.4.a e 3.4.b mostram o britador primário e seus acessórios, respectivamente.

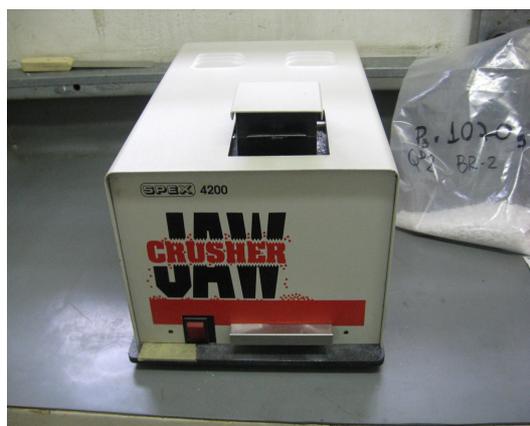


**Figuras 3.4.a e 3.4.b.** Britador primário e acessórios (mandíbulas)

### 3.3. Britador secundário

Os britadores secundários (Figura 3.5) são utilizados na redução de fragmentos, de em torno de 2 a 2,5 cm, até dimensões finais da ordem de 3 mm de dimensão, tamanhos ideais para a etapa posterior de pulverização. Os dois britadores secundários disponíveis no LTA – USP são da marca SPEX 4200, um deles com um jogo de mandíbulas de carbeto de tungstênio, o outro com mandíbulas de cerâmica aluminosa; no mercado são ainda encontrados britadores secundários com mandíbulas de aço. Assim como no britador primário, o equipamento possui uma mandíbula móvel e a outra fixa. Apesar de duras e resistentes, as mandíbulas feitas de cerâmica aluminosa apresentam a desvantagem de serem frágeis, criando a necessidade de se atentar para que o tipo de material alimentado

para o britador não seja maleável ou de quebra difícil, como metais e pedaços de madeiras. Além disso, a cerâmica não deve ser utilizada para fragmentar material sulfetado, que pode impregnar as suas superfícies e, portanto, contribuir para a contaminação de outros materiais fragmentados em sequência.



**Figura 3.5.** Britador secundário

### ***3.3.1. Preparação de amostras no britador secundário***

Os métodos de limpeza desse equipamento são os mesmos já citados para o britador primário, com o adicional de se usar aspirador de pó para as partes mais confinadas do equipamento. O uso de porção de amostras destinada para ambientação (*autocontaminação*) também é muito importante para que a limpeza seja mais eficiente e para a redução da contaminação. A alimentação do material deve ser feita aos poucos, e para garantir que a amostra tenha granulometria final adequada, repete-se a passagem pelo menos mais uma vez. A amostra cominuída é recolhida em um recipiente na forma de gaveta e encaminhada para as etapas posteriores de tratamento.

### 3.4. Prensa hidráulica de aço

O aço na prensa hidráulica é uma liga de ferro com carbono, contendo ainda outros elementos químicos. Nestes aços, o teor de carbono situa-se entre 0,008 e 2,000. Aços especiais, possuindo propriedades especiais em termos de dureza e maleabilidade, são preparados com adição de elementos tais como cobalto, cromo, níquel, manganês, molibdênio, vanádio e tungstênio. Quando os elementos predominantes na liga são apenas ferro e carbono, esta liga recebe o nome de aço-carbono, aço comum ou aço comercial (Krauss, 2005).

O equipamento que se encontra no LTA foi desenvolvido usando-se uma prensa hidráulica que possui uma placa e pistão de aço para a fragmentação das amostras, com capacidade de pressão de 30 toneladas (Figura 3.6).



**Figura 3.6.** Equipamento de prensa hidráulica

A prensa pode substituir o britador primário e secundário na fragmentação de volumes menores de amostras de acordo com sua composição homogênea e granulação mais fina (por ex., basaltos, diabásios, e outras rochas vulcânicas) e disponibilidade de material.

#### ***3.4.1. Preparação de amostras na prensa***

A limpeza do equipamento se faz com estopa embebida em álcool e secagem com ar comprimido. Uma vez limpa, é iniciada a ambientação do equipamento passando-se previamente uma amostra-descarte. As amostras são fragmentadas em prensa hidráulica por pressão, obtendo-se fragmentos finais que não devem passar de 3 mm, dimensão ideal para pulverização em moinho.

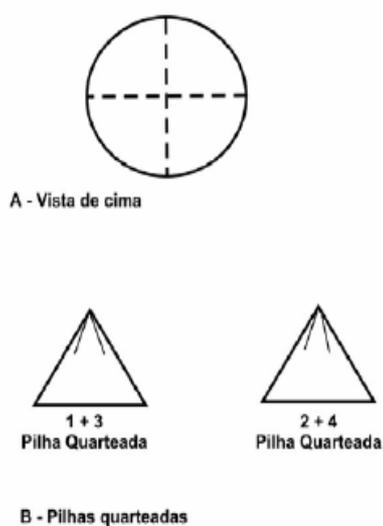
### **3.5. Quarteadores**

Todas as etapas de preparação de amostras devem ser feitas observando-se o princípio de homogeneização por meio da técnica conhecida como quarteamento. Para isso, utilizam-se pilhas ou quarteadores. O quarteador do tipo Jones, mais comum em laboratório (Figuras 3.7.a e 3.7.b), é constituído por uma série de calhas inclinadas, ora para um lado ora para o outro. Quanto maior o número de calhas mais confiáveis são as amostras obtidas. Segundo Góes (2004), as calhas devem ser de aço inoxidável, com uma inclinação maior que 45°, sem ângulos vivos. O número de calhas deve ser par, todas com a mesma largura, maior que  $2d + 5$  mm ( $d$  = diâmetro da maior partícula).



**Figuras 3.7.a e 3.7.b.** Quarteador do tipo Jones (em X)

Outro tipo de quarteamento é o do tipo em cone (pilha), que consiste na homogeneização da amostra, a continuação dividida em 4 partes (ou setores) iguais, com o auxílio de uma espátula, recolhendo então as duas partes opostas. Caso seja necessário dividir ainda mais a amostra, toma-se uma destas pilhas e repete-se a operação (Figura 3.8). Na própria preparação de uma pilha cônica, obtém-se uma boa homogeneização do material.



**Figura 3.8.** Esquema de quarteamento por pilha cônica (Góes, 2004)

### ***3.5.1. Procedimentos para o quarteamento das amostras***

Após a fragmentação em britadores ou na prensa, as amostras são encaminhadas para quarteamento. O quarteador em X, do tipo Jones, deve ser limpo com estopa embebida em álcool e seco com ar comprimido. No quarteamento, as amostras são reduzidas a volumes compatíveis com a capacidade dos pulverizadores.

O operador deve colocar a amostra a ser quarteada sobre o quarteador, de maneira lenta e contínua, para evitar a obstrução das calhas e a emissão de partículas. Isso pode ser executado com uma pá cuja dimensão seja a mesma da seção longitudinal do quarteador ou com um terceiro recipiente coletor da amostra. Em alguns casos, os equipamentos podem possuir comportas de alimentação, o que evita o uso de um terceiro recipiente. É necessário que a amostra a ser quarteada esteja seca. Para obtenção de amostras de menor massa, repete-se a operação com o material contido em um dos recipientes coletores.

### **3.6. Moinhos planetários de anéis**

Os conjuntos de moagem são disponíveis no mercado em quatro diferentes tipos de material e três diferentes capacidades, 50, 100 e 250 ml. A moagem é feita através de oscilações circulares horizontais fornecidas pela placa de vibração onde o recipiente é fixo (vibração planetária). Os conjuntos de moagem consistem em êmbolos e/ou anéis que promovem a pulverização da amostra com altas pressões por forças de impacto e fricção (atrito). Nessa forma de moagem, a transmissão das forças na amostra a ser pulverizada é bem mais importante que simplesmente a potência do motor. É possível ainda variar a

velocidade de rotação para proteger o uso de recipientes de ágata e óxido de zircônio, que possuem certa fragilidade. O LTA – USP possui as versões em ágata, aço cromo e carbeto de tungstênio. A Tabela 3.2. mostra a composição dos principais elementos que compõem cada tipo de moinho de anéis fornecido pelo fabricante.

**Tabela 3.2.** Informações sobre os tipos de material que compõem os componentes dos moinhos de anéis e suas propriedades

Material	Composição química (%)	Propriedades
Aço temperado	Fe (aprox. 85,5), Cr (11-12), C (1,9-2,2), Si ( $\leq 0,10 - 0,40$ ), Mn ( $\leq 0,15 - 0,45$ ), P ( $\leq 0,030$ ), S ( $\leq 0,030$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa resistência a abrasão</li> <li>• Densidade (7,9 g/cm<sup>3</sup>)</li> <li>• Dureza (60 – 63 HRC*)</li> </ul>
Liga de carbeto de tungstênio	CW (88) Co (12)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muito boa resistência a abrasão</li> <li>• Densidade (14,3 g/cm<sup>3</sup>)</li> <li>• Dureza (89,7 HRA)</li> </ul>
Ágata	SiO <sub>2</sub> (99,9), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (< 0,02), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (< 0,02), CaO (< 0,02), MgO (< 0,02), Na <sub>2</sub> O (< 0,02), K <sub>2</sub> O (< 0,02), MnO (< 0,02)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa resistência a abrasão</li> <li>• Densidade (2,65 g/cm<sup>3</sup>)</li> <li>• Dureza (6,5 – 7 Mohs)</li> </ul>
Óxido de zircônio	ZrO <sub>2</sub> (96,4) MgO (3,2) Outros (0,4)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muito boa resistência a abrasão</li> <li>• Densidade (5,9 g/cm<sup>3</sup>)</li> <li>• Dureza (GPa 17**)</li> </ul>

\*Ensaio de dureza Rockwell.\*\*Dureza Knoop 100g

Fonte: <<http://www.fritsch.de/en/sample-preparation/products/accessories>>.

### 3.6.1. Procedimentos para a pulverização das amostras

Os moinhos planetários de anéis (Figura 3.9) devem ser limpos antes de cada amostra, pulverizados com frações de areia quartzosa, lavados com água e secos com

estopa embebida em álcool e ar comprimido. Uma vez efetuada a limpeza, é indicada a ambientação (*autocontaminação*) do equipamento utilizando-se uma amostra-descarte. A escolha do moinho é feita principalmente em função dos elementos de interesse, tendo em vista as prováveis contaminações que a preparação num dado moinho pode gerar. Uma vez pulverizadas nesses moinhos, as amostras podem ser encaminhadas para procedimentos de ataque ácido e diluição, necessários para a análise por ICP-MS ou ICP-OES, ou passar por etapas adicionais, em caso de análise por FRX.



**Figura 3.9.** Equipamento para o moinho de anéis

Fonte: <http://www.fritsch.de/en/sample-preparation/products/accessories>.

### **3.7. Micronizadores e prensas utilizadas para confecção de pastilhas de pó prensado e procedimentos de utilização**

Para a análise de *elementos maiores* por FRX, é preciso que as amostras sejam convertidas, com fundentes apropriados (boratos de lítio), em uma massa vítrea homogênea. Para a análise de *elemento traços* por FRX feita em pastilhas de pó prensado é

aconselhável a micronização da amostra para minimizar o efeito mineralógico. A micronização é feita em meio líquido (álcool etílico), em cápsulas que contêm cilindros de ágata (Figura 3.10), podendo-se chegar à granulometria abaixo de 5 micra. Recipientes com cilindros de cerâmica aluminosa também são disponíveis, mas pouco usados devido às contaminações que causam. A Figura 3.11 mostra o equipamento e o recipiente contendo cilindros. No micronizador a ação do motor promove movimento excêntrico da cápsula provocando impacto e fricção entre os cilindros resultando na quebra das partículas que se encontram dispersas nos interstícios do meio de moagem.



**Figura 3.10.** Recipientes com cilindros de ágata



**Figura 3.11.** Micronizador e recipiente com cilindros de cerâmica aluminosa

Fonte: <[www.glencreston.com/pics/Micronising%20Mill.jpg](http://www.glencreston.com/pics/Micronising%20Mill.jpg)>

Os recipientes dos micronizadores são lavados com saponáceo e água em abundância e depois secos. As amostras são levadas à estufa, para secagem, e então pesadas com cera, para posterior homogeneização. A cera confere liga ao pó da amostra e a pastilha

de pó prensado se torna mais firme. Para prensagem da amostra, usa-se uma prensa hidráulica especialmente desenvolvida para esse fim (Figura 3.12), e as superfícies de contato com a amostra são limpas utilizando-se algodão levemente embebido com acetona.



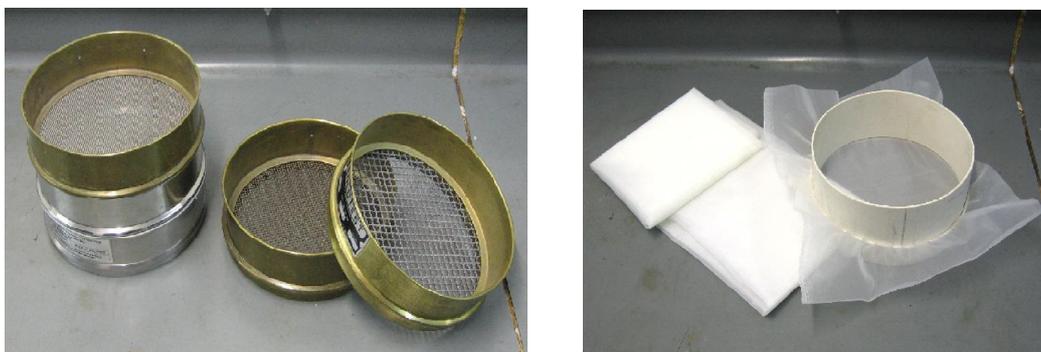
**Figura 3.12.** Prensa hidráulica para confecção de pastilha de pó prensado

### 3.8. Peneiras

O peneiramento das amostras é um dos métodos mais usados para avaliação e classificação da distribuição do tamanho de partículas. Conhecendo-se a distribuição do tamanho das partículas, é possível inferir sobre a homogeneidade da amostra ou sobre a viabilidade do método de moagem escolhido. Deve-se ressaltar que, quando a etapa de peneiramento é usada para selecionar apenas uma determinada fração de tamanho de partículas da amostra, devem ser avaliados os efeitos de segregação ou fracionamento do analito em relação ao tamanho das partículas (Krug, 2008). A Tabela 2.1 (Capítulo 2)

mostra uma comparação entre os tamanhos de partículas e classificação baseada em recomendações internacionais.

Além dos efeitos de segregação e fracionamento, peneiras podem contaminar as amostras. As peneiras de aço e latão (Figura 3.13) utilizadas para a análise granulométrica de amostras são fontes de contaminação e devem ser evitadas, sendo uma alternativa para esses casos o uso de peneiras de *nylon* (Figura 3.14).



**Figuras 3.13 e 3.14.** Peneiras de aço e latão e peneira de nylon, respectivamente

### **3.9. Moinhos tipo almofariz e pistilo**

O almofariz e pistilo manual ou automático (Figura 3.15) é amplamente utilizado para redução de partículas sólidas a um pó fino. Hoje são fabricados equipamentos de moagem automática que fazem uso de almofariz e pistilo indicados para aqueles casos em que a amostra não necessite ou não possa ser pulverizada pelos moinhos de anéis ou de bolas, – é o caso de preparação de pós para análises por difração de raios-X (DRX), que

necessita que se preserve a estrutura dos cristais. Moagem excessiva pode gerar a produção de pequenas quantidades de material amorfizado ou ainda transformações polimórficas (por exemplo, de calcita para aragonita), problemas indesejáveis na preparação de amostras para a análise por DRX que podem ocorrer devido ao tipo de amostra a ser analisada bem como o meio e a ação de moagem dos equipamentos (Bish & Post, 1989). As transformações de fase induzidas pela moagem em moinho de bolas foram estudadas em alguns óxidos por Begin-Colin *et al.*(1995).

Durante a moagem existe a ação de quatro tipos de forças diferentes: impacto, atrito, cisalhamento e compressão. A fricção, principal ação que ocorre nas superfícies de contato dos equipamentos comerciais mais comuns de pulverização de amostras (tais como o moinho de anéis e o de bolas), e o cisalhamento, têm um papel importante nas transformações de fase.



**Figura 3.15.** Almofariz e pistilo manual e automático

Da mesma forma, o acréscimo de temperatura pode ser significativo em partículas óxidas fragmentadas entre os acessórios constituintes dos moinhos ou entre os acessórios e a superfície do recipiente. As ações combinadas de cisalhamento e aumento de temperatura promovem as mobilidades atômicas, facilitando as transformações de fase. Elas podem ocorrer durante a moagem dos óxidos, estando relacionadas à habilidade de rearranjo das unidades estruturais (em geral octaedros  $MO_6$ ) que são os blocos de construção de várias estruturas. As fases iniciais em geral são transformadas em fases mais densas - que frequentemente são fases de altas temperaturas e pressões quando formadas em condições de equilíbrio. Como exemplo a ser citado, a moagem pode promover as transformações de fase em  $TiO_2$ , que consiste em sucessivos rearranjos de estrutura octaédrica de  $TiO_6$ , formando ora anatásio, ora rutilo ( $TiO_2$ -II), que podem ser iniciadas simultaneamente em vários sítios e se propagarem a partir de uma partícula de anatásio presa entre duas bolas ou entre bola e recipiente (Begin-Colin *et al.*, 1995).

### **3.10. Moinhos de bolas**

No trabalho diário do laboratório, amostras pulverizadas em moinhos planetários de bolas (Figura 3.17) mostram uma dispersão maior da granulometria final obtida quando comparada com a dispersão granulométrica das amostras pulverizadas em moinhos planetários de anéis (menor e mais homogênea na faixa dos 200#, ideal para o posterior ataque e dissolução das amostras). Supõe-se que isso pode ser causado pela maior área de contato entre as superfícies dos componentes do moinho de anéis (anel, êmbolo e recipiente), proporcionado pelo formato de suas peças e a maneira como elas se encaixam

durante a moagem, o que promove o atrito maior entre amostra e componentes de moagem quando comparada ao moinho de bolas. Dessa forma, nesse estudo optou-se pelo uso de moinhos de anéis na etapa de pulverização das amostras de quartzo utilizadas para as determinações das contaminações. Além disso, soma-se o fato de o LTA – USP possuir os dois tipos de moinho em ágata, sendo perfeitamente oportuno utilizar apenas um dos dois moinhos para os estudos da contaminação promovida pelo uso de equipamentos manufaturados nesse tipo de material.



**Figura 3.17.** Moinho de bolas

### **3.11. Moinho de disco**

Moinhos de disco (Figura 3.18) não são indicados para moagem de amostras que serão encaminhadas para análise química, haja vista os altos níveis de contaminação que estes equipamentos promovem devido ao tipo de ação envolvida na moagem. Estes equipamentos, por apresentarem a possibilidade de cominuição da amostra em frações

granulométricas variadas, de acordo com a abertura entre discos, são indicados na etapa prévia de separação de minerais a serem analisados por técnicas de geocronologia.



**Figura 3.18.** Moinho de discos

Fonte: <[www.alemmar.com.br/main.asp?menu=3&submenu=48](http://www.alemmar.com.br/main.asp?menu=3&submenu=48)>

## CAPÍTULO 4

### CONTAMINAÇÃO NA COMINUIÇÃO: DADOS NA LITERATURA PRÉVIA E AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS

A heterogeneidade e a contaminação são as principais causas de uma má determinação analítica, em geral relacionada aos procedimentos na moagem das partículas e na seleção da quantidade ótima de amostra a ser usada.

Todas as técnicas analíticas podem ser afetadas pela contaminação. Para as modernas técnicas de análise geoquímica, o efeito da contaminação no preparo de amostras resulta em erros dificilmente detectáveis, o que pode levar a uma interpretação errônea de resultados analíticos.

#### **4.1. Tipos de contaminação**

Em geral, há três tipos de fontes de contaminação que devem ser consideradas em amostras de rochas:

- (i) o ambiente laboratorial, devido à manipulação de reagentes químicos e à presença de partículas sólidas no ar;
- (ii) o grau de pureza dos reagentes químicos;
- (iii) a cominuição do material pelos procedimentos de quebra e moagem.

##### ***4.1.1. Fontes aéreas de contaminação***

Normalmente, o ar de um laboratório pode conter cerca de 30 milhões de partículas individuais por metro cúbico, em tamanhos entre 0,5 e 100  $\mu\text{m}$  (Moody, 1982a, in Potts,

1897). Em áreas urbanas, uma parte significativa dessas partículas parece provir da combustão de motores de automóveis, enquanto que em áreas rurais o ar parece conter mais material silicático. Na análise de elementos traços de material geológico em que a massa do elemento separado para análise é de 10 a 100 µg, a contaminação com outras partículas é um sério problema. Uma importante fonte de contaminação pode ser a corrosão de componentes metálicos por vapores ácidos, comuns em ambientes de laboratório, e de partículas de amostras tratadas no laboratório, que podem se dispersar no ar. Dentre os procedimentos possivelmente preventivos, podemos citar a proximidade entre as bancadas e os exaustores, a eliminação de irregularidades que acumulam poeira e a adequada limpeza e secagem de peças metálicas. Quando possível, deve ser evitado o uso de tais peças. Adicionalmente, o laboratorista deveria utilizar sempre avental e sapatilhas cobertas, cuidando ao mesmo tempo de estabelecer ambientes com atmosferas controladas ou, eventualmente, efetuar os procedimentos em capelas adequadas.

#### ***4.1.2. Contaminação por reagentes***

Em relação aos reagentes, é importante que os materiais de seu manuseio, e o ambiente laboratorial, estejam livres de contaminação. O grau de pureza dos reagentes deve ser conhecido, recomendando-se muitas vezes procedimentos de destilação, para a purificação da água e dos ácidos utilizados. Este efeito só é importante no caso em que os fragmentos de materiais são lavados com água ou, quando assim recomendado, purificados por tratamento com lavagem por ácidos diluídos. Naturalmente, a contaminação por ação de reagentes torna-se muito mais evidente, e significativa, nas etapas posteriores, as da

dissolução das amostras já moídas e do tratamento final para a efetivação das determinações analíticas (diluições, inserção no equipamento de medição, etc.).

#### **4.1.3. Contaminação durante a moagem**

Há dois tipos de contaminação durante os processos de cominuição. O primeiro é o da *contaminação primária*, a da abrasão da amostra com as ferramentas do equipamento, fazendo com que o material que o compõe seja incorporado à amostra. O segundo é o da *contaminação cruzada* entre amostras, em que uma pequena fração da amostra processada anteriormente se incorpora à seguinte. Muitas vezes negligenciada, deve ser notada também a possibilidade de mudança no estado de oxidação dos elementos maiores em função do tempo de moagem.

Quanto ao primeiro fator, o da contaminação primária pelos equipamentos de moagem, alguns autores presumem que ela possa ser maior na etapa final dos processos de tratamento de amostras (moagem até dimensões de pó) e que depende principalmente da composição da superfície do equipamento, da dureza da amostra e do tempo de moagem (Iwansson et al., 2000). De acordo com Thompson & Bankston (1970), a contaminação nessa etapa pode ocorrer das seguintes maneiras:

(i) contato face a face dos componentes do sistema de moagem (anel para recipiente, pistilo para almofariz e bolas para recipiente) com a amostra. Quanto mais fina a granulação da amostra nessa etapa, menor será esse efeito, pelo fato de ela funcionar como uma espécie de anteparo;

(ii) a contaminação proveniente do material de outras amostras que porventura estejam depositados na superfície do equipamento de moagem (por contaminação cruzada). Hickson et al. (1984) recomendam um procedimento de *ambientação*, com a pré-moagem da amostra e seu posterior descarte (*autocontaminação*), e a seguir a moagem do material que será encaminhado para análise, ou cuidados alternativos, com pré-moagem de material quartzoso ou de composição e dureza afim, devido a sua alta dureza, posteriormente descartado (e.g., moagem com areia quartzosa, ou ágata amorfa, etc.).

Nesse estudo foi feita a pré-moagem do padrão *Specpure* de sílica (Johnson, Matthey Co, Londres, Inglaterra) como forma de limpeza, que representa o tipo de material abrasivo com dureza elevada, em parte não muito diferente da que é apresentada por muitos tipos de rochas. O padrão *Specpure* de carbonato de cálcio foi também usado como representante de rochas macias, com dureza parecida a de muitos sedimentos calcários e conchas. O contraste entre esses dois tipos de materiais também foi usado para avaliar a contaminação em função da abrasão da amostra contra o meio de moagem, diferente daquele tipo de abrasão que acontece entre as superfícies de contato do próprio equipamento de moagem (anel-recipiente, bolas-recipiente, etc). Comparando-se a eficiência da pré-moagem de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , os dados desse estudo indicaram que o material menos abrasivo e fino ( $\text{CaCO}_3$ ) diminui de forma mais eficiente a contaminação dos elementos que possam fazer parte da composição dos meios de moagem. Por outro lado, a ambientação com pré-moagem de  $\text{SiO}_2$  diminui de forma mais eficiente a contaminação daqueles elementos presentes na superfície do meio de moagem oriundos de amostras previamente moídas nesse meio. Assim, na tentativa de diminuir a contaminação

cruzada, recomenda-se o uso de material mais abrasivo, sem esquecer, no entanto, que esse material abrasivo também pode ser uma fonte de contaminação.

De acordo com a literatura, recomenda-se para a moagem final (cominuição até tamanhos de pós) a utilização de moinhos de ágata, apesar de seu custo e de seu manuseio demandar mais cuidados. Diferentes tipos de moinhos de composição metálica são usados por razões práticas e econômicas, mas é preciso atentar para a possível contaminação desses equipamentos.

#### **4.2. Possíveis contaminações por equipamentos utilizados nas etapas de cominuição das amostras de quartzo deste estudo**

Como visto anteriormente, uma das principais fontes de contaminação encontrada nas etapas de cominuição é a proveniente do desgaste das peças dos equipamentos durante o contato com a amostra, conforme indicações encontradas na literatura e nos manuais técnicos dos equipamentos. Primeiramente são reunidas e discutidas as informações de contaminações pelo uso dos mesmos equipamentos utilizados no procedimento experimental de nosso estudo, e a seguir as de outros equipamentos disponíveis utilizados no tratamento de amostras.

##### ***4.2.1. Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de aço***

Segundo dados da composição do britador primário, as suas mandíbulas, compostos de aço com presença de manganês (elemento usado para aumentar a dureza do material)

deverão contaminar as amostras prioritariamente com Fe e Mn, além de elementos traço como Cr, Zn, Co, Ni e V.

Hickson & Juras (1986) mediram as contaminações resultantes do uso de moinho de anéis de aço-cromo, e moinho de discos de aço endurecido com alto teor de carbono, ao processar amostras do padrão de areia *Ottawa* (Fisher Scientific, >99% SiO<sub>2</sub>, 20 a 30 *mesh*), verificando a presença de contaminações por Fe, Cr e Mn após moagem no primeiro moinho, e por Cr, Zn, Mn, Cu, Ni e Fe após moagem no segundo moinho citado. Iwansson & Landström (1999) estudaram as possíveis contaminações em moinho de anéis de aço-cromo, sugerindo a suspeita de contaminação com os seguintes elementos: Fe, Mn, Cr, Ni, Si, Mo e V. Também deve ser considerada a possibilidade de contaminação com Zn, assim como com P e S, que são possíveis impurezas presentes na liga; contaminação com Cu, entretanto, deve ser em geral muito pouco provável, já que o elemento não aparece comumente relacionado como componente utilizado durante os processos de fabricação desses tipos de liga. Ainda segundo os autores desse estudo, B e Nb podem estar presentes em grades de microligas, assim como o Ce, encontrado como componente traço em ligas mais incomuns.

#### ***4.2.2. Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de carbeto de tungstênio***

Segundo referências na literatura, os moinhos de carbeto de tungstênio (tanto os de anéis como os de bolas) devem apresentar contaminação de Co, Nb, W e Ta. Hickson & Juras (1986) mediram as contaminações resultantes do uso de moinho de anéis de carbeto de tungstênio ao se processar amostras do padrão de areia *Ottawa* (>99% SiO<sub>2</sub>) e

determinaram contaminações de Co, Nb e W. Nesse estudo se faz uma combinação de resultados com outros estudos relacionados, onde St Louis (1984) usou a técnica de ativação de nêutrons e descobriu altos níveis de W ao usar moinho de anéis de carbetto de tungstênio, encontrando contaminação por Sc, em níveis de 0,05 ppm ao moer areia quartzosa nesses moinhos. Joron et al. (1980) mostraram evidências de contaminação de W por moagem nesses moinhos, da ordem de centenas de ppm, verificando ainda contaminações por Nb e Ta, na faixa de 3 a 5 ppm, mas não encontraram contaminação por Sc em amostras moídas de basalto. Nisbet et al. (1979) também indicaram contaminação por W, Co e Ta no uso do mesmo tipo de equipamento.

No estudo de Iwansson & Landström (1999), com medidas de contaminações em amostras de granito, quartzo pórfiro, xisto verde (clorita xisto) e diabásio após moagem em moinhos de aço e de carbetto de tungstênio, foram observados incrementos nos teores de W e Co por moagem no moinho de anéis de carbetto de tungstênio em todas as amostras, e de Ta principalmente no granito e no quartzo pórfiro. Eles também verificaram que a contaminação durante a moagem é proporcional, por um lado, à quantidade de quartzo livre (portanto, à “dureza” da amostra) e, naturalmente, à duração da moagem. Em um dos seus experimentos foram moídas as mesmas quantidades de amostra de quartzo puro em diferentes tempos de moagem, observando-se que a contaminação por W e Co se dá rapidamente já durante o primeiro minuto de moagem, com níveis algo menores no caso do segundo elemento. Ainda que com incertezas, por causa da falta de dados quanto às composições dos moinhos, os dados de contaminações acabaram dando pistas para algumas conclusões. O carbetto de tungstênio, do tipo “cimentado”, é um material muito duro,

resistente ao desgaste, consistindo em carbetos de tungstênio disposto em matriz de cobalto. Algumas grades contêm compostos tais como TiC, TaC e NbC, podendo ocorrer ainda outros elementos traço, como o níquel. Os autores encontraram razões de Co/W e Ta/W de aproximadamente 0,1 e 0,001, respectivamente, nos produtos das contaminações. Esses valores são muito parecidos com algumas grades de carbetos cimentados com altos valores de resistência mecânica. Também foi notada a presença de ETR, K, Sc e Th como contaminantes, explicada mais pela contaminação cruzada do que pela sua ocorrência natural em quartzo ou areia quartzosa, usados na limpeza dos equipamentos de pulverização. Foram encontradas proporções similares desses elementos contaminantes para os produtos moídos no moinho de aço-cromo e no de carbetos de tungstênio. Uma razão para que haja maior número de elementos contaminantes na moagem de quartzo quando comparada à moagem de amostras de rochas é que o quartzo apresenta dureza em média mais alta que o conjunto das rochas estudadas. Outra razão deve-se ao fato que, durante as determinações analíticas (após dissoluções, etc.), naturalmente o *background* (ruído de fundo) e os limites de detecção são maiores quanto maiores os teores de outros elementos (além do silício), com o qual as contaminações são mais facilmente detectadas quando é analisada a amostra de quartzo puro, em comparação com as determinações processadas durante a análise de uma rocha multicomponental.

#### ***4.2.3. Contaminações causadas pelo uso de equipamentos de ágata***

Segundo Thompson & Bankstone (1970), a moagem com almofariz de ágata parece contaminar muito pouco, colaborando apenas com pequenas quantidades de B (~2 ppm) e

Cu (1-4 ppm) durante o procedimento realizado com o padrão de sílica, mais abrasivo. Hickson & Juras (1986) recomendam o uso de almofariz de ágata, advertindo, entretanto, que esses acessórios permitem apenas a moagem de quantidades muito pequenas de amostra, em tempo mais demorado. Outros autores indicam que a moagem em moinhos de ágata (consistindo de calcedônia, uma forma de sílica microcristalina, ou uma forma de sílica amorfa) contamina muito pouco, e sua contribuição consiste principalmente de silício, que seria negligenciável (Iwansson & Landström, 1999).

#### **4.3. Contaminações provenientes de outros equipamentos de cominuição**

Em estudo de Thompson & Bankstone (1970), é assinalado que o almofariz de carbeto de boro contamina em pequena proporção, principalmente Cu e Zn (em torno de 2 ppm), além de B (13-60 ppm) e teores maiores de Zr (em torno de 15 a 58 ppm) durante a moagem de sílica nesse equipamento; nenhuma dessas contaminações, entretanto, é identificada após moagem de  $\text{CaCO}_3$  nesse mesmo moinho. A moagem no moinho de bolas do material conhecido como “lucita” (um polímero de metilmetacrilato) introduz pouca ou nenhuma contaminação (Thompson & Bankstone, 1970), mas a remoção da amostra aderida na superfície do moinho pode gerar contaminação de Al, ao introduzir pequenas partículas do próprio material do moinho. O principal motivo da não utilização de moinhos almofarizes está no fato de que esse tipo de moinho não promove uma pulverização plena nas amostras (200#), necessárias para o completo ataque das amostras para posterior determinação.

No trabalho de Thompson & Bankstone (1970) são utilizados almofariz e pistilo de alumina para moer os padrões *Specpure* de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (da Johnson, Matthey Co., Londres, Inglaterra), mostrando-se que os principais contaminantes foram Al, Cr, Fe e Zr, e ainda, em menor proporção, B, Ga e Mn. O elemento Y foi encontrado como contaminante apenas durante a moagem de  $\text{SiO}_2$ . Os autores notaram alguma contaminação cruzada nas amostras proveniente da cominuição prévia de rocha ígnea, tendo os elementos Cr, Fe e Ti se concentrado muito mais nitidamente após a etapa de moagem da  $\text{SiO}_2$ , se comparadas com a moagem de  $\text{CaCO}_3$ . Estes ainda assinalam que o moinho de bolas de cerâmica aluminosa pode introduzir como contaminantes os seguintes elementos: Al, Cu, Fe, Ga, Li, Ti, Pb, Zn, B, Ba, Co, Mn e Zr. A moagem com  $\text{CaCO}_3$  mostra contaminações por B, Ba, Co, Cu, Fe, Li, Mn e Zr, curiosamente mais significativas quando comparadas a moagem de  $\text{SiO}_2$  no mesmo moinho. Um dos experimentos mostra contaminações maiores em Ga e Ti por ocasião da moagem de  $\text{SiO}_2$ .

Hickson & Juras (1986) mediram as contaminações resultantes do uso de moinho de cerâmica aluminosa ao se processar amostras do padrão de areia *Ottawa* (>99%  $\text{SiO}_2$ ). Os resultados semi-quantitativos mostraram que a variedade com anéis de cerâmica aluminosa contaminou as amostras com Al, Mg, Ba, Cu e Zn. Estes autores informam que a utilização de moinhos construídos com alumina, cerâmica aluminosa e outras formas de cerâmica devem ser evitadas por introduzirem uma variedade muito grande de elementos contaminantes. Este efeito contaminante reduz a utilidade dos moinhos de cerâmica aluminosa, embora as propriedades físicas dos moinhos de cerâmica aluminosa sejam muito parecidas com as que são mostradas pelos moinhos de ágata.

Em geral, peneiras devem ser evitadas. Quando a sua utilização se torna necessária, devem ser preferidas as de *nylon*, que introduzem pouca ou nenhuma contaminação, enquanto que as peneiras com grades de aço inoxidável e latão geram níveis consideráveis de contaminação com Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn; a contaminação por Cu, Pb e Zn por peneiramento com malha de latão foi maior nas amostras com menor granulometria e B e Sn também apareceram nas determinações, mas em quantidades menores que os demais elementos citados (Thompson & Bankstone, 1970).

Cada um dos materiais usados nos testes feitos por Thompson & Bankstone (1970) foi limpo com pó abrasivo (Ajax, Colgate-Palmolive Co., N.Y.) e escova de nylon, enxaguados a seguir com água quente e lavado final com água destilada. Os recipientes de moagem foram embebidos, para efeito de limpeza, com ácido nítrico concentrado. Todos os materiais submetidos à moagem foram lavados com água destilada e, em seguida, com água deionizada. Em seu estudo, esses autores consideram a possibilidade de contaminação introduzida pelo uso do pó abrasivo (que contém aluminossilicatos) e ácidos na fase de limpeza dos equipamentos. Os pós abrasivos comumente utilizados contém altos teores de Al e Si e valores consideráveis de Ba, Sr, Fe e Zr, e não deveriam ser utilizados rotineiramente como produto para limpeza.

## CAPÍTULO 5

### PARTE EXPERIMENTAL DA COMINUIÇÃO DAS AMOSTRAS

Os cristais de quartzo da amostra utilizada nas duas etapas experimentais desse estudo possuem arestas entre 4 e 6 cm, com massa total de amostra de aproximadamente 5 kg e volume de aproximadamente 1880 mL. Os equipamentos de cominuição de amostras utilizados nesse trabalho, discutidos no Capítulo 3, foram, nas diversas etapas, marretas, britador primário com mandíbulas de ferro fundido com presença de manganês, britador secundário de carbetto de tungstênio, prensa hidráulica de aço e moinhos de anéis de aço-cromo, de carbetto de tungstênio e de ágata.

O quartzo foi utilizado não só por ser um dos materiais mais puros encontrados entre os minerais, como também aquele que, por sua dureza (7 na escala Mohs) potencializa a interação material geológico – superfícies do equipamento de moagem, atingindo, portanto, níveis de abrasividade suficiente para retirada de elementos contidos nesses equipamentos e nessas superfícies.

Na primeira etapa amostras do quartzo foram tratadas através de três rotinas que se diferenciam pelo uso de equipamentos de fragmentação prévia à etapa de pulverização das amostras. Dessa forma, pretende-se, através do cruzamento de dados das análises das amostras processadas pelas rotinas, identificar os prováveis contaminantes provenientes da utilização de cada equipamento. O uso dos três diferentes tipos de moinhos de anéis, na etapa de pulverização das amostras das três rotinas, também irá auxiliar na obtenção dos dados de possíveis contaminações decorrentes de sua utilização.

Na segunda etapa, o quartzo foi utilizado para avaliar os níveis de contaminação cruzada, promovendo a retirada de elementos presentes na superfície dos equipamentos de moagem, produto da cominuição de amostras de rocha previamente tratadas nesses moinhos, um granito e um basalto. O granito ITU-06.04A é uma variedade cálcio-alcálico, pertencente ao Granito Salto, que aflora perto da cidade de Salto, SP. O basalto RS 132, toleítico, da Formação Serra Geral (Cretácea), é de afinidades andesíticas, provindo do Rio Grande do Sul.

### 5.1. Procedimentos de limpeza e quarteamento da amostra inicial

O tratamento inicial da amostra de quartzo envolveu a limpeza dos cristais para livrar todas as impurezas provenientes dos procedimentos de coleta e transporte da amostra. Nesse procedimento os cristais de quartzo foram lavados com escova de *nylon* em água corrente e secos com lâmpada de secagem. Uma vez secos, os cristais foram tratados com banho de ácido clorídrico 1:1 levado à fervura, lavados com água destilada e novamente secos com auxílio de lâmpada de secagem. As Figuras 5.1 e 5.2 mostram amostras do quartzo antes e depois do procedimento de limpeza, respectivamente.



**Figuras 5.1 e 5.2.** Amostra de quartzo antes e depois do procedimento de limpeza, respectivamente

Alguns cristais apresentaram traços internos de impurezas na forma de incrustações (visíveis a olho nu) que não puderam ser removidas através dos procedimentos de limpeza acima descritos. Nesses casos procedeu-se a separação manual da parte afetada, separando-a da porção da amostra que seria encaminhada para as demais etapas de tratamento. Este procedimento secundário de limpeza reduziu a massa total da amostra para 4,6 kg.

Para o quarteramento inicial da amostra foi empregado o quarterador em X, do tipo Jones, que gerou quatro alíquotas – três destinadas às diferentes rotinas de cominuição para avaliação das contaminações provenientes dos aparatos de moagem (contaminação primária), identificadas como Q1, Q2 e Q3 (as siglas 1, 2 e 3 identificam cada uma das três rotinas) e a quarta alíquota, identificada como Q4, posteriormente utilizada para a avaliação da contaminação cruzada. A Figura 5.3.a e 5.3.b mostram o procedimento de quarteramento inicial das amostras de quartzo.



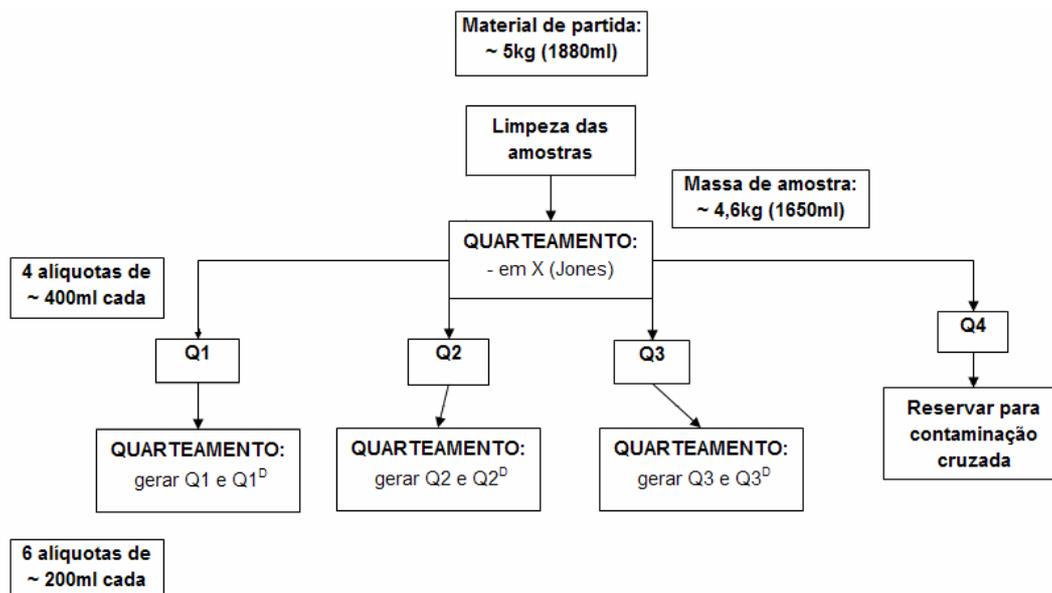
**Figuras 5.3.a e 5.3.b.** Quarteramento inicial da amostra de quartzo

O quarteramento em X foi novamente empregado nas amostras Q1, Q2 e Q3 para gerar porções de volume semelhante de cada uma delas usados nos procedimentos de ambientação dos equipamentos envolvidos nas rotinas de preparação. As porções Q1, Q2 e

Q3 usadas neste procedimento foram identificadas pela letra “D” (de descarte), sobrescrita, ficando então caracterizadas como Q1<sup>D</sup>, Q2<sup>D</sup> e Q3<sup>D</sup>; não possuem significado analítico e devem ser descartadas após seu uso.

## 5.2. Etapas de tratamento para avaliação da contaminação primária

No final do tratamento foram geradas 9 alíquotas identificadas como Q1A, Q1B, Q1C, Q2A, Q2B, Q2C, Q3A, Q3B e Q3C. Os números 1, 2 e 3 foram utilizados para identificar o tipo de fragmentação prévia à moagem – 1, para britador primário de ferro fundido; 2 para britador secundário de CW; 3, para a prensa de aço-carbono. As letras A, B e C identificam os três tipos de moinhos de anéis (ágata, CW e aço-cromo, respectivamente). A Figura 5.4 mostra o fluxograma de tratamento inicial do quartzo. Uma descrição de cada uma das três rotinas é feita a seguir.



**Figura 5.4.** Etapas de limpeza e quarteamento das amostras de quartzo

### **5.2.1. Etapas da rotina 1 (britador primário – mandíbulas de aço manganês)**

Após a amostra Q1 ser quarteada e ter gerado a Q1<sup>D</sup>, ambas foram levadas para serem fragmentadas pelo britador de mandíbulas primário. Os acessórios do britador (laterais e mandíbulas) foram inicialmente limpos com escova de aço, a fim de livrar a superfície de material proveniente de outras amostras e da oxidação do próprio material que compõem suas peças. Foi utilizada estopa embebida com álcool para a retirada dos resíduos da escovação e ar comprimido para secagem. A amostra Q1<sup>D</sup>, destinada para ambientação do britador, foi introduzida duas vezes em cada jogo de mandíbulas (num total de quatro jogos) que diferem no grau de desgaste – partindo da mais gasta para a menos gasta. A amostra Q1 foi introduzida da mesma forma (duas passagens por jogo) intercalando-se com a amostra destinada a ambientação. As amostras foram recolhidas, embaladas em sacolas plásticas e identificadas. As Figuras 5.5.a e 5.5.b mostram a amostra de quartzo sendo tratada no britador primário.



**Figuras 5.5.a e 5.5.b.** Tratamento da amostra de quartzo no britador primário

Uma vez fragmentadas, as amostras Q1<sup>D</sup> e Q1 foram quarteadas pelo procedimento de quarteamento por cone (Figuras 5.6.a, 5.6.b e 5.6.c), o mais indicado para processar volumes menores de amostras.



**Figuras 5.6.a, 5.6.b e 5.6.c.** Processo de homogeneização e quarteamento em cone

Com o quarteamento, Q1 gerou quatro alíquotas que foram identificadas como Q1A, Q1B e Q1C para as moagens nos moinhos de anéis de ágata, CW e aço-Cr, respectivamente, e Q1D para ser guardada como amostra de referência. A amostra Q1<sup>D</sup> foi tratada da mesma forma gerando quatro novas alíquotas destinadas a ambientação de cada um dos três tipos de moinhos, identificadas como Q1<sup>DA</sup>, Q1<sup>DB</sup>, Q1<sup>DC</sup>, enquanto que a quarta alíquota, Q1<sup>DD</sup>, foi guardada como amostra de referência. As amostras foram embaladas e devidamente identificadas.

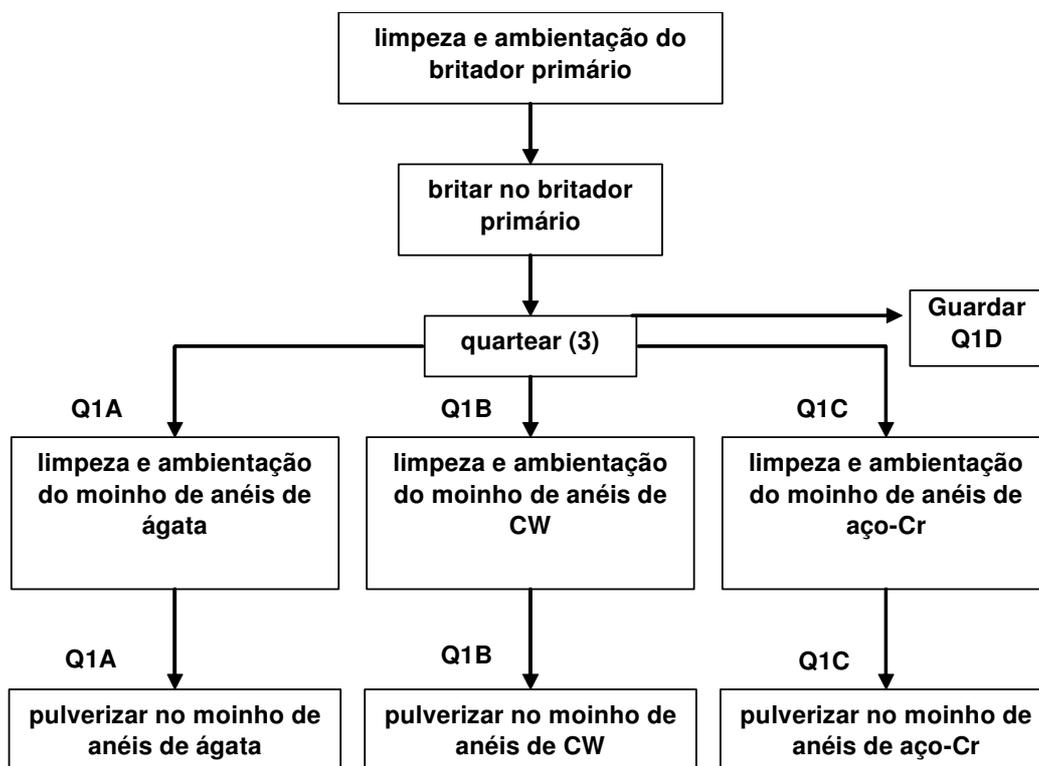
Para a limpeza dos moinhos de anéis, utilizou-se escova de *nylon* em água corrente e estopa embebida em álcool para auxiliar a secagem com jato de ar comprimido. As amostras destinadas a ambientação foram pulverizadas e os tempos de moagem definidos. Os tempos de pulverização nos moinhos de anéis foram definidos durante essa rotina

porque era de se esperar que a cominuição do quartzo pelo britador primário (rotina 1) resultasse nos maiores tamanhos de grãos das amostras, quando comparados ao tratamento no britador secundário (rotina 2) e na prensa (rotina 3). Os tempos selecionados foram de 7, 4 e 3 minutos para as pulverizações nos moinhos de ágata, CW e aço-Cr, respectivamente (Figuras 5.7.a, 5.7.b e 5.7.c)



**Figuras 5.7.a, 5.7.b e 5.7.c.** Moinhos de anéis de ágata, carbeto de tungstênio e de aço-cromo, respectivamente

A avaliação da granulometria ideal para a dissolução das amostras em ataque ácido foi feita através do tato, prática utilizada no LTA. Os tempos selecionados foram os mínimos necessários, uma vez que tempos maiores poderiam trazer um desgaste excessivo dos equipamentos, visto que o quartzo é um material extremamente abrasivo. As amostras destinadas à análise foram então pulverizadas com respectivos tempos de moagem em cada um dos moinhos, e então recolhidas e embaladas em sacolas plásticas, livre de ar, e identificadas. A Figura 5.8 mostra o fluxograma de tratamento das amostras de quartzo pela rotina 1.



**Figura 5.8.** Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da contaminação primária pela rotina 1 (britador primário)

### 5.2.2. Etapas da rotina 2 (Britador secundário de mandíbulas de CW)

Como a alimentação no britador secundário deve ser feita com fragmentos que não passem de 1,5 cm de aresta (tamanhos maiores podem danificar as mandíbulas) e os cristais de quartzo das amostras Q2 e Q2<sup>D</sup> possuíam arestas de 4 a 6 cm, ambas as amostras tiveram que sofrer tratamento prévio para reduzir as dimensões de seus cristais. Os cristais das amostras foram envolvidos em plástico preto e fragmentados cuidadosamente na prensa de aço até obter os fragmentos nas dimensões necessárias. A seguir, as amostras foram levadas à fragmentação no britador secundário.

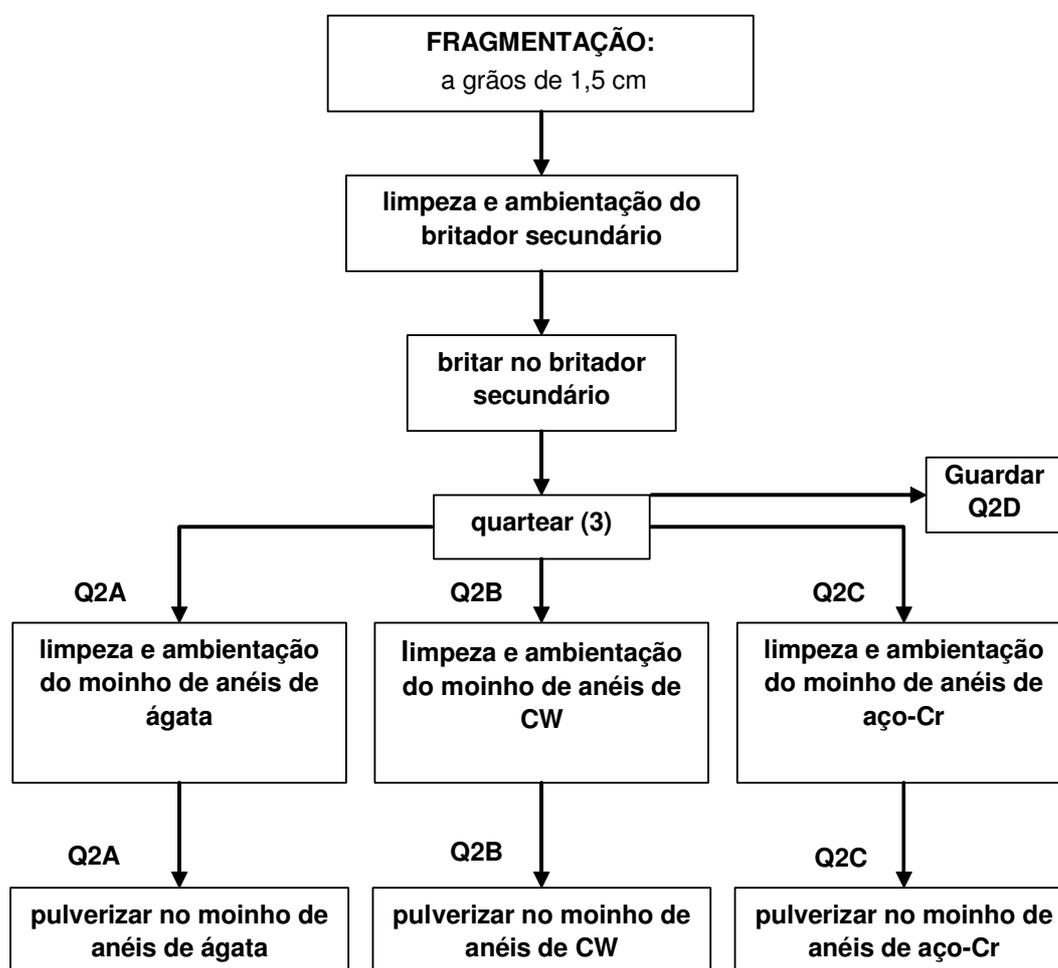
Os acessórios deste britador (laterais e mandíbulas) foram inicialmente limpos com escova de *nylon*, a fim de livrar a superfície de material proveniente de outras amostras. Foi utilizada estopa embebida com álcool para a retirada dos resíduos da escovação e ar comprimido para secagem. A amostra Q2<sup>D</sup>, destinada para ambientação do britador, foi processada mais de uma vez. Após ambientação, a amostra Q2 foi introduzida e, como antes, britada mais de uma vez. As amostras foram recolhidas, embaladas em sacolas plásticas e identificadas. As Figuras 5.9.a, 5.9.b e 5.9.c mostram a amostra de quartzo sendo tratada no britador secundário.



**Figuras 5.9.a, 5.9.b e 5.9.c.** Etapas de tratamento da amostra de quartzo no britador secundário

Uma vez fragmentadas, as amostras Q2<sup>D</sup> e Q2 foram quarteadas pelo procedimento de quarteamento por cone, Q2 gerando assim quatro alíquotas identificadas como Q2A, Q2B e Q2C para as moagens nos moinhos de anéis de ágata, CW e aço-cromo, respectivamente, e Q2D para ser guardada. A amostra Q2<sup>D</sup> foi tratada da mesma forma gerando quatro novas alíquotas destinadas a ambientação em cada um dos três tipos de moinhos, identificadas como Q2<sup>D</sup>A, Q2<sup>D</sup>B, Q2<sup>D</sup>C, enquanto que a quarta alíquota, Q2<sup>D</sup>D, foi guardada. As amostras foram embaladas e devidamente identificadas.

Para limpeza dos moinhos de anéis foram empregados os mesmos passos utilizados na rotina 1 (ver Item 5.2.1). As amostras foram então pulverizadas em cada um dos moinhos durante os tempos de moagem previamente definidos durante a pulverização das amostras descartes utilizadas na rotina 1, recolhidas, embaladas em sacolas plásticas, livre de ar, e identificadas. O fluxograma com os procedimentos é mostrado na Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da contaminação primária pela rotina 2 (britador secundário)

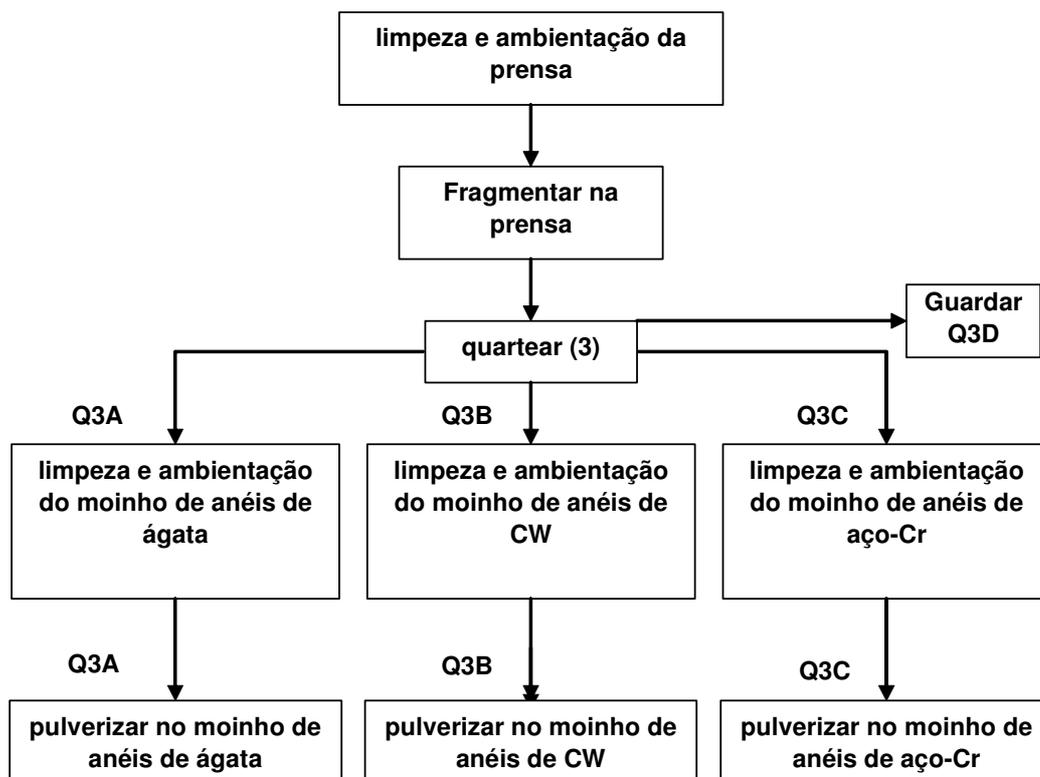
### 5.2.3. Etapas da rotina 3 (Prensa de aço)

A limpeza de todas as partes do equipamento a entrarem em contato com a amostra foi feita utilizando-se escova de aço, depois estopa embebida em álcool, com secagem com ar comprimido. Após essa limpeza foi utilizada a amostra Q3<sup>D</sup>, destinada a ambientação da prensa. Após ambientação a amostra Q3 foi fragmentada na prensa. As amostras foram recolhidas, embaladas em sacolas plásticas e identificadas.



**Figuras 5.11.a e 5.11.b.** Etapas de tratamento da amostra de quartzo na prensa de aço

Uma vez fragmentadas na prensa (Figura 5.11), as amostras Q3<sup>D</sup> e Q3 foram quarteadas pelo procedimento de quarteamento por cone. Após quarteamento, Q3 gerou quatro alíquotas identificadas como Q3A, Q3B e Q3C para as moagens nos moinhos de anéis de ágata, CW e aço-cromo, respectivamente, e Q3D para ser guardada. A amostra Q3<sup>D</sup> foi tratada da mesma forma gerando quatro novas alíquotas destinadas a ambientação de cada um dos três tipos de moinhos, identificadas como Q3<sup>D</sup>A, Q3<sup>D</sup>B, Q3<sup>D</sup>C, enquanto que a quarta alíquota, Q3<sup>D</sup>D, foi guardada. As amostras foram embaladas e devidamente identificadas. O fluxograma com os procedimentos é mostrado na Figura 5.12.



**Figura 5.12.** Fluxograma de preparação do quartzo para avaliação da contaminação primária pela rotina 3 (prensa)

### 5.3. Etapas da contaminação cruzada

Para o estudo das contaminações cruzadas foram utilizadas amostras de quartzo Q4, obtida durante o procedimento de tratamento da amostra inicial de quartzo descrito no Item 5.1, e amostras do granito e basalto descritos no início desse capítulo.

Como se sabe que os maiores níveis de contaminação se dão durante os procedimentos de pulverização das amostras, a determinação da contaminação cruzada foi feita em alíquotas do quartzo pulverizadas nos mesmos moinhos de anéis em que foram previamente pulverizadas as amostras de granito e basalto, separadamente. Os moinhos

utilizados nessa etapa foram os de ágata e de carbeto de tungstênio (CW). Os procedimentos utilizados são descritos nos itens que se seguem.

### ***5.3.1. Pré - tratamento das amostras do quartzo***

A amostra de quartzo Q4 foi fragmentada em equipamento de prensa (utilizada na rotina 3 de tratamento de amostras para avaliação de contaminação primária). A escolha da prensa se deve aos resultados analíticos da contaminação primária causada pela fragmentação em prensa, mostrando menor nível de contaminação quando comparados aos resultados das contaminações primárias causadas pelos outros fragmentadores (britadores primário e secundário). Uma vez fragmentada toda a amostra procedeu-se ao quarteamento em quatro alíquotas, identificadas como Q4A-Gcc e Q4B-Gcc, as amostras de quartzo a serem pulverizadas, respectivamente, em moinho de anéis de ágata e de CW, após pulverização do granito, e Q4A-Bcc e Q4B-Bcc, as amostras de quartzo a serem pulverizadas, respectivamente, nos mesmos moinhos, após pulverização do basalto. Uma vez geradas essas subamostras, elas foram guardadas para serem usadas após a pulverização das amostras de granito e basalto.

### ***5.3.2. Tratamento das amostras de granito e basalto***

Com auxílio de uma marreta de ferro, uma amostra de granito de 2,0 kg foi previamente reduzida a fragmentos com arestas de aproximadamente 5 cm – tamanho ideal para alimentação da amostra em britador primário. Durante a fragmentação foi feita a

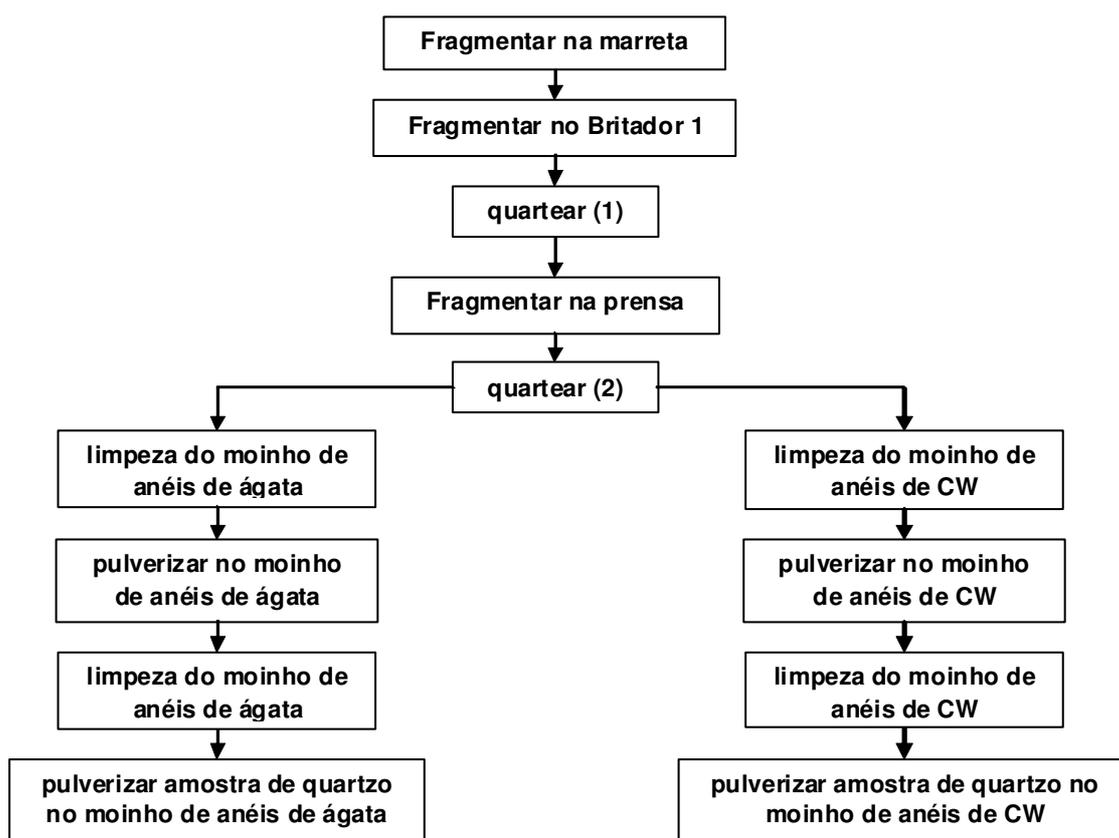
catação de pedaços que apresentavam alterações (por intemperismo), provocando a redução da massa da amostra para 1,7 kg. Então, alimentada aos poucos, toda a amostra foi introduzida no britador primário de mandíbulas de ferro fundido, a fim de reduzir ainda mais o tamanho dos fragmentos (até arestas de aproximadamente 1cm), para que a mesma pudesse ser quarteada de forma mais representativa. Para o quarteamento foi utilizado quarteador do tipo Jones (em X), que gerou uma alíquota de aproximadamente 400 g, levada a fragmentação em prensa de aço-carbono. Na prensa foi possível reduzir os fragmentos à granulometria de 2 mm, ideal para pulverização em moinhos de anéis (planetários). Antes de introduzir a amostra nos moinhos, a mesma foi quarteada novamente até se obter alíquotas com quantidades ideais para a alimentação nos moinhos (~80 g).

O procedimento de tratamento usado para o basalto foi o mesmo que o acima descrito para o granito, utilizando-se uma massa aproximada de 600 g, menor que os 2 kg usados para o granito, uma medida que se justifica pela granulação muito menor presente no basalto, mostrando assim maior homogeneidade em amostras menores. Uma vez tratadas, as amostras de granito e basalto foram encaminhadas para a pulverização nos moinhos de anéis de ágata e CW.

### ***5.3.3. Pulverização das amostras de granito, basalto e quartzo***

A preparação de amostras para a avaliação da contaminação cruzada causada pelo granito e basalto foi feita pulverizando-se primeiramente as rochas em cada um dos moinhos e a seguir efetuando-se a limpeza descrita nos procedimentos já implantados em laboratório, com posterior pulverização das amostras de quartzo, as que foram

encaminhadas para análise. Os moinhos de ágata e carbo de tungstênio foram utilizados nessa etapa de tratamento das amostras. Duas alíquotas de amostras de cada tipo de rocha foram pulverizadas em cada um dos dois moinhos, perfazendo um total de quatro alíquotas de amostras de rocha e, conseqüentemente, quatro amostras de quartzo. Foram identificadas com as siglas Q4A-Gcc e Q4B-Gcc as amostras de quartzo pulverizadas, respectivamente, em moinho de anéis de ágata e de CW, após pulverização do granito, e com as siglas Q4A-Bcc e Q4B-Bcc as amostras de quartzo após pulverização do basalto. Um fluxograma em anexo mostra as etapas de tratamento das amostras para contaminação cruzada (Figura 5.13).



**Figura 5.13.** Fluxograma de tratamento do granito e basalto e pulverização do quartzo para avaliação das contaminações cruzadas

## CAPÍTULO 6

### TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

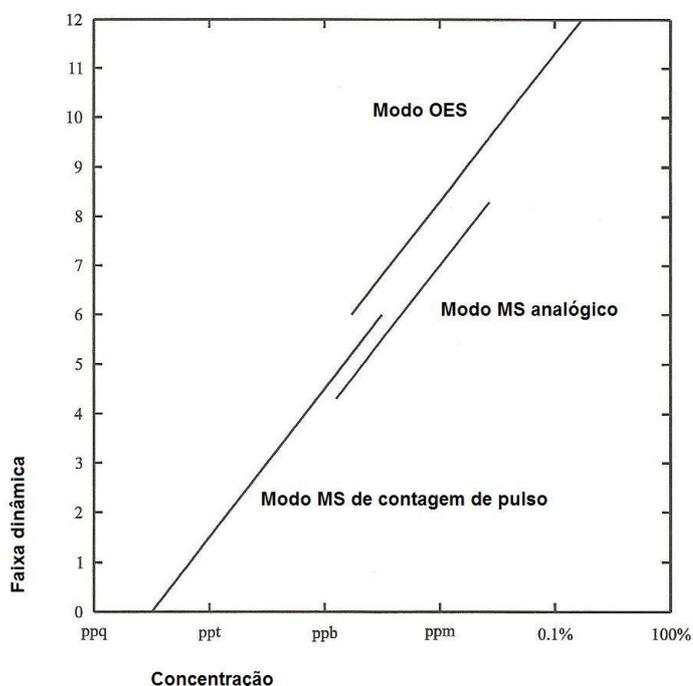
#### 6.1. Introdução

A *Fluorescência de Raios-X* (FRX) é reconhecidamente uma ferramenta analítica rápida na caracterização química de materiais geológicos. Por ser uma técnica multi-elementar e com limites de detecção adequados, ela possibilita em poucos minutos a análise de elementos maiores, menores e muitos dos elementos traços a partir de pequenas parcelas de pó de rocha. Necessita, entretanto, de múltiplos padrões de referência para a construção de curvas de calibração, que em geral aparecem com respostas lineares, e que devem possuir de preferência uma matriz de composição próxima daquela que será analisada, para minimizar ou anular as correções de interferência, padrões estes que hoje podem ser adquiridos de institutos de pesquisa e de prestação de serviços que propiciaram a sua preparação. No entanto, a caracterização de elementos traços e ultratraços em matriz silicática e, especialmente, em qualquer matriz diferente, será de difícil execução, devido aos limites bastante altos de detecção, impondo limites para a aplicação universal desta técnica.

As *técnicas de plasma* (ICP-OES e ICP-MS) são conhecidas como ferramentas eficientes na avaliação de teores especialmente em níveis de traço (teores menores que 1000 mg/kg) e ultratraço (menores que 1 mg/kg). Além de possuir amplo espectro de linearidade, são técnicas também multi-elementares, possibilitando o trabalho com soluções. Por essa razão, face à possível ausência de padrões naturais de rochas e minerais, facilita esta disposição a preparação de padrões sintéticos para curvas de calibração, a partir

de soluções uni ou multi-elementares, podendo por este motivo eliminar, ou reduzir, o efeito matriz e, portanto, minimizar a necessidade de efetuar correções diversas, necessárias em técnicas analíticas como a da FRX.

As três principais técnicas analíticas utilizadas nesse trabalho foram as de Fluorescência de Raios-X, esta principalmente para a caracterização química dos padrões *in-house* de basalto e granito utilizados para determinar contaminações cruzadas, e as espectrometrias de massa e óptica com plasma indutivo acoplado, (respectivamente, ICP-MS e ICP-OES) para as contaminações provenientes das etapas de cominuição das amostras de quartzo, as últimas com maior poder de detecção de elementos traços e ultratraços. Na Figura 6.1 são mostradas as faixas dinâmicas para as duas técnicas de ICP, identificando assim as possibilidades analíticas de cada uma delas.



**Figura 6.1.** Faixa dinâmica em função da concentração para ICP MS (modo analógico e pulso) e ICP-OES. Fonte: Montaser (1998)

A seguir são descritas as metodologias adotadas em cada uma das técnicas analíticas.

## **6.2. A metodologia empregada em FRX**

A espectrometria de raios X é uma das técnicas analíticas instrumentais mais utilizadas na determinação de amostras das mais diversas origens: rochas, cimentos, metalúrgicas, tintas, e praticamente, qualquer substância que possa ser exposta, de forma adequada, aos raios X (Mori et al., 1999). A técnica tem precisão extremamente boa para uma grande variedade de matrizes, e possui faixa dinâmica que vai de poucos ppm até 100% (portanto, pode ser utilizada com facilidade tanto para elementos maiores e menores como para elementos traços).

O laboratório de Fluorescência de raios X do Instituto de Geociências - USP possui um espectrômetro de dispersão de comprimentos de onda de raios X da marca Philips, modelo PW2400. Os raios X são gerados em um tubo de ânodo de ródio, com discriminação da radiação emitida por um dentre os seguintes cristais: LiF200, LiF220, LiF420, PET, Ge (III), PX1, PX2 e PX3, de acordo com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) a ser detectado por um detector de contagem de fluxo de argônio-metano (P10), um detector de cintilação de NaI, um detector de selado de xenônio, ou ainda uma combinação deles. Os colimadores são disponíveis nos tamanhos de 150, 550 e 4000  $\mu\text{m}$ . O equipamento é capaz de medir elementos de número atômico acima de 8 geralmente com limites de detecção da ordem de 1-10 ppm para os elementos traços. Um número grande de amostras pode ser

analisado em um período de algumas horas, sendo possível, em apenas uma simples “corrida”, analisar até 102 amostras (capacidade máxima do trocador de amostras).

Dois métodos dominam a preparação de amostras para a análise por FRX, a confecção de pastilhas de pó prensado (PPP – *pressed powder pellets*) e a confecção de pastilhas vítreas de pó fundido (FGD – *fused glass discs*), cada um exercendo vantagens específicas sobre o outro. As limitações impostas pelos efeitos mineralógicos, pronunciadas para os elementos mais leves, são inerentes a qualquer técnica de preparação de pastilhas de pó prensado.

A radiação fluorescente é atenuada significativamente dentro da amostra atingindo uma “profundidade crítica”, além da qual os raios X não poderão mais penetrar para serem detectados pelo espectrômetro (profundidade crítica de penetração). Esta profundidade crítica varia para cada elemento, em função das energias dos fótons de raios X e da composição da amostra. Os efeitos mineralógicos se tornam mais intensos conforme a profundidade crítica diminui (por exemplo, para os elementos leves, quando a distribuição heterogênea é da mesma ordem que a profundidade de penetração dos raios X (Potts, 1987, *apud* Mori et al., 1999)). Por essa razão espera-se que elementos como F, Na, Mg, Al e Si tenham menores precisão e exatidão na determinação de amostras de pó prensado quando comparadas às pastilhas vítreas. Por outro lado, a pastilha vítrea apresenta grande diluição o que dificulta a detecção dos elementos traços, além de não possuir “profundidade infinita” para os elementos mais pesados.

### **6.2.1. As bases físicas da Fluorescência de Raios X – FRX**

Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta frequência de energia, situadas no espectro eletromagnético entre a região dos raios  $\gamma$  (lado de menor comprimento de onda) e a dos raios ultra-violeta no vácuo (lado de maior comprimento de onda). A energia de uma partícula é dada por  $E = h\nu$ , onde ( $h$ ) é a constante de Planck e ( $\nu$ ) a frequência. A região dos raios X cobre uma faixa de aproximadamente 0,1 a 100 keV, sendo que a região de interesse dos raios X no espectro nas rotinas analíticas de espectrometria de raios X está restrita na faixa de 1 a 20 keV. Um raio X também pode ser caracterizado pelo comprimento de onda ( $\lambda$ ) e pela energia ( $E$ ), por possuir características ondulatórias, relacionadas na equação  $E = hc/\lambda$ , onde ( $c$ ) é a velocidade da luz no vácuo. Incorporando-se o fator de conversão ( $1 \text{ keV} = 1,602 \times 10^{-8} \text{ joule}$ ), a expressão pode ser convenientemente adaptada para  $E \text{ (em keV)} = 12,396/\lambda$ , com ( $\lambda$ ) em angstrom ( $1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

As pastilhas das amostras preparadas para a rotina analítica são excitadas com radiação normalmente gerada por um tubo de raios X que opera num potencial entre 10 e 100 keV, que gera dois tipos de espectro – o contínuo e o característico. As interações dessa radiação primária com os átomos da amostra ionizam elétrons de orbitais discretos. Durante o subsequente rearranjo eletrônico, pelo qual o átomo volta a seu estado fundamental, emitem-se fluorescência de raios X e de energia característica do elemento. A intensidade de emissão dessa radiação característica, proporcional ao conteúdo do elemento emissor, é medida com um espectrômetro de raios X adequado e comparada com a intensidade de uma amostra-padrão. A técnica é uma das mais usadas na rotina de análises

instrumentais de materiais geológicos para elementos maiores e menores como Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe e certos elementos-traços, em especial La, Ce, Rb, Sr, Y, Nb, Zr, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ba, Pb, Th e U. Os limites de detecção para muitos desses elementos variam de 1 a 10 ppm, sob condições rotineiras de operação.

O êxito da adaptação da fluorescência de raios X como ferramenta de rotina analítica não foi imediato, pois dependia de dois importantes desenvolvimentos, em primeiro lugar o da viabilidade comercial da instrumentação eletrônica de alta estabilidade, sobretudo no que diz respeito à eliminação do *drift* na intensidade de emissão dos tubos de raios X de alta potência e, a seguir, o aprimoramento de instrumentos matemáticos adequados para correções nas contagens de FRX devida aos efeitos de absorção por outros elementos (efeito matriz) e sua possível intensificação por geração de fluorescência secundária causada pela influência de outros elementos da amostra.

A alta ordem de precisão estatística obtida pelos modernos métodos instrumentais tende a mascarar o fato de que a exatidão analítica depende da confiabilidade dos programas de correção de matriz e dos procedimentos usados para a calibração. Um fator limitante na aplicação da técnica é que ela é um método comparativo, com calibrações por meio de curvas de calibração, realizada com substâncias padrões (materiais de referência certificados ou *certified reference materials*, CRM), de composições definidas e conhecidas. Assim, a exatidão é criticamente afetada pela seleção das amostras a serem incluídas no programa de calibração e pela confiança no conhecimento da composição desses materiais.

### *6.2.2. Radiações contínua e característica*

Raios X com espectro de energia contínua são produzidos quando elétrons sofrem desaceleração ao interagir com outros elétrons, de uma matéria qualquer, sejam eles livres ou do elemento alvo. A intensidade de distribuição dessa energia é uma função do número de fótons produzidos e sua respectiva energia de baixa intensidade, e é caracterizada por um limite de comprimento de onda  $\lambda_{\text{mín}}$ , que corresponde à máxima energia de excitação dos elétrons.

Espectros característicos são produzidos quando os elétrons incidentes têm energia suficiente para remover elétrons dos orbitais do átomo. Quando um elétron é expelido, diz-se que o átomo foi excitado, e a vaga é rapidamente ocupada por um elétron de uma camada superior, com um nível de energia ( $E_i$ ) maior que o nível final de energia da camada inferior ( $E_f$ ). Como resultado, é emitido um fóton de raio X com energia ( $E_i - E_f$ ), fixa e característica do elemento analisado.

### *6.2.3. Efeitos de matriz e mineralógicos em materiais geológicos*

Uma das principais desvantagens da análise por FRX é que a intensidade de uma linha característica de um elemento pode sofrer efeito de absorção ou, contrariamente, de intensificação pelos outros elementos presentes na amostra. Essas interferências são chamadas efeitos-matriz, e sua correção depende do desenvolvimento de uma série de modelos matemáticos, ligados ao conhecimento da atenuação dos raios X primários, a atenuação ou incremento da radiação fluorescente, e a aparição de fluorescência secundária e terciária.

Além dos problemas citados, ao se trabalhar com pastilhas de pó prensado, ocorrem efeitos mineralógicos, devidos a heterogeneidade na distribuição das partículas, pelo menos em parte diminuídos por cuidados especiais durante a preparação de amostras. Assim, as normas de trabalho analítico especificam que o pó deve ter granulometria de 200#, ou menor, convenientemente misturadas para reduzir o efeito da distribuição heterogênea dos grãos.

#### **6.2.4. Preparação de pastilhas para determinações por FRX**

Os primeiros procedimentos para a análise de todos os elementos eram feitos em pastilhas de pó de amostra misturadas com um agente ligante e prensadas. Essa técnica ainda é adotada só para os elementos pesados (especialmente aqueles acima do Fe, na tabela periódica), mas ela gera discrepâncias nas análises dos elementos leves, em especial para Na, Mg, Al e Si, os mais susceptíveis às discrepâncias citadas. Para a análise desses elementos, usa-se a pastilha vítrea, confeccionada a partir da fusão de amostra com fundente apropriado. Em geral, uma duplicata é preparada para determinar a precisão analítica e para determinação de exatidão a cada 5 amostras das substâncias analisadas. Em conjunto, são também adicionadas pastilhas preparadas com padrões *in-house* de amostras de referência, e de uma ou vários padrões internacionais de referência (em geral, CRM), e analisadas como amostras-problema.

**Pastilha de pó prensado.** Esta pastilha é preparada rotineiramente da seguinte maneira. Uma vez pulverizadas as amostras (<200#) por moinhos de anéis ou de bolas, uma

alíquota de aproximadamente 7,5 g é pesada e encaminhada para a micronização por moinho vibratório de barras. Esse tipo de moagem, que reduz as amostras a uma granulometria de menos de 5 micra, é feita com etanol. Amostras e padrões são secos durante a noite em copos plásticos descartáveis a 60°C. Uma vez seca, uma nova alíquota da amostra, agora de  $7,000 \pm 0,005$  g, é pesada e colocada em saco plástico juntamente com 20% (1,400 g) em peso da cera ( $C_6H_8O_3N_2$ ) microgranular (fabricada pela Hoechst), seguido de homogeneização proporcionada pelo esfregar do saco plástico entre as mãos. Uma pastilha de pó prensado de 40 mm de diâmetro é produzida em um equipamento da marca Herzog através de pressão de 30 kPa em dois ciclos de 60 segundos. Os padrões e as amostras são guardados em um dessecador Nalgene Cat No. 5317 (0180) para análise posterior.

A radiação fluorescente é atenuada significativamente dentro da pastilha prensada. Assim, há uma profundidade crítica de penetração, que varia para cada elemento, abaixo da superfície da amostra, a partir da qual o espectrômetro não mais detectará os raios X fluorescentes. Essa profundidade é função das energias dos fótons de raios X e da composição da amostra.

Da mesma maneira, a distribuição do tamanho das partículas nas pastilhas de pó prensado pode variar significativamente, uma vez que não é indicado o uso de peneiras para a seleção do tamanho dos grãos. No caso das micas e outros filossilicatos (cloritas, argilominerais, etc.), ocorre um alinhamento preferencial dos grãos laminares ou placóides paralelo à pastilha durante a compressão. Geralmente, não é possível moer um grão (em

especial, os de minerais como micas e similares) a um tamanho que evite os efeitos de tamanho de partícula na preparação de pastilha de pó prensado (Potts, 1987). Para estes casos, os cálculos dos coeficientes de atenuação, por efeitos de absorção, não podem ser apropriados para os elementos leves porque a atenuação pode ocorrer seletivamente em fases minerais discretas, que não representam a composição total da amostra. Estes efeitos de absorção por influência de tamanhos variados de grãos pode ser controlada ou diminuída pelo uso de equipamentos tais como os moinhos vibratórios de barras (o *micronizador* da marca McCrone), designados para moagens extremamente severas, reduzindo as amostras à pós ultrafinos (< 5 micras), propiciando ao mesmo tempo uma maior homogeneização da amostra (Mori et al., 1999).

***Pastilha vítrea de pó fundido.*** A fusão de amostras com um fundente apropriado é o principal método de controle dos efeitos mineralógicos e de absorção por variabilidade em tamanhos de grãos, que permite a determinação confiável de elementos leves através da redução do efeito da matriz. A profundidade de penetração crítica para as pastilhas vítreas é também maior do que a verificada para as pastilhas de pó prensado.

A pastilha vítrea, no Laboratório de FRX do IGc-USP, é preparada conforme uma técnica ligeiramente modificada da descrita em Haukka & Thomas (1977) e Thomas & Haukka (1978) (ver Mori et al., 1999). Toda a vidraria e cadinhos são limpos com água deionizada, utilizando-se reagentes com grau PA ou melhores. As amostras e os padrões são inicialmente secos a 105°C em cadinhos de porcelana por uma noite (aproximadamente 15 horas). A amostra é pesada ( $1,0000 \pm 0,0001$  g do pó da rocha) em um recipiente de

vidro com tampa, e em seguida, em outro frasco, é pesado  $10,0000 \pm 0,0003$  g de fundente de tetraborato de lítio:metaborato de lítio comercial (misturados na proporção eutéctica de 67:33). A mistura de amostra e fundente é então homogeneizada, agitando-se o recipiente, e a amostra cuidadosamente transferida a um cadinho de platina, que é colocado no equipamento *Claisse* de fusão automática. Para impedir a carga eletrostática nas amostras, condição que pode acarretar perda durante o procedimento de fusão, é adicionada uma parcela de nitrato de amônio ao recipiente. Ao iniciar um controle pré programado, três cadinhos são aquecidos a  $500^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos para, em seguida, atingirem de forma gradual a temperatura de  $1000^{\circ}\text{C}$  (por mais 15 minutos). Os cadinhos são submetidos a agitação promovida pelo próprio equipamento. A transferência do material para os moldes de platina é feita automaticamente pelo equipamento produzindo então discos de vidro com 40 mm de diâmetro e cerca de 4 mm de espessura. Este método é usado para qualquer tipo de amostra, exceto ligas metálicas. Para as amostras que tenham quantidades muito pequenas de Si, pode-se adicionar uma quantidade conhecida de  $\text{SiO}_2$  grau PA.

Enzweiler & Webb (1996) compararam exatidão e precisão de discos vítreos 1:5 com a de resultados obtidos em pastilhas de pó prensado usando apenas correções Compton para sete elementos traços. Eles concluíram que a precisão baseada na repetição das análises de materiais de referência, e os limites de detecção, eram ambos superiores nas pastilhas de pó prensado, enquanto que a exatidão era maior nos discos vítreos de amostra fundida. Em estudos realizados por Mori et al. (1999), a técnica de fusão do pó para confecção de pastilha vítrea apresenta as maiores vantagens em termos de precisão e exatidão, principalmente no que se refere à análise de elementos leves. Em contrapartida, a

técnica de pastilha de pó prensado, que não é uma técnica destrutiva da amostra, oferece maior facilidade de preparação, sendo que para elementos voláteis como F e S os limites de detecção são menores.

#### ***6.2.5. Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por FRX***

Os padrões utilizados são internacionais e cobrem uma ampla variedade de rochas e sedimentos. É mais difícil proceder à preparação de padrões sintéticos, em particular porque neles é difícil reproduzir uma matriz similar, ou equivalente, àquela presente em materiais geológicos, embora estejam disponíveis reagentes de grau analítico de qualidade comprovada. Os efeitos do *drift* instrumental, por variação nas respostas do equipamento, podem ser controlados por leituras periódicas efetuadas numa série de padrões; estes efeitos, em geral, são menores que os que são observados nas metodologias de ICP, em boa parte porque na FRX eles dependem unicamente de variações em circuitos eletrônicos, e não de variações mais aleatórias que acontecem em sistemas de fluxos de gás ou de gotículas (como na metodologia ICP).

Os procedimentos de correção de efeito de matriz utilizados rotineiramente no Laboratório de FRX do IGc-USP para os elementos traços são o Compton (Rh) ou o software de Parâmetro Fundamental, sendo que este último também foi usado para correção dos elementos maiores. Os resultados das determinações do granito ITU-06.04A e do basalto RS 132 por FRX, utilizados na etapa de avaliação da contaminação cruzada, são mostrados na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1.** Composições de padrões *in-house* (basalto e granito) por FRX

	<b>RS 132 (basalto) (%)</b>	<b>ITU-06.04A (granito) (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	53,04	72,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,20	12,94
MnO	0,166	0,050
MgO	3,49	0,50
CaO	7,14	1,01
	<b>RS 132 (basalto) (%)</b>	<b>ITU-06.04A (granito) (%)</b>
Na <sub>2</sub> O	2,95	3,47
K <sub>2</sub> O	2,27	5,03
TiO <sub>2</sub>	3,840	0,356
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,598	0,083
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,58	2,02
Loi	0,24	0,50
Total	99,51	98,85
	<b>(ppm)</b>	<b>(ppm)</b>
Ba	644	755
Ce	108	130
Co	34	< 6
Cr	< 13	< 13
Cu	171	8
Ga	25	18
La	55	78
Nb	28	32
Nd	68	26
Ni	37	< 5
Pb	15	29
Rb	43	195
Sc	24	< 14
Sr	797	158
Th	13	36
U	7	6
V	353	< 9
Y	38	37
Zn	122	39
Zr	336	235

### 6.2.6. Considerações sobre vantagens e desvantagens da FRX

A precisão do FRX é normalmente alta, mas a exatidão depende fortemente dos procedimentos de correção e, mais especificamente, da calibração instrumental. Em geral, calibram-se os instrumentos com o maior número de materiais de referência possível, para

minimizar os efeitos dos erros que surgem dos valores dos elementos contidos nos materiais de referência utilizados para a construção das curvas de calibração. A influência do *drift* instrumental, por sua vez, é minimizada por meio do controle efetuado com análises repetidas realizadas numa mesma amostra, para cada série de determinações, monitorando-se assim a estabilidade do equipamento (Mori et al., 1999).

Uma vantagem das determinações por FRX é que não há outra técnica com limites de detecção de partes por milhão para elementos-traços em que a preparação da amostra independe do seu peso, somada ao fato que os novos instrumentos permitem a determinação de um número muito grande amostras, via análise multi-elementar, por meios praticamente automáticos. Os dados, de alta qualidade, são obtidos rapidamente.

O procedimento de preparação de amostras é também simples, rápido e de baixo custo, não requerendo, por exemplo, demorados e caros procedimentos de dissolução. A precisão para a análise de elementos-traços é geralmente similar, ou menor, que 5%, exceto quando os valores determinados são próximos dos limites de detecção. Assim como nos outros métodos, é necessário contar com padrões confiáveis de referência para estabelecer as respectivas curvas de calibração. Problemas específicos de aplicação da metodologia surgem, frequentemente, no caso de amostras de composição incomum, especificamente pela falta de padrões de referência. Por outra parte, os efeitos de absorção e intensificação da intensidade dos raios X fluorescentes, promovidos pela influência da matriz multicomponental, devem ser corrigidos por metodologia adequada e podem, por sua vez, introduzir erros vários.

### 6.3. Metodologias empregadas em ICP-OES e ICP-MS

A *espectrometria com plasma indutivo* acoplado é uma técnica multi-elementar, adequada para amostras sólidas e/ou líquidas, convenientemente preparadas, que alia elevada seletividade, sensibilidade e baixos limites de detecção. Essas características fazem dela uma excelente ferramenta para caracterizações detalhadas da composição elementar de numerosas amostras com matrizes variadas. A técnica oferece diferentes procedimentos de quantificação em função da exatidão e precisão necessárias.

Uma das técnicas é a que utiliza as propriedades ópticas dos espectros gerados pelos vários elementos, conhecida como *espectrometria óptica por plasma indutivo acoplado* (ICP-OES), que permite a determinação de elementos na faixa de ppm até porcentagem. Ganhos de até uma ordem de magnitude podem ser obtidos com esta mesma técnica, por meio da substituição do nebulizador convencional do tipo concêntrico por outro ultrassônico. Isso possibilita, em alguns casos, chegar muito próximo aos níveis obtidos por ICP-MS com alguns elementos. Assim, a espectrometria óptica torna-se, também, uma ferramenta muito importante para se checar algum tipo de interferência em um elemento que fora analisado por outra técnica analítica (e.g. interferência de  $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$  sobre  $^{56}\text{Fe}$  em ICP-MS). O espectrômetro óptico utilizado no Laboratório de Química e ICP do IGc-USP é o modelo ARL-3410 da Applied Research Laboratories Inc., equipado com a opção de substituir o nebulizador comum tipo Meinhard por um nebulizador ultrassônico CETAC modelo U-5000AT.

A outra técnica de ICP utilizada é a que permite a determinação analítica de isótopos dos elementos, a *espectrometria de massas por plasma indutivo acoplado* (ICP-

MS), com ganhos notáveis em termos de qualidade de resultados e sensibilidade. O equipamento é utilizado para determinações em especial de elementos traços, até o nível de ppb ou, em alguns casos de soluções de águas, até dezenas ou centenas de ppt. O equipamento disponível no Laboratório de Química e ICP do IGc-USP é um espectrômetro de massa quadrupolo de última geração, modelo Elan 6100-DRC, fabricado pela PerkinElmer/Sciex.

Em ambos os casos, o do ICP-OES e do ICP-MS, é necessária uma calibração externa com um conjunto de padrões multi-elementares para os elementos a serem analisados. Esta estratégia demanda tempo e nem sempre é fácil dispor-se de um conjunto de padrões, com concentrações variadas, nas faixas de leitura necessárias à calibração.

Existe ainda uma opção de determinações semiquantitativas, disponível em especial nos equipamentos ICP-MS, úteis para muitos casos em que dados de menor precisão podem ser utilizados, ou para poder identificar a variedade e os teores aproximados dos elementos presentes nas substâncias a serem analisadas. Essa é uma aplicação versátil que permite a determinação de aproximadamente 80 elementos com erros em torno de 20%.

O programa disponível no espectrômetro de massa Elan 6100-DRC é o Total-Quant, que permite rápida aquisição de dados analíticos com correção automática de interferências isobáricas e moleculares. Esse tipo de análise é baseado numa resposta interna pré-calibrada (definida em íons por segundo por unidade de concentração) para todos os elementos, a qual pode ser atualizada com a calibração por um único ponto. A metodologia

tem sido amplamente utilizada na caracterização de amostras de diferentes origens, tais como biológicas, ambientais, industriais, de alimentos, vinhos, plásticos, etc.

A seguir serão abordadas as metodologias quantitativas e semi-quantitativas utilizadas no presente trabalho pelas técnicas de ICP-OES e ICP-MS, bem como o preparo das amostras e estratégias de calibração e controles de qualidade analíticos.

### **6.3.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado, ICP-OES**

O plasma induzido acoplado de argônio (ICP) é uma fonte efetiva de *emissão* atômica que pode, a princípio, ser usada para a determinação de todos os elementos, exceto o argônio. O plasma pode ser definido como um “volume luminoso de gás parcial ou totalmente ionizado”. É geralmente produzido pela ação da radiofrequência criando campos magnéticos induzidos por uma bobina de cobre sobre um gás argônio no topo de uma tocha.

As amostras são introduzidas no equipamento sob forma de solução e nebulizadas como aerossol. Este é transportado para o centro do plasma, onde rapidamente acontecem a dessolvatação e a vaporização para níveis moleculares e a dissociação para átomos. Como o plasma tem uma energia tamponada em 13,5 eV, a primeira energia de ionização do átomo de argônio, os átomos e íons da amostra têm energia suficiente para que seus elétrons dos orbitais mais externos sejam excitados e, ao voltar a seu estado fundamental, emitam radiação sob a forma de fótons. Esta propriedade é aproveitada na espectrometria de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES), ocorrendo no instrumento a

medição da intensidade fotoiônica de cada comprimento de emissão de onda, característico de cada átomo.

#### **6.3.1.1. Espectrômetros simultâneos e sequenciais**

Uma das vantagens fundamentais do ICP-OES é a possibilidade de medição simultânea de 20 a 60 linhas de elementos. No *espectrômetro simultâneo*, a luz proveniente do plasma é focada para grades de difração fixadas na circunferência do círculo de Rowland. As fendas de saídas são fixadas nesse círculo de modo a coincidir com as linhas de difração de elementos pré-selecionados. A luz que passa por essas fendas é focada em tubos fotomultiplicadores individuais. O número de elementos que podem ser determinados simultaneamente depende naturalmente do número de fotomultiplicadores em volta do círculo de Rowland. Estão disponíveis no mercado policromadores com 20 a 60 canais. Comumente, o círculo de Rowland neste instrumento tem diâmetro de aproximadamente 1 m, sendo também possível providenciar filtros ópticos na frente dos fotomultiplicadores, para eliminar interferências de difração de diversas ordens. A eficácia desses instrumentos consiste na análise extremamente rápida que pode ser obtida nas rotinas de determinação de um grupo fixo de elementos maiores e traços.

Um *espectrômetro sequencial* é composto por um monocromador de varredura convencional, controlado por computador, pré-programado para varredura rápida, linha a linha. Assim, o analista especifica a sequência de linhas a serem medidas e corrige o programa de análise de acordo com a mudança na demanda analítica. A natureza sequencial de medidas significa que os tempos de análises são maiores que os do espectrômetro

simultâneo. Floyd et al. (1980, *apud* Potts, 1987) compararam a performance de um espectrômetro sequencial com a de um policromador de leitura simultânea direta, constatando que um equipamento com leitura simultânea demora em torno de 2 horas para a determinação quantitativa de 30 elementos, numa batelada de 30 amostras, contra 6 horas para idêntica tarefa, realizada com leitura pelo sistema sequencial.

#### ***6.3.1.2. Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por ICP-OES***

No espectrômetro óptico sequencial modelo ARL-3410 da Applied Research Laboratories Inc. contendo o nebulizador ultrassônico da CETAC modelo U-3000AT, os elementos abaixo citados foram analisados em duas rotinas independentes, na sequencia indicada:

Rotina 1: Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Ba, Na e K

Rotina 2: Co, Ni, Fe, Cr, V, Al, Cu, Ti

Essa estratégia foi utilizada para minimizar tanto o tempo de calibração quanto de leitura das amostras. Limitando-se o número de elementos e de padrões nas curvas de calibração, as amostras em cada rotina demoravam cerca de 7 minutos para a leitura de todos os elementos. As leituras dos padrões eram repetidas a cada 35-40 minutos, cuidados tomados para garantir controle de *drift* a cada 35-40 minutos (para detalhes sobre a os procedimentos e o controle do *drift*, ver Janasi et al., 1995). Neste estudo, optou-se por padrões sintéticos para calibração, controle de qualidade e do *drift* porque os teores dos

elementos a serem analisados eram muito baixos, em geral muito inferiores aos que normalmente são encontrados em materiais geológicos. Por esse motivo não são apresentados os valores de controle de qualidade de materiais geológicos. Estes controles de qualidade foram efetuados com solução multi-elementar sintética adquirida de fornecedor externo ao laboratório. Em geral os resultados ficaram dentro do esperado, conforme o certificado expedido pelo fornecedor. Os resultados analíticos são apresentados na tabela do ANEXO B. Esta metodologia foi utilizada tanto para as determinações referentes às contaminações primárias como para aquelas referentes às contaminações cruzadas. Os resultados das determinações das amostras utilizadas para se avaliar as contaminações cruzadas se encontram na tabela do ANEXO E.

#### **6.3.1.3. Materiais de referência**

Toda técnica comparativa visa reproduzir valores ditos padrão, com a melhor exatidão possível. A alternativa mais utilizada para a aproximação de resultados na análise por ICP-OES é a calibração dos instrumentos usando-se soluções preparadas a partir de materiais de referência (MR). Estes são de natureza geológica (rochas, sedimentos, solos), permitindo com isto que os materiais analisados (geralmente também rochas e solos) mostrem matrizes similares, ou até idênticas, as dos MR. Esses MR são preparados seguindo-se os mesmos procedimentos dos materiais a analisar, o que permite o controle dos efeitos de matriz, construindo-se com eles, para cada elemento, uma curva de calibração, também introduzindo um ou outro desses MR (eventualmente, substituído por um padrão *in-house*) para controle de qualidade e do *drift* instrumental.

#### **6.3.1.4. Padronização interna**

Um dos métodos para se tratar o *drift* é a padronização interna, adicionando-se uma alíquota de solução com concentração conhecida a todas as amostras e soluções-padrão. As contagens são então normalizadas de acordo com o padrão interno apropriado. A técnica é atrativa para o ICP-OES, pois a seleção de elementos para servirem como padrão interno é quase sem limites, pelo critério de sensibilidade e, além do mais, dificilmente causa interferências no espectro. Em particular, os elementos selecionados devem ter, no plasma, características de ionização similares às dos elementos a serem determinados.

#### **6.3.1.5. Preparação de soluções para análises no equipamento ICP-OES**

As soluções que foram submetidas às determinações analíticas via ICP-OES foram preparadas de maneira similar aquelas preparadas para o equipamento ICP-MS, como detalhado no item 6.3.2.5 (“*Dissolução das amostras para determinações ICP-MS*”, ver abaixo). Para maiores detalhes, ver também protocolos de preparação discutidos em Navarro et al. (2008), e literatura ali citada.

#### **6.3.1.6. Considerações sobre as vantagens e desvantagens do ICP-OES**

As vantagens das técnicas de plasma sobre as de absorção atômica são a rapidez e a capacidade maior de análise (simultânea ou sequencial). As curvas de calibração são lineares em cinco a sete ordens de magnitude, contra duas ou três ordens para a absorção atômica. Os limites de detecção (menores concentrações do analito que geram sinal

detectável) são geralmente muito baixos e permitem a determinação de elementos traços de 1 a 100 ppm, pelo método convencional de introdução de amostra. É também eficaz para diversos comprimentos de onda e tem sensibilidade variada para a determinação de qualquer elemento. Assim, o ICP-OES é adequado para todas as concentrações, em níveis ultra-traços a elementos maiores. Uma análise multielementar completa pode ser feita em menos de 30 s e com o consumo de apenas 0,5 ml de solução de amostra para espectrômetros simultâneos. Essas propriedades dão ao ICP-OES características analíticas muito poderosas.

Na aplicação rotineira dessa técnica, especialmente para a análise de elementos-traços, deve-se, sobretudo, considerar adequadamente a existência de todas as interferências espectrais. Quando se fala em interferências espectrais, a vantagem é que a instrumentação pode ser desenvolvida com espectrômetros simultâneos, que permitem a análise multielementar simultânea. Alguns usuários preferem os espectrômetros de análise sequencial, nos quais o movimento pode ser pré-programado para medir certos picos ou posições nas linhas de base.

Em termos de sensibilidade, rapidez e capacidade de análise de elementos maiores e traços, o ICP-OES, apesar das vantagens citadas, tem a desvantagem da necessidade de se dissolver a amostra, um método demorado e de custos por vezes consideráveis e que também pode conduzir à contaminações indesejadas, e seus resultados ainda devem ser submetidos à controle do *drift*, uma desvantagem que não pode ser controlada com melhorias técnicas ou de outro tipo, já que ele depende exclusivamente do comportamento de gases e soluções.

### ***6.3.2. Espectrometria de massa com plasma induzido acoplado – ICP-MS***

O ICP-MS é uma forte ferramenta para determinação de elementos traços. As principais características atrativas do ICP-MS é o espectro simples, ampla faixa de ordem linear dinâmica (6 a 7 ordens), excelente limite de detecção em solução (geralmente na ordem de 0,001-0,1 ng/g), a capacidade de medir razões isotópicas, e a possibilidade de diminuir as interferências, em comparação com a metodologia ICP-OES.

O conceito original do ICP-MS foi desenvolvido a partir de uma necessidade, expressa em 1970, para a próxima geração de sistemas de análises instrumentais, os quais precisavam se seguir ao rápido desenvolvimento da técnica de ICP-OES.

Dentre as várias técnicas viáveis e emergentes da época, concluiu-se que a espectrometria de massa atômica era a única técnica espectrométrica básica que tinha potencial de cobertura dos vários elementos e apresentava uma sensibilidade relativamente uniforme para toda a tabela periódica, fatores essenciais para que esta técnica se tornasse uma sucessora da poderosa ferramenta que já prometia ser a técnica de ICP-OES.

O espectrômetro de massa por plasma induzido acoplado combina duas facilidades analíticas que fazem dele um instrumento com potencial no campo das análises multi-elementares de traços. O plasma induzido acoplado de argônio é usado, não como fonte para medidas de emissão óptica, como no ICP-OES, mas como fonte de íons. O espectro de massa desta fonte iônica pode ser medido usando-se um espectrômetro de massa quadrupolo, barateando-se com isto os custos de construção do instrumento. Isto foi possível pelo desenvolvimento de uma interface por onde gases de plasma poderiam ser

fisicamente selecionados através de um orifício, via uma unidade de bombeamento diferencial, dentro do filtro de massa quádruplo. A técnica, portanto, combina a ausência de interferências de matriz, característica do plasma induzido acoplado de argônio, com as relações muito favoráveis de sinais de leitura do elemento frente ao sinal da linha de base, *background*, obtidas pelo espectrômetro de massa. As amostras devem em primeiro lugar ser transformadas em soluções e, então, aspiradas para o plasma de argônio da maneira convencional.

Os limites de detecção para aplicações nas análises multi-elementares de rochas silicáticas, em geral, são significativamente menores que os do ICP-OES. O ICP-MS tem uma clara aplicação na análise de águas e sua introdução teve um significativo impacto nas rotinas de análises geoquímicas de elementos-traço, em especial dos ETR, Th, U, Nb, Ta, elementos do grupo da platina, e outros, hoje considerados indicadores fundamentais na avaliação dos processos petrogenéticos e metalogenéticos.

Como outras técnicas de espectrometria de massa, o ICP-MS é capaz de determinar relações isotópicas individuais. Há, no entanto, considerável potencial na aplicação de procedimentos de diluição isotópica para a calibração de elementos selecionados. Até o presente momento, a precisão com que as relações podem ser medidas - cerca de 1-3% para dois sigma - não é ainda adequada para permitir determinações confiáveis de relações radiogênicas nos sistemas isotópicos geralmente utilizados em Geociências (tais como Rb-Sr, Nd-Sm, e U-Th-Pb), mas mostra grande potencial na determinação especializada de relações isotópicas de ósmio requerida na geocronometria de Re-Os.

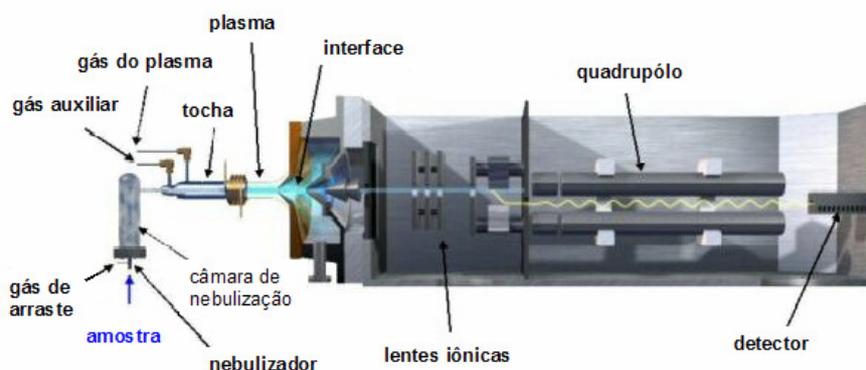
### 6.3.2.1. Componentes de um ICP-MS

O plasma induzido acoplado de argônio consiste basicamente de três componentes, esquematizados nas Figuras 6.2.a e 6.2.b:

(i) A fonte de argônio propriamente dita, compreendendo nebulizador, câmara de espalhamento, tocha, bobina, e fonte de radiofrequência. A tocha do plasma está configurada a 90°, em relação ao ICP-OES de operação convencional; assim, a calda do plasma está direcionada no eixo horizontal colidindo com o orifício do cone amostrador.

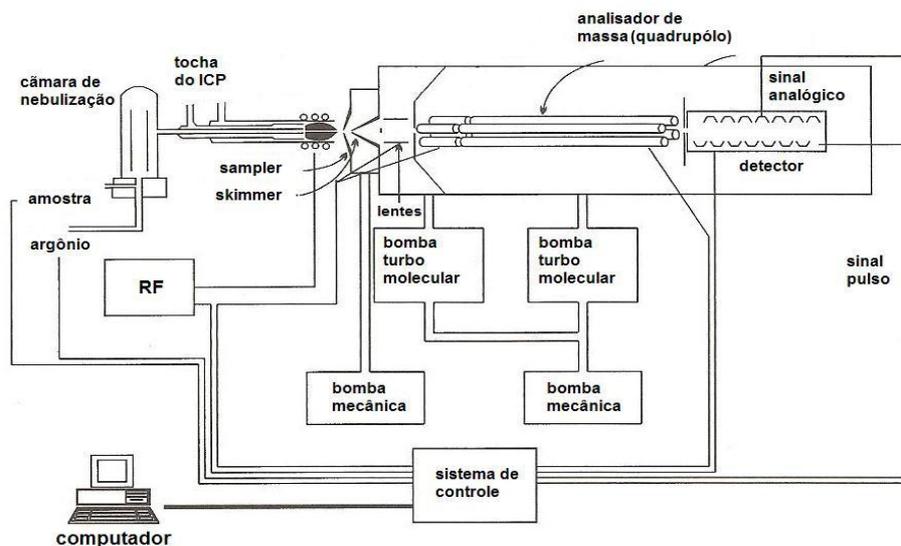
(ii) Um espectrômetro de massa quadrupolo com os detectores e placas contadoras eletrônicas, cujo conjunto permite uma rápida varredura no intervalo de massas selecionados (entre 0-300 unidades de massa atômica - uma).

(iii) A interface que permite a amostragem dos gases do plasma e a transferência do feixe de íons para o espectrômetro de massa. A esquematização e desenvolvimento desta interface é crítica para as características do equipamento, e será considerada em maiores detalhes a seguir.



**Figura 6.2.a.** ICP-MS (quadrupolo)

Fonte: <<http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/Instruments/icp-ms>>



**Figura 6.2.b.** Diagrama esquemático do ICP-MS quadrupolo Elan 6000 (Montaser, 1998)

### 6.3.2.2. Plasma Induzido Acoplado como Fonte Iônica

O espectro de massa observado no plasma induzido acoplado é bem simples se comparado àquele obtido, por exemplo, de uma fonte de descarga elétrica. Existem algumas razões para que isto ocorra, associadas principalmente com a natureza do próprio plasma.

A operação do plasma induzido acoplado e suas vantagens como meio para a volatilização, dissociação, excitação e ionização de amostras introduzidas na forma de aerossol, são amplamente discutidos na literatura. O método mais comum de introdução de amostra, informado no trabalho pioneiro de Greenfield et al. (1964), tem sido o uso de nebulizadores pneumáticos para produzir um fino aerossol de pequenas gotas da solução de analito. Apesar de ser o método mais conveniente, possui consumo de solução muito ineficiente, já que cerca de 97 a 98% da solução aspirada é descartada.

O grande atrativo do ICP associado a um tipo de espectrômetro consiste na solução distinta que oferece para dois problemas básicos: a obtenção de temperatura alta o suficiente para produzir um ambiente controlado e sem contaminação, requerido para as condições de excitação da amostra, e a rápida e completa introdução da amostra na câmara analítica. O típico formato de *doughnut* (rosquinha) formado por um plasma é obtido pela energia de radiofrequência acoplada em uma bobina de cobre, por onde passa um fluxo elevado de gás, normalmente de argônio. A energia obtida da fricção dos íons e átomos de argônio com elétrons fornece uma região com uma temperatura da ordem de 10000 K. Esta energia é transferida, principalmente por condução térmica, para o fluxo de gás que é injetado em alta velocidade pelo eixo no canal central da tocha de quartzo. A maioria dos sistemas usam tochas com diâmetro de 18 mm (Scott *et al.*,1974), onde os plasmas são operados em níveis de energia incidente entre 1 e 2 kW, normalmente em uma frequência de 27 MHz. O canal central tem mais ou menos 3 mm de diâmetro, e a temperatura do gás aumenta a do ambiente até a entrada no plasma para cerca de 8000 K quando, então, o gás atinge a boca da tocha poucos milissegundos mais tarde. A posição no eixo da tocha em que estes eventos ocorrem é determinada pelo fluxo de gás e pelo modelo de campo elétrico. A posição do eixo no plasma é normalmente definida com referência ao sinal externo da bobina que carrega a radiofrequência e que determina a norma do campo. Este é normalmente localizado mais ou menos de 5 a 10 mm da boca da tocha. O gás emerge da tocha como uma mistura de íons e átomos e fragmentos de moléculas residuais que podem se manter sem se dissolver, e até algumas partículas não volatilizadas, acompanhados por uma grande quantidade de gás argônio de arraste. O canal central do plasma se mantém afastado por mais de 10 mm do final da bobina.

São apresentados abaixo alguns processos físicos importantes que ocorrem no plasma como fonte de geração de íons e também algumas considerações sobre as diferentes matrizes e seus efeitos sobre a sensibilidade e a otimização na construção dos equipamentos de massa.

(a) Atomização; uma característica do ICP é a grande eficiência para atomizar as amostras. Isto se deve às altas temperaturas, de aproximadamente 8000 K, experimentadas pela amostra em forma de aerosol no interior do plasma. Os processos envolvidos são dessolvatação, volatilização e atomização rápidas das amostras. Assim, espécies moleculares iônicas, resíduos de atomização incompleta pelo plasma e até aqueles átomos que formam óxidos estáveis (por ex. com U, Th, REEs) são pouco observados, sendo, no modo de operação de camada contínua, predominantemente encontradas as espécies atômicas iônicas.

(b) Ionização; o segundo aspecto importante do ICP como fonte iônica é que as amostras são ionizadas eficientemente. Sabe-se que para o ICP-OES muitos elementos têm maior sensibilidade nas linhas de emissão iônicas do que nas linhas atômicas. Aliada a esta eficiente ionização tem-se ainda o fato de que o espectro iônico é tamponado em 15,76 eV, que é o valor da primeira energia de ionização do argônio. Assim, o plasma de argônio poderá efetivamente ionizar somente aqueles elementos que possuem energia de ionização abaixo deste valor. Dados sobre a primeira e segunda energias de ionização dos elementos são encontrados na Tabela 6. 2.

Tabela 6.2. Primeiras e segundas energias de ionização dos elementos

Potencial de ionização			Potencial de ionização		
NA	I	II	NA	I	II
18 Ar	15.76	27.63	11 Na	5.14	47.29
47 Ag	7.58	21.48	41 Nb	6.76	<b>14.00</b>
13 Al	5.99	18.83	60 Nd	5.52	10.72
33 As	9.79	18.59	10 Ne	<b>21.56</b>	40.96
79 Au	9.22	20.20	28 Ni	7.64	18.17
5 B	8.30	25.15	8 O	13.62	35.12
56 Ba	5.21	<b>10.00</b>	76 Os	8.44	
4 Be	9.32	18.21	15 P	10.49	19.77
83 Bi	7.28	16.70	82 Pb	7.42	<b>15.03</b>
35 Br	11.81	21.60	46 Pd	8.34	19.43
6 C	11.26	24.38	59 Pr	5.47	10.55
20 Ca	6.11	<b>11.87</b>	78 Pt	8.96	18.56
48 Cd	8.99	16.91	94 Pu	6.03	11.2
58 Ce	5.54	<b>10.85</b>	88 Ra	5.29	<b>10.15</b>
17 Cl	12.97	23.81	37 Rb	4.18	27.3
27 Co	7.88	17.01	75 Re	7.83	
24 Cr	6.77	16.49	45 Rh	7.46	18.08
55 Cs	3.89	23.16	86 Rn	10.75	
29 Cu	7.73	20.29	44 Ru	7.36	16.76
66 Dy	5.94	11.67	16 S	10.36	23.34
68 Er	6.11	11.93	51 Sb	8.61	16.63
63 Eu	5.67	<b>11.25</b>	21 Sc	6.56	<b>12.80</b>
9 F	<b>17.42</b>	34.97	34 Se	9.75	21.19
26 Fe	7.90	16.19	14 Si	8.15	16.35
31 Ga	6.00	20.51	62 Sm	5.64	<b>11.07</b>
64 Gd	6.15	<b>12.09</b>	50 Sn	7.34	<b>14.63</b>
32 Ge	7.89	15.93	38 Sr	5.69	<b>11.03</b>
1 H	13.59		73 Ta	7.55	
2 He	<b>24.59</b>	54.42	65 Tb	5.86	11.52
72 Hf	6.82	<b>15.00</b>	43 Tc	7.28	<b>15.26</b>
80 Hg	10.44	18.76	52 Te	9.01	18.6
53 I	10.45	19.13	90 Th	6.31	11.9
49 In	5.79	18.87	22 Ti	6.83	<b>13.58</b>
77 Ir	8.97		81 Tl	6.11	20.43
19 K	4.34	31.63	69 Tm	6.18	12.05
36 Kr	13.99	24.36	92 U	6.19	10.06
57 La	5.58	<b>11.06</b>	23 V	6.75	<b>14.62</b>
3 Li	5.39	75.64	74 W	7.86	16.1
71 Lu	5.42	<b>13.9</b>	54 Xe	12.13	20.97
12 Mg	7.64	<b>15.03</b>	39 Y	6.22	<b>12.24</b>
25 Mn	7.43	15.64	70 Yb	6.25	<b>12.18</b>
42 Mo	7.09	16.16	30 Zn	9.39	17.96
7 N	<b>14.53</b>	29.60	40 Zr	6.63	<b>13.1</b>

NA: número atômico; unidades: I e II (primeira e segunda ionizações), em eV.

Fonte: Lide, D.R. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2010.

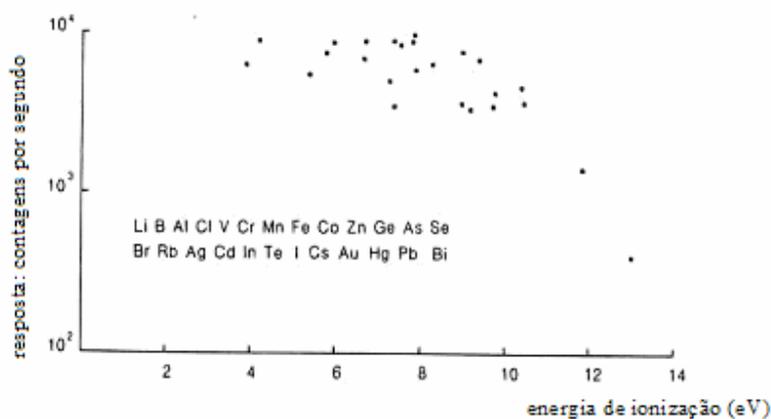
A *terceira energia de ionização* está completamente fora do intervalo de excitação que o plasma de argônio pode proporcionar. Assim, íons com carga tripla estarão ausentes do espectro de massa. Estes dados mostram as seguintes características do plasma de argônio:

*Íons carregados com uma carga:* quase todos os elementos são efetivamente excitados por um plasma de argônio. A exceção mais notável é o flúor e alguns gases nobres. Elementos como Br, Cl, H, N, C e O possuem valores elevados de energia de ionização ( $>11$  eV) e, portanto, serão menos favoravelmente ionizados.

Poucos elementos possuem a *segunda energia de ionização* abaixo de 15,76 eV e, portanto, interferências no espectro de massa devido a dupla carga iônica são normalmente desprezíveis. Dos elementos que podem formar íons duplamente carregados, o bário é o que contém o menor valor de energia de ionização (10 eV). Todos os outros (incluindo Ca, Sc, Sr, Ti, Y, e ETR) têm energia superior a 11 eV e serão menos excitados.

### **6.3.2.3. Interferências e sensibilidade dos elementos**

O ICP-MS é beneficiado pela menor sensibilidade às interferências de matriz, ao contrário do observado em espectrometria de emissão atômica. Potencialmente, a interferência mais significativa é a supressão de ionização devido à presença do elemento mais facilmente ionizável, efeito este reduzido pelo modo de operação contínuo. A variação na sensibilidade dos elementos como uma função da energia de ionização, para uma vasta gama de elementos, é apresentada na Figura 6.3, usando os dados de Date & Gray (1982).



**Figura 6.3.** Dados de sensibilidade do ICP-MS

A resposta em contagens por segundo, para soluções de  $1\mu\text{g/mL}$  de 25 elementos com massas entre 7 e 209 uma, é colocada em gráfico como uma função da energia de ionização (Date & Gray, 1982).

Este gráfico mostra que, para a maioria dos elementos com primeira energia de ionização abaixo de 10 eV, a resposta instrumental é praticamente uniforme dentro de um fator de  $10^3 - 10^4$  contagens/segundo. Acima de 10 eV, a sensibilidade começa a cair rapidamente e a resposta para Br (11,84 eV) e Cl (13,01 eV) aparece em um fator próximo a  $10^2$  contagens/segundo, ou seja, entre 1 e 1,5 ordens de magnitude mais baixa. Desta forma, o principal fator que controlará a intensidade relativa dos elementos adjacentes, além da concentração, será a abundância isotópica relativa. Este fato é importante porque permite uma previsão da sensibilidade dos elementos na técnica de ICP-MS, o que é impossível no ICP óptico, porque a sensibilidade relativa dos elementos varia aleatoriamente.

Uma das consequências do tópico acima discutido é que os espectros do ICP-MS são mais simples, fazendo com que seja possível prever a posição onde podem ocorrer as

possíveis interferências. Há, de fato, apenas 211 linhas de massa respondendo por todos os elementos da tabela periódica. Além disso, todos os elementos, exceto o índio, possuem pelo menos uma linha livre de sobreposição, ignorando os picos de *background* e de cargas duplas. Desta forma, a seleção dos números de massa para a análise é relativamente simples e é normalmente baseada no isótopo de maior abundância que ocorre naturalmente. Existem apenas 5 tipos de interferência de massa que causam ruído de fundo (*background*) e que devem ser considerados:

- O gás argônio do plasma ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ );
- O solvente usado na dissolução das espécies analisadas – normalmente água ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{ArH}^+$ );
- A entrada de ar no plasma e impurezas no próprio argônio ( $\text{N}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ );
- Material erodido do sistema de cones amostradores (*skimmer* e *sampler*), ou seja, isótopos de cobre, níquel e molibdênio;
- Contaminação em reagentes.

A presença e a intensidade relativa dos picos individuais dependem do sistema plasma-interface. Particularmente, a intensidade de interferências causadas pela entrada de ar parece ser mais baixa em equipamentos modernos.

Um aumento no ruído de fundo (*background*) aparece principalmente pela foto-sensibilidade dos detectores iônicos usados para medir o espectro de massa. A colisão dos fótons no canal eletrônico multiplicador é medida como parte do espectro iônico. Estes

fótons provém de 2 fontes. Em primeiro lugar o próprio plasma é uma intensa fonte luminosa, portanto, é essencial que a luz desviada colida com um anteparo para minimizar o número de fótons do plasma que são espalhados no detector iônico (Figuras 6.2.a e 6.2.b). Em segundo lugar, espécies meta-estáveis de argônio entram no espectrômetro de massa com o gás do plasma. Subsequentemente estas espécies excitadas decaem dentro do espectrômetro emitindo fótons que contribuem para um *background* residual. Visto que a proporção de íons meta-estáveis entrando na abertura do cone amostrador é maior no modo contínuo do que naquele de camada secundária, os limites de detecção no modo de camada secundária são uma ordem de magnitude melhores do que aqueles em modo contínuo.

#### **6.3.2.4. Desempenho e aplicações**

As duas características mais atraentes do ICP-MS são naturalmente os baixos ruídos do *background*, a simplicidade relativa do espectro e a liberdade de interferências observadas no espectro de massa. Estas características, aliadas a sensibilidade uniforme de elementos propícios com a 1ª energia de ionização abaixo de 10 eV, proporciona a esta técnica limites de detecção potencialmente baixos para uma vasta gama de elementos presentes em níveis de traço em amostras geológicas. Os limites de detecção desta técnica são apresentados na Tabela 6.3 e comparados aos do ICP-OES e absorção atômica para alguns elementos. A vantagem nesse sentido da técnica de ICP-MS é particularmente notável ao determinar combinações de elementos na mesma solução de amostra que anteriormente demandava o uso de mais de uma técnica analítica.

**Tabela 6.3.** Limites de determinação (6 sigma do limite de detecção; Potts, 1987) para várias técnicas analíticas

Elemento	Absorção atômica	Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido acoplado	Espectrômetro de massa com plasma induzido acoplado
	Limite de determinação para rocha total (ng/g)		
Al	12	9	(3)
Ce		15	3
Dy	30	15	2
Gd	1200	5	4
Au	6	10	1
Ir	300	11	4
Ni	3	6	4
Nb	90	10	(2)
Os	60	0,14	2
Pd	9	18	1
Pt	42	22	2
Pr	3000	40	2
Re	480	2,4	4
Rh	3	18	2
Se	120	50	100
Te	30	16	2
Sn	20	6	4
U	90	80	2
Y	50	2	(2)
Zn	0,8	5	(6)
Zr	90	6	(2)

Obs.: Para as técnicas de absorção atômica e ICP-OES as amostras foram diluídas 100 vezes (1g de amostra diluída para 100 mL) e em ICP-MS 500 vezes (0,2g de amostra diluída para 100 mL), sem pré-concentração. Os dados calculados, a partir de limites de detecção de soluções ideais, são arbitrariamente acrescidos de um fator de 2 para sugerir comportamento não ideal na análise de amostras reais. Devido à incerteza nas sobreposições de massa e interferências de matriz no espectro, todos os dados para elementos mais leves do que o molibdênio são colocados entre parênteses.

Outra característica desta técnica é a possibilidade de detecção de todos os elementos presentes em uma escala de massa selecionada sem condições instrumentais precisas para cada uma das massas dos elementos. Na rotina de análise de elementos traços, alguns passos deverão ser dados para sobrepujar dois problemas instrumentais. Um deles é o *drift*, ou seja, a variação de sinal ao longo do tempo para analisar sequencialmente uma

série de amostras e/ou soluções padrão. O outro problema é a discrepância que pode surgir devido à diferença entre a composição das soluções da amostra e do padrão para calibração. Por este motivo, o conteúdo salino total (*total dissolved solids*, TDS) nas soluções de amostras e padrões estão restritos a teores menores que 1000 µg/g, para evitar-se o entupimento na abertura dos cones amostradores, recomendando-se também uma quantidade total de ácido não superior a 5%.

#### **6.3.2.5. Dissolução das amostras para determinações no ICP-MS**

Todos os ácidos utilizados no preparo e dissolução das amostras foram do tipo para análise (p.a) previamente destilados sob condições *sub-boiling*. O ácido nítrico possui concentração de 14mol/l e o fluorídrico 40% v/v. Deve ser ainda utilizada água deionizada, com resposta eletrolítica de 18 Mohms, obtida por destilação no sistema Milli-Q.

Em tubo de PFA de 100 mL, próprio para forno de microondas, foram pesadas, em triplicata, cerca de 100,00 mg de cada uma das amostras de quartzo pulverizadas abaixo de 200 mesh. A elas foram adicionados 5 ml de água deionizada, 5 ml de ácido nítrico e 15 ml de ácido fluorídrico.

Os frascos de PFA foram fixados em suportes especiais para média pressão usados em forno de microondas da marca CEM, modelo 2100. Em três etapas consecutivas de 30 minutos de aquecimento atingiu-se a temperatura de 180°C e cerca de 7 atm de pressão. Após essas etapas, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e inspecionadas visualmente para detectar-se alguma partícula escura ou não digerida. A seguir a solução

foi transferida para bequeres de PFA de 200 mL e, aquecido em chapa elétrica, até quase a secagem para eliminação do silício, sob a forma de  $\text{SiF}_6$ , e do ácido fluorídrico restante. A seguir adicionou-se 5 mL de ácido nítrico e 5 mL de água deionizada e levado novamente ao aquecimento até secagem. A adição de ácido e água foi repetida mais uma vez e após aquecimento para total dissolução do resíduo formado, a solução foi resfriada até temperatura ambiente e completada com água deionizada até o peso de 100 g.

Preparou-se branco para cada conjunto de 12-18 amostras atacadas e também o padrão de rocha GA (granito da ANRT) para controle de qualidade analítico. Para determinações de Ta, W, Mo, Zr, Nb, pelo método quantitativo por ICP-MS, foi separada, logo após acerto da massa final da solução, uma alíquota de 15 mL onde foram adicionadas duas gotas de HF. Esse procedimento serve para garantir a estabilidade desses íons em solução (para maiores detalhes sobre o tópico da dissolução, ver Navarro et al., 2008, e referências ali citadas).

#### **6.3.2.6. Padronização Interna**

Um dos métodos para tratar o *drift* – variação do sinal ao longo do tempo - é o uso de procedimentos de padronização interna. Uma alíquota de solução com concentração conhecida é adicionada a todas as amostras e soluções padrão. As contagens de massa analisadas são então normalizadas de acordo com a intensidade do padrão interno apropriado. A técnica é atrativa para o ICP-MS, pois a seleção de elementos para servir como padrão interno é quase sem limites no critério de sensibilidade, dificilmente causando

interferências no espectro de massa. Particularmente, os elementos selecionados devem ter, no plasma, características de ionização similares aos elementos a serem determinados.

#### **6.3.2.7. Diluição Isotópica**

O segundo procedimento que pode ser usado para a correção instrumental do *drift* e para a quantificação de elementos individuais é a análise por diluição isotópica. O elemento a ser determinado deve possuir mais de um isótopo natural. Uma quantidade conhecida contendo uma fração rica de um destes isótopos é adicionada a todas as soluções. Então, são feitas medidas da intensidade relativa do isótopo natural. A proporção dos isótopos e as abundâncias isotópicas naturais conhecidas do elemento levam a determinação exata do isótopo sob quantificação. No ICP-MS há vantagens atrativas nesta análise, inclusive o fato da quantificação ser feita através de um só espectro, eliminando os efeitos de *drift* entre leituras de amostras. O problema é que soluções isotópicas enriquecidas não estão disponíveis para todos os elementos e tendem a ser caras. O procedimento acima é utilizado em grande parte para a análise de elementos traços.

#### **6.3.2.8. Correções Matemáticas**

O tratamento matemático efetuado em planilha eletrônica Excel para as correções do *drift* instrumental e de branco foram efetuadas com base no trabalho de Navarro (2004). O método consiste na utilização de uma solução de padrão interno do laboratório para que se efetue a correção matemática separadamente do sinal e do branco para cada um dos analitos presentes na amostra.

#### ***6.3.2.9. Estratégia de calibração para a metodologia semiquantitativa***

A metodologia semi-quantitativa por ICP-MS utiliza o programa Total-Quant, fornecido com o espectrômetro de PerkinElmer-Sciex modelo Elan 6100-DRC, o qual possibilita com um único padrão externo atualizar a curva de resposta do equipamento para cerca de 80 elementos. Foram preparados 50 mL de solução 5% em HNO<sub>3</sub>, contendo 10 ppb de cerca de 20 elementos (Al, Ca, Fe, Ca, Na, K, Cu, Co, Mn, etc.) a partir da diluição de solução estoque Merck VIII. Esta solução de 10 ppb serviu para atualizar a curva de resposta do programa Total-Quant. A seguir foram analisados os brancos e amostras obtidas através de dissolução ácida. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas do ANEXO A (contaminação primária) e 4 (contaminação cruzada). Essa metodologia possibilita, com boa exatidão, caracterizar os principais elementos presentes nas amostras e brancos. Essa etapa inicial permite escolher os elementos que apresentaram concentrações adequadas para determinações quantitativas mais acuradas pela técnica de ICP-MS. Alguns elementos foram também analisados pela técnica de ICP-OES para verificar se essas concentrações obtidas no Total-Quant haviam sido totalmente corrigidos das interferências poliatômicas e/ou isobáricas conhecidas na técnica de ICP-MS. Na Tabela 6.4 são apresentadas algumas das principais interferências.

As amostras analisadas neste trabalho mostram um elemento como componente totalmente predominante, o silício (essencialmente, as amostras são cristais de quartzo com elementos traços incorporados naturalmente, ou por contaminação durante os processos de moagem e contaminação cruzada), que pode ser eliminado de maneira bastante eficiente por meio de tratamento com HF e HNO<sub>3</sub>. O que resta são, portanto, elementos traços

contidos no próprio quartzo e os provenientes dos equipamentos de cominuição das amostras. Assim, os teores esperados para os elementos que se apresentam em rochas na faixa de porcentagem, aqui são quantificados pela análise Total-Quant na faixa de ppb em solução, visto a diluição das amostras ser da ordem de 1000 vezes. Para verificar se os teores dos elementos Na, Mg, K, Al, Ca, Fe, Ti, V, Mn, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Ba e Sr foram totalmente corrigidos para as interferências acima citadas; optou-se por analisá-los por ICP-OES.

**Tabela 6.4.** Principais interferências isobáricas e poliatômicas no ICP-MS (May et al, 1998)

m/z	El <sup>+</sup> (abundância)	interferentes	m/z	El <sup>+</sup> (abundância)	Interferentes
23	Na (100%)	<sup>7</sup> Li <sup>16</sup> O	55	Mn (100%)	<sup>40</sup> Ar <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H, <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O, <sup>39</sup> Ar <sup>19</sup> F
24	Mg (79%)	<sup>48</sup> Ti <sup>2+</sup> , NaH, <sup>12</sup> C <sub>2</sub> <sup>+</sup> <sup>48</sup> Ca <sup>2+</sup>	56	Fe (92%)	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O
27	Al (100%)	<sup>12</sup> C <sup>15</sup> N, <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N, <sup>12</sup> C <sup>14</sup> NH, <sup>11</sup> B <sup>16</sup> O	58	Ni (68%)	<sup>40</sup> Ar <sup>18</sup> O, <sup>42</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>23</sup> Na <sup>35</sup> Cl
39	K (93%)	<sup>38</sup> ArH, <sup>23</sup> Na <sup>16</sup> O,	59	Co (100%)	<sup>40</sup> Ar <sup>19</sup> F, <sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>24</sup> Mg <sup>35</sup> Cl
40	Ca (97%)	<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>40</sup> K <sup>+</sup> , <sup>24</sup> Mg <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	63	Cu (69%)	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na, <sup>40</sup> Ca <sup>23</sup> Na, <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O
48	Ti (74%)	<sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>14</sup> N <sup>16,18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O, <sup>48</sup> Ca, <sup>94</sup> Zr <sup>2+</sup>	64	Zn (49%)	<sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> , <sup>48</sup> Ca <sup>16</sup> O, <sup>31</sup> P <sup>16,17</sup> O <sub>2</sub> , <sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O, <sup>32</sup> S <sub>2</sub>
51	V (99,8%)	<sup>38</sup> Ar <sup>13</sup> C, <sup>36</sup> Ar <sup>15</sup> N, <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H,	88	Sr (83%)	<sup>40</sup> Ar <sup>48</sup> Ca, <sup>40</sup> Ar <sup>48</sup> Ti, <sup>72</sup> Ge <sup>16</sup> O
52	Cr (84%)	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>38</sup> Ar <sup>14</sup> N	138	Ba (72%)	<sup>138</sup> La, <sup>138</sup> Ce,

Os isótopos de bário e estrôncio, apesar de possuírem massas acima de 80 u e estarem pouco sujeitos as principais interferências devida a íons, óxidos e dímeros de argônio e outros interferentes, foram também analisados por ICP-OES. Os elementos Y, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Pb, Rb, Cs, Th e U foram analisados unicamente pela técnica de ICP-MS,

porque nesse intervalo do espectro de massas existem poucas interferências, tratando-se também de elementos muito mais sensíveis pela espectrometria de massa. O escândio, apesar de estar numa região do de massas relativamente difícil, apresenta também melhor sensibilidade pela técnica de ICP-MS, quando comparado ao ICP-OES.

#### ***6.3.2.10. Estratégia de calibração, leitura e tratamento de dados para a metodologia quantitativa por ICP-MS***

Os elementos de massas mais elevadas foram analisados preferencialmente pela metodologia quantitativa de ICP-MS. Para que se mantivesse a preparação dos padrões, que seriam usados nas curvas de calibração, idêntica àquela das amostras, optou-se por padrões de rocha que possuem em média teores próximos aos esperados para as amostras de quartzo analisadas por Total-Quant, e que tivessem seus teores bem conhecidos. Utilizou-se para tanto os seguintes MR: AC-E (granito), GH (granito), STM-1 (granito) e OshBo (granito), além de um branco. Como padrões para controles de qualidade foram usados os MR GA(granito) e JA-1 (andesito). Os granitos AC-E, GH e GA são provenientes da *Association Nationale de Recherches Techniques* (ANRT, França), o granito STM-1 é do *United States Geological Survey* (USGS), o andesito JA-1 é do *Geological Survey of Japan* (GSJ) e o granito OshBo é proveniente do *Central Laboratories of Mongolia*. Para controle de *drift* usou-se um padrão *in-house* (interno) do laboratório chamado Pi-41c, um basalto analisado por diversas vezes no laboratório e em outros laboratórios comerciais.

As condições instrumentais utilizadas na determinação são apresentadas a seguir:

Gás Argônio, plasma: 15L/min.

Gás Argônio, auxiliar: 1,0 L/min.

Gás carregador, Argônio (*carrier*): 0,91 L/min.

Potencia de rádio-frequência (RF): 1100W

*Dwell time*: 50 ms, repetições: 100, replicatas: 4, e modo *peak hopping*

Os isótopos usados foram:  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ .

O controle de branco e de *drift* e o cálculo das concentrações são efetuadas em planilhas eletrônicas Excel conforme descrito em Navarro et al. (2008). Os coeficientes de correlação para as curvas de calibração apresentam em geral valores de 0,9998. Os resultados estão nas tabelas dos ANEXOS C e F (para as contaminações primária e cruzada, respectivamente).

## CAPÍTULO 7

### APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### **7.1. Discussão dos resultados obtidos das amostras utilizadas no estudo das contaminações primárias**

Inicialmente, a fim de se obter uma prévia das contaminações decorrentes do uso dos equipamentos de comunicação, foram determinados 40 elementos por Total-Quant (ICP-MS) das amostras de quartzo tratadas nos três diferentes tipos de rotinas. Os resultados de três determinações de cada amostra, e suas médias e desvios padrão são apresentados na tabela do ANEXO A. Em muitos casos os resultados por Total-Quant ficaram muito próximos das determinações quantitativas, realizadas posteriormente, em ICP-OES e ICP-MS, resultados estes que são apresentados, juntamente com indicação dos limites de detecção dos elementos determinados, nas Tabelas dos ANEXOS B e C, respectivamente.

##### ***7.1.1. Elementos determinados por ICP-OES***

Os elementos B, Be, K, Rb, Th, U, Ga, Ge, Sn, Sb, Cs, ETR, Hg e Hf foram determinados apenas por Total-Quant e/ou ICP-OES e, praticamente, não apresentaram teores significativos de quaisquer contaminações. A única observação a ser feita é que os teores medidos de Hg, observados para as amostras pulverizadas em moinho de CW e analisadas por ICP-MS, são devidos a interferência molecular de  $^{184}\text{WO}^{16+}$  com massa

idêntica a de  $^{200}\text{Hg}^+$ . A Tabela 7.1 mostra as médias e desvio padrão dos três resultados obtidos para cada amostra analisada por ICP-OES.

**Tabela 7.1.** Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações por ICP-OES das contaminações primárias

	Amostras								
	moinho de ágata			moinho de CW			moinho de FeCr		
	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)
Na	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Mg	<5,0	8,08 (4,68)	<5,0	5,90 (3,41)	7,22 (1,66)	<5,0	33,7 (5,3)	<5,0	<5,0
Al	36,5 (2,9)	36,2 (16,0)	23,1 (0,3)	30,4 (6,0)	34,3 (1,8)	30,0 (2,1)	45,5 (1,4)	58,1 (29,9)	40,7 (3,4)
K	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Ca	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Ba	6,76 (1,86)	<5,00	7,04 (0,59)	5,91 (0,55)	<5,00	7,35 (4,24)	6,12 (0,78)	7,19 (1,91)	<5,00
Ti	6,25 (0,45)	6,25 (1,83)	6,50 (0,37)	4,92 (0,51)	3,92 (0,19)	7,42 (0,45)	7,42 (0,98)	8,37 (5,46)	8,67 (0,51)
V	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	2,09 (0,20)	1,96 (0,15)	1,63 (0,04)
Cr	20,1 (7,4)	0,63 (0,36)	0,66 (0,38)	10,0 (3,1)	1,09 (0,36)	1,26 (0,10)	382 (13)	363 (1)	318 (10)
Mn	12,9 (0,7)	<5,00	17,1 (1,8)	7,26 (0,68)	<5,00	9,85 (0,97)	23,7 (2,9)	9,82 (0,41)	18,0 (3,1)
Fe	637 (222)	32,2 (18,2)	89,3 (13,5)	306 (134)	25,0 (3,8)	89,8 (5,1)	3387 (619)	2601 (64)	2365 (56)
Co	<0,60	<0,60	<0,60	81,5 (1,9)	69,8 (2,3)	74,9 (0,1)	<0,60	0,69 (0,40)	<0,60
Ni	<1,10	<1,10	<1,10	1,23 (0,71)	1,14 (0,66)	<1,10	6,91 (1,67)	4,72 (0,08)	4,01 (0,08)
Cu	4,82 (0,37)	2,14 (0,41)	2,72 (0,34)	3,30 (0,75)	0,71 (0,41)	0,62 (0,36)	6,84 (0,67)	7,89 (0,10)	6,91 (1,89)
Zn	4,17 (0,39)	4,56 (0,78)	3,49 (0,44)	5,42 (0,43)	4,23 (0,54)	3,06 (0,36)	5,61 (2,4)	6,42 (2,75)	3,40 (2,04)
Sr	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50

**Br1:** britador primário de mandíbulas de aço manganês; **Br2:** britador secundário de mandíbulas de carreto de tungstênio; **Pr:** prensa de aço carbono. A média dos resultados é seguida pelo desvio padrão, em parênteses. Os valores originais estão citados nos Apêndices.

**(Na)**

O elemento sódio determinado por ICP-OES apresentou valores abaixo do limite de detecção (<50 ppm), enquanto que nas determinações por Total-Quant os valores obtidos para todas as amostras oscilaram em torno do valor obtido para o branco (28 ppm). Apesar dessa oscilação em volta do valor obtido para o branco poder caracterizar a presença do elemento no próprio quartzo, a presença do Na no branco pode ser atribuída também às contaminações provenientes do ambiente do laboratório e dos reagentes utilizados durante a dissolução ácida das amostras e não necessariamente é produto de contaminação proveniente dos equipamentos de cominuição das amostras.

**(Mg)**

Para diversas amostras determinadas por ICP-OES o elemento magnésio está abaixo do limite de detecção (<5 ppm). Poucas amostras apresentaram teores acima deste limite e nenhuma acima do limite de quantificação ( $\cong$ 15 ppm). Assim, não se pode atribuir sua presença a qualquer contaminação devida aos processos de cominuição ou ainda ser proveniente do quartzo.

**(Al)**

Os valores das determinações obtidas por ICP-OES para o elemento alumínio são ligeiramente maiores para as amostras que foram pulverizadas em moinho de anéis de aço

temperado (FeCr) quando comparados aos valores obtidos nos demais moinhos. Os resultados para as amostras pulverizadas em moinhos de ágata e CW apresentam praticamente os mesmos teores. As amostras fragmentadas pelo britador secundário de mandíbulas CW demonstram um leve destaque na quantidade desse elemento ao comparar com os resultados dos demais equipamentos de fragmentação. Entretanto, todos os valores obtidos estão abaixo dos limites de quantificação e podem, portanto, apresentar erros elevados. O material de controle de qualidade GH apresenta um teor muito elevado desse material para qualquer comparação.

#### **(Ca)**

O elemento cálcio não pôde ser determinado por ICP-OES, pois seus teores ficaram abaixo do limite de detecção (<100 ppm). Os teores desse elemento obtidos nas determinações pelo Total-Quant são muito variáveis e podem estar relacionados a contaminações dos reagentes, do próprio ambiente, ou ainda, serem produto de interferências analíticas - muito comuns nessa faixa de leitura de massas no ICP-MS.

#### **(Ba)**

Os resultados para o elemento bário deram todos muito próximos do limite de detecção (<5 ppm) nas determinações feitas por ICP-OES. Os resultados do Total-Quant mostram teores bem próximos do branco da amostra e, portanto, não apresentam nenhum significado analítico.

**(Ti)**

Os resultados dos teores de titânio para as determinações pelas técnicas de ICP-OES e Total-Quant são muito semelhantes e, em geral, estão acima do limite de quantificação (1,5 ppm). Esses valores podem estar associados à presença desse elemento no próprio quartzo – visto que o titânio é um indicador termométrico para esse mineral. No entanto, sua presença no branco em níveis detectáveis pode indicar também alguma contaminação proveniente dos materiais e reagente utilizados durante a dissolução ácida das amostras. Os dados obtidos não nos permitem inferir sobre contaminação dos processos de cominuição das amostras.

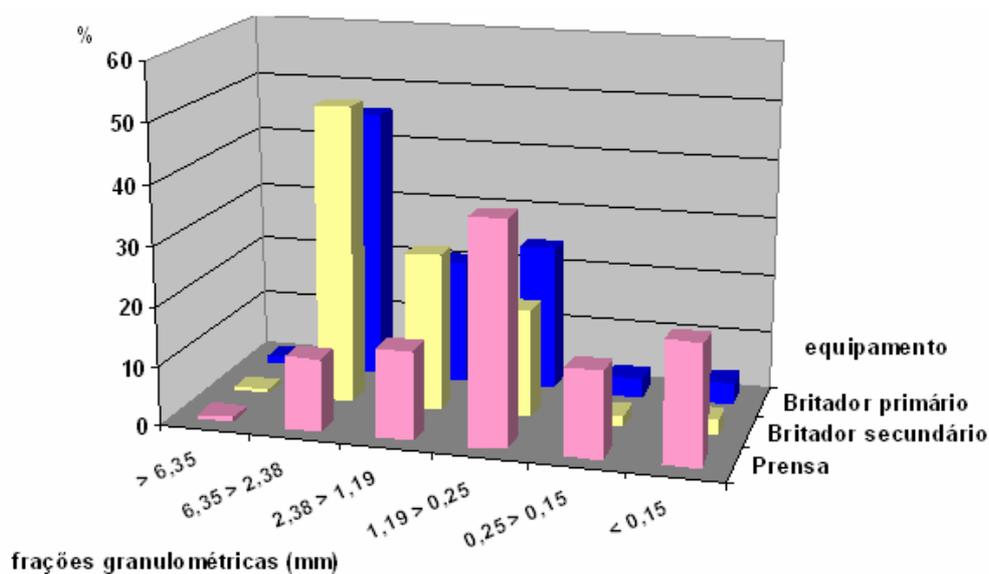
**(V)**

O elemento vanádio apresenta limite de detecção de 1,1 ppm para a técnica de ICP-OES. Para a maioria das determinações os teores encontrados estão abaixo desse limite, com exceção das amostras tratadas em moinho de aço temperado, que apresentam valores elevados. Essa mesma tendência é observada nas amostras determinadas por Total-Quant.

**(Cr)**

Todas as amostras pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado apresentaram valores elevados de contaminação pelo elemento cromo (na faixa dos 300 ppm). As amostras fragmentadas em britador de mandíbulas de ferro fundido também apresentaram contaminação por Cr, mas em níveis muito menores (10 ppm). As variações observadas dentro do conjunto de valores referentes ao tratamento em moinho de anéis de aço (rotinas

1, 2 e 3) podem ser devidas à variação no tamanho médio dos grãos entre cada tipo de fragmentação anterior a esse tratamento. Os resultados das variações observadas na granulometria das amostras processadas em cada um dos três equipamentos de fragmentação (britador primário, secundário e prensa) mostram que os britadores geraram as amostras com os maiores tamanhos de grãos, e foram essas as amostras que apresentaram os maiores valores de contaminação por Cr após serem pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado (Figura 7.1). Assim, podemos concluir que os maiores tamanhos de grãos das amostras, por terem maior capacidade de abrasão, são responsáveis pelo maior desprendimento do material que compõem as superfícies de contato dos moinhos. As determinações das concentrações desse elemento nas amostras foram feitas pelas técnicas de ICP-OES e Total-Quant e mostraram resultados comparáveis entre si. Os valores obtidos para o branco estavam algo acima do limite de detecção, mas com pouca influência sobre o resultado das amostras. O controle de qualidade CQ mostrou resultados adequados.



**Figura 7.1.** Dispersão granulométrica para os fragmentadores utilizados em cada rotina

**(Mn)**

Os valores obtidos nas determinações do elemento manganês por Total-Quant e ICP-OES apresentam a mesma tendência na interpretação do que podem ser as principais fontes de sua contaminação. Os resultados mostram níveis relativamente maiores de contaminação pelo elemento nas amostras processadas em britador primário e prensa e nas amostras pulverizadas em moinho de aço temperado. As amostras tratadas pelo britador secundário e pulverizadas em moinho de anéis de ágata e carbeto de tungstênio determinadas pela técnica de ICP-OES apresentaram valores abaixo do limite de detecção.

**(Fe)**

A moagem em moinho de anéis de aço temperado aparece como a maior fonte de contaminação pelo elemento ferro, seguida da fragmentação prévia por britador de mandíbulas de aço manganês. A contaminação por Fe também pôde ser observada ao se fragmentar a amostra de quartzo em prensa de aço.

Através dos valores das determinações, pode-se estimar que a contaminação de Fe pela moagem em moinho de anéis de aço é de cerca de 3000 ppm, enquanto que para o britador de mandíbulas é de cerca de 300 ppm e para a prensa de aço é de 60 ppm.

Em nosso experimento, os valores das determinações de elementos encontrados na fragmentação por britador primário da rotina 1 (com moagem em moinho de ágata) podem

apresentar valores ligeiramente elevados devido à inclusão de micro fragmentos das mandíbulas do britador, devido ter sido essa a primeira passagem de amostra no equipamento.

### **(Co)**

Níveis muito idênticos de teores do elemento cobalto foram observados tanto nos resultados das determinações por ICP-OES quanto por Total-Quant. Os valores obtidos mostram que houve contaminação apenas das amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW. Ao contrário do que se previa, por ser elemento presente na liga que forma o material dos equipamentos de CW, o Co não parece ser um dos contaminantes nas amostras tratadas em britador de mandíbulas de CW, pois seus teores são próximos ao limite de detecção. Isso pode ser explicado pelo fato de que esse elemento se apresenta em baixos teores nessa liga e, portanto, apenas na ação de cominuição das amostras nos pulverizadores, por ser mais intensa, é que se pode promover contaminação por esse elemento.

### **(Ni)**

Os resultados obtidos para o metal níquel pelas determinações por Total-Quant e ICP-OES mostram sua presença mais acentuada nas amostras pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado. Os resultados também mostram níveis muito baixos do elemento

nas amostras processadas no britador primário de ferro fundido, mas com resultados muito próximos do limite de detecção da técnica.

### **(Cu)**

Os resultados obtidos nas determinações do elemento cobre por ICP-OES estão acima do limite de detecção e mostram contaminação pelo elemento nas amostras pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado (cerca de 8 ppm) e nas amostras fragmentadas no britador de mandíbulas de ferro fundido (de 3 a 5 ppm). Os resultados são coerentes com as determinações por Total-Quant.

### **(Zn)**

Os resultados das determinações do elemento zinco por ICP-OES mostram níveis de contaminação muito baixos, o britador primário sendo a maior fonte de contaminação pelo elemento, seguido do britador secundário. Entre os moinhos de anéis, o de aço temperado mostra-se ser a maior fonte de contaminação por esse elemento.

### **(Sr)**

Todos as determinações do elemento estrôncio por ICP-OES ficaram abaixo do limite de detecção (2,5 ppm). Os resultados obtidos por Total-Quant foram muito baixos e podem significar a presença desse elemento no próprio quartzo ou no ambiente laboratorial.

### ***7.1.2. Elementos determinados por ICP-MS***

A Tabela 7.2 mostra as médias e desvio padrão dos três resultados obtidos para cada amostra analisada por ICP-MS.

#### **(Sc)**

As determinações do elemento escândio por ICP-MS mostraram teores baixíssimos (< 0,5 ppm) nas amostras pulverizadas em moinho de ágata. Teores relativamente mais altos foram encontrados nas amostras pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado. As amostras fragmentadas em britador primário também parecem apresentar a presença do escândio.

#### **(Y)**

Todos os resultados das determinações do elemento ítrio por ICP-MS mostraram um valor próximo de 0,03 ppm, muito próximo do limite de detecção da técnica. Isso é um indicativo de que provavelmente não há contaminação pelos equipamentos utilizados no tratamento das amostras de quartzo.

#### **(Zr)**

As determinações do elemento zircônio por ICP-MS mostraram a mesma tendência que a observada para o elemento ítrio, relativamente maiores (cerca de 0,4 ppm), bem

acima do limite de detecção (0,03 ppm) e do branco, sendo, portanto, um indicativo de sua presença na amostra de quartzo.

**Tabela 7.2.** Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações por ICP-MS das contaminações primárias

	Amostras								
	moinho de ágata			moinho de CW			moinho de FeCr		
	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)	Br1 (Q1A)	Br2 (Q2A)	Pr (Q3A)
<b>Sc</b>	0,25 (0,05)	0,21 (0,12)	0,24 (0,17)	0,18 (0,10)	<0,13	<0,13	0,50 (0,29)	0,97 (0,23)	0,35 (0,25)
<b>Y</b>	0,05 (0,01)	0,04 (0,02)	0,05 (0,02)	0,03 (0,01)	0,03 (0,01)	0,03 (0,00)	0,05 (0,02)	0,03 (0,01)	0,04 (0,00)
<b>Zr</b>	0,44 (0,05)	0,72 (0,43)	0,49 (0,21)	0,69 (0,44)	0,33 (0,05)	0,42 (0,11)	0,43 (0,08)	0,38 (0,11)	0,43 (0,03)
<b>Nb</b>	0,08 (0,03)	0,05 (0,03)	0,10 (0,06)	0,70 (0,03)	0,64 (0,01)	0,66 (0,01)	0,07 (0,01)	<0,05	<0,05
<b>Mo</b>	2,31 (1,01)	<0,05	<0,05	0,83 (0,16)	<0,05	<0,05	4,01 (0,43)	2,37 (0,06)	1,92 (0,05)
<b>Ta</b>	0,02 (0,00)	<0,02	0,96 (1,06)	2,54 (0,17)	2,42 (0,05)	2,53 (0,00)	0,02 (0,01)	0,02 (0,00)	0,02 (0,01)
<b>W</b>	<0,03	3,40 (0,87)	0,37 (0,21)	1034 (36)	957 (35)	991 (13)	6,52 (0,24)	11,0 (1,4)	5,24 (0,16)
<b>Pb</b>	0,02 (0,01)	0,14 (0,08)	0,14 (0,11)	0,12 (0,11)	0,09 (0,06)	0,15 (0,07)	0,08 (0,05)	<0,02	0,20 (0,11)
<b>Th</b>	0,01 (0,00)	0,02 (0,02)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,01)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)
<b>U</b>	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Br1: britador primário de mandíbulas de aço manganês; Br2: britador secundário de mandíbulas de carbetto de tungstênio; Pr: prensa de aço carbono. A média dos resultados é seguida pelo desvio padrão em parênteses. Os valores originais estão citados nos Apêndices.

**(Nb)**

Os valores para o nióbio, obtidos através das determinações por ICP-MS mostraram que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW sofrem contaminação com teores

baixos (cerca de 0,6 ppm), acima do limite de detecção (0,05 ppm), mas abaixo do limite de quantificação. As amostras fragmentadas em britador primário também podem ter sido contaminadas pelo elemento, mas os valores são menores (0,02-0,03 ppm) e abaixo do limite de detecção.

### **(Mo)**

As determinações do elemento molibdênio por Total-Quant e por ICP-MS mostraram valores muito similares. Os resultados obtidos mostram que as contaminações pelo elemento ocorrem ao utilizar o britador primário (cerca de 2 ppm) e o moinho de anéis de aço (cerca de 2 ppm).

### **(Ta)**

O elemento tântalo foi determinado por ICP-MS e os resultados obtidos mostraram que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW apresentaram contaminação de 2-2,5 ppm, única fonte de contaminação do elemento que se pôde identificar.

### **(W)**

Os resultados obtidos das determinações do elemento tungstênio por ICP-MS mostraram que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW sofrem altos teores de contaminação, de cerca de 1000 ppm. As amostras processadas em britador secundário de

CW apresentam valores muito inferiores, de cerca de 4 ppm. As amostras pulverizadas em moinho de anéis de aço temperado também foram contaminadas por W (3-5 ppm).

### **(Pb)**

Os resultados das determinações do elemento chumbo por ICP-MS mostram níveis muito baixos; supõe-se que possam ser produto do ambiente de laboratório.

### **(Li)**

Os resultados das determinações dos teores de elemento lítio por Total-Quant (tabla do ANEXO A) para todas as amostras ficaram na faixa entre 0,7 e 1,1 ppm, e os resultados das determinações do branco na faixa entre 0,01 e 0,07 ppm. O controle de qualidade GH apresentou teores próximos ao esperado, dentro da variação de 2 sigma. Esses teores de lítio podem ser atribuídos à sua presença na amostra de quartzo usada nos experimentos.

### **(C)**

As determinações dos teores do elemento carbono por Total-Quant mostraram teores maiores e mais consistentes nas amostras tratadas pelos equipamentos cuja superfície de cominuição é composta pela liga de carbeto de tungstênio (CW). Os teores do elemento obtidos nas amostras pulverizadas em moinho de CW foram maiores porque as interações entre a amostra e acessórios de moagem se dão de forma mais intensa e o tempo de

exposição da amostra às ações de impacto e atrito é maior nesse tipo de tratamento. Os valores obtidos para as demais amostras e branco são em geral baixos e podem representar interferências analíticas durante a leitura.

## **7.2. Discussão dos resultados obtidos das amostras utilizadas no estudo das contaminações cruzadas**

Assim como no estudo das contaminações causadas pelo uso dos equipamentos de cominuição das amostras de quartzo (contaminações primárias), a fim de se obter uma prévia das contaminações decorrentes da pulverização prévia das amostras de granito e basalto (contaminação cruzada) foram determinados 40 elementos por Total-Quant (ICP-MS) das amostras de quartzo. Os resultados de três determinações de cada amostra, suas médias, e respectivos desvios padrão, são apresentados na Tabela do ANEXO C. Nessa etapa, assim como na anterior, obteve-se, em muitos casos, resultados por Total-Quant muito parecidos com as determinações quantitativas realizadas por ICP-OES e ICP-MS. Os resultados e os limites de detecção dos elementos determinados por ICP-OES e ICP-MS dessa etapa são apresentados nas Tabelas dos ANEXOS E e F, respectivamente.

### ***7.2.1. Elementos determinados por ICP-OES***

Os elementos B, Be, K, Rb, Th, U, Ga, Ge, Sn, Sb, Cs, ETR (leves e pesados), Hg e Hf foram determinados apenas por Total-Quant e não mostraram teores significativos, com exceção do Hg para as amostras pulverizadas em moinho de CW, que é devido a

interferência molecular de  $^{184}\text{WO}^{16+}$ , com massa idêntica a de  $^{200}\text{Hg}^+$ . A Tabela 7.3 mostra as médias e desvio padrão dos três resultados obtidos para cada amostra analisada por ICP-OES.

#### **(Na)**

O elemento sódio determinado por ICP-OES apresentou valores abaixo do limite de detecção (<50 ppm), enquanto nas determinações por Total-Quant os valores obtidos para todas as amostras apresentam valores um pouco acima do valor obtido para o branco (4 ppm), menor no entanto que a média dos resultados dos brancos nas determinações da primeira etapa de avaliação da contaminação primária (28 ppm). De qualquer forma, a tendência é muito parecida com a da etapa anterior, e os valores, por serem menores, não caracterizam contaminação do tipo cruzada, mas à presença do elemento no próprio quartzo; os valores no branco podem ser atribuídos às contaminações provenientes do ambiente do laboratório e dos reagentes utilizados durante a dissolução ácida das amostras ou o mesmo tipo de interferência molecular discutido anteriormente.

#### **(Mg)**

Para diversas amostras o elemento magnésio está abaixo do limite de detecção (<5 ppm) para a técnica de ICP-OES. Poucas amostras apresentaram teores acima deste limite e nenhuma acima do limite de quantificação ( $\cong 15$  ppm). Assim, não se pode atribuir sua presença a qualquer contaminação devido ao processo de cominuição ou sua presença marcante como constituinte do quartzo.

**Tabela 7.3.** Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações por ICP-OES das contaminações cruzadas

	Q4A-Gcc	Q4B-Gcc	Q4A-Bcc	Q4B-Bcc
<b>Na</b>	<50	<50	<50	<50
<b>Mg</b>	5,1 (3,0)	<5	5,1 (2,9)	19 (11)
<b>Al</b>	131 (103)	58,4 (18,3)	39,8 (2,0)	187 (178)
<b>K</b>	<50	<50	<50	<50
<b>Ca</b>	182 (105)	<100	<100	117 (70)
<b>Ba</b>	0,80 (0,42)	0,21 (0,19)	0,32 (0,10)	1,01 (1,08)
<b>Ti</b>	5,38 (0,73)	8,51 (0,86)	5,88 (0,87)	6,34 (0,67)
<b>V</b>	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10
<b>Cr</b>	0,65 (0,39)	1,27 (0,41)	<0,50	1,40 (0,19)
<b>Mn</b>	8,92 (0,72)	10,9 (1,5)	8,75 (0,77)	11,4 (1,5)
<b>Fe</b>	80,6 (6,0)	101 (15)	90,2 (5,3)	126 (18)
<b>Co</b>	<0,60	106 (1,3)	<0,60	163 (4,9)
<b>Ni</b>	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10
<b>Cu</b>	3,32 (0,29)	3,37 (0,43)	3,57 (0,84)	4,40 (0,47)
<b>Zn</b>	2,41 (0,19)	4,43 (2,12)	3,16 (0,41)	4,06 (2,12)
<b>Sr</b>	<2,50	<2,50	<2,50	<2,50

Todas as amostras de quartzo foram previamente fragmentadas em prensa de aço carbono.

**Q4A-Gcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de ágata após pulverização da amostra de granito;

**Q4B-Gcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de CW após pulverização da amostra de granito;

**Q4A-Bcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de ágata após pulverização da amostra de basalto;

**Q4B-Bcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de CW após pulverização da amostra de basalto. Valores originais citados nos Apêndices.

(Al)

Os valores obtidos para o alumínio são muito variáveis e indicam uma possível contaminação proveniente de interferências espectrais ou, possivelmente, dos ataques

realizados em laboratório. No entanto, mesmo devido à variabilidade dos resultados, pode-se afirmar que não houve tendência à contaminação cruzada.

**(Ca)**

O elemento cálcio não pôde ser determinado por ICP-OES, por serem os seus teores menores que o limite de detecção (<100 ppm) na rocha, e abaixo do limite de quantificação (300 ppm).

**(Ba)**

Os valores de bário obtidos nessa etapa são bem menores quando comparados aos resultados da etapa de avaliação das contaminações primárias. No entanto, devido ao alto valor apresentado pelo branco inicial, pode-se ser afirmado que os resultados obtidos nessa etapa são equivalentes à etapa anterior, dessa forma não se pode atribuir sua presença à contaminação do tipo cruzada.

**(Ti)**

Os resultados dos teores de titânio para as determinações pelas técnicas de ICP-OES e Total-Quant são muito semelhantes e, em geral, estão acima do limite de quantificação (1,5 ppm). Esses valores podem estar associados à presença desse elemento no próprio quartzo, um fato esperado, já que o teor do titânio no mineral é um indicador termométrico.

No entanto, sua presença no branco em níveis detectáveis pode indicar também alguma contaminação proveniente dos materiais e reagentes utilizados durante a dissolução ácida das amostras. A pequena elevação dos teores obtidos para o elemento no quartzo, quando comparado à etapa anterior, após moagem do basalto, não pode ser atribuída à contaminação do tipo cruzada porque a diferença nas duas matrizes é de 1 ordem de magnitude, e isso levaria a uma contaminação em níveis maiores que os obtidos.

#### (V)

Todas as determinações do elemento vanádio pela técnica de ICP-OES tiveram valores abaixo da limite de detecção (1,1 ppm), mesma tendência observada nas amostras determinadas por Total-Quant. Isso indica que não houve contaminação cruzada proveniente da pulverização prévia das amostras de granito e basalto.

#### (Cr)

As determinações das concentrações desse elemento feitas pelas técnicas de ICP-OES e Total-Quant mostraram resultados muito parecidos. Os valores obtidos para as amostras de quartzo pulverizadas em moinho de anéis de ágata ficaram abaixo do limite de detecção (0,50 ppm) e para as amostras de quartzo pulverizadas em moinho de anéis de CW ficaram abaixo do limite de quantificação. O controle de qualidade CQ mostrou resultados adequados. Esses valores, no entanto, são muito parecidos com os da etapa de avaliação de contaminação primária, onde a mesma tendência pode ser observada.

**(Mn)**

Os valores obtidos nas determinações do elemento manganês por Total-Quant e ICP-OES mostram valores muito parecidos. Todos os resultados ficaram abaixo do limite de quantificação (15 ppm), indicando portanto que o elemento não aparece como contaminação cruzada, mas por contaminação que pode ser atribuída ao uso do equipamento, ou ainda, à uma variação de teores do elemento no próprio quartzo.

**(Fe)**

Os resultados das determinações do elemento ferro por ICP-OES mostra nitidamente que a contaminação presente é devida a fragmentação das amostras de quartzo em prensa e não resultado da contaminação cruzada entre as pulverizações das amostras de granito e basalto.

**(Co)**

Níveis muito idênticos de teores do elemento cobalto foram observados tanto nos resultados das determinações por ICP-OES quanto por Total-Quant. Os valores obtidos mostram que houve contaminação apenas das amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW e isso é um indicativo de que a contaminação é muito mais devida ao uso de um equipamento, com presença do elemento, do que proveniente das amostras previamente pulverizadas.

**(Ni)**

Os resultados obtidos para o metal níquel pelas determinações por ICP-OES ficaram todos abaixo do limite de detecção, indicando que os teores do elemento não são produto de contaminação cruzada.

**(Cu)**

Os resultados obtidos nas determinações do elemento cobre por ICP-OES estão acima do limite de quantificação; todos os resultados são muito parecidos. O branco apresentou um valor muito próximo do valor das amostras, o que pode ser resultado da contaminação por uso de reagentes e do ambiente do laboratório em geral, durante a dissociação ácida das amostras, ou ainda ser devido a erros de leitura instrumental, já que o padrão de qualidade GH apresentou valor um pouco superior ao esperado. A presença do metal nas amostras pode estar associada à sua presença na própria amostra, ou ainda ter sido gerada pelo uso dos equipamentos de cominuição, e não se pode afirmar ser proveniente da pulverização prévia das amostras de granito ou basalto.

**(Zn)**

Os resultados das determinações do elemento zinco por ICP-OES mostram níveis de contaminação muito baixos, pouco acima do limite de quantificação ou ainda abaixo do mesmo (3 ppm). Além disso, o elemento está presente no branco, num valor acima do limite de detecção, o que indica ser sua presença devida a contaminação cruzada das amostras.

(Sr)

Todas as determinações do elemento estrôncio por ICP-OES ficaram abaixo do limite de detecção (2,5 ppm).

### 7.2.2. Elementos determinados por ICP-MS

A Tabela 7.4 mostra as médias e os desvios padrão dos resultados obtidos para os elementos determinados por ICP-MS da etapa de estudo das contaminações cruzadas.

**Tabela 7.4.** Média dos resultados e desvio padrão em ppm das determinações por ICP-MS das contaminações cruzadas

	Q4A-Gcc	Q4B-Gcc	Q4A-Bcc	Q4B-Bcc
<b>Sc</b>	0,22 (0,15)	0,58 (0,20)	0,73 (0,17)	0,66 (0,40)
<b>Y</b>	0,09 (0,02)	0,06 (0,00)	0,08 (0,00)	0,09 (0,03)
<b>Zr</b>	<0,03	0,79 (0,46)	0,65 (0,04)	0,69 (0,44)
<b>Nb</b>	<0,05	0,85 (0,12)	<0,05	1,05 (<0,05)
<b>Mo</b>	<0,05	0,18 (0,02)	<0,05	0,21 (0,01)
<b>Ta</b>	<0,02	3,80 (0,50)	<0,02	4,87 (0,24)
<b>W</b>	<0,03	2274 (292)	<0,03	2960 (135)
<b>Pb</b>	0,47 (0,44)	<0,02	<0,02	0,63 (0,50)
<b>Th</b>	0,07 (0,02)	0,06 (0,01)	0,02 (0,00)	0,06 (0,04)
<b>U</b>	0,02 (0,01)	0,01 (0,00)	0,01 (0,00)	0,02 (0,01)

Todas as amostras de quartzo foram previamente fragmentadas em prensa de aço carbono.

**Q4A-Gcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de ágata logo após pulverização da amostra de granito;

**Q4B-Gcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de CW logo após pulverização da amostra de granito;

**Q4A-Bcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de ágata logo após pulverização da amostra de basalto;

**Q4B-Bcc:** amostra de quartzo pulverizada em moinho de anéis de CW logo após pulverização da amostra de basalto.

Valores originais estão listados nos Apêndices.

**(Sc)**

As determinações do elemento escândio por ICP-MS mostraram teores abaixo do limite de quantificação. Os padrões de qualidade GH e JA-1 deram valores dentro do esperado.

**(Y)**

Todos os resultados das determinações do elemento ítrio por ICP-MS foram muito parecidos (de aproximadamente 0,08 ppm), mas muito baixos, não se podendo indicar sua origem por contaminação cruzada, ou ainda por sua presença no próprio quartzo.

**(Zr)**

As determinações do elemento zircônio por ICP-MS mostraram a mesma tendência que a observada para o elemento ítrio, com valores obtidos relativamente maiores (cerca de 0,6 ppm), bem acima do limite de detecção (0,03 ppm) e do branco, sendo, portanto, um indicativo de sua presença na amostra de quartzo.

**(Nb)**

Os valores para o nióbio obtidos por determinações por ICP-MS mostraram que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW sofrem contaminação com teores baixos, muito parecidos com os observados nas determinações das amostras para avaliação da

contaminação primária. Dessa forma, a presença do elemento nessa etapa de determinações não é devida a contaminação cruzada.

**(Mo)**

As determinações do elemento molibdênio por ICP-MS e por Total-Quant mostraram uma tendência similar nos valores. As amostras de quartzo pulverizadas em moinhos de anéis de ágata apresentaram valores abaixo do limite de detecção (0,05 ppm), e as pulverizadas em CW valores um pouco acima do limite de quantificação (0,15 ppm), o que sugere que a contaminação do elemento seja produto do uso do equipamento e não do tratamento prévio do granito ou basalto. Os controles de qualidade GH e JA-1 deram valores dentro do esperado.

**(Ta)**

O elemento tântalo determinado por ICP-MS mostra que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW apresentaram a mesma contaminação ocorrida no tratamento das amostras da primeira etapa. Portanto não há indícios de contaminação cruzada para esse elemento.

**(W)**

Os resultados obtidos das determinações do elemento tungstênio por ICP-MS mostraram que as amostras pulverizadas em moinho de anéis de CW sofrem altos teores de

contaminação (2000 a 3000 ppm) enquanto que as amostras tratadas em moinho de anéis de ágata deram valores de W abaixo do limite de detecção (0,03 ppm). Isso se explica pela contaminação primária, mas os valores quando comparadas entre as duas etapas de determinações são bem maiores (praticamente o dobro) para esta etapa, a da contaminação cruzada, do que para a anterior. Apesar de não estar claro o motivo da diferença entre os conjuntos de determinações (primária e cruzada), os valores indicam que os teores encontrados são provenientes do desgaste dos equipamentos de moagem.

### **(Pb)**

Os resultados das determinações do elemento chumbo por ICP-MS mostram níveis muito baixos e supõe-se que possam ser produto do ambiente de laboratório ou da não homogeneidade da amostra de quartzo.

### **(Li)**

Os resultados das determinações dos teores de elemento lítio por Total-Quant (tabela do ANEXO D) para todas as amostras ficaram na faixa entre 0,7 e 1,8 ppm, e os resultados das determinações do branco apresentou valor de 0,07 ppm. Esses valores são muito parecidos com os obtidos nas determinações das amostras para avaliação das contaminações primárias. O controle de qualidade GH apresentou teores um pouco maiores, mas próximos ao esperado, dentro da variação de 2 sigma. Assim, os teores de

lítio obtidos podem ser atribuídos à sua presença na amostra de quartzo usada nos experimentos.

### (C)

Nessa etapa, ao contrário da anterior, o elemento C apresentou um valor mais elevado na determinação do branco (32,5 ppm) por Total-Quant. A amostra de quartzo tratada em moinho de anéis de CW após moagem do granito apresentou teor menor quando comparado à amostra de quartzo tratada após o basalto no mesmo equipamento, sendo que eram esperados valores algo maiores por causa do uso do equipamento de CW, com carbono presente em sua liga. Mas, no geral, os resultados não confirmam que a presença do elemento seja resultado de contaminação cruzada.

### **7.3. Conclusões preliminares**

O uso dos equipamentos de cominuição de amostras, no presente estudo, mostrou ser a única fonte de contaminação das amostras de quartzo. Muito provavelmente o uso de areia quartzosa utilizada na etapa de limpeza dos moinhos de anéis seja a razão por não terem sido encontrados vestígios dos elementos provenientes de amostras pulverizadas previamente nesses moinhos, evitando, assim, a contaminação cruzada. Conclui-se que a utilização da areia quartzosa, como material de ambientação, é um procedimento

suficientemente abrasivo para a remoção do material aderido às superfícies dos acessórios de pulverização, e se mostra, portanto, adequado como forma de limpeza desses moinhos.

A etapa final de cominuição das amostras é vista como a principal fonte de contaminação primária. Isso se deve à ação dos moinhos de anéis (ou de moinhos pulverizadores em geral), de impacto e atrito constantes, durante um tempo de exposição relativamente longo para se chegar a um tamanho final dos grãos de apenas frações submilimétricas, promovendo áreas superficiais cada vez maiores da amostra em contato com a superfície dos acessórios de moagem.

A fim de se demonstrar de forma mais clara as principais contaminações encontradas nas amostras tratadas pelos equipamentos de cominuição das três rotinas, foram confeccionados gráficos que comparam essas informações de cada tipo de moinho de anéis com os demais equipamentos, mostrando que são esses equipamentos as principais fontes de contaminação registradas pelas determinações.

O moinho de aço temperado contaminou as amostras de quartzo com Fe e Cr principalmente ( $\approx 2500$  e  $310$  ppm, respectivamente), fato justificado pelos próprios dados de composição desse material que compõe o moinho. O Cr é utilizado no aço temperado para conferir boa resistência à abrasão. Valores da literatura indicam que esses materiais devem possuir aproximadamente 85,5% de Fe e 11 a 12% de Cr. Em níveis menores, observou-se que esse moinho contaminou com Mn, W, Ni, Zn, Mo, e V, elementos que podem fazer parte da composição de aços especiais, mas com participações diminutas. Os elementos Cu e Sc também aparecem em níveis extremamente baixos nas amostras tratadas. O Cu é

citado na literatura como um possível contaminante desse tipo de material, mas não existem referências de que o Sc é componente contaminante do moinho.

O britador primário de aço manganês colabora principalmente com contaminações por Fe ( $\approx 600$  ppm) e Mn ( $\approx 10$  ppm). Foram encontrados no material tratado ainda elementos como Cr, Mo, Cu, Sc e Nb, em níveis muito menores e condizentes com os dados composicionais (teores no quartzo e nos equipamentos) ou com a literatura apontada no Capítulo 4.

Dos equipamentos feitos em aço a prensa é a que menos contamina, devido ao fato de sua ação de cominuição ser muito menos intensa (esmagamento) quando comparada ao britador primário e ao moinho de anéis. Foram encontrados níveis contaminantes de aproximadamente 50 ppm de Fe e níveis bem menores de Cr e Mn.

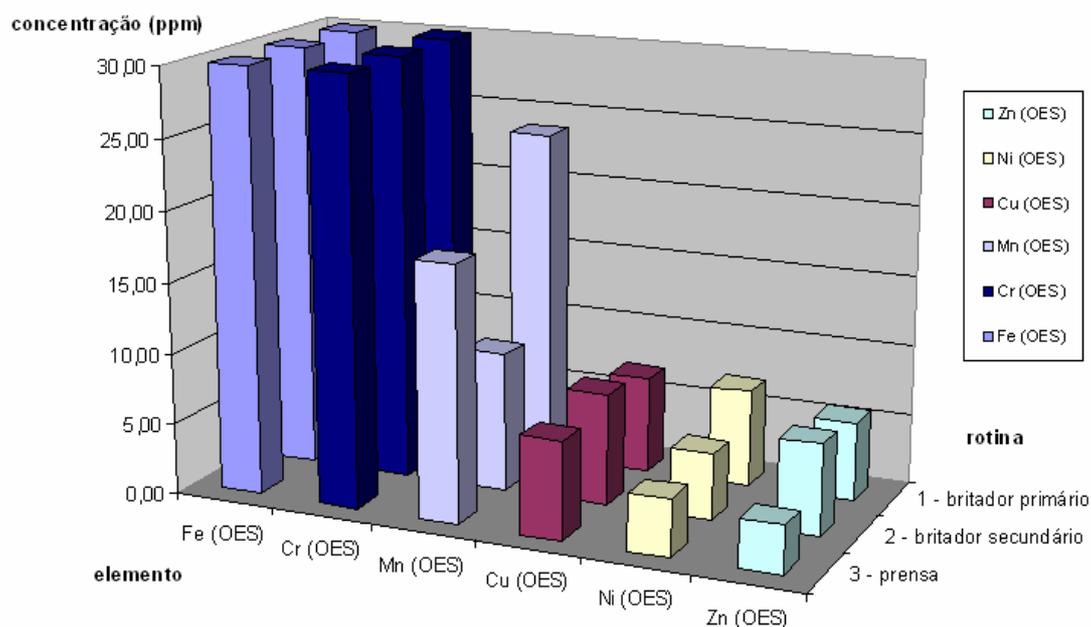
O moinho de anéis de CW contaminou as amostras com W ( $\approx 1000$  ppm) e Co ( $\approx 70$  ppm). O elemento C, determinado por Total-Quant (tabela do ANEXO A), apareceu como contaminação pelo moinho. Os elementos Ta e Nb também aparecem como contaminação pelo uso desse moinho com teores adicionais de, respectivamente, aproximadamente 2 e 0,6 ppm. A literatura aponta para uma possível contaminação de Sc pelo uso desses moinhos, no entanto, as determinações realizadas em nosso estudo não apontam para essa possibilidade.

O britador de mandíbulas secundário de CW contaminou as amostras com W ( $\approx 3$  ppm), determinado pelo método quantitativo, e C, por Total-Quant, ambos pela técnica ICP-MS. A contaminação por Al ainda é duvidosa, pois apesar de mostrar ser um

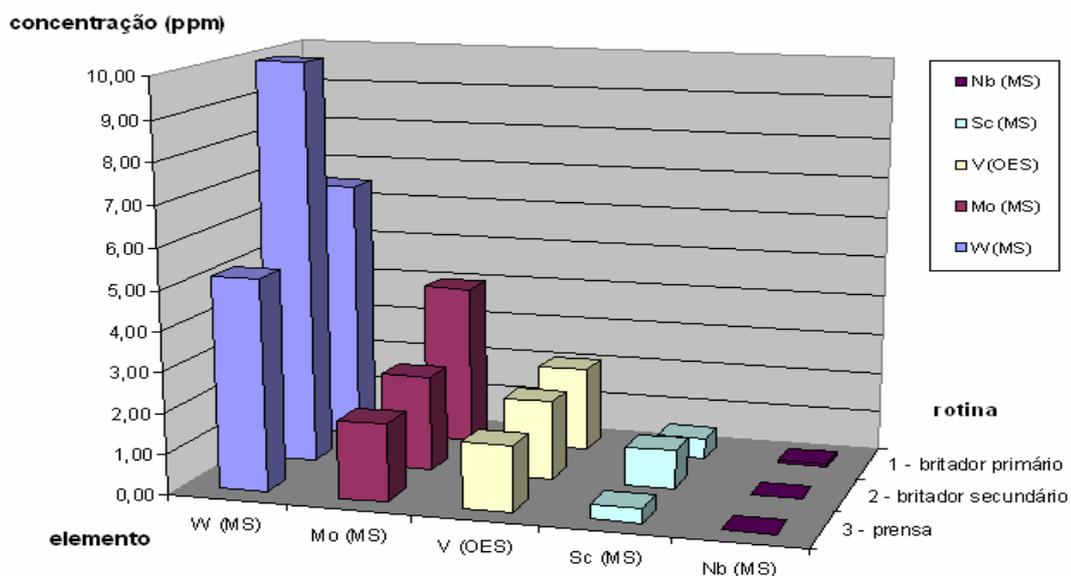
contaminante do uso desse equipamento, todos os valores obtidos ficaram abaixo dos limites de quantificação, e podem, portanto, apresentar erros elevados.

As determinações dos diversos elementos analisados nas amostras pulverizadas em moinho de anéis de ágata ficaram muito próximas do limite de detecção das técnicas utilizadas; dessa forma, não se pode afirmar haver contaminação no uso desse moinho. Por motivos óbvios o elemento Si não foi determinado. Em primeiro lugar, porque uma substância como o quartzo, tão dura quanto a ágata, deve interagir fortemente com ela e gerar naturalmente desgaste e, portanto, incorporação de sílica na amostra moída, um incremento que, entretanto, não deve ser detectado; o interesse maior desta pesquisa é, evidentemente, o de registrar até que ponto são incorporados os elementos traços existentes no quartzo (e na ágata, que pelos dados do próprio fabricante dos moinhos de ágata não é uma substância totalmente pura; ver Tabela 3.2). Por outra parte, a incorporação de sílica não muda substancialmente os teores finais em materiais geológicos que contam normalmente com sílica, um dos elementos mais abundantes na sua composição: em outras palavras, a “contaminação” com sílica não preocupa a maioria dos analistas e os geólogos que avaliam os dados quantitativos da maioria das rochas, sendo que a contaminação só deve ser considerada preocupante quando os materiais analisados são pobres nesse elemento, e incrementos nos seus teores podem dar origem a interpretações erradas (e.g., rochas carbonáticas, evaporitos, carapaças de fósseis, etc.).

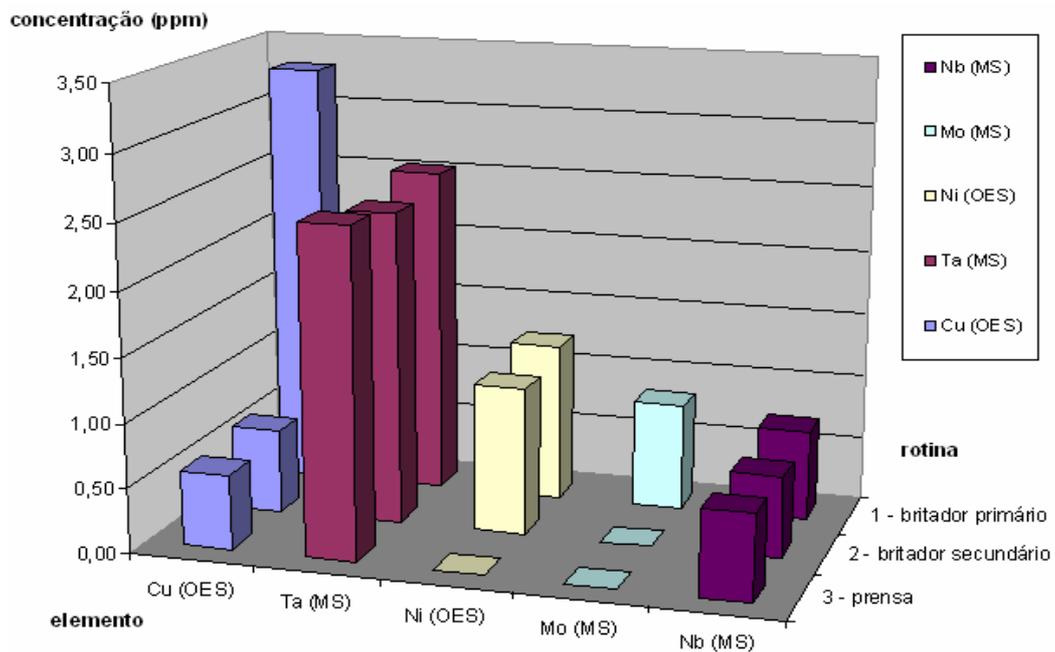
As figuras que se seguem ilustram as avaliações feitas acima, com base nos dados listados nas Tabelas 7.1 a 7.4 desse capítulo.



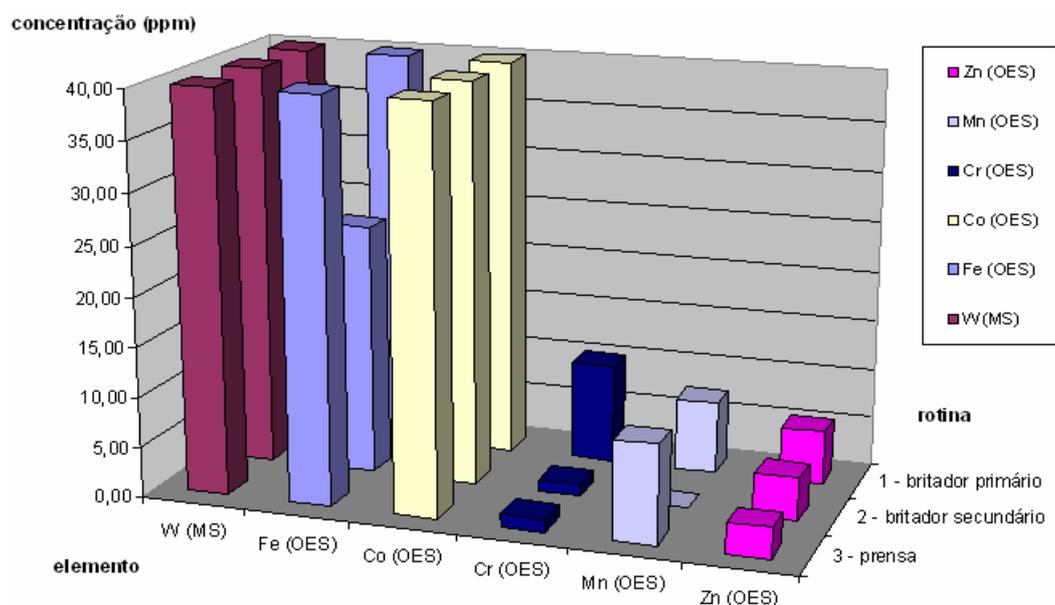
**Figura 7.2.a.** Média dos resultados analíticos das determinações das amostras Q1C, Q2C e Q3C (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho de anéis de aço-Cr) em ppm



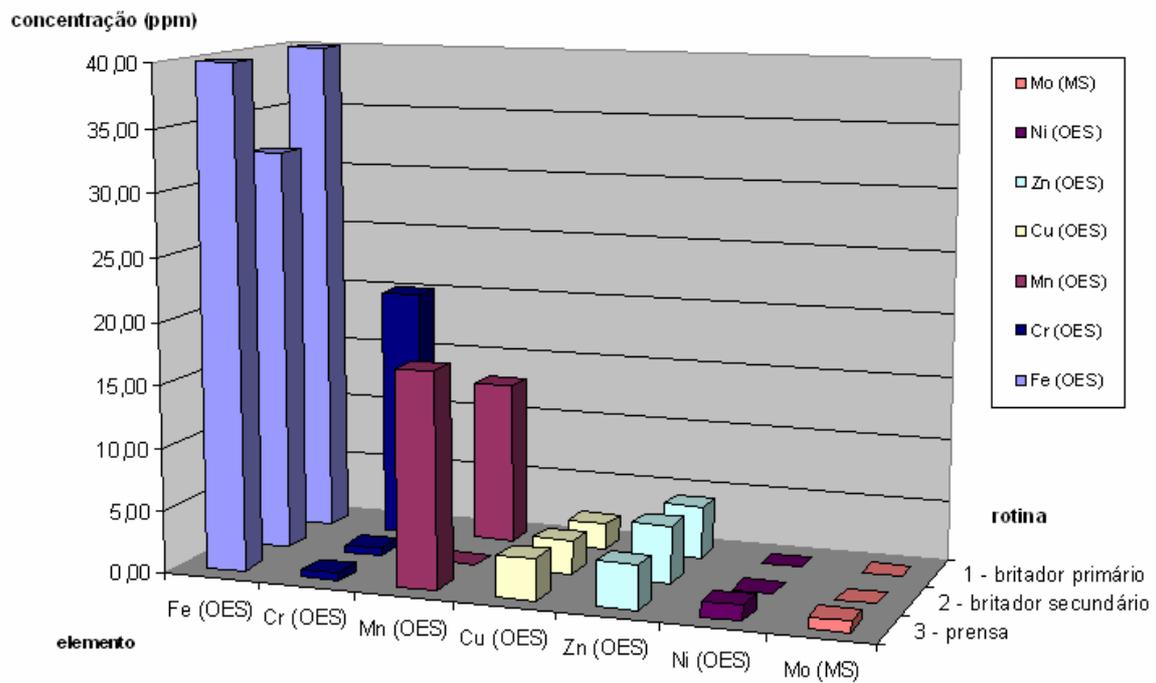
**Figura 7.2.b.** Média dos resultados analíticos das determinações das amostras Q1C, Q2C e Q3C (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho de anéis de aço-Cr) em ppm



**Figura 7.3.a.** Média dos resultados analíticos das determinações das amostras Q1B, Q2B e Q3B (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho de anéis de CW) em ppm



**Figura 7.3.b.** Média dos resultados analíticos das determinações das amostras Q1B, Q2B e Q3B (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho de anéis de CW) em ppm



**Figura 7.4.** Média dos resultados analíticos das determinações das amostras Q1A, Q2A e Q3A (rotinas 1, 2 e 3 com pulverização em moinho de anéis de ágata) em ppm

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BATCHELOR, R.A.; BOWDEN, P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid rocks series using multicationic parameters. *Chemical Geology*, v. **48**, 43-55.

BEGIN-COLIN, S.; LE CAER, G.; ZANDONA, M.; BOUZY, E.; MALAMAN, B. 1995. Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v.**227**, 157-166

BEGIN-COLIN, S.; LE CAER, G.; MOCELLIN, A.; ZANDONA, M. 1994. Polymorphic transformations of titania induced by ball milling. *Philosophical Magazine Letters*, v.**69**, 1-7.

BISH, D. L.; POST, J. E. (Eds.). 1989. *Modern powder diffraction*. Washington, D.C.: The Mineralogical Society of America, 368 p. (Reviews in Mineralogy, 20).

CANN, J.R. 1970. Rb, Sr, Y, Zr, Nb in some ocean floor basaltic rocks. *Earth Planetary Science Letters*, v. **10**, 7-11.

COLEMAN, R.G.; PETERMAN, Z.E. 1975. Oceanic plagiogranites. *Journal of Geophysical Research*, v.**80**, 1099-1108.

CONDIE K.C. 1989. *Plate Tectonics and Crustal Evolution*. 3d. edition. Pergamon Press, Oxford, 476 p.

DATE, A. R.; GRAY, A. L. 1981. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter. *The Analyst*, v. **106**, 1255-1276.

DATE, A. R.; GRAY, A. L. 1982. Isotope ratio measurements on solution samples using a plasma ion source. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, v. **48**, 357-360.

DIS-FLEX: boletim técnico. Disponível em: <http://www.disflex.com.br>. Acesso em: 15 de março 2010.

EBY, G.N. 1990. The A-type granitoids: a review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis. *Lithos*, v. **26**, 115-134.

EBY, G.N. 1992. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, v. **20**, 641-644.

ENZWEILER, J.; WEBB, P. C. 1996. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 1:5 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. *Chemical Geology*, v. **130**, 195-202.

FLOYD, P.A.; WINCHESTER, J.A. 1975. Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth Planetary Science Letters*, v. **27**, 211-218.

FRITSCH GMBH - MILLING AND SIZING: Disponível em <<http://www.fritsch.de/en/sample-preparation/products/accessories>>. Acesso em 20 de junho de 2008.

GLEN CRESTON LIMITED. Disponível em <<http://www.glencreston.com>>. Acesso em 4 de dezembro de 2009.

GÓES, M. A. C.; LUZ, A. B.; POSSA, M. V. 2004. *Tratamento de Minérios*. Rio de Janeiro, CETEM, 4ª edição, 867p.

GREENFIELD, S.; JONES, I.L.; BERRY, C.T. 1964. High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. *Analyst*, v. **89**, 713-720.

GROMET, L.P.; DYMEK, R.F.; HASKIN, L.A.; KOROTEV, R.L. 1984. The “North American shale composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. **48**, 2469-2482.

HARRIS, N.B.W.; PEARCE, J.A.; TINDLE, A.G. 1986. Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. In: Coward M.P., Ries A.C. (ed.) *Collision Tectonics*. London, Blackwell Scientific Publication. Geologic Society of London Special Publication 19, 67-82.

HASKIN, L.A.; WILDEMAN, T.R.; HASKIN, M.A. 1968. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, v. **1**, 337-348.

HAUKKA, M. T.; THOMAS, I.L. 1977. Total X-ray fluorescence analysis of geological samples using a low-dilution lithium metaborate fusion method. Matrix corrections for major elements. *X-ray Spectrometry*, v. **6**, 204-211.

HICKSON, C.; JURAS, S. 1986. Sample contamination by grinding. *Canadian Mineralogist*, v.24, 585-589.

IWANSSON, K.; LANDSTROM, O. 2000. Contamination of rock samples by laboratory grinding mills. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v.224, 609-614.

JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.H.G.J. 1995. A correção de drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas. *Boletim IG-USP, Série Científica*, v.26, 45-58.

KEMP A.I.S.; HAWKESWORTH C.J. 2003. Granitic perspectives on the generation and secular evolution of the continental crust. In: H.D. Holland and K.K. Turekian, *Treatise on Geochemistry, The Crust*, v. 3, 349-410.

KENNEDY, W.G. 1933. Trends of differentiation in basaltic magmas. *American Journal of Science*, v. 25, 239-256.

KRAUSS, G. 2005. *Steels: Processing, Structure, and Performance*. ASM International, 613p.

KRUG, F. J. (Ed.). 2008. *Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba: CENA/USP Série Técnica, 340p.

LI, Y.H.; SCHOONMAKER, J.E. 2003. Chemical composition and mineralogy of marine sediments. In: H.D.Holland and K.K.Turekian, *Treatise on Geochemistry, Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks*, v. 7, 1-35.

LIDE, D.R. (Ed.). 2010. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: CRC Press, 2804p.

MAKISHIMA, A.; NAKAMURA, E. 1997. Suppression of matrix, in ICP-MS by high power operation of ICP: Application to precise determination of Rb, Sr, Cs, Ba, REE, Th and U at  $\text{ng g}^{-1}$  level in milligram silicate samples. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* v. **21**, 307-319.

MASON, B.; MOORE, C. M. 1982. *Principles of Geochemistry*. New York, Wiley, 352p.

MAY, THOMAS W.; WIEDMAYER, R. H. 1998. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, v. **19**(5), 150-155.

MANIAR, P.D., PICOLI, P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, v. **101**, 635-643.

MESCHEDE, M. 1986. A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y diagram. *Chemical Geology*, v. **56**, 207-218.

MILLS, B.; QI, H. S. 1996. On the formation mechanism of adherent layer on a cutting tool. *Wear*, v. **198**, 192-196.

MONTASER, A. (Ed.) *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Washington: Wiley-VCH, 1998. 964p.

MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T.; HAUKKA, M. 1999. Development of fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociencias, São Paulo University. *Revista Brasileira de Geociências*. **v.29**, 441-446.

MÜLLEN, E.D. 1983. MnO/TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planetary Science Letters*, **v. 62**, 53-62.

NATHAN, S. 1976. Geochemistry of the Greenland Group (Early Ordovician), *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, **v. 19**, 683-706.

NAVARRO, M.S. 2004. *A implantação de rotina, e seu refinamento, para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhoporanga (PR)*. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44135/tde15052008-084945](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44135/tde15052008-084945)>.

NAVARRO, M.S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C.B.; GIRARDI, V.A.V. 2008. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: testing the efficiency of microwave oven sample decomposition procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **v. 32**, 167-180.

NISBET E. G.; DIETRICH V. J.; ESENWEIN A. 1979. Routine trace element determination in silicate minerals and rocks by X-ray fluorescence. *Fortschritte der Mineralogie*, **v.57**, 264-279.

PALME, H.; O'NEILL, H.ST.C. 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. In: The Mantle and Core (ed. R.W.Carlson), v. 2 *Treatise on Geochemistry* (eds. H.D. Holland and K.K. Turekian), Elsevier-Pergamon, Oxford, 1-38.

PAUWELS, J.; HOFMANN, C.; VANDERCASTEELE, C. 1994. On the usefulness of SS-ZAAS for the microhomogeneity control of CRM's. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, v. 348, 418-421.

PEARCE, J.A.; CANN, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis. *Earth Planetary Sciences Letters*, v. 19, 290-300.

PEARCE J.A. 1975. Basalt geochemistry used to investigate past tectonic environments on Cyprus. *Tectonophysics*, v. 25, 41-67.

PEARCE, T.H.; GORMAN, B.E.; BIRKETT T.C. 1975. The  $TiO_2$ - $K_2O$ - $P_2O_5$  diagram: a method of discriminating between oceanic and non-oceanic basalts. *Earth Planetary Sciences Letters*, v. 24, 419-426.

PEARCE, T.H.; GORMAN, B.E.; BIRKETT, T.C. 1977. The relationship between major element chemistry and tectonic environment of basic and intermediate volcanic rocks. *Earth Planetary Sciences Letters*, v.36, 121-132.

PEARCE, J. A.; HARRIS, N. B. W.; TINDLE, A. G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, v. 25, 956-983.

POTTS, P. J. 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. 2d. edition. London: Blackie and Sons. 622 p.

RACZEK, I., STOLL, B., HOFMANN, A.W., JOCHUM, K.P. 2001. High-precision trace element data for the USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* v. **25**, 77-86.

ROLLINSON, H. 1993. *Using Geochemical Data*. New York. Longman Scientific & Technical, 352 p.

ROSSBACH, M.; OSTAPCZUCK, P.; EMONS, H. 1998. Microhomogeneity of candidate reference materials: Comparison of solid sampling Zeeman-AAS with INAA. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, v. 360, 380-383.

RUDNICK, R.L.; GAO, S. 2003. Composition of the continental crust. In: H.D.Holland and K.K. Turekian: *Treatise on Geochemistry, The Crust*, v. **3**, 1-64.

SCOTT, R.H.; FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N.; NIXON, D. E. 1974. Inductively coupled plasma optical emission analytical spectrometry. *Analytical Chemistry* v. **46**, 75-80.

SUN, F.; Li, Z.; JIANG, D.; CHEN, B. 1998. Adhering wear mechanism of cemented carbide cutter in the intervallic cutting of satinless steel. *Wear*, v. **214**, 79-82.

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell Scientific Publications, 312 p.

THOMAS, I.L.; HAUKKA, M. T. 1978. XRF determination of trace and major elements using a single-fused disc. *Chemical Geology*, **v.21**, 39-50.

THOMPSON, G.; BANKSTON, D. C. 1970. Sample contamination from grinding and sieving determined by emission spectrometry. *Applied Spectroscopy*, **v.24**, 210-219.

TOLG, G. 1993. Problems and trends in extreme trace analysis for the elements. *Anal. Chim. Acta.*, **v.283**, 3-18.

YODER, H.S.; TILLEY, C.E. 1962. Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology* **v. 3**, 342-532.

WERNICK, E. 2004. Rochas magmáticas. *Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica*. São Paulo, Edit. Unesp, 655p.

WHALEN, J.B.; CURRIE, K.L.; CHAPPELL, B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **v. 95**, 407-419.

WILSON, M. 1989. *Igneous Petrogenesis. A Global Tectonic Approach*. London, Unwin & Hyman, 466 p.

WOOD, D.A.; JORON, J.L.; TREUIL, M. 1979. A re-appraisal of the use of trace elements to classify and discriminate between magma series erupted in different tectonic settings. *Earth Planetary Sciences Letters*, **v. 45**, 326-336.

ZEISLER, R. 1998. Reference material for small-sample analysis. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, v. **360**, 376-379.

## ANEXO A - Resultados TotalQuant por ICP-MS - Contaminação primária

ppm	Campo	Li TQ	Be TQ	B TQ	C TQ	Na TQ	Mg TQ	Al TQ	K TQ	Ca TQ	Sc TQ	Ti TQ	V TQ	Cr TQ	Mn TQ	Fe TQ	Co TQ	Ni TQ	Cu TQ
09-745a	br1 agata	0,81	0,00	0,06	4,76	37,6	4,72	50,2	17,2	0,00	0,00	4,99	0,21	25,1	14,8	469	0,14	1,39	2,91
09-745b	br1 agata	0,82	0,00	0,10	1,36	22,0	4,68	46,4	12,9	0,00	0,00	4,95	0,12	11,7	13,9	234	0,10	1,25	2,71
09-745c	br1 agata	0,80	0,00	0,05	5,55	24,4	5,27	52,0	13,3	16,1	0,00	5,35	0,20	22,3	27,1	432	0,17	1,33	3,13
<b>média</b>		<b>0,81</b>	<b>0,00</b>	<b>0,07</b>	<b>3,89</b>	<b>28,0</b>	<b>4,89</b>	<b>49,5</b>	<b>14,5</b>	<b>5,38</b>	<b>0,00</b>	<b>5,10</b>	<b>0,18</b>	<b>19,7</b>	<b>18,6</b>	<b>378</b>	<b>0,14</b>	<b>1,32</b>	<b>2,92</b>
<b>sd</b>		<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>2,23</b>	<b>8,4</b>	<b>0,33</b>	<b>2,9</b>	<b>2,41</b>	<b>9,32</b>	<b>0,00</b>	<b>0,22</b>	<b>0,05</b>	<b>7,0</b>	<b>7,4</b>	<b>126</b>	<b>0,03</b>	<b>0,07</b>	<b>0,21</b>
09-748a	br2 agata	0,98	0,00	0,51	38,59	54,2	26,0	72,8	33,1	0,00	0,06	5,78	0,09	0,73	0,75	37,4	0,87	0,91	0,91
09-748a	br2 agata	1,09	0,01	0,68	49,36	56,0	26,1	71,6	28,6	98,1	0,06	5,45	0,08	0,78	0,77	37,3	0,86	0,86	0,94
09-748b	br2 agata	1,04	0,00	0,07	4,88	28,9	5,92	39,5	9,77	0,00	0,03	7,06	0,05	0,60	0,60	16,2	0,81	0,42	0,46
09-748c	br2 agata	1,02	0,01	0,18	0,00	19,3	5,73	36,4	8,38	0,00	0,00	4,23	0,05	0,22	0,34	15,1	0,82	0,15	0,50
<b>média</b>		<b>1,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,36</b>	<b>23,21</b>	<b>39,6</b>	<b>15,9</b>	<b>55,1</b>	<b>20,0</b>	<b>24,5</b>	<b>0,04</b>	<b>5,63</b>	<b>0,07</b>	<b>0,58</b>	<b>0,61</b>	<b>26,5</b>	<b>0,84</b>	<b>0,59</b>	<b>0,70</b>
<b>sd</b>		<b>0,04</b>	<b>0,00</b>	<b>0,28</b>	<b>24,46</b>	<b>18,4</b>	<b>1,17</b>	<b>19,8</b>	<b>12,7</b>	<b>49,0</b>	<b>0,03</b>	<b>1,16</b>	<b>0,02</b>	<b>0,25</b>	<b>0,20</b>	<b>12,5</b>	<b>0,03</b>	<b>0,37</b>	<b>0,26</b>
09-751a	prensa agata	0,79	0,01	0,29	14,38	15,5	4,94	33,9	8,63	0,00	0,00	5,59	0,06	0,56	9,04	50,9	0,07	0,24	0,56
09-751b	prensa agata	0,79	0,00	0,10	0,00	34,8	5,12	33,2	10,4	0,00	0,01	5,66	0,05	1,14	9,63	50,7	0,07	0,34	0,59
09-751c	prensa agata	0,85	0,01	0,03	9,56	15,5	5,30	35,0	8,22	17,9	0,01	5,35	0,06	0,77	13,1	67,6	0,08	0,40	0,58
<b>média</b>		<b>0,81</b>	<b>0,01</b>	<b>0,14</b>	<b>7,98</b>	<b>21,9</b>	<b>5,12</b>	<b>34,0</b>	<b>9,07</b>	<b>5,98</b>	<b>0,01</b>	<b>5,53</b>	<b>0,06</b>	<b>0,82</b>	<b>10,6</b>	<b>56,4</b>	<b>0,07</b>	<b>0,33</b>	<b>0,58</b>
<b>sd</b>		<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0,14</b>	<b>7,32</b>	<b>11,1</b>	<b>0,18</b>	<b>0,9</b>	<b>1,14</b>	<b>10,4</b>	<b>0,01</b>	<b>0,16</b>	<b>0,01</b>	<b>0,30</b>	<b>2,2</b>	<b>9,7</b>	<b>0,01</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>
09-746a	br1 CW	0,86	0,00	0,39	32,8	40,4	5,25	40,8	16,1	0,00	0,02	4,36	0,12	8,84	11,8	163	10,4	2,10	2,24
09-746b	br1 CW	0,91	0,00	0,13	3,65	29,9	4,06	37,9	11,1	13,2	0,00	3,97	0,17	13,59	46,6	283	96,9	2,65	2,16
09-746c	br1 CW	0,94	0,01	0,54	50,4	28,6	7,21	53,2	12,2	0,00	0,06	5,39	0,15	8,97	8,98	148	102	2,40	2,00
<b>média</b>		<b>0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>0,35</b>	<b>28,9</b>	<b>33,0</b>	<b>5,51</b>	<b>43,9</b>	<b>13,1</b>	<b>4,39</b>	<b>0,03</b>	<b>4,57</b>	<b>0,15</b>	<b>10,47</b>	<b>22,5</b>	<b>198</b>	<b>101</b>	<b>2,38</b>	<b>2,13</b>
<b>sd</b>		<b>0,04</b>	<b>0,00</b>	<b>0,21</b>	<b>23,6</b>	<b>6,5</b>	<b>1,59</b>	<b>8,1</b>	<b>2,6</b>	<b>7,61</b>	<b>0,03</b>	<b>0,73</b>	<b>0,02</b>	<b>2,70</b>	<b>20,9</b>	<b>74</b>	<b>3,5</b>	<b>0,28</b>	<b>0,12</b>
09-749a	br2 CW	1,10	0,00	0,32	40,3	12,6	6,59	52,4	10,6	0,00	0,19	3,83	0,07	1,87	0,53	22,1	91,3	1,66	0,80
09-749b	br2 CW	1,13	0,00	0,74	44,6	20,2	6,99	47,7	14,1	27,2	0,14	3,87	0,08	1,11	0,44	18,4	86,6	1,42	0,54
09-749c	br2 CW	1,13	0,00	0,14	53,0	17,3	6,92	48,6	12,1	0,00	0,12	4,10	0,09	1,57	0,53	22,4	86,5	1,66	0,56
<b>média</b>		<b>1,12</b>	<b>0,00</b>	<b>0,40</b>	<b>45,9</b>	<b>16,7</b>	<b>6,83</b>	<b>49,6</b>	<b>12,3</b>	<b>9,06</b>	<b>0,15</b>	<b>3,93</b>	<b>0,08</b>	<b>1,52</b>	<b>0,50</b>	<b>21,0</b>	<b>88,1</b>	<b>1,58</b>	<b>0,63</b>
<b>sd</b>		<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,31</b>	<b>6,5</b>	<b>3,9</b>	<b>0,21</b>	<b>2,5</b>	<b>1,81</b>	<b>15,7</b>	<b>0,04</b>	<b>0,14</b>	<b>0,01</b>	<b>0,38</b>	<b>0,05</b>	<b>2,2</b>	<b>2,7</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>
09-752a	Prensa CW	0,91	0,00	0,01	26,7	21,1	7,61	44,5	10,8	0,00	0,10	6,51	0,11	1,54	9,47	56,7	91,0	1,29	0,60
09-752b	Prensa CW	0,92	0,00	0,30	9,37	15,1	7,27	38,1	8,71	0,00	0,13	6,33	0,09	1,47	9,75	55,5	85,9	1,53	0,62
09-752c	Prensa CW	0,95	0,00	0,33	10,4	14,5	6,36	39,9	8,35	12,7	0,20	6,37	0,09	1,40	9,74	52,9	83,1	1,47	0,56
<b>média</b>		<b>0,93</b>	<b>0,00</b>	<b>0,21</b>	<b>15,5</b>	<b>16,9</b>	<b>7,08</b>	<b>40,8</b>	<b>9,30</b>	<b>4,24</b>	<b>0,14</b>	<b>6,40</b>	<b>0,09</b>	<b>1,47</b>	<b>9,65</b>	<b>55,0</b>	<b>86,7</b>	<b>1,43</b>	<b>0,59</b>
<b>sd</b>		<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,18</b>	<b>9,7</b>	<b>3,6</b>	<b>0,65</b>	<b>3,3</b>	<b>1,34</b>	<b>7,34</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,01</b>	<b>0,07</b>	<b>0,16</b>	<b>1,9</b>	<b>4,0</b>	<b>0,13</b>	<b>0,03</b>
09-747a	br1 FeCr	0,96	0,00	0,48	0,00	85,3	6,48	49,4	17,2	0,00	0,25	4,48	1,92	365	23,760	1713	0,59	7,32	5,91
09-747b	br1 FeCr	0,87	0,00	0,73	10,7	15,8	6,71	49,8	11,8	0,00	0,20	5,69	1,98	363	25,820	1673	0,55	5,07	5,31
09-747c	br1 FeCr	0,87	0,00	0,55	0,00	18,2	5,52	47,6	11,3	10,3	0,24	5,15	2,06	351	204,803	2077	0,89	7,83	5,69
<b>média</b>		<b>0,90</b>	<b>0,00</b>	<b>0,59</b>	<b>3,55</b>	<b>39,7</b>	<b>6,24</b>	<b>48,9</b>	<b>13,4</b>	<b>3,42</b>	<b>0,23</b>	<b>5,11</b>	<b>1,99</b>	<b>359</b>	<b>84,794</b>	<b>1821</b>	<b>0,68</b>	<b>6,74</b>	<b>5,64</b>
<b>sd</b>		<b>0,05</b>	<b>0,00</b>	<b>0,13</b>	<b>6,15</b>	<b>39,4</b>	<b>0,63</b>	<b>1,2</b>	<b>3,30</b>	<b>5,93</b>	<b>0,03</b>	<b>0,61</b>	<b>0,07</b>	<b>8</b>	<b>103,935</b>	<b>223</b>	<b>0,18</b>	<b>1,47</b>	<b>0,31</b>
09-750a	br2 FeCr	1,04	0,00	0,64	0,00	28,5	24,13	37,8	6,19	4,85	0,28	3,49	1,48	268	8,115	1125	0,77	3,65	2,38
09-750b	br2 FeCr	1,36	0,00	0,44	36,0	17,6	10,76	79,7	4,61	11,9	0,17	8,79	1,61	294	8,539	1192	0,82	3,55	2,56
09-750c	br2 FeCr	1,06	0,00	0,23	0,00	14,2	5,15	36,7	4,53	0,00	0,09	2,58	1,57	289	8,602	1188	0,79	3,81	2,62
<b>média</b>		<b>1,15</b>	<b>0,00</b>	<b>0,44</b>	<b>12,0</b>	<b>20,1</b>	<b>13,35</b>	<b>51,4</b>	<b>5,11</b>	<b>5,59</b>	<b>0,18</b>	<b>4,96</b>	<b>1,56</b>	<b>284</b>	<b>8,418</b>	<b>1168</b>	<b>0,79</b>	<b>3,67</b>	<b>2,52</b>
<b>sd</b>		<b>0,18</b>	<b>0,00</b>	<b>0,21</b>	<b>20,8</b>	<b>7,5</b>	<b>9,75</b>	<b>24,5</b>	<b>0,94</b>	<b>5,99</b>	<b>0,09</b>	<b>3,35</b>	<b>0,07</b>	<b>13</b>	<b>0,265</b>	<b>37</b>	<b>0,03</b>	<b>0,13</b>	<b>0,13</b>
09-753a	Prensa FeCr	0,83	0,00	0,54	0,00	21,0	6,00	40,3	6,38	0,00	0,03	5,17	1,42	255	16,800	1078	0,39	3,13	2,24
09-753b	Prensa FeCr	0,85	0,00	0,31	0,00	17,3	6,74	43,7	8,30	0,00	0,02	5,66	1,56	285	17,395	1225	0,44	3,99	4,59
09-753c	Prensa FeCr	0,88	0,00	0,39	8,44	18,3	5,61	41,0	7,75	0,00	0,02	5,19	1,55	287	20,020	1220	0,44	3,83	2,59
<b>média</b>		<b>0,85</b>	<b>0,00</b>	<b>0,41</b>	<b>2,81</b>	<b>18,9</b>	<b>6,12</b>	<b>41,7</b>	<b>7,47</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>5,34</b>	<b>1,51</b>	<b>276</b>	<b>18,072</b>	<b>1174</b>	<b>0,43</b>	<b>3,65</b>	<b>3,14</b>
<b>sd</b>		<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0,12</b>	<b>4,88</b>	<b>1,9</b>	<b>0,58</b>	<b>1,8</b>	<b>0,99</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,28</b>	<b>0,08</b>	<b>18</b>	<b>1,713</b>	<b>84</b>	<b>0,03</b>	<b>0,46</b>	<b>1,26</b>
branco 1		0,07	0,00	0,54	0,00	20,6	3,86	16,7	3,61	0,00	0,05	1,08	0,03	0,39	0,26	3,6	0,03	0,35	0,23
branco 2		0,01	0,00	0,18	0,00	31,2	4,10	14,1	8,63	0,00	0,00	1,51	0,03	0,22	0,21	8,6	0,01	0,37	0,34
branco 3		0,01	0,00	0,29	0,00	32,4	4,11	13,8	8,23	14,7	0,00	1,47	0,03	0,24	0,21	9,0	0,01	0,24	0,34
<b>média</b>		<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0,33</b>	<b>0,00</b>	<b>28,1</b>	<b>4,02</b>	<b>14,87</b>	<b>6,82</b>	<b>4,88</b>	<b>0,02</b>	<b>1,35</b>	<b>0,03</b>	<b>0,28</b>	<b>0,22</b>	<b>7,05</b>	<b>0,02</b>	<b>0,32</b>	<b>0,30</b>
<b>GH CQ</b>	<b>obtido</b>	<b>48,1</b>	<b>5,0</b>	<b>1,3</b>	<b>9,9</b>	<b>38259</b>	<b>137</b>	<b>n.a.</b>	<b>27074</b>	<b>n.a.</b>	<b>0,54</b>	<b>395</b>	<b>0,4</b>	<b>2,14</b>	<b>329</b>	<b>4807</b>	<b>0,24</b>	<b>0,75</b>	<b>2,27</b>
<b>GH CQ</b>	<b>esperado</b>	<b>45±5</b>	<b>5.5±0.8</b>			<b>28559±519</b>	<b>180.9±90</b>												

### ANEXO B - Resultados das determinações quantitativas por ICP-OES - Contaminação primária

ppm na amostra	Campo	Na OES	Mg OES	Al OES	K OES	Ca OES	Ba OES	Ti OES	V OES	Cr OES	Mn OES	Fe OES	Co OES	Ni OES	Cu OES	Zn OES	Sr OES
09-745a	br1 agata	<50	<5.0	37,9	<50	<100	5,82	6,36	<1.10	25,8	12,5	797	<0.60	<1.10	5,01	3,84	<2.50
09-745b	br1 agata	<50	<5.0	33,1	<50	<100	8,91	5,75	<1.10	11,7	13,7	383	<0.60	<1.10	4,39	4,59	<2.50
09-745c	br1 agata	<50	<5.0	38,4	<50	<100	5,55	6,64	<1.10	22,7	12,7	730	<0.60	<1.10	5,06	4,06	<2.50
<b>média</b>				<b>36,5</b>			<b>6,76</b>	<b>6,25</b>		<b>20,1</b>	<b>12,9</b>	<b>637</b>			<b>4,82</b>	<b>4,17</b>	
<b>sd</b>				<b>2,9</b>			<b>1,86</b>	<b>0,45</b>		<b>7,4</b>	<b>0,7</b>	<b>222</b>			<b>0,37</b>	<b>0,39</b>	
09-748a	br2 agata																
09-748a	br2 agata	<50	8,38	54,6	<50	<100	<5.00	5,68	<1.10	0,65	<5.00	53,1	<0.60	<1.10	1,68	4,51	<2.50
09-748b	br2 agata	<50	7,79	28,7	<50	<100	<5.00	8,30	<1.10	0,60	<5.00	23,0	<0.60	<1.10	2,47	5,36	<2.50
09-748c	br2 agata	<50	<5.0	25,4	<50	<100	<5.00	4,77	<1.10	<0.50	<5.00	20,4	<0.60	<1.10	2,27	3,80	<2.50
<b>média</b>			<b>8,08</b>	<b>36,2</b>				<b>6,25</b>		<b>0,63</b>		<b>32,2</b>			<b>2,14</b>	<b>4,56</b>	
<b>sd</b>			<b>4,68</b>	<b>16,0</b>				<b>1,83</b>		<b>0,36</b>		<b>18,2</b>			<b>0,41</b>	<b>0,78</b>	
09-751a	prensa agata	<50	<5.0	23,4	<50	<100	7,65	6,75	<1.10	<0.50	18,4	84,3	<0.60	<1.10	2,94	3,86	<2.50
09-751b	prensa agata	<50	<5.0	23,1	<50	<100	6,47	6,68	<1.10	0,70	15,1	79,1	<0.60	<1.10	2,90	3,01	<2.50
09-751c	prensa agata	<50	<5.0	22,9	<50	<100	6,98	6,08	<1.10	0,62	17,9	105	<0.60	<1.10	2,33	3,62	<2.50
<b>média</b>				<b>23,1</b>			<b>7,04</b>	<b>6,50</b>		<b>0,66</b>	<b>17,1</b>	<b>89,3</b>			<b>2,72</b>	<b>3,49</b>	
<b>sd</b>				<b>0,3</b>			<b>0,59</b>	<b>0,37</b>		<b>0,38</b>	<b>1,8</b>	<b>13,5</b>			<b>0,34</b>	<b>0,44</b>	
09-746a	br1 CW	<50	<5.0	26,8	<50	<100	6,04	4,70	<1.10	7,93	6,80	239	82,4	<1.10	2,93	5,16	<2.50
09-746b	br1 CW	<50	5,90	27,1	<50	<100	6,37	4,55	<1.10	13,5	8,04	461	82,7	1,23	4,17	5,91	<2.50
09-746c	br1 CW	<50	<5.0	37,3	<50	<100	5,30	5,50	<1.10	8,52	6,94	220	79,3	<1.10	2,81	5,18	<2.50
<b>média</b>			<b>5,90</b>	<b>30,4</b>			<b>5,91</b>	<b>4,92</b>		<b>10,0</b>	<b>7,26</b>	<b>306</b>	<b>81,5</b>	<b>1,23</b>	<b>3,30</b>	<b>5,42</b>	
<b>sd</b>			<b>3,41</b>	<b>6,0</b>			<b>0,55</b>	<b>0,51</b>		<b>3,1</b>	<b>0,68</b>	<b>134</b>	<b>1,9</b>	<b>0,71</b>	<b>0,75</b>	<b>0,43</b>	
09-749a	br2 CW	<50	8,46	36,3	<50	<100	<5.00	3,70	<1.10	1,49	<5.00	25,9	72,4	<1.10	0,68	4,02	<2.50
09-749b	br2 CW	<50	7,88	32,9	<50	<100	<5.00	4,00	<1.10	0,80	<5.00	20,9	68,3	<1.10	0,75	4,85	<2.50
09-749c	br2 CW	<50	5,34	33,7	<50	<100	<5.00	4,06	<1.10	0,97	<5.00	28,3	68,5	1,14	<0.60	3,82	<2.50
<b>média</b>			<b>7,22</b>	<b>34,3</b>				<b>3,92</b>		<b>1,09</b>		<b>25,0</b>	<b>69,8</b>	<b>1,14</b>	<b>0,71</b>	<b>4,23</b>	
<b>sd</b>			<b>1,66</b>	<b>1,8</b>				<b>0,19</b>		<b>0,36</b>		<b>3,8</b>	<b>2,3</b>	<b>0,66</b>	<b>0,41</b>	<b>0,54</b>	
09-752a	Prensa CW	<50	<5.0	31,0	<50	<100	7,35	7,17	<1.10	1,19	10,7	83,9	75,0	<1.10	<0.60	3,43	<2.50
09-752b	Prensa CW	<50	<5.0	27,5	<50	<100	<5.00	7,16	<1.10	1,22	8,80	92,5	74,8	<1.10	<0.60	2,71	<2.50
09-752c	Prensa CW	<50	<5.0	31,4	<50	<100	<5.00	7,94	<1.10	1,38	10,0	92,9	74,8	<1.10	0,62	3,03	<2.50
<b>média</b>				<b>30,0</b>			<b>7,35</b>	<b>7,42</b>		<b>1,26</b>	<b>9,85</b>	<b>89,8</b>	<b>74,9</b>		<b>0,62</b>	<b>3,06</b>	
<b>sd</b>				<b>2,1</b>			<b>4,24</b>	<b>0,45</b>		<b>0,10</b>	<b>0,97</b>	<b>5,1</b>	<b>0,1</b>		<b>0,36</b>	<b>0,36</b>	
09-747a	br1 FeCr	<50	31,3	45,1	<50	<100	6,13	6,39	1,91	384	21,5	3100	<0.60	7,40	7,10	2,96	<2.50
09-747b	br1 FeCr	<50	39,7	44,4	<50	<100	6,89	8,35	2,05	367	26,9	2962	<0.60	5,06	6,08	7,65	<2.50
09-747c	br1 FeCr	<50	30,1	47,0	<50	<100	5,33	7,51	2,31	394	22,6	4097	<0.60	8,28	7,35	6,23	<2.50
<b>média</b>			<b>33,7</b>	<b>45,5</b>			<b>6,12</b>	<b>7,42</b>	<b>2,09</b>	<b>382</b>	<b>23,7</b>	<b>3387</b>		<b>6,91</b>	<b>6,84</b>	<b>5,61</b>	
<b>sd</b>			<b>5,3</b>	<b>1,4</b>			<b>0,78</b>	<b>0,98</b>	<b>0,20</b>	<b>13</b>	<b>2,9</b>	<b>619</b>		<b>1,67</b>	<b>0,67</b>	<b>2,40</b>	
09-750a	br2 FeCr	<50	<5.0	43,6	<50	<100	6,49	5,93	2,01	362	10,2	2675	0,68	4,70	8,00	4,95	<2.50
09-750b	br2 FeCr	<50	<5.0	92,4	<50	<100	5,72	14,6	1,78	364	9,37	2574	0,71	4,66	7,80	9,59	<2.50
09-750c	br2 FeCr	<50	<5.0	38,2	<50	<100	9,35	4,56	2,07	363	9,95	2555	<0.60	4,80	7,86	4,71	<2.50
<b>média</b>				<b>58,1</b>			<b>7,19</b>	<b>8,37</b>	<b>1,96</b>	<b>363</b>	<b>9,82</b>	<b>2601</b>	<b>0,69</b>	<b>4,72</b>	<b>7,89</b>	<b>6,42</b>	
<b>sd</b>				<b>29,9</b>			<b>1,91</b>	<b>5,46</b>	<b>0,15</b>	<b>1</b>	<b>0,41</b>	<b>64</b>	<b>0,40</b>	<b>0,08</b>	<b>0,10</b>	<b>2,75</b>	
09-753a	Prensa FeCr	<50	<5.0	43,9	<50	<100	<5.00	9,09	1,67	325	20,6	2400	<0.60	4,02	8,47	4,90	<2.50
09-753b	Prensa FeCr	<50	<5.0	41,1	<50	<100	<5.00	8,80	1,59	321	14,6	2394	<0.60	4,09	7,46	1,08	<2.50
09-753c	Prensa FeCr	<50	<5.0	37,2	<50	<100	<5.00	8,11	1,64	306	18,7	2300	<0.60	3,93	4,81	4,21	<2.50
<b>média</b>				<b>40,7</b>				<b>8,67</b>	<b>1,63</b>	<b>318</b>	<b>18,0</b>	<b>2365</b>		<b>4,01</b>	<b>6,91</b>	<b>3,40</b>	
<b>sd</b>				<b>3,4</b>				<b>0,51</b>	<b>0,04</b>	<b>10</b>	<b>3,1</b>	<b>56</b>		<b>0,08</b>	<b>1,89</b>	<b>2,04</b>	
branco 16-09		<50	<5.0	<18	<50	<100	<5.00	1,41	<1.10	<0.50	<5.00	12,8	<0.60	<1.10	2,14	1,32	<2.50
branco amostra		<50	<5.0	<18	<50	<100	<5.00	1,68	<1.10	<0.50	<5.00	14,0	<0.60	<1.10	2,01	3,06	<2.50
<b>média</b>								<b>1,54</b>				<b>13,4</b>			<b>2,08</b>	<b>2,19</b>	
<b>GH CQ</b>	<b>obtido</b>							479	<1.10	5,0			<0.60	<1.10	7,33		
<b>GH CQ</b>	<b>esperado</b>							<b>480±60</b>	<b>5±3</b>	<b>3±1</b>			<b>0.3±0.1</b>	<b>3±1.5</b>	<b>3±1.5</b>		
LD na amostra (3s)		50	5,0	18,0	50	100	5,0	0,50	1,10	0,50	5,00	0,500	0,60	1,10	0,60	1,00	2,50

### ANEXO C - Resultados das determinações quantitativas por ICP-MS - Contaminação primária

ppm na amostra	Campo	Sc MS	Y MS	Zr MS	Nb MS	Mo MS	Ta MS	W MS	Pb MS	Th MS	U MS
09-745a	br1 agata	0,30	0,06	0,49	0,11	3,21	0,02	<0,03	<0,02	0,01	<0,01
09-745b	br1 agata	0,21	0,05	0,40	0,05	1,22	0,02	<0,03	<0,02	0,01	<0,01
09-745c	br1 agata	0,23	0,04	0,43	0,09	2,50	0,02	<0,03	0,02	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,25</b>	<b>0,05</b>	<b>0,44</b>	<b>0,08</b>	<b>2,31</b>	<b>0,02</b>		<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>1,01</b>	<b>0,00</b>		<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	
09-748a	br2 agata										
09-748a	br2 agata	<0,13	0,06	0,48	<0,05	<0,05	<0,02	4,33	0,14	0,05	0,01
09-748b	br2 agata	0,21	0,02	1,22	0,05	<0,05	<0,02	3,26	<0,02	0,01	<0,01
09-748c	br2 agata	<0,13	0,05	0,46	<0,05	<0,05	<0,02	2,60	<0,02	0,00	<0,01
<b>média</b>		<b>0,21</b>	<b>0,04</b>	<b>0,72</b>	<b>0,05</b>			<b>3,40</b>	<b>0,14</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
<b>sd</b>		<b>0,12</b>	<b>0,02</b>	<b>0,43</b>	<b>0,03</b>			<b>0,87</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
09-751a	prensa agata	0,33	0,03	0,38	0,12	<0,05	0,06	0,37	0,21	0,01	<0,01
09-751b	prensa agata	0,14	0,04	0,37	0,08	<0,05	1,86	<0,03	<0,02	0,01	<0,01
09-751c	prensa agata	<0,13	0,08	0,74	<0,05	<0,05	<0,02	<0,03	0,07	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,24</b>	<b>0,05</b>	<b>0,49</b>	<b>0,10</b>		<b>0,96</b>	<b>0,37</b>	<b>0,14</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,17</b>	<b>0,02</b>	<b>0,21</b>	<b>0,06</b>		<b>1,06</b>	<b>0,21</b>	<b>0,11</b>	<b>0,00</b>	
09-746a	br1 CW	<0,13	0,03	0,44	0,67	0,82	2,39	1009	0,03	0,01	<0,01
09-746b	br1 CW	0,18	0,03	0,43	0,70	0,99	2,51	1018	0,24	<0,01	<0,01
09-746c	br1 CW	<0,13	0,04	1,20	0,74	0,67	2,72	1075	0,09	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,18</b>	<b>0,03</b>	<b>0,69</b>	<b>0,70</b>	<b>0,83</b>	<b>2,54</b>	<b>1034</b>	<b>0,12</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,10</b>	<b>0,01</b>	<b>0,44</b>	<b>0,03</b>	<b>0,16</b>	<b>0,17</b>	<b>36</b>	<b>0,11</b>	<b>0,00</b>	
09-749a	br2 CW	<0,13	0,02	0,38	0,65	<0,05	2,48	997	0,05	0,01	<0,01
09-749b	br2 CW	<0,13	0,02	0,27	0,63	<0,05	2,40	938	0,05	<0,01	<0,01
09-749c	br2 CW	<0,13	0,03	0,33	0,63	<0,05	2,40	937	0,16	0,01	<0,01
<b>média</b>			<b>0,03</b>		<b>0,64</b>		<b>2,42</b>	<b>957</b>	<b>0,09</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>			<b>0,01</b>		<b>0,01</b>		<b>0,05</b>	<b>35</b>	<b>0,06</b>	<b>0,00</b>	
09-752a	Prensa CW	<0,13	0,03	0,36	0,67	<0,05	2,53	977	0,22	0,02	<0,01
09-752b	Prensa CW	<0,13	0,03	0,55	0,65	<0,05	2,54	1000	0,15	0,01	<0,01
09-752c	Prensa CW	<0,13	0,03	0,35	0,66	<0,05	2,53	997	0,08	0,01	<0,01
<b>média</b>			<b>0,03</b>	<b>0,42</b>	<b>0,66</b>		<b>2,53</b>	<b>991</b>	<b>0,15</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>			<b>0,00</b>	<b>0,11</b>	<b>0,01</b>		<b>0,00</b>	<b>13</b>	<b>0,07</b>	<b>0,01</b>	
09-747a	br1 FeCr	<0,13	0,04	0,39	0,08	4,41	<0,02	6,40	0,10	0,01	<0,01
09-747b	br1 FeCr	<0,13	0,04	0,52	0,06	3,56	<0,02	6,80	0,02	0,01	<0,01
09-747c	br1 FeCr	0,50	0,08	0,38	0,08	4,07	0,02	6,36	0,12	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,50</b>	<b>0,05</b>	<b>0,43</b>	<b>0,07</b>	<b>4,01</b>	<b>0,02</b>	<b>6,52</b>	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,29</b>	<b>0,02</b>	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>	<b>0,43</b>	<b>0,01</b>	<b>0,24</b>	<b>0,05</b>	<b>0,00</b>	
09-750a	br2 FeCr	1,23	0,04	0,26	<0,05	2,30	0,02	9,5	<0,02	0,00	<0,01
09-750b	br2 FeCr	0,85	0,03	0,49	<0,05	2,37	0,02	12,3	<0,02	0,01	<0,01
09-750c	br2 FeCr	0,83	0,03	0,40	<0,05	2,42	0,02	11,2	<0,02	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,97</b>	<b>0,03</b>	<b>0,38</b>		<b>2,37</b>	<b>0,02</b>	<b>11,0</b>		<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,23</b>	<b>0,01</b>	<b>0,11</b>		<b>0,06</b>	<b>0,00</b>	<b>1,4</b>		<b>0,00</b>	
09-753a	Prensa FeCr	0,63	0,05	0,46	<0,05	1,94	0,02	5,21	<0,02	0,01	<0,01
09-753b	Prensa FeCr	0,19	0,04	0,41	<0,05	1,96	<0,02	5,42	<0,02	0,01	<0,01
09-753c	Prensa FeCr	0,21	0,04	0,42	<0,05	1,86	<0,02	5,10	0,20	0,01	<0,01
<b>média</b>		<b>0,35</b>	<b>0,04</b>	<b>0,43</b>		<b>1,92</b>	<b>0,02</b>	<b>5,24</b>	<b>0,20</b>	<b>0,01</b>	
<b>sd</b>		<b>0,25</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>		<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,16</b>	<b>0,11</b>	<b>0,00</b>	
branco 16-09		<0,13	<0,01	<0,03	<0,05	<0,05	<0,02	0,07	<0,02	<0,01	<0,01
branco amostra		<0,13	<0,01	<0,03	<0,05	<0,05	<0,02	<0,03	<0,02	<0,01	0,01
<b>média</b>								<b>0,07</b>			<b>0,01</b>
<b>GH CQ</b>	obtido	2,80	79,3	142	93,4	1,79	4,79	1,82	43,5	92,5	20,8
<b>GH CQ</b>	esperado	<b>0,8±0,5</b>	<b>75±3</b>	<b>150±20</b>	<b>85±5</b>	<b>2±0,4</b>	<b>4,8±0,4</b>	<b>1,6±0,4</b>	<b>45±4,5</b>	<b>87±8</b>	<b>18±1</b>
LD na amostra (3s)		0,13	0,01	0,03	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01

## ANEXO D - Resultados TotalQuant por ICP-MS - Contaminação cruzada

ppm na amostra	Li	Be	B	C	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Sr	Y	Zr	
	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	TQ	
<b>Q4 cc / Prensa (1)</b>																									
09-1056a	<i>m. ágata / granito</i>	0,67	0,00	0,00	53,8	8,22	2,61	0,00	5,90	0,00	0,00	5,75	0,06	0,45	9,02	75,7	0,12	0,25	0,40	2,36	0,01	0,52	0,00	0,03	0,67
09-1056b	<i>m. ágata / granito</i>	0,74	0,00	0,00	38,5	8,02	6,45	171	7,09	0,00	0,00	7,25	0,09	0,42	8,03	76,5	0,05	0,34	0,44	2,14	0,03	0,55	1,03	0,05	0,74
09-1056c	<i>m. ágata / granito</i>	0,64	0,01	0,00	66,8	10,2	11,7	502	7,87	0,00	0,00	8,45	0,13	0,52	9,31	86,5	0,06	0,34	0,59	2,58	0,04	0,47	4,22	0,05	0,56
<b>média</b>		<b>0,69</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>53,0</b>	<b>8,82</b>	<b>6,92</b>	<b>224,2</b>	<b>6,95</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>7,15</b>	<b>0,09</b>	<b>0,46</b>	<b>8,78</b>	<b>79,6</b>	<b>0,08</b>	<b>0,31</b>	<b>0,48</b>	<b>2,36</b>	<b>0,03</b>	<b>0,51</b>	<b>1,75</b>	<b>0,04</b>	<b>0,66</b>
<b>sd</b>		<b>0,05</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>14,1</b>	<b>1,23</b>	<b>4,57</b>	<b>255,1</b>	<b>0,99</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,35</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,67</b>	<b>6,0</b>	<b>0,04</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,22</b>	<b>0,02</b>	<b>0,04</b>	<b>2,20</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>
09-1057a	<i>m. ágata / basalto</i>	0,68	0,00	0,00	50,9	6,80	9,38	0,00	5,54	0,00	0,00	10,2	0,11	0,45	7,98	84,2	0,06	1,15	1,79	3,22	0,01	0,54	0,00	0,03	0,79
09-1057b	<i>m. ágata / basalto</i>	3,99	0,00	9,08	42,5	6,16	7,83	0,00	5,74	0,00	0,00	10,8	0,11	0,45	8,17	94,4	0,08	0,26	0,54	2,55	0,01	0,56	0,00	0,03	0,85
09-1057c	<i>m. ágata / basalto</i>	0,68	0,00	0,00	34,7	7,38	8,14	0,00	6,55	0,00	0,00	11,7	0,11	0,42	9,14	90,8	0,07	0,31	0,77	3,20	0,01	0,56	0,00	0,03	0,85
<b>média</b>		<b>1,78</b>	<b>0,00</b>	<b>3,03</b>	<b>42,7</b>	<b>6,78</b>	<b>8,45</b>	<b>0,00</b>	<b>5,94</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>10,9</b>	<b>0,11</b>	<b>0,44</b>	<b>8,43</b>	<b>89,8</b>	<b>0,07</b>	<b>0,57</b>	<b>1,03</b>	<b>2,99</b>	<b>0,01</b>	<b>0,55</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,83</b>
<b>sd</b>		<b>1,91</b>	<b>0,00</b>	<b>5,24</b>	<b>8,1</b>	<b>0,61</b>	<b>0,82</b>	<b>0,00</b>	<b>0,53</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,8</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,62</b>	<b>5,2</b>	<b>0,01</b>	<b>0,50</b>	<b>0,66</b>	<b>0,38</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>
09-1058a	<i>m. CW / granito</i>	0,71	0,00	0,00	20,8	9,49	5,37	65,6	7,12	0,00	0,00	8,16	0,16	1,77	10,7	111	126	1,48	0,72	6,00	0,02	0,51	0,00	0,03	0,72
09-1058b	<i>m. CW / granito</i>	0,71	0,00	0,00	9,7	6,07	3,97	0,00	5,01	0,00	0,00	5,79	0,10	1,69	11,1	94,7	124	1,37	0,57	1,86	0,01	0,51	0,00	0,03	0,60
09-1058c	<i>m. CW / granito</i>	0,79	0,00	0,00	21,6	9,61	4,84	0,00	5,47	0,00	0,00	6,48	0,10	1,60	8,35	78,1	122	1,37	0,68	3,71	0,01	0,46	0,00	0,03	0,58
<b>média</b>		<b>0,73</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>17,3</b>	<b>8,39</b>	<b>4,73</b>	<b>21,9</b>	<b>5,87</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>6,81</b>	<b>0,12</b>	<b>1,69</b>	<b>10,0</b>	<b>94,5</b>	<b>124</b>	<b>1,40</b>	<b>0,66</b>	<b>3,86</b>	<b>0,01</b>	<b>0,49</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,63</b>
<b>sd</b>		<b>0,05</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>6,7</b>	<b>2,01</b>	<b>0,71</b>	<b>37,9</b>	<b>1,11</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1,22</b>	<b>0,04</b>	<b>0,09</b>	<b>1,5</b>	<b>16,2</b>	<b>2</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>	<b>2,08</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,08</b>
09-1059a	<i>m. CW / basalto</i>	0,92	0,01	0,00	81,5	15,2	23,4	862	7,34	0,00	0,00	12,6	0,28	2,24	9,49	105	187	2,19	0,86	4,12	0,07	0,52	7,67	0,08	0,90
09-1059b	<i>m. CW / basalto</i>	0,68	0,00	0,00	60,1	6,09	10,3	178	5,47	0,00	0,00	8,30	0,17	2,20	9,46	136	185	3,07	0,90	2,96	0,02	0,52	1,12	0,05	0,79
09-1059c	<i>m. CW / basalto</i>	0,72	0,00	0,00	69,1	5,02	6,93	0,00	3,94	0,00	0,00	7,12	0,13	2,27	12,2	112	188	2,16	0,53	1,39	0,01	0,52	0,00	0,04	0,80
<b>média</b>		<b>0,78</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>70,3</b>	<b>8,78</b>	<b>13,5</b>	<b>347</b>	<b>5,58</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>9,35</b>	<b>0,19</b>	<b>2,23</b>	<b>10,4</b>	<b>118</b>	<b>187</b>	<b>2,47</b>	<b>0,76</b>	<b>2,82</b>	<b>0,03</b>	<b>0,52</b>	<b>2,93</b>	<b>0,06</b>	<b>0,83</b>
<b>sd</b>		<b>0,13</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>10,8</b>	<b>5,61</b>	<b>8,7</b>	<b>455</b>	<b>1,71</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>2,90</b>	<b>0,07</b>	<b>0,03</b>	<b>1,5</b>	<b>17</b>	<b>2</b>	<b>0,52</b>	<b>0,20</b>	<b>1,37</b>	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>4,14</b>	<b>0,02</b>	<b>0,06</b>
branco		0,07	0,00	0,00	32,5	4,30	2,08	0,0	3,98	0,00	0,00	1,86	0,03	0,10	0,10	17,2	0,02	0,16	0,27	1,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07
GH		56,6	8,44	n.a.	77,4	23330	312	303773	28046	n.a.	0,00	1609	2,5	3,3	756	7857	0,46	1,47	4,18	64,9	24,5	2,97	8,3	95,5	247
<b>GH CQ</b>	<b>esperado</b>	<b>45±5</b>	<b>5,5±0,8</b>			<b>28559±519</b>	<b>180,9±90,4</b>		<b>39500±400</b>		<b>0,8±0,5</b>	<b>479,6±60</b>	<b>5±3</b>	<b>3±1</b>	<b>390±15</b>	<b>9370±490</b>	<b>0,3±0,1</b>	<b>3±1,5</b>	<b>3±1,5</b>	<b>55±5</b>	<b>23±1,5</b>	<b>2,0</b>	<b>8±2</b>	<b>75±3</b>	<b>150±20</b>

## ANEXO E - Resultados das determinações quantitativas por ICP-OES - Contaminação cruzada

ppm na amostra		Na	Mg	Al	K	Ca	Ba	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr
		OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES	OES
<b>Q4 cc / Prensa (1)</b>																	
09-1056a	<i>m. ágata / granito</i>	<50	<5	39	<50	<100	0,35	6,18	<1.10	0,75	9,2	78,7	<0.60	<1.10	3,01	2,45	<2.5
09-1056b	<i>m. ágata / granito</i>	<50	<5	113	<50	184	0,87	5,20	<1.10	0,55	8,1	75,7	<0.60	<1.10	3,60	2,20	<2.5
09-1056c	<i>m. ágata / granito</i>	<50	5,1	242	<50	179	1,18	4,75	<1.10	<0.50	9,5	87,3	<0.60	<1.10	3,34	2,58	<2.5
	<b>média</b>		5,1	131		182	0,80	5,38		0,65	8,92	80,6			3,32	2,41	
	<b>sd</b>		3,0	103		105	0,42	0,73		0,39	0,72	6,0			0,29	0,19	
09-1057a	<i>m. ágata / basalto</i>	<50	<5	38	<50	<100	0,39	7,84	<1.10	<0.50	8,3	84,1	<0.60	<1.10	4,49	3,37	<2.5
09-1057b	<i>m. ágata / basalto</i>	<50	<5	41	<50	<100	0,20	8,22	<1.10	<0.50	8,4	93,5	<0.60	<1.10	2,84	2,69	<2.5
09-1057c	<i>m. ágata / basalto</i>	<50	5,1	41	<50	<100	0,36	9,48	<1.10	<0.50	9,6	92,9	<0.60	<1.10	3,39	3,41	<2.5
	<b>média</b>		5,1	39,8			0,32	8,51			8,75	90,2			3,57	3,16	
	<b>sd</b>		2,9	2,0			0,10	0,86			0,77	5,3			0,84	0,41	
09-1058a	<i>m. CW / granito</i>	<50	<5	78	<50	<100	0,16	6,81	<1.10	1,66	11,5	116	104	<1.10	3,41	6,50	<2.5
09-1058b	<i>m. CW / granito</i>	<50	<5	55	<50	<100	0,42	5,08	<1.10	0,84	12,1	101	106	<1.10	3,78	2,27	<2.5
09-1058c	<i>m. CW / granito</i>	<50	<5	42	<50	<100	0,06	5,75	<1.10	1,29	9,2	85,7	107	<1.10	2,92	4,51	<2.5
	<b>média</b>			58,4			0,21	5,88		1,27	10,9	101	106		3,37	4,43	
	<b>sd</b>			18,3			0,19	0,87		0,41	1,5	15	1,3		0,43	2,12	
09-1059a	<i>m. CW / basalto</i>	<50	19,2	389	<50	133	2,23	7,04	<1.10	1,19	10,5	116	167	<1.10	4,93	6,31	8,3
09-1059b	<i>m. CW / basalto</i>	<50	<5	117	<50	102	0,67	6,27	<1.10	1,54	10,5	147	164	<1.10	4,07	3,76	<2.5
09-1059c	<i>m. CW / basalto</i>	<50	<5	54	<50	<100	0,15	5,70	<1.10	1,46	13,2	115	158	<1.10	4,20	2,11	<2.5
	<b>média</b>		19	187		117	1,01	6,34		1,40	11,4	126	163		4,40	4,06	
	<b>sd</b>		11	178		70	1,08	0,67		0,19	1,5	18	4,9		0,47	2,12	
branco		<50	<5	34	<50	72,3	<0.06	2,16	<1.10	<0.50	<1.00	11,4	<0.60	<1.10	2,36	2,02	<2.5
LD na amostra (3s)		50	5	18	50	100	0,06	0,45	1,10	0,50	5,00	0,50	0,60	1,10	0,60	1,00	2,5
GH	obtido							479	<1.10	5,02			<0,6	<1,1	7,3		
GH	esperado							480±60	5±3	3±1			0.3±0.1	3±1.5	3±1.5		

## ANEXO F - Resultados das determinações quantitativas por ICP-MS - Contaminação cruzada

ppm na amostra		Sc	Y	Zr	Nb	Mo	Ta	W	Pb	Th	U
		MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS
<b>Q4 cc / Prensa (1)</b>											
09-1056a	<i>m. ágata / granito</i>	<0.13	0,07	<0.03	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	0,05	0,01
09-1056b	<i>m. ágata / granito</i>	0,31	0,09	<0.03	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	0,13	0,07	0,01
09-1056c	<i>m. ágata / granito</i>	0,13	0,11	<0.03	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	0,82	0,09	0,02
	<b>média</b>	0,22	0,09						0,47	0,07	0,02
	<b>sd</b>	0,15	0,02						0,44	0,02	0,01
09-1057a	<i>m. ágata / basalto</i>	0,59	0,08	0,60	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	0,02	0,01
09-1057b	<i>m. ágata / basalto</i>	0,70	0,08	0,66	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	0,02	0,01
09-1057c	<i>m. ágata / basalto</i>	0,92	0,08	0,68	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	0,02	0,01
	<b>média</b>	0,73	0,08	0,65						0,02	0,01
	<b>sd</b>	0,17	0,00	0,04						0,00	0,00
09-1058a	<i>m. CW / granito</i>	0,81	0,06	0,79	0,91	0,19	3,96	2348	<0.02	0,06	0,01
09-1058b	<i>m. CW / granito</i>	0,49	0,06	<0.58	0,92	0,19	4,19	2522	<0.02	0,06	0,01
09-1058c	<i>m. CW / granito</i>	0,44	0,06	<0.03	0,71	0,15	3,24	1952	<0.02	0,05	0,01
	<b>média</b>	0,58	0,06	0,79	0,85	0,18	3,80	2274		0,06	0,01
	<b>sd</b>	0,20	0,00	0,46	0,12	0,02	0,50	292		0,01	0,00
09-1059a	<i>m. CW / basalto</i>	0,53	0,12	0,59	1,02	0,21	4,72	2867	0,98	0,10	0,03
09-1059b	<i>m. CW / basalto</i>	<0.13	0,08	<0.03	1,04	0,20	4,73	2898	0,29	0,04	0,01
09-1059c	<i>m. CW / basalto</i>	0,79	0,07	<0.03	1,08	0,22	5,15	3115	<0.02	0,03	0,01
	<b>média</b>	0,66	0,09	0,59	1,05	0,21	4,87	2960	0,63	0,06	0,02
	<b>sd</b>	0,40	0,03	0,34	<0.05	0,01	0,24	135	0,50	0,04	0,01
branco		<0.13	<0.01	<0.03	<0.05	<0.05	<0.02	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01
LD na amostra (3s)		0,13	0,01	0,03	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
GH	obtido	1,13	106	200	105	2,18	5,77	1,32	50,1	118	21,5
GH	esperado	0.8±0.5	75±3	50±20	85±5	2±0.4	4.8±0.4	1.6±0.4	45±4.5	87±8	18±1
JA-1	obtido	27,3	29,0	59,4	1,17	1,50	0,10	<0.03	5,67	0,79	0,37
JA-1	esperado	28.5±2.7	30.6±3	33±7.8	0.85±0.7	0.59±0.5	0.13±0.047		0,34	55±2.45	1.82±0.1 ±0.074