

# CARACTERIZAÇÃO DE COUTINHOITA, UM NOVO MINERAL DO GRUPO DA WEEKSITA, POR ANÁLISES DE WDX

*Mano, E. S.<sup>1\*</sup>; Carvalho, F. M. S<sup>2</sup>; Joaquim, A. C<sup>3</sup>; Kahn, H.<sup>4</sup>.*

Avenida Prof. Mello Moraes 2373 – Cep: 05508-900 – elimano@usp.br

<sup>1,3 e 4</sup> Mining and Petroleum Eng. Dept., Polytechnic School, Univ. of Sao Paulo - Sao Paulo, SP - Brazil

<sup>2</sup> Geosciences Institute, Univ. of Sao Paulo - São Paulo, SP - Brazil

## RESUMO

O grupo da weeksita é constituído por tectossilicatos de U-Th com fórmula estrutural  $K_{1,6}Ba_{0,25}Ca_{0,12}[(UO_2)_2(Si_5O_{13})]H_2O$ . Variações químicas podem ser relativamente freqüentes, como a substituição de potássio por tório e bário. No entanto, tais substituições são difíceis de serem avaliadas devido ao fato de que os teores de bário, tório e cálcio algumas vezes não ultrapassam 1%; adicionalmente, destaca-se que este mineral é raro, sendo usualmente encontrado em pequenas quantidades. Em face destes motivos, a adequada caracterização deste grupo mineral requer o emprego de técnicas microanálises químicas por EDS/WDS, visto quase sempre ser inviável a utilização de outras técnicas analíticas. Estudos por MEV/EDS em seções polidas de agregados de cristais submilimétricos mostraram que potássio e tório estão presentes, porém seus picos estão próximos o suficiente para não permitirem uma análise quantitativa apropriada por meio de EDS; através de WDS a discriminação entre tório e potássio pôde ser facilmente obtida. As análises ao WDS mostraram que o mineral analisado apresenta composição média de 47,2% de  $UO_3$ , 26,3% de  $SiO_2$ , 10,9% de  $ThO_2$ , 2,28% de  $BaO$ , 0,61% de  $K_2O$ , 0,59% de  $P_2O_5$  e 0,16% de  $CaO$ ; não foi possível determinar a quantidade de OH, sendo seu valor obtido através da diferença da somatória da composição das análises de EDS/WDS com relação a 100%. Os resultados obtidos indicaram tratar-se de um novo mineral pertencente ao grupo da weeksita, denominado coutinhoita, reconhecido pela International Mineralogical Association (IMA) em 2003.

Palavras chave : Weeksita, coutinhoita, WDS, EDS, análises químicas.

## INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta dados inéditos sobre a coutinhoita, um novo mineral encontrado na mina de Urucum, Galiléia (19°O'S 41°32'W, DMS), Minas Gerais, Brasil.

A coutinhoita apresenta cor amarelo pálido e tem baixa dureza (Carvalho, 2003). Seu hábito, observado por microscopia eletrônica de varredura, é placóide e encontra-se associado, em pequena concentração, com um fosfato de urânio e tório.

**DIVISÃO DE BIBLIOTECAS DA  
EPUSP**

**BIBLIOTECA DE ENG. DE MINAS  
E DE PETRÓLEO**

**PRODUÇÃO DOCENTE**

2004  
Serviço de Bibliotecas  
Biblioteca de Engenharia de Minas

A *coutinhoita* é um uranil silicato cuja fórmula química foi determinada como sendo  $(Th_{0,33}Ba_{0,19}K_{0,07}Ca_{0,04})_{\Sigma 0,63}(UO_2)_{2,00}[(Si_{4,91}P_{0,09})_{\Sigma 5,00}O_{12,95}]_{3,23}H_2O$  (Carvalho, 2003) e sua fórmula reduzida é  $Th_{0,5}Ba_{0,3}(UO_2)_{2}Si_{5}O_{13,3}H_2O$  (Baturin & Sidorenko, 1985; Piret & Piret-Meunier, 1991). Sendo que a quantidade de  $H_2O$  foi determinada por dois métodos pela diferença de fechamento da análise química (WDS) e por TG/DTG. O mineral é ortorrômbico, do grupo espacial Cmm.

Análises quantitativas ora apresentadas foram de vital importância para o reconhecimento da *coutinhoita* como um novo mineral pertencente ao grupo da *weeksita* pela International Mineralogical Association (IMA) em 2003.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os equipamentos utilizados nas análises foram os espectrômetros de dispersão de energia e comprimento de ondas da Oxford, modelo Link- Isis 300 e Microspec 600i, respectivamente, acoplados ao microscópio eletrônico de varredura da Leo, modelo Stereoscan 440.

Confeccionou-se uma seção polida a partir de um fragmento contendo o mineral (Figura 1), o qual foi posteriormente recoberto com carbono para análises ao MEV-EDS/WDS. Foram escolhidos aleatoriamente 12 pontos na seção, onde foram realizadas as análises.



Figura 1- Imagem de MEV da seção polida de *weeksita*.

Inicialmente foram efetuadas análises ao EDS, a fim de determinar os elementos presentes. As condições utilizadas foram: aceleração de 20 kV, 25 mm de distância de trabalho e cerca de 3.000

contagens por segundo no EDS. O espectro obtido, apresentado na Figura 2, mostra sobreposições entre as linhas  $KK\alpha$ , o  $UM\alpha_1$  e o  $ThM\alpha_1$ . Desta forma as determinações de K, Th e U tiveram de ser realizadas através de WDX acoplado ao próprio MEV, possibilitando, assim, uma melhor discriminação entre estes elementos, conforme pode ser observado na Figura 3.

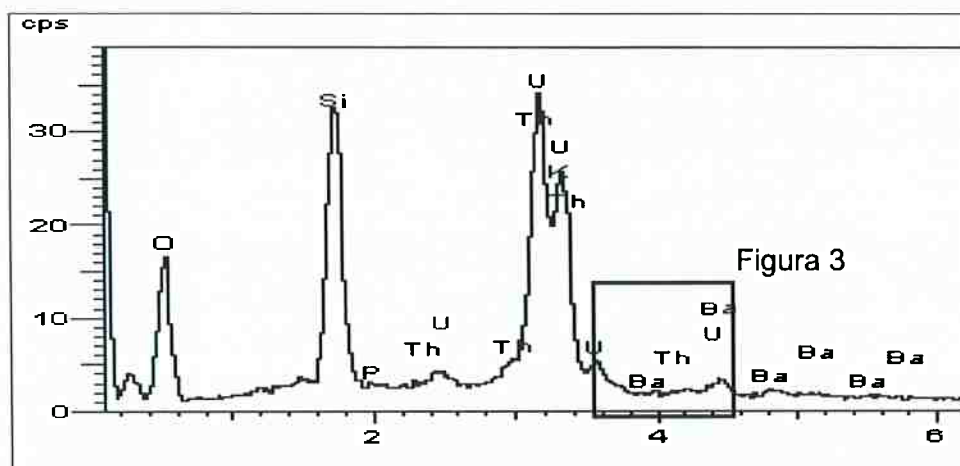


Figura 2 - Espectro de EDS da weeksita.

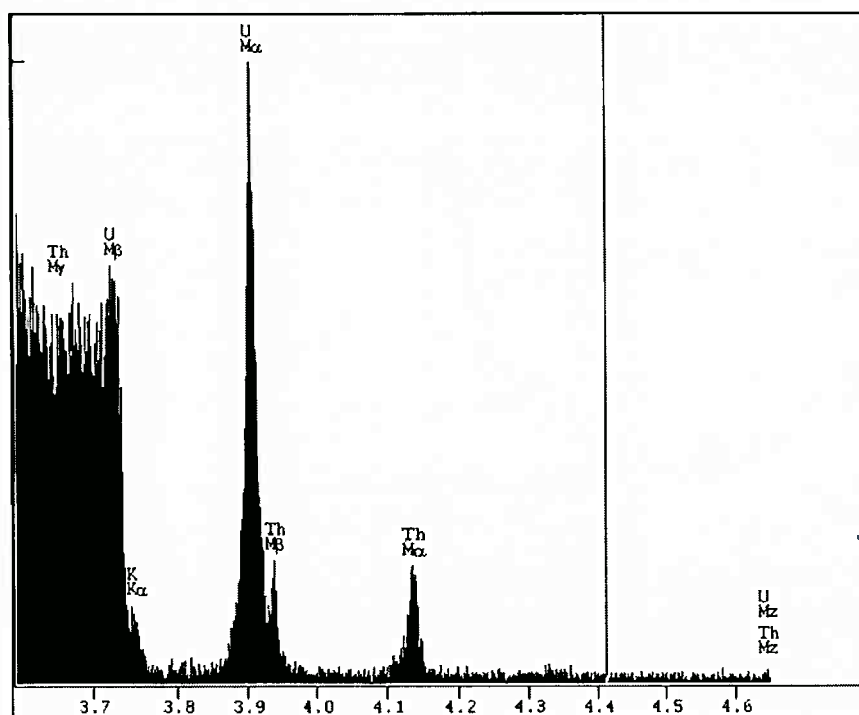


Figura 3 – Espectro de WDS da coutinhoita.

As análises por WDS tiveram suas condições ajustadas com a finalidade de melhor discriminar os elementos presentes (leves e pesados), evitando sobreposições de picos e minimizando o background. Para analisar elementos como oxigênio e silício, optou-se por uma menor aceleração de voltagem: 12 kV com 50 nA de corrente (Goldstein et al., 2003).

Os elementos Si, P, Th, U, K, Ba, Ca e O foram dosados por WDS tendo por referência padrões internacionais de quartzo, apatita, óxido de tório, óxido de urânio, ortoclásio e barita. Para minimizar problemas de sobreposição de picos alguns pontos de medida de background tiveram de ser ajustados especificamente para esta análise; desta forma, os pontos de medida de background inferiores das linhas  $KK\alpha$  e do  $UM\alpha_1$  foram ajustados, respectivamente, para comprimentos de onda de 3,65 Å e 3,80 Å e o background superior da linha  $UM\alpha_1$  para comprimento de onda de 4,00 Å.

## RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as análises efetuadas por WDX em doze pontos distintos.

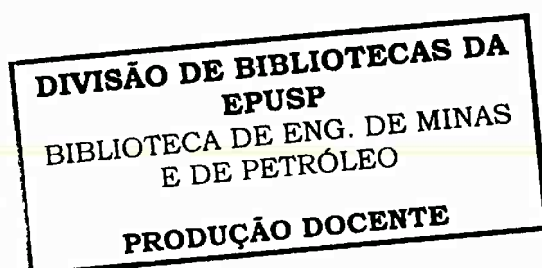
Tabela 1 – Análises de WDX da coutinhoita (% em massa).

| Ponto                | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ThO <sub>2</sub> | UO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | BaO  | Total |
|----------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|------------------|------|------|-------|
| 1                    | 27,8             | 0,64                          | 12,4             | 48,9            | 0,56             | 0,22 | 2,29 | 92,8  |
| 2                    | 27,8             | 0,64                          | 12,0             | 49,1            | 0,57             | 0,22 | 2,19 | 92,6  |
| 3                    | 26,2             | 0,55                          | 9,53             | 46,5            | 0,66             | 0,13 | 2,40 | 85,9  |
| 4                    | 25,7             | 0,51                          | 9,65             | 45,0            | 0,81             | 0,10 | 2,37 | 84,0  |
| 5                    | 24,3             | 0,74                          | 13,7             | 45,0            | 0,74             | 0,15 | 2,03 | 86,7  |
| 6                    | 23,6             | 0,57                          | 9,56             | 42,7            | 0,50             | 0,11 | 1,90 | 78,9  |
| 7                    | 28,6             | 0,49                          | 8,17             | 49,7            | 0,63             | 0,18 | 2,59 | 90,3  |
| 8                    | 29,7             | 0,33                          | 6,46             | 51,7            | 0,54             | 0,16 | 2,33 | 91,3  |
| 9                    | 23,5             | 0,68                          | 12,8             | 42,1            | 0,64             | 0,10 | 1,75 | 81,6  |
| 10                   | 25,4             | 0,61                          | 11,5             | 45,3            | 0,62             | 0,13 | 2,35 | 85,9  |
| 11                   | 26,9             | 0,67                          | 13,0             | 49,6            | 0,54             | 0,25 | 2,47 | 93,4  |
| 12                   | 26,5             | 0,70                          | 11,4             | 50,4            | 0,52             | 0,18 | 2,64 | 92,4  |
| <b>Média</b>         | 26,3             | 0,59                          | 10,9             | 47,2            | 0,61             | 0,16 | 2,28 | 88,0  |
| <b>Desvio padrão</b> | 1,87             | 0,11                          | 2,09             | 3,03            | 0,09             | 0,05 | 0,26 | 4,64  |

A coutinhoita, é constituída em média por 26,3% de SiO<sub>2</sub>, 0,59% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10,9% de ThO<sub>2</sub>, 47,2% de UO<sub>3</sub>, 0,61% de K<sub>2</sub>O, 0,16% de CaO e 2,28% de BaO. Análises de OH não puderam ser efetuadas, sendo calculado o valor de H<sub>2</sub>O através da diferença do fechamento das análises compostas para 100%, estando estes ao redor de 12%.

## CONCLUSÕES

Análises ora efetuadas por WDS em agregados de cristais submilimétricos de um mineral do grupo da weeksita serviram de alicerce no entendimento das substituições químicas que ocorrem nos minerais deste, fornecendo subsídios fundamentais a levarem a caracterização da coutinhoita, um novo mineral do grupo da weeksita, reconhecido pela International Mineralogical Association (IMA) em 2003.



*2004*  
Serviço de Bibliotecas  
Biblioteca de Engenharia de Minas

## REFERÊNCIAS

- 1- Baturin, S.V. & Sidorenko, G.A. - **Crystal structure of wicksite**  $(K_{0.62}Na_{0.38})_2(UO_2)_2[Si_5O_{13}] \cdot 3H_2O$ . (1985) Sov. Phys. Dokl. 30(6):435-437.
- 2- Carvalho, F. M. S. - **Coutinhoita, um novo silicato de urânio análogo a weeksita**. Universidade de São Paulo - IGC - INST GEOCIÊNCIAS. São Paulo, 2003.
- 3- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R.. **Scanning Electron Microscopy and Microanalysis – A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists**. (2003) 3<sup>o</sup> Edition. Plenum Press – New York and London.
- 4- Piret, P & Piret-Meunier, J.. Composition chimique et structure cristalline de la phosphuranylite  $Ca(UO_2)[(UO_2)_3(OH)_2(PO_4)_2] \cdot 12H_2O$  - (1991). **European Journal of Mineralogy** 1. 69-77.

## CHARACTERIZATION OF COUTINHOITA, A NEW MINERAL FROM WEEKSITE GROUP, BY WDX ANALYSIS

### ABSTRACT

*Weeksite group is constituted by U-Th tectosilicates with structural formula of  $K_{1.6}Ba_{0.25}Ca_{0.12}[(UO_2)_2(Si_5O_{13})] \cdot H_2O$ . Chemical variations are relatively frequent, such as barium and/or thorium enrichment replacing potassium. However, this substitution is hard to evaluate since the barium, calcium and thorium quantities sometimes can be less than 1 percent; in addition, this kind of mineral is usually found as a minor or trace phase. By these reasons the chemical characterization of this mineral group is frequently carried out by EDX and/or WDX microanalysis than any other analytical technique. Studies by SEM/EDX in thin-polished section of submillimetric aggregates show that potassium and thorium are present, however, their energy peaks are close enough to not allow a proper quantitative analysis by an EDX spectrometer; WDX spectrometer would easily discriminate these energy peaks. The WDX analysis shows that the analyzed mineral presents 47.2% of  $UO_3$ , 26.3% of  $SiO_2$ , 10.9% of  $ThO_2$ , 2.28% of  $BaO$ , 0.61% of  $K_2O$ , 0.59% of  $P_2O_5$  and 0.16% of  $CaO$ ; although it was not possible to evaluate properly the OH content. The OH total was related to the difference between the sum of analyzed compounds by EDX/WDX to a 100%. The attained chemical results indicated a new mineral from weeksite group; this mineral called coutinhoita was recognized by International Mineralogical Association (IMA) in 2003.*

Key Words : Weeksite, WDS, EDX, chemical analysis.