

4 + 1 + CCT

XXXI - Congr. Brasil. Geologia
Camboriú, Set. Boletim v. 4

MICROSSONDA ELETRÔNICA

C.B. Gomes

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS-USP

INTRODUÇÃO

Conquanto conhecida há mais tempo, a microsonda eletrônica somente ganhou notoriedade junto ao meio geológico ao final da década dos sessenta, com o advento do programa de investigação das rochas lunares. Em razão da escassez do material disponível — a ser objeto de distribuição junto a dezenas de centros de pesquisa espalhados por todo o mundo —, a técnica despontou como a única opção viável à obtenção de dados químicos de minerais a partir de amostras pequenas. Esta e outras vantagens — caráter não destrutivo, exame "in loco" e observação do material ao tempo de análise — servem bem para realçar a potencialidade da microsonda, presentemente um equipamento indispensável a qualquer laboratório de mineralogia e petrologia bem equipado. A esses aspectos, acrescenta-se ainda o da rapidez, que, a exemplo do sucedido com a fluorescência de raios X, assumiu enormes proporções face à perspectiva criada nos últimos anos de utilização direta de computadores acoplados ao aparelho, levando, assim, à completa automatização do instrumental.

O aprimoramento do sistema de microscopia eletrônica (scanning) associado, proporcionando condições de resolução cada vez melhores, e, mais recentemente, a incorporação do detector de estado sólido (SiLi), ampliaram em muito a já considerável versatilidade do instrumental, fazendo com que ele ganhasse novas áreas de aplicação, como física do estado sólido, biologia, botânica, pedologia, odontologia, etc. Como resultado, a literatura referente à microsonda expandiu-se exponencialmente na última década, a ponto de justificar plenamente as estatísticas específicas para os vários campos de conhecimento. Levantamento feito por Keil (1973) para as ciências geológicas adianta que, no período de 1951-1964 a maio de 1971, o número de trabalhos científicos contando com dados de microsonda elevou-se de 60 a mais de 600.

A extensão da técnica no campo da espectrometria de massa trouxe como resultado o desenvolvimento da *sonda iônica*, analisando íons — característicos não só do elemento, mas também de seus isótopos — em lugar de elétrons emitidos de uma amostra. Conquanto o caráter destrutivo e a falta ainda de um domínio completo da teoria da análise quantitativa, é de se prever, com base nos resultados já coligidos na microanálise de elementos traços, que a técnica estará reservado futuramente papel importante no campo da geoquímica de minerais.

A literatura conta com um grande número de artigos revisando a técnica da microsonda, seus princípios básicos e aplicações. Dentre

eles, merecem destaque as excelentes revisões de Wittry (1964), Keil (1967), Long (1967), Smith e Rucklidge (1973), etc., sem falar nos textos básicos de Birks (1963), Adler (1966), Heinrich (1968), Beaman e Isasi (1972), Andersen (1973), Reed (1975) e Smith (1976). No panorama nacional, as referências são para as publicações de Ferrán (1973) e Gomes e Girardi (1973).

Presentemente, existem cerca de 12 companhias (ARL, Cambridge, Cameca, MAC, Jeol, Hitachi, etc.) ocupando-se da fabricação do equipamento, com o modelo americano EMX-SM da "Applied Research Laboratories" surgindo, aparentemente, como o mais popular. Embora variável segundo o fabricante e o grau de sofisticação atingido, estima-se, no momento, o preço de uma microsonda eletrônica razoavelmente equipada em torno de US\$ 250.000.00.

PRINCÍPIOS E INSTRUMENTAÇÃO

Os fundamentos da microsonda eletrônica, isto é, da análise do espectro de raios X excitado por um feixe de elétrons, são há muito tempo conhecidos, como fruto das pesquisas sistemáticas de Moseley (1913, 1914). Contudo, não foi senão ao final da década dos quarenta que a idéia da aplicação prática desses princípios passou a tomar forma, graças aos trabalhos realizados por Castaing e Guinier (1950, 1952, 1953), conduzindo à concepção e à construção do primeiro instrumento. Muito desse crédito é atribuído a R. Castaing, que, em sua famosa tese de doutoramento (1951), desenvolveu toda a base teórica e a filosofia da análise quantitativa.

Na microsonda, um feixe de elétrons energéticos, gerado em alto vácuo, e com diâmetro final da ordem de 1μ , é focalizado sobre a superfície preferencialmente polida do material a ser investigado (Fig. 1). A interação desses elétrons com os átomos dos elementos presentes na amostra leva à formação da radiação do característico, que será objeto de análise (comprimento de onda e intensidade) com o auxílio de espectrômetros cristais (ver artigo sobre Fluorescência de Raios X constante deste volume). O princípio básico da análise prevê a comparação da intensidade de uma dada linha de emissão de raios X gerada no espécime com aquela produzida no padrão, mantida a corrente incidente constante. Numa primeira aproximação, concentrações e intensidades do característico acham-se relacionadas de acordo com a equação:

$$C_e = C_p \cdot \frac{I_e}{I_p}$$

Contudo, essa relação é fielmente observada apenas nos casos em que padrão e amostra apresentam similaridade de composição química. Para fins quantitativos, a não observância dessa condição requer que os dados sejam alvo de correções para fatores diversos, incluindo absorção, número atômico, fluorescência secundária, etc.

Os componentes essenciais de qualquer microsonda são 1) o sistema elétron óptico, responsável pela formação do feixe eletrônico e pela sua incidência na amostra, 2) o sistema óptico, possibilitando a visualização da amostra e a seleção dos pontos de interesse analítico e 3) o sistema óptico de raios X, que se ocupa da detecção e análise da radiação emitida pela amostra. A fim de evitar-se perdas nas intensidades das radiações geradas, faz-se indispensável que os sistemas acima operem em condições de alto vácuo ($<5 \times 10^{-5}$ mm Hg), o que é conseguido com o auxílio de uma ou duas bombas mecânicas, rotatórias, e uma bomba de difusão a óleo. Como medida de precaução, alguns equipamentos dispõem também de uma válvula de segurança, colocada acima da bomba de difusão, a permitir o isolamento completo do conjunto no caso de eventual falta de energia elétrica, impedindo, com isso, que os vapores da bomba (back-streaming) atinjam a câmara de vácuo.

Sistema óptico eletrônico: Este conjunto consiste basicamente do revólver eletrônico, que é a fonte de elétrons, de dois pares de lentes eletromagnéticas e de placas de deflexão para fins de varredura do feixe sobre as áreas pré-selecionadas. Os elétrons emitidos a partir de um filamento aquecido de W são acelerados (voltagens usualmente variando de 15 a 25 kV) em direção a uma placa de ânodo e, antes de deixar o

revólver, tornados convergentes no cátodo (Wehnelt cylinder) (Fig. 2). O feixe de elétrons, com diâmetro da ordem de $50-100\mu$, adentrando a coluna a velocidade constante é então focalizado com o auxílio das lentes. As superiores (condensadoras) ocupam-se principalmente do controle da intensidade da corrente do feixe, enquanto que as inferiores (objetivas) interferem mais diretamente no seu diâmetro.

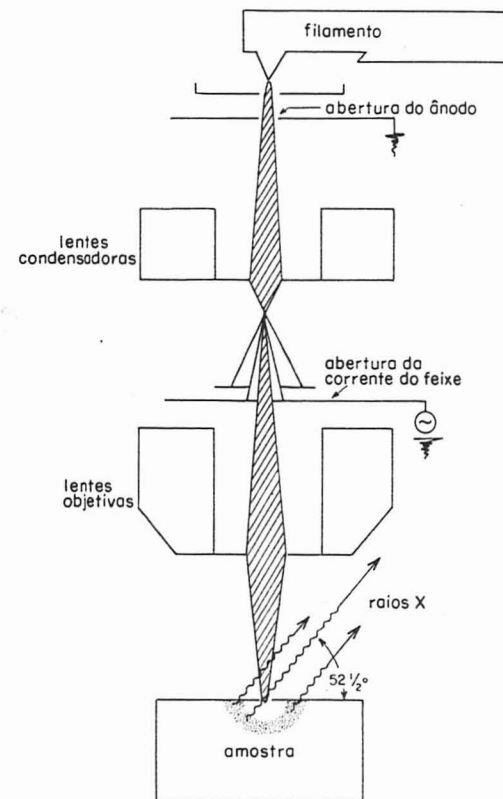


Fig. 1 - Diagrama esquemático mostrando os princípios básicos de funcionamento da microsonda.

A geometria das lentes objetivas é um dos aspectos mais críticos ligados à instrumentação, considerando que ela representa, via de regra, uma solução de compromisso visando a conciliar aspectos diversos e não necessariamente convergentes, como aberração esférica das lentes, ângulo de emergência dos raios X emitidos pela amostra, qualidade da óptica do microscópio, coaxialidade do sistema visual e feixe eletrônico, etc. Assim, por exemplo, a minimização dos efeitos da aberração esférica, levando à formação de um feixe com o menor diâmetro permitido, somente pode ser conseguida uma vez reduzida a distância de trabalho, isto é, fazendo-se com que o espécime se aproxime o máximo possível da lente. Por sua vez, uma pequena distância de trabalho é fator impeditivo à coleta de raios X a um alto ângulo de emergência da superfície da amostra, acarretando com isso maiores perdas por absorção, bem como constitui-se em obstáculo adicional à obtenção de uma boa microscopia óptica. Por outro lado, a observação simultânea da amostra ao tempo da análise acha-se condicionada ao emprego de objetivas de reflexão, sacrificando, dessa forma, a qualidade da óptica. As objetivas de refração, proporcionando excelente óptica microscópica,

estão reservadas a uma incidência inclinada do feixe eletrônico na amostra. Neste último caso, a objetiva se interpõe ao feixe ou a amostra é removida para uma posição diferente a fim de permitir a observação.

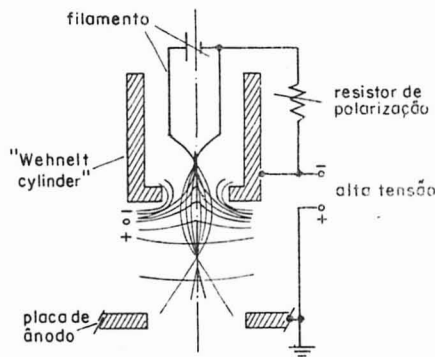


Fig. 2 - Vista interna do revólver eletrônico.

Sistema óptico: Como mencionado, o microscópio óptico guarda íntima correspondência com a geometria das lentes objetivas. A conveniência de se visualizar o material ao tempo da análise faz com que objetivas de reflexão, contando com um orifício central para a passagem do feixe eletrônico (óptica de Cassegrainian), sejam empregadas rotineiramente, em lugar das de refração. Disso resulta, que a qualidade da óptica é insatisfatória, e em nada comparável àquela proporcionada por um microscópio petrográfico convencional. Algumas sondas contam com amplos recursos em termos de iluminação, possibilitando a observação da amostra, seja em luz refletida, seja em transmitida ou mesmo polarizada. Não obstante as determinações analíticas serem feitas com o concurso de uma objetiva de maior aumento, usualmente em torno de 300X e com resolução de 1μ , é indispensável dispor-se também de uma lente pequena para fins de localização das fases de interesse analítico.

Além do microscópio óptico, o sistema conta ainda com uma platina para acomodar as amostras, estas variáveis em número segundo o fabricante. A platina é dotada de movimentos diversos, incluindo translação (X e Y) e, em menor proporção, rotação. Por outro lado, a focalização da fase envolve um movimento vertical (Z), dotado de grande sensibilidade. Na maioria das sondas, a platina dispõe-se perpendicularmente em relação ao feixe eletrônico, contudo, arranjos não verticais, como, por exemplo, no Modelo 400 da "Material Analysis Company", onde a amostra inclina-se de 27° da horizontal, vêm sendo empregados sem maiores problemas.

Sistema óptico de raios X: Consta essencialmente de um espectrômetro de raios X, responsável pela difração e seleção — em conformidade com a lei de Bragg, $2\lambda = 2d\sin\theta$ (ver Fig. 3 e discussão pertinente do artigo sobre Difractometria de Raios X deste volume) — da radiação de comprimento desejado e de um contador em condições de detectá-la. A fim de possibilitar maior cobertura possível do espectro X, os espectrômetros são arranjos de forma tal que possam conter um ou mais cristais, com distâncias interplanares (d) diferentes. Como regra, utilizam-se cristais curvos, que se baseiam no fato de que, para fins práticos, a fonte de raios X deve ser tomada como um verdadeiro ponto. Desse modo, o mais empregado corresponde ao tipo Johannson (Fig. 3), onde o cristal é encurvado segundo um raio $2R$ e, posteriormente, desgastado para um raio de curvatura igual a R (círculo de Rowland).

A manutenção de um ângulo de emergência de raios X constante, para diferentes valores de θ , implica em que amostra-cristal-detector se disponham segundo um arranjo especial, o linear, de grande

complexidade mecânica. Nesse arranjo, o cristal desloca-se linearmente, enquanto que o detector descreve trajetória semelhante à de uma folha de trevo.

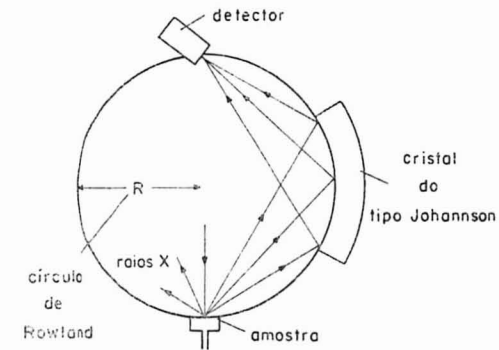


Fig. 3 - Diagrama esquemático do arranjo amostra-cristal-detector. Raios X emitidos pela amostra, uma vez difratados no cristal curvo, convergem para o contador.

Os cristais disponíveis comercialmente são em grande número, como visto na Tabela III do trabalho sobre Fluorescência de Raios X. Aqueles acrescenta-se, ainda, o Ftalato ácido de rubídio (RAP), com $2d$ de $26,12\text{\AA}$ e eficiência de reflexão média a alta, e o Estearato de chumbo e bário (PB/BA SD), com $2d$ de $100,6\text{\AA}$ e baixa resolução. LiF, ADP e KAP (mais recentemente, o RAP vem ocupando o lugar deste último) aparecem como os mais difundidos, cobrindo, respectivamente, os seguintes intervalos de comprimento de onda $1,00-3,77\text{\AA}$, $2,66-10,0\text{\AA}$ e $6,57-24,8\text{\AA}$ (RAP, $6,45-24,4\text{\AA}$). Contudo, a escolha adequada dos cristais é função também de outros parâmetros, como sensibilidade térmica, estabilidade ao vácuo, eficiência da reflexão, etc., além do intervalo de variação de comprimento de onda.

Para fins de detecção da radiação difratada no cristal, empregam-se comumente contadores proporcionais, de maior eficiência na região dos comprimentos de onda curtos (até 10\AA), e proporcionais de fluxo para a radiação longa, ou seja, elementos "soft" (número atômico, Z, inferior a 12). Ambos funcionam a gás (Ar ou Ne, e uma mistura de argônio e metano, P-10, respectivamente) e devem ser operados na região proporcional (ver Figs. 9 e 10 do artigo sobre Fluorescência de Raios X). Os contadores proporcionais contam com janelas finas, revestidas de Be ou Al, enquanto que os de fluxo, por razões de transmissão dos fótons de raios X de baixa energia, dispõem de janelas ultrafinas, em geral feitas de películas orgânicas (mylar, nitrocelulose, polipropileno, etc.).

Em adição aos componentes acima, o sistema conta ainda com o seletor de altura do pulso (PHA, pulse height analyser), permitindo a discriminação energética de linhas apresentando interferências de comprimento de onda. O PHA é de grande utilidade para fins de minimização dos efeitos do "background", como discutido no trabalho citado acima.

Registro e apresentação dos dados: Na análise quantitativa, os sinais emanados dos detectores, uma vez devidamente amplificados, são acumulados digitalmente num contador, tendo, na maior parte das vezes, o tempo como fator de controle. Numa etapa seguinte, esses dados são encaminhados para fins de processamento através de meios diversos, incluindo teletipo, perfuradora de cartões, fitas magnéticas, etc.

Se, ao contrário, o interesse estiver voltado apenas para a identificação e distribuição dos elementos presentes na amostra, os pulsos podem ser registrados, seja numa tela de osciloscópio, seja num gráfico de sinais integrados.

PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Como a microsonda oferece condições de visualização do material, seja em luz refletida, seja em transmitida, cuidados especiais devem ser tomados no sentido da preparação de secção de pequena espessura, da ordem de 30 a 40 microns, e perfeitamente polida. Esta última preocupação encontra justificativa no fato de que irregularidades na topografia da amostra podem gerar imprecisões analíticas como resultado da absorção excessiva de raios X (Fig. 4). Uma vez devidamente serrado, o material é aglutinado à secção de vidro, circular ou retangular, empregando-se resinas do tipo "epoxy" (araldite). Segue-se, então, a fase de polimento, em que são utilizados abrasivos de natureza diversa, o mais comum correspondendo à pasta de diamante, e granulometria variável (15 μ , 7 μ , 3 μ , 1 μ e, finalmente 1/4 μ). O tempo de preparação da secção é função da natureza do material, requerendo invariavelmente algumas horas de trabalho.

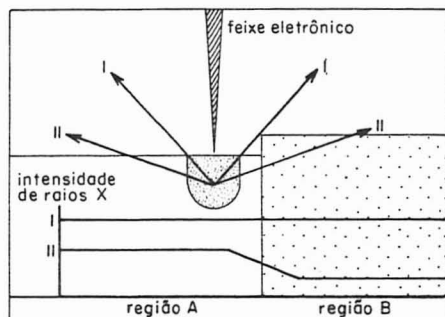


Fig. 4 - Gráfico mostrando a influência da topografia para um ângulo de emergência dos raios X de baixo grau. A intensidade da radiação II vê-se consideravelmente diminuída junto à região B.

Tendo em vista que os minerais em geral possuem baixa condutividade térmica e elétrica, há necessidade de se cobrir a secção com pequena película, da ordem de 150 a 250Å de espessura, de metal (Cu, Au, Pt, C, etc.), a fim de evitar a geração de cargas elétricas, que irão afetar a intensidade da corrente atingindo a amostra. Na maioria das vezes, utiliza-se o C, por ser este elemento mais econômico, facilmente removível, além de transparente e de baixa capacidade de absorção de raios X na espessura indicada. Finalmente, deve-se colocar em contato secção/suporte, o que é feito com o concurso de substâncias condutoras, como emulsão de prata ou mesmo "aquadag".

ANÁLISE QUALITATIVA

A análise qualitativa é feita com a microsonda operando segundo dois modos distintos: feixe eletrônico estático e feixe varrendo a amostra.

A primeira técnica é usualmente empregada para fins de identificação dos elementos presentes na fase ou fases desconhecidas. Um perfil de comprimento de onda é levantado, fazendo-se girar o espectrômetro cristais, em todo o seu campo de variação, em sincronização com um registrador gráfico. Mais comumente utilizam-se registradores do tipo X-Y (Moseley), com o movimento do eixo X controlado pela posição do espectrômetro (valores de λ) e com Y correspondendo à intensidade dos sinais. Esta técnica foi substituída com grandes vantagens pelo detector de estado sólido (EDS, SiLi), como discutido mais adiante.

A segunda metodologia é de considerável importância nos estu-

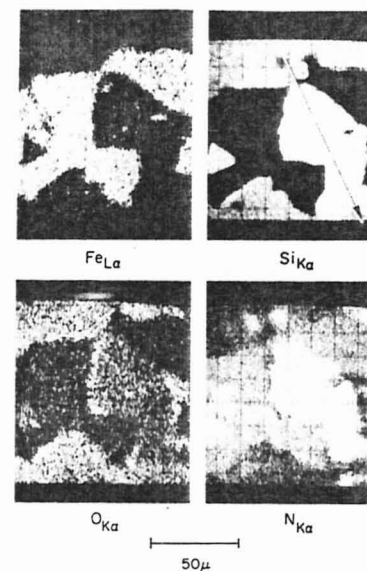


Fig. 5 - Imagens de raios X (luminosidade reflete concentração do elemento) do mineral sinoíta (Si_2N_2O) no meteorito Jajh deh Kot Lalu. Sinoíta (perfil B, tem teores altos em Si e N e apenas moderado em O. Os minerais associados incluem enstatita (imagens de $SiK\alpha$ e $OK\alpha$) e kamacita (imagem de $FeL\alpha$). As intensidades aparentes de $NK\alpha$ na enstatita e kamacita são devidas ao alto "background" (cf. Keil e Andersen, 1965).

A segunda metodologia é de considerável importância nos estudos mineralógicos, tendo-se em vista que possibilita levantar informações sobre aspectos diversos, tais como: textura e topografia da amostra, distribuição dos elementos presentes, composição e homogeneidade química dos minerais, número atômico médio dos vários minerais presentes na área varrida pelo feixe, etc. Essa multiplicidade de aspectos deve-se ao fato de ser possível a obtenção de imagens — e o seu subsequente registro fotográfico com o auxílio de câmeras polaróides acopladas ao instrumental — de raios X, corrente de amostra, elétrons retro-espalhados e elétrons secundários da área varrida. As Figs. 5 e 6 servem bem para ilustrar a natureza e a forma de apresentação dos resultados.

ANÁLISE QUANTITATIVA

INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS

Antes de se adentrar nos aspectos quantitativos da análise por microsonda, é útil discutir-se, ainda que superficialmente, os efeitos diversos resultantes da interação do feixe de elétrons com o alvo sólido. A distribuição em profundidade da radiação gerada é função da forma pela qual os elétrons são espalhados e absorvidos no interior da amostra. Como regra, os elétrons sofrem interações elásticas (mudança de direção com perda negligível de energia) e inelásticas (mudança com perda acentuada de energia) quando em contato com o alvo. O processo mais efetivo é, sem dúvida, o do espalhamento elástico pelo núcleo, enquanto que a interação inelástica leva à emissão de radiação branca

(Bremsstrahlung). Por outro lado, a penetração dos elétrons e a sua difusão lateral são responsáveis pela formação de um volume de radiação logo abaixo da superfície da amostra. O diâmetro desse volume é função da energia dos elétrons incidentes e a sua forma uma dependência do número atômico. Como visível na Fig. 7, a resolução espacial dos raios X é consideravelmente maior que o diâmetro do feixe eletrônico e, por vezes, maior também que o esperado para a excitação primária de raios X. Ela é também afetada pela fluorescência secundária (contínuo e característico), com esta radiação gerando um volume maior do que aquele produzido pelos elétrons.

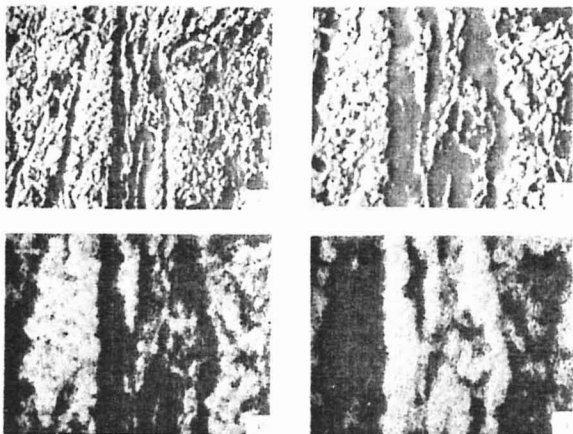


Fig. 6 - Análise de amostra de carvão mostrando excelentes resultados na região dos comprimentos de onda longos. A e B representam imagens de elétrons retro-espalhados (aumentos aproximados 250X e 500X, respectivamente), com destaque para a textura e topografia da amostra. C e D correspondem a imagens de raios X, $OK\alpha$ e $CK\alpha$, respectivamente (aumento, 500X).

Uma certa proporção dos elétrons incidentes retorna diretamente da superfície da amostra e, conseqüentemente, não participa da produção de raios X. Quando apresentando energia superior a 50 eV, eles são ditos *retro-espalhados*, com o coeficiente de retro-espalhamento variando diretamente com o número atômico. Por outro lado, reserva-se o nome de *secundários* aos elétrons menos energéticos. Ambos podem ser utilizados para fins de varredura, com as Figs. 6 e 16 mostrando imagens de elétrons retro-espalhados.

Como os minerais em geral possuem condutividade térmica baixa, a incidência do feixe eletrônico provoca em alguns deles efeitos térmicos, que se manifestam na forma de mudanças composicionais (perda de H_2O em minerais hidratados; perda de CO_2 em carbonatos; migração de K em feldspatos alcalinos). Esses efeitos podem ser atenuados, fazendo-se reduzir o potencial de aceleração aplicado e a corrente de amostra ou, alternativamente, aumentando-se o diâmetro do feixe. Obviamente, esta última medida traz como fatores negativos uma efetiva diminuição da resolução espacial e da exatidão.

LIMITAÇÕES FUNDAMENTAIS

Limite de detectabilidade: O aprimoramento nos últimos anos dos sistemas de detecção da radiação de comprimentos de onda longos tem possibilitado a determinação de elementos até o número atômico, Z, 5 (boro),

com estatísticas satisfatórias para as contagens e para a razão $picu$, "background". O limite de detectabilidade depende não só do elemento em questão, mas também dos demais elementos presentes na amostra. A sua principal limitação reside no "background", assim que o elemento é tido como presente quando a sua concentração excede de pelo menos três vezes o valor do desvio padrão do "background". Uma avaliação estatística do limite de detecção pode ser também obtida a partir do nomograma proposto por Long (1967). Para fins práticos, considera-se 50 ppm como sendo o limite de detectabilidade para a técnica (contudo, convém lembrar que ele é consideravelmente maior para alguns elementos, caso, por exemplo, do F, em torno de 1000 ppm).

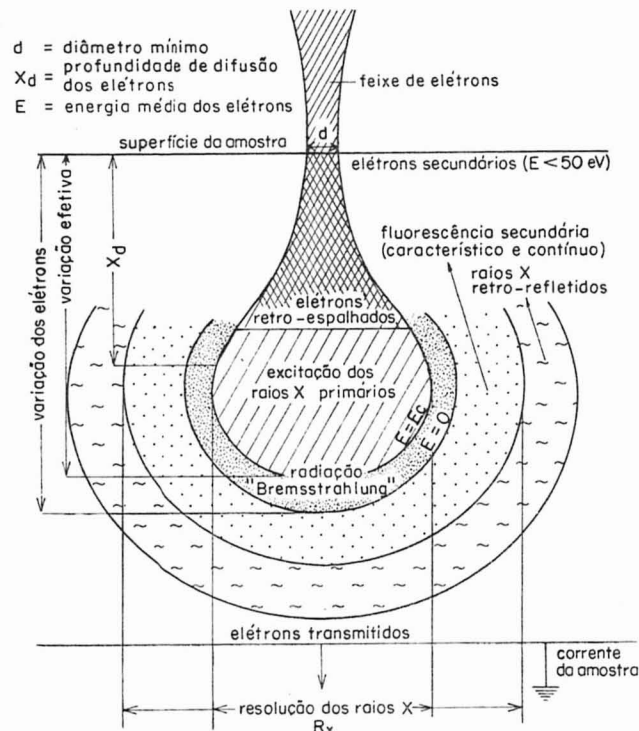


Fig. 7 - Diagrama esquemático mostrando vários dos efeitos causados pela interação de um feixe de elétrons com um alvo sólido (cf., Beaman e Isasi, 1972).

Reprodutibilidade (precision): Este parâmetro, dependente de fatores diversos - flutuações eletrônicas, irregularidades superficiais, contaminação, efeitos térmicos na amostra, etc. - pode ser mantido, para os casos mais gerais, em torno de 1% das concentrações presentes, desde que cuidados especiais sejam tomados no tocante à operação correta do instrumental.

Exatidão (accuracy): Por sua vez, a exatidão é função da qualidade dos padrões (homogeneidade química e estequiometria) e das correções aplicadas. Embora na literatura haja referências a erros de 1%, tem-se que valores de 2% são mais realísticos para muitas análises. Por outro lado, erros em torno de 5% parecem representar os melhores valores para os casos totalmente desfavoráveis. Em linhas gerais, se uma exatidão da ordem de 3% ou melhor é desejada, o analista deve se precaver quan-

to à escolha adequada de padrões, emprego de curvas de calibração e aplicação dos fatores de correção.

EMPREGO DE PADRÕES

Como já referido, a análise quantitativa na microsonda requer o emprego de padrões, substâncias naturais ou artificiais, com a concentração do elemento na amostra desconhecida aparecendo como uma função da razão das intensidades das linhas do característico do elemento no espécime e no padrão, multiplicada pela concentração do elemento no padrão. Contudo, essa relação somente é válida para as situações favoráveis, ou seja, intensidades de raios X geradas a partir de alvos com número atômico médio idênticos. A menos que essa condição se já satisfeita, haverá a necessidade de proceder-se à correção dos dados para os diversos fatores que serão discutidos mais adiante.

Em casos especiais de minerais membros de séries de soluções sólidas (plagioclásios, olivinas, ortopiroxênios, etc.), costuma-se recorrer ao emprego de curvas de calibração, desde que se disponha de padrões guardando composições diferentes dentro da série. A principal vantagem desse método empírico decorre do fato de que os efeitos de matriz são pequenos ou mesmo reduzidos a zero. Nesse caso, apenas a correção para a flutuação (drift) do filamento é exigida. Conquanto atracente, o método esbarra no grande obstáculo de se dispor de uma coleção razoável de padrões, visto que minerais bem analisados quimicamente e suficientemente homogêneos na escala da sonda (microns) não são facilmente encontrados.

FATORES DE CORREÇÃO

É possível reunir os fatores de correção em dois conjuntos perfeitamente distintos, com os quatro primeiros (desvio, mudança de comprimento de onda, tempo morto e radiação de fundo) ocupando-se dos problemas pertinentes às condições experimentais, e os três últimos (número atômico, absorção de massa e fluorescência secundária) dizendo mais respeito aos efeitos de matriz.

Desvio (drift): O desvio resulta do comportamento irregular do filamento, levando a modificações de forma, no transcurso do trabalho analítico. A extensão desse efeito pode ser estimada, e corrigida por meio de interpolação assumindo-se uma variação linear, com certa frequência, através da leitura dos padrões.

Mudança de comprimento de onda: Afeta tão somente os elementos de comprimento de onda acima de 4Å, quando então mudanças na posição, intensidade e forma do pico podem ser suficientemente grandes para gerar imprecisões analíticas significativas. Por outro lado, o fator não deve ser tomado sempre como um aspecto negativo, visto que, como será discutido no capítulo Aplicações, ele pode ser de grande utilidade para fins de obter-se informações sobre o estado da valência e o tipo de ligação de um elemento no composto.

Routineiramente, a correção pode ser eliminada, realizando-se a sintonização do elemento num padrão de mesma estrutura cristalina que a fase a ser objeto de investigação.

Tempo morto (dead-time): O fator resulta da impossibilidade de o sistema responder a um segundo pulso chegando ao detector num dado intervalo de tempo. Como abordado no artigo sobre Fluorescência de Raios X (item Detectores) desta publicação, ele é causado pelos detectores, com os contadores proporcionais e proporcionais de fluxo, os de utilização mais geral na microsonda, apresentando valores da ordem de 1-2 µseg, e também pelos componentes eletrônicos associados (valores até 10 µseg). Para valores de τ inferiores a 10 µseg, as contagens podem ser corrigidas utilizando-se fórmula apropriada. Em trabalhos envolvendo grande exatidão, recomenda-se a correção para sistemas com $\tau > 1$ µseg, ou então, como alternativa, trabalhar-se com contagens mais baixas, mantidas mais ou menos similares na amostra e no padrão. Para fins práticos, fixa-se em 5000 contagens por segundo o limite superior de tolerância, acima do qual os dados deverão ser obrigatoriamente corrigidos.

Radiação de fundo (background): Na análise por microsonda, a radiação do contínuo, que se origina quando elétrons altamente energéticos colidem com o alvo, perdendo então sua energia por desaceleração (Bremsstrahlung), constitui a principal fonte de "background". O contínuo é também produzido quando elétrons são usados para fins de excitação de linhas de emissão do característico. Outras contribuições adicionais incluem os circuitos eletrônicos, elétrons retro-espalhados, raios cósmicos, etc. Como visível nas Figs. 2 e 3 do artigo referente à Fluorescência de Raios X, a radiação do contínuo varia diretamente com o potencial de aceleração aplicado e o número atômico, Z.

A determinação do "background" é feita separadamente para amostra e padrão, a menos que eles possuam composição química idêntica. O método mais difundido prevê a medida de intensidades fora do pico (lado alto e baixo do espectro, em valores de comprimento de onda), seguida de interpolação linear. O maior cuidado a ser tomado é no sentido de que as duas posições de leitura não venham a coincidir com linhas de emissão características de outros elementos presentes na amostra.

Número atômico: Esta correção, também citada na literatura como fator de geração, analisa o comportamento dos elétrons no interior do alvo até o ponto em que sua energia cai a níveis inferiores aos valores requeridos à excitação dos raios X. O efeito conta com dois componentes, o fator de retro-espalhamento, R (controla os elétrons retro-espalhados, ou seja, que não interferem na produção de raios X, provenientes de diferentes níveis no interior do alvo), e o poder de retardamento, S (governa a eficiência relativa da geração de raios X), ambos se comportando, e fortemente dependentes das diferenças em número atômico médio.

Absorção de massa: No seu percurso dentro da amostra até o ponto de emergência da superfície, a radiação do característico de raios X gera da vê-se afetada por processos de absorção, como resultado de interações várias ocorridas com átomos da amostra, com átomos do elemento emitindo a radiação e com átomos de outros elementos presentes na amostra. Dessa forma, a radiação registrada no detector tem a sua intensidade consideravelmente diminuída.

O fator depende principalmente do coeficiente de absorção de massa do material do alvo, em geral diferente para padrão e amostra, bem como da trajetória seguida pela radiação no interior da amostra. Por sua vez, essa distância é proporcional a cossecante do ângulo de emergência dos raios X. Uma melhor idéia da influência desse ângulo é fornecida pela Fig. 8 (ver também Fig. 4), com um baixo valor significando maior distância a ser percorrida pela radiação e, conseqüentemente, maior incidência da absorção. Nos instrumentos comerciais, o ângulo de emergência varia de cerca de 20° (cosec = 2,924) a 75° (cosec = 1,035), e é um fator de grande importância na escolha do equipamento. Um alto ângulo é mais aconselhável para programas em que a correção da absorção se reveste de maiores atenções, caso, por exemplo, da análise de elementos de número atômico inferior a 20. Outra vantagem proporcionada pelo ângulo alto é a da maior tolerância para com as irregularidades na superfície da amostra, como mostrado na Fig. 4.

A equação de Philibert (1963) representa a expressão matemática da absorção de maior aceitação na literatura. A avaliação do efeito da correção, $f(x)$, é feita a partir da fórmula abaixo:

$$\frac{1}{f(x)} = \left(1 + \frac{x}{\sigma}\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{1+h} \cdot \frac{x}{\sigma}\right)$$

$$\text{onde, } x = \mu/\rho \text{ cosec } \psi$$

$$h = 1,2 \frac{A}{Z^2}$$

$$\sigma = \frac{4,5 \times 10^5}{E_0^{1,65} - E_C^{1,65}}$$

sendo μ/ρ , coeficiente de absorção de massa; ψ , ângulo de emergência dos raios X; A, peso atômico; Z, número atômico; E_0 , voltagem de acele-

ração; E_c , potencial de excitação crítica da linha em questão. O parâmetro σ , originalmente considerado como função apenas de E_0 , constitui o chamado coeficiente de Lenard, e expressa o número de elétrons presentes a uma dada profundidade no alvo.

Fluorescência secundária: Em geral, tem-se que o número atômico e a absorção de massa representam os fatores principais responsáveis pelos desvios da relação linear intensidade/concentração. A contribuição da fluorescência, seja a partir de linhas do característico de outros elementos, seja a partir do contínuo, é tida como de importância secundária na maioria dos casos. Fluorescência provocada pela radiação do característico ocorre apenas quando o comprimento de onda da linha do característico de um dos elementos presentes na amostra é mais curto que a borda de absorção do elemento investigado. A magnitude da correção é determinada principalmente pela concentração do elemento excitante e pelo seu "poder" de fluorescência (*fluorescence yield*, ω), que, por sua vez, varia diretamente com o número atômico. Como resultado, a correção é usualmente negligível para elementos de número atômico abaixo de 20. Conquanto a fluorescência do contínuo esteja sempre presente, ela é destituída de maior importância para grande número de minerais, razão pela qual nota-se uma certa tendência no sentido de ignorá-la por completo nas análises de rotina.

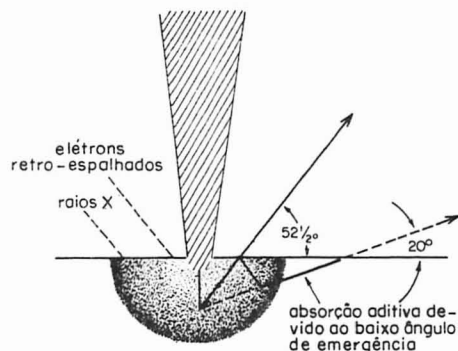


Fig. 8 - Gráfico salientando a importância do ângulo de emergência dos raios X (ψ). A distância a ser percorrida pela radiação é proporcional a cosseno desse ângulo (cosec 20° , 2,924; cosec $52,5^\circ$, 1,26).

Uma vez que a correção da fluorescência é de natureza aditiva, tem-se argumentado que um baixo ângulo de emergência de raios X traz como resultado positivo a diminuição desse efeito, ainda que às custas do aumento da absorção. Contudo, desde que problemas sérios resultantes da fluorescência são raramente encontrados nas combinações de elementos comuns aos minerais formadores de rochas, parece mais conveniente ao profissional das ciências geológicas operar com um instrumento de alto ângulo de emergência (acima de 50°) antes que baixo.

PROGRAMAS DE COMPUTAÇÃO

A grande complexidade dos problemas discutidos no sub-capítulo anterior demonstra de forma cristalina a total impraticabilidade de processamento manual, ou mesmo com o concurso de uma calculadora eletrônica, dos dados analíticos obtidos na microsonda. Assim, é de todo conveniente contar-se com facilidades de computação, seja servindo especificamente ao laboratório, seja mesmo de utilização geral.

Um número considerável de programas de computação, empregando fórmulas as mais diversas para os fatores de correção, é encontrado na literatura, cabendo a Beaman e Isasi (1970) a tarefa de revisão de muitos deles. Este trabalho ocupa-se essencialmente da análise objeti-

va e comparativa dos programas principais positivos e negativos. Algumas considerações ainda sobre o assunto programas são feitas por Smith e Rucklidge (1973).

Em lugar dos métodos teóricos, mais complexos e trabalhosos, muitos autores preferem recorrer ao método empírico conhecido como "fator α ". Este foi desenvolvido por diversos pesquisadores, com as aplicações específicas para silicatos e óxidos sendo exploradas por Bence e Albee (1968).

DETECTOR DE ESTADO SÓLIDO

Esta técnica, também referida na literatura como análise não dispersiva, dispersiva eletronicamente, análise por dispersão de energia, etc., e frequentemente abreviada nos textos de língua inglesa como EDA, alcançou extraordinária popularidade nos últimos anos, a ponto de ter-se convertido em atraente alternativa à automatização da microsonda convencional (análise por dispersão de comprimento de onda, WDA). Sem dúvida, para isto muito vem contribuindo o aprimoramento das condições de resolução de energia, presentemente em torno de 150 eV.

Basicamente, o detector é usado para fins de amostragem de toda a radiação, contínuo e característico, emitida pela amostra bombardeada pelo feixe eletrônico. As radiações de diferente comprimento de onda são selecionadas eletronicamente de acordo com as suas energias, e o número total de eventos coligidos num dado intervalo de tempo registrado num banco de memória. Esta unidade é parte integrante do analisador multicanal, que, por sua vez, contém uma série de canais (em torno de 1024 num típico analisador), com cada um deles correspondendo a uma determinada variação de energia, por exemplo, 10 eV.

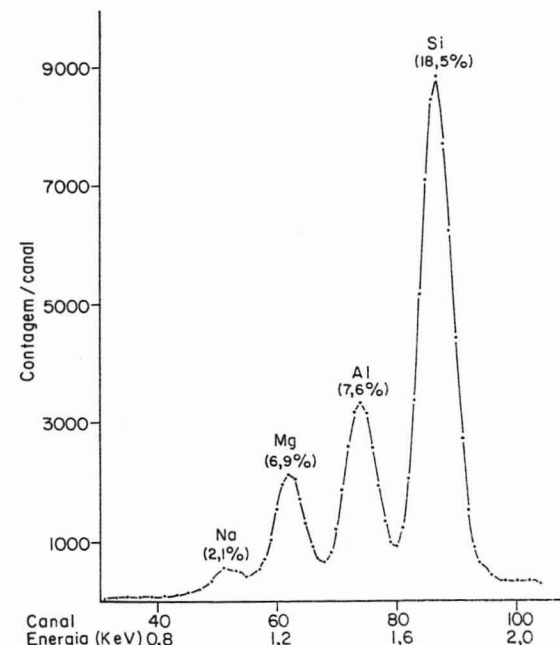


Fig. 9 - Visão parcial do espectro de raios X da kaersutita. Condições de instrumentação: detector, SiLi; resolução, 163 eV; voltagem, 15 kV; tempo de contagem, 200 seg; razão de contagem, 1000 pulsos/seg (cf., Smith e Rucklidge, 1973).

A principal vantagem proporcionada pelo detector (SiLi) é inquestionavelmente a velocidade da coleta de informações, com o registro de todo o espectro de raios X (Fig. 9) sendo feito em questão de minutos. Outras vantagens inerentes à técnica incluem eliminação dos problemas mecânicos comuns aos espectrômetros cristais, inexistência das interferências causadas por linhas de ordens de difração mais altas, minimização dos problemas de focalização face à eliminação sumária do cristal de difração, ausência de efeitos térmicos na amostra, etc. Por outro lado, essas vantagens acham-se contrabalançadas por várias dificuldades, a mais importante delas residindo na baixa resolução de energia do sistema (para MnK α , por exemplo, é de 150 eV; no espectrômetro cristal, esse valor corresponde a 2,5 eV). Como resultado da baixa resolução, existem possibilidades de ocorrência de superposição de picos de interesse. Os problemas se avolumam quando da detecção da radiação relativa aos elementos ditos "leves", tendo-se em vista a elevação do "background" nessa região do espectro. Com o propósito de atenuar esse efeito, o detector e parte do amplificador são constantemente mantidos em temperaturas de nitrogênio líquido. Contudo, mesmo assim, a eficiência é ainda baixa, como se depreende da diferença de valores obtida para a razão pico/"background" para o TiK α (em Ti puro), 1000:1, no espectrômetro cristal, e apenas 75:1, no detector de estado sólido.

APLICAÇÕES

A julgar pela grande diversidade de aplicações, a microsonda vem demonstrando ser uma ferramenta de extraordinária eficácia no campo da identificação e caracterização química de minerais de rochas.

Novos minerais: Foi aqui que a técnica alcançou maior efetividade, como indicado pelo grande número de espécies mineralógicas identificadas, ou então, descritas pela primeira vez junto a uma dada litologia. A quase totalidade delas ocorre nas rochas na condição de acessórios, tornando, com isso, impraticável qualquer tentativa visando à obtenção de um concentrado mineral de alta pureza, por meio de separação mecânica.

No campo da meteorítica, o número de minerais elevou-se, a partir de 1962, de 40 a 80, 19 dos quais representando fases novas e inteiramente desconhecidas em rochas terrestres (Keil, 1973). Esses minerais, em sua maioria exóticos e de quimismo pouco usual (elementos nativos, nitritos, carbetos, fosfitos, etc.), têm em comum uma origem ligada a condições de baixa pressão parcial de oxigênio. Em termos de rochas terrestres, ainda segundo Keil (1973), cerca de 94 minerais foram devidamente identificados, e pelo menos 10 descritos preliminarmente, tendo em vista a inexistência de material para fins de execução de investigações difratométricas. Computados os números acima, e mais os 3 novos minerais encontrados nas rochas lunares, chega-se, então, a um total de 116 espécies distintas caracterizadas com o auxílio do instrumental.

Zoneamento: Por vezes, os minerais tendem a exibir quimismo diferente, quando passado do centro à borda de um determinado cristal, como resultado de processos genéticos diversos, incluindo crescimento no magma em condições de desequilíbrio, disponibilidade química de certos elementos, mudança da composição em função do gradiente metamórfico, metamorfismo polifásico, etc. Esta feição, também conhecida como estrutura zonada, é comum a certos minerais e pode ser melhor investigada com o auxílio da microsonda. A técnica possibilita a análise progressiva do grão, mantido constante o afastamento dos pontos, ao longo de direções previamente selecionadas.

A literatura conta com grande número de artigos no gênero, em especial de minerais silicáticos, com a escolha, para fins ilustrativos, recaindo nos trabalhos de Hollister (1966) e Gomes (1969), ambos levados a efeito em granadas. O primeiro exemplo foi extraído de granadas metamórficas, onde é perfeitamente evidente (Fig. 10) o maior enriquecimento do núcleo do cristal na molécula essartita (Mn₃Al₂Si₃O₁₂). A variação é contínua, com as bordas adquirindo composição mais rica nas moléculas de piropo (Mg₃Al₂Si₃O₁₂) e almandina (Fe₃Al₂Si₃O₁₂). O segundo representa o resultado de estudo minucioso realizado em grana-

das titaníferas (melanita) das rochas metamórficas. Como visível nas Figs. 11 e 12, os cristais de melanita têm as partes centrais mais escuras, fruto da sua concentração mais alta em TiO₂. É particularmente notável a correlação negativa exibida pelos óxidos TiO₂ e Fe₂O₃, com os gráficos comportando-se como imagens simétricas. Embora sem atingir o mesmo grau de perfeição, TiO₂ e SiO₂ apresentam comportamento análogo. Excelente revisão sobre o tema zoneamento mineralógico, que se faz acompanhar de extensa bibliografia, é fornecida por Râheim (1975).

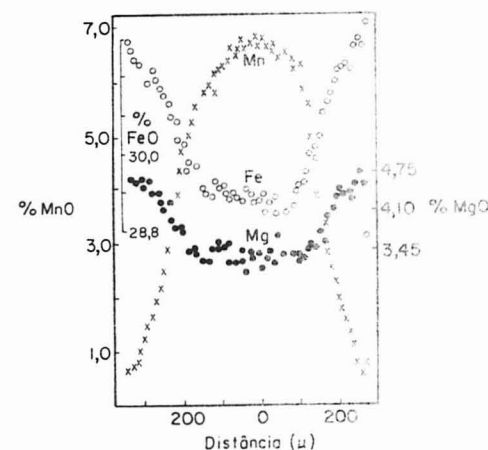
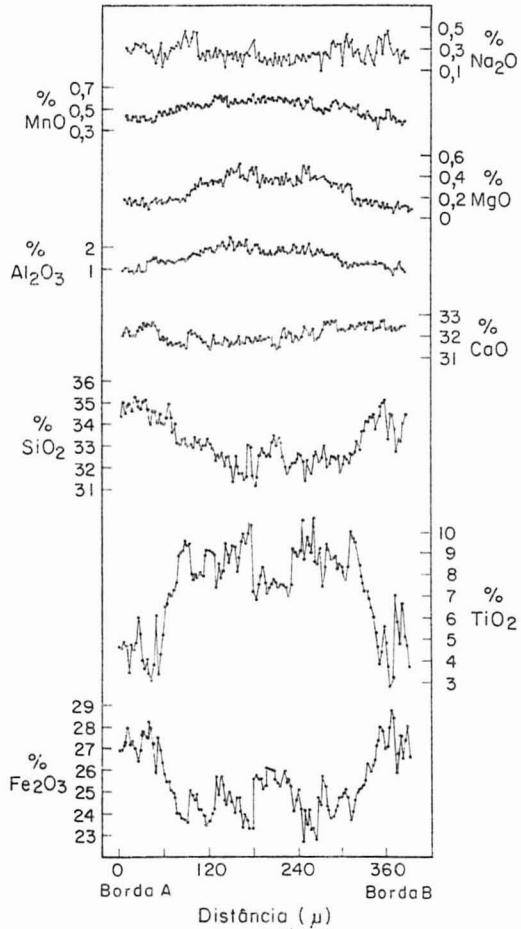
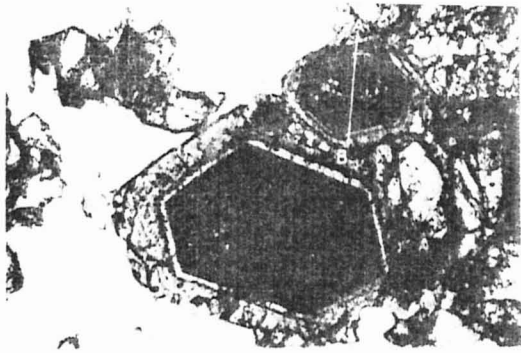


Fig. 10 - Perfis de Mn, Fe e Mg feitos em cristal zonado de granada. O zoneamento é proeminente e contínuo, com o núcleo do cristal apresentando-se mais rico na molécula de essartita e as bordas mais enriquecidas em piropo e almandina (cf., Hollister, 1966).

Mudança de comprimento de onda: Na região dos comprimentos de onda mais longos que 4Å, o λ de um elemento em particular varia, de uma fase para outra, em função do número de coordenação, tipo de ligação, estrutura cristalina, etc. Disso resulta, que medidas precisas das mudanças de comprimento de onda podem ser feitas utilizando-se as linhas do característico emitidas a partir de elementos no estado puro e de compostos minerais. A investigação do comportamento da radiação ALK α em silicato, óxido e metal, levada a efeito por White e Gibbs (1969), permite concluir que as suas bandas de emissão possuem picos diferentes, como ilustrado na Fig. 13.

Fases coexistentes: A determinação da composição química de fases coexistentes é de grande importância na petrologia de rochas ígneas e metamórficas, principalmente quando envolvendo aqueles minerais mais sensíveis às mudanças ocorridas nas condições de origem. Assim, com base no quimismo desses minerais, é possível tirar-se conclusões a respeito das condições de pressão, temperatura, pressão parcial de oxigênio, razão de resfriamento, etc. Muitos geotermômetros e geobarômetros baseiam-se nas composições de pares minerais coexistentes, com a literatura trazendo um sem número de exemplos, referentes a silicatos vários, óxidos, sulfetos, etc.

O comportamento do par orto-clinopiroxênio, com os mais importantes geotermômetros e geobarômetros, é ilustrado pelas Figs. 14 e 15, extraídas dos trabalhos de Capedri *et al.* (1976) e Oliveira e Hyslop (1978). Por outro lado, a associação augita-pigeonita, de ocorrência



Figs. 11 e 12 - Cristal zonado de melanita, realçando a coloração mais escura da porção central. Da dos químicos foram obtidos ao longo do perfil A + B (cf., Gomes, 1969).

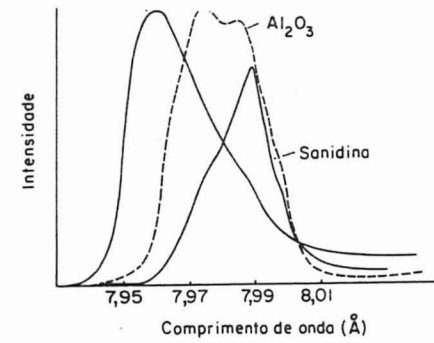


Fig. 13 - Bandas de emissão AlK α para alumínio metálico, Al₂O₃ e sanidina (cf., White e Gibbs, 1969).

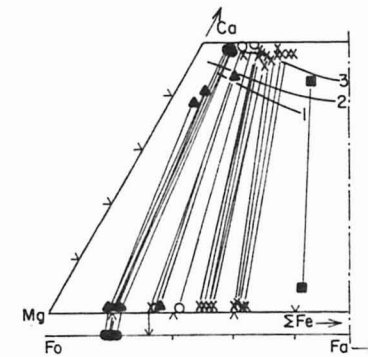


Fig. 14 - Projeção dos pares coexistentes de piroxênios no quadrilátero Ca-Mg-Fe. A composição da olivina coexistente é também mostrada (cf., Capedri *et al.*, 1976). "Trends" de cristalização: 1) Skaergaard, 2) Bushveld e 3) Rochas metamórficas.

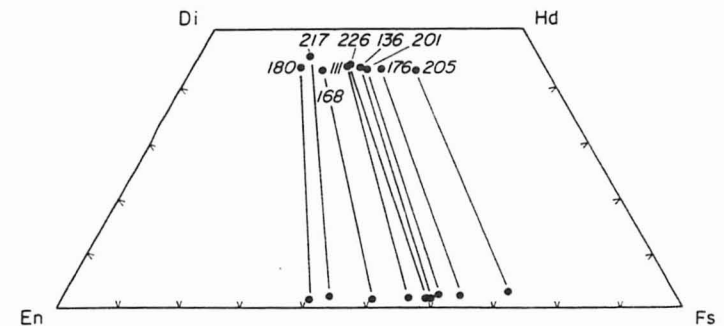


Fig. 15 - Composição química dos clinó e ortopiroxênios coexistentes nos granulitos de São José do Rio Pardo, SP (cf., Oliveira e Hypólito, 1978).

generalizada nas rochas basálticas da Bacia do Paraná, acha-se bem documentada nas imagens de varredura compondo a Fig. 16 (Gomes e Ruberti, 1979).

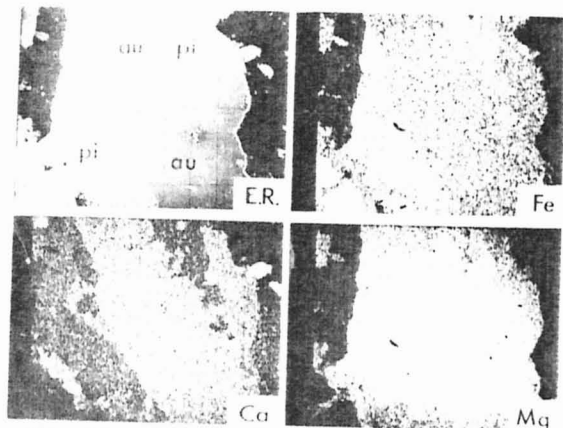


Fig. 16 - Imagens de varredura (40 μ /cm) das fases coexistentes augita e pigeonita em rocha do dique de Toninhas, Ubatuba, litoral do Estado de São Paulo (cf., Gomes e Ruberti, 1979). E.R. corresponde a uma imagem de elétrons retro-espalhados (luminosidade proporcional ao número atômico médio), enquanto que as demais são de raios X, radiação $K\alpha$, para os elementos acima (luminosidade proporcional à concentração).

Gradiente metamórfico: Tentativas de correlacionar a composição química de certos minerais com as condições metamórficas reinantes vêm sendo feitas por pesquisadores trabalhando em diversas áreas do mundo

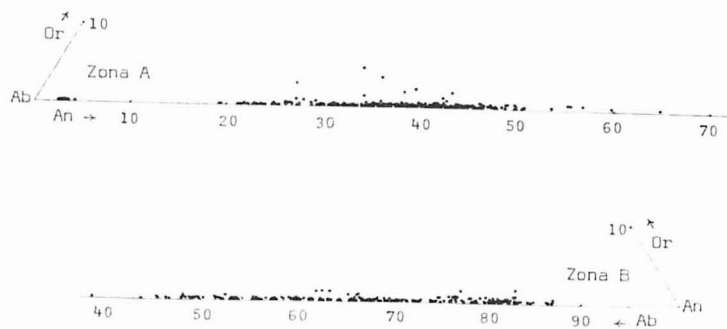


Fig. 17 - Variações químicas em plagioclásios, expressas pelas porcentagens dos componentes Ab, Or e An, dos anfibolitos da região do Jaraguá, São Paulo, (cf., Gomes, 1972).

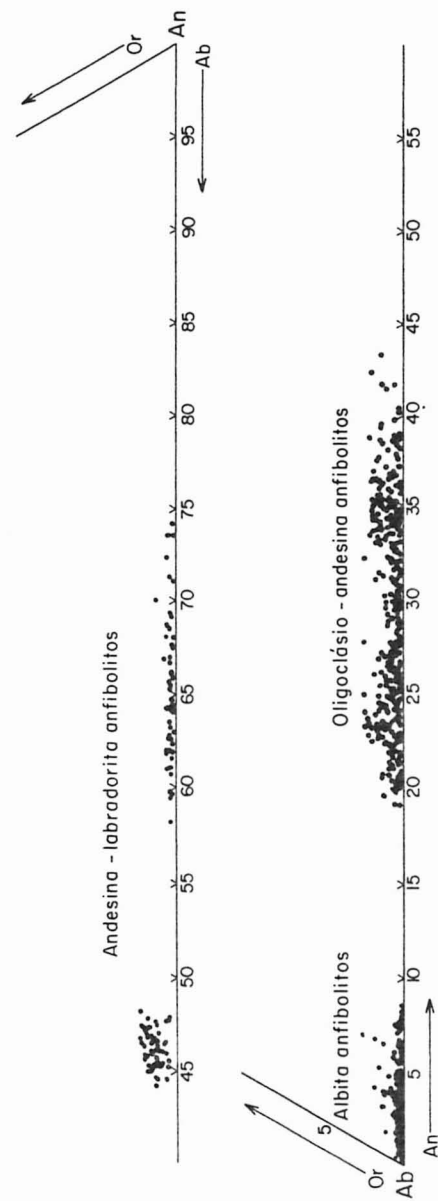


Fig. 18 - Diagrama correlacionando as composições químicas de plagioclásios, expressas pelas porcentagens dos componentes moleculares Ab, Or, e An em rochas anfibolíticas da região de Antonina-Morretes, Paraná (cf., Ruberti e Gomes, 1977).

com resultados positivos obtidos principalmente para as mineralogias de metabasitos e metapelitos. Investigações feitas demonstram que o comportamento de anfibólitos e plagioclásios em anfibólito xistos e anfibolitos permite tirar conclusões sobre o gradiente metamórfico regional. O mesmo pode ser dito também quanto ao comportamento da granada em associações pelíticas, como bem documentado no trabalho de Nandi (1967).

Assim, Gomes (1972) e Gomes *et al.* (1972), analisando anfibólitos e plagioclásios dos anfibolitos do Jaraguá, São Paulo, chegaram à conclusão que essas rochas foram afetadas por um segundo evento metamórfico, relacionado à intrusão granítica da Serra da Cantareira. A natureza mais cálcica dos plagioclásios associados à Zona B (Fig. 17), situada na região de contato com o corpo granítico, aponta no sentido de uma elevação local do gradiente metamórfico, o que é também confirmado pelo teor mais alto em titânio e pela razão Si/Al mais baixa das hornblendas. Um segundo exemplo, seguindo a mesma linha de pesquisa, é dado por Ruberti e Gomes (1977), em seu trabalho sobre a mineralogia química dos anfibolitos da região de Morretes-Antonina, Paraná. Estas rochas foram localmente atingidas por um evento metamórfico de natureza regressiva, responsável pela formação de minerais de baixa temperatura. Como visto na Fig. 18, as transformações mineralógicas se processaram de forma gradativa, tendo as rochas mais atingidas pelo retrometamorfismo, os albita anfibolitos, adquirido características muito especiais, destacando-se sobretudo a natureza sódica do plagioclásio e a composição actinolítica do anfibólito.

Cátodo-luminescência: Quando bombardeado pelo feixe eletrônico, inúmeros minerais, por exemplo, feldspatos, quartzo, apatita, alguns carbonatos, etc., tendem a emitir luz visível. Esse fenômeno, conhecido como cátodo-luminescência, é de grande importância prática, visto possibilitar não só o alinhamento do feixe, como também a identificação da fase mineralógica. O estudo da cátodo-luminescência se reveste de enorme interesse para os mineralogistas, tendo-se em vista que o fenômeno resulta da presença de pequenas impurezas químicas (átomos referidos como ativadores) na estrutura do mineral hospedeiro. Dessa forma, em adição à tarefa de identificação, a cátodo-luminescência oferece também a possibilidade de determinação de elementos traços, presentes na amostra em concentrações abaixo dos limites normais de detecção com a microsonda. Como o diâmetro do feixe é variável, passando de 1 μ até algumas dezenas de microns, a técnica pode oferecer também informações valiosas sobre a distribuição espacial das impurezas. As aplicações mineralógicas constantes da literatura são em número razoável, com destaque para os trabalhos de Long e Agrell (1965), em carbonatos e silicatos de cálcio, de Reid e Cohen (1967) e Keil (1968), em meteoritos, de Goñi e Rémond (1969), em esfaleritas, e, finalmente, de Sommer (1972a,b), em carbonatos.

Análise química de rochas: A microsonda vem sendo utilizada com grande sucesso nesse campo, em particular no estado geoquímico de rochas lunares, com resultados amplamente satisfatórios em termos de exatidão. Em geral, os trabalhos seguem duas linhas metodológicas distintas: 1) pulverização (<10 μ) e compactação do material, seguida da análise com um feixe eletrônico de diâmetro grande, em torno de 200 μ , mantida a amostra em movimento contínuo; 2) pulverização do material e subsequente fusão, empregando-se ou não fundentes especiais. A conveniência ou não do emprego de fluxos, trazendo como resultado imediato a diluição da amostra e, como consequência, a redução das razões de contagem é exaustivamente discutida por Reed (1970).

Análise de vidros naturais: Este material, formado em condições geológicas as mais diversas (atividade vulcânica, processos metamórficos, produtos de impacto de meteoritos, etc.), ocorrem por vezes em pequenas quantidades, surgindo, assim, a microsonda como a técnica mais adequada à sua análise. Sem qualquer dúvida, é junto aos diferentes tipos de vidro lunar, provenientes das missões Apollo, que se encontram, no momento, os melhores exemplos dessa aplicação. Nesse sentido, as revisões de Smith e Rucklidge (1973) e, em particular, de Keil (1973) oferecem grande número de informações a respeito.

Análise modal: O uso da microsonda para fins de facilitar a identificação mineralógica foi originalmente proposto por Keil (1965), tendo

em vista as dificuldades que, por esse autor, são sugeridas por esse autor, os cópico de rochas de granulação fina. Como sugerido por esse autor, os constituintes mineralógicos são identificados pela presença ou ausência de certos elementos característicos, com a amostra movendo-se manualmente ou com auxílio de dispositivo automático. A técnica foi desenvolvida posteriormente por vários autores, com Thompson e Dunham (1969) propondo até o emprego de imagens de varredura.

Outras aplicações: Neste item, acham-se incluídas aplicações mais específicas, tais como: a investigação de corcas de reação em rochas intermediárias e básicas, de reações texturais em rochas metamórficas, ou ainda de lamelas de exsolução e pequenas inclusões. A literatura conta com um número apreciável de referências a respeito, sendo de grande valia os trabalhos de revisão de Keil (1973), Smith e Rucklidge (1973), Plant (1976) e Clarke (1976).

BIBLIOGRAFIA

- ADLER, I. - 1966 - X-Ray Emissions Spectrography in Geology. *In* Methods Geochemistry and Geophysics, 4. Elsevier Publ. Co.
- ANDERSEN, C.A. - 1973 - Microprobe Analysis (C.A. Andersen, Ed.). John Wiley and Sons.
- BEAMAN, D.R. e ISASI, J.A. - 1970 - A critical examination of computer programs used in quantitative electron microprobe analyses. *Anal. Chem.*, 42: 1540-1568.
- BEAMAN, D.R. e ISASI, J.A. - 1972 - Electron Beam Microanalysis. ASTM Special Technical Publication, 506.
- BENCE, A.E. e ALBEE, A.L. - 1968 - Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *J. Geol.*, 76: 382-403.
- BIRKS, L. - 1963 - Electron Probe Microanalysis. Interscience Publ., New York.
- CAPEDEI, S., GOMES, C.B., RIVALENTI, G. e RUBERTI, E. - 1976 - Pyroxenes and olivines as indicators of the petrological evolution of the Ivrea-Verbano basic formation (Italian Western Alps). *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 23: 175-190.
- CASTAING, R. - 1951 - Application des Sondes Electroniques à une Methode d'analyse Ponctuelle Chimique et Crystallographique. Tese de Doutorado. Universidade de Paris.
- CASTAING, R. e GUINIER, A. - 1950 - Application des sondes électroniques à l'analyse métallographique. *Proc. First Intern. Conf. Electron Microscopy. Delft* (1949), pp. 60-63.
- CASTAING, R. e GUINIER, A. - 1952 - Sur l'exploration et l'analyse élémentaire d'un échantillon par une Sonde Electronique. *Congr. Intern. Microscopie Electronique, Paris* (1950), pp. 391-397.
- CASTAING, R. e GUINIER, A. - 1953 - Point-by-point chemical analysis by X-ray spectroscopy. *Anal. Chem.*, 25: 724-726.
- CLARKE, D.R. - 1976 - Petrological Applications of Microbeam Techniques. *In* Microbeam Techniques (D.G.W. Smith, Ed.), 135-156. Mineral. Assoc. Canada, Short Course Handbook, Vol. 1.
- FERRAN, G. - 1973 - Análise por microsonda eletrônica. *Rev. Bras. Tecnol.*, 4: 41-67.
- GOMES, C.B. - 1969 - Electron microprobe analysis of zoned melanites. *Amer. Mineral.*, 54: 1654-1661.
- GOMES, C.B. - 1972 - Chemical changes in plagioclases and their bearing on the petrologic history of an amphibolite body. *Amer. Mineral.*, 57: 1860-1870.
- GOMES, C.B. e GIRARDI, V.A.V. - 1973 - Microsonda eletrônica: Princípios e aplicações. *Ciência e Cultura*, 25: 711-722.

- GOMES, C.B. e RUBERTI, E. - 1979 - Mineralogia do dique de Toninhas, Ubatuba, Litoral Norte do Estado de São Paulo: Píroxênios. Bol. Mineral., 6: 55-66.
- GOMES, C.B., OOSTERWICK-GASTUCHE, M.C. van e DUTRA, C.V. - 1972 - Anfibólios do corpo anfibolítico do Jaraguá, SP. Rev. Bras. Geoc., 2: 236-259.
- GOÑI, J. e RÉMOND, G. - 1969 - Localization and distribution of impurities in blende by cathodoluminescence. Mineral. Mag., 37: 153-155.
- HEINRICH, K.F.J. - 1968 - Quantitative Electron Probe Microanalysis (K.F.J. Heinrich, Ed.). Natl. Bur. Std., Spec. Publ., 298.
- HOLLISTER, L.S. - 1966 - Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model. Science, 154: 1647-1651.
- KEIL, K. - 1965 - Mineralogical modal analysis with the electron microprobe X-ray analyzer. Amer. Mineral., 50: 2089-2092.
- KEIL, K. - 1967 - The electron microprobe X-ray analyzer and its application in mineralogy. Fortschr. Miner., 44: 4-66.
- KEIL, K. - 1968 - Chemical and mineralogical relationships among enstatite chondrites. J. Geophys. Res., 73: 6945-6976.
- KEIL, K. - 1973 - Applications of the Electron Microprobe in Geology. In Microprobe Analysis (C.A. Andersen, Ed.), 189-239. John Wiley and Sons.
- LONG, J.V.P. - 1967 - Electron Probe Microanalysis. In Physical Methods in Determinative Mineralogy (J. Zussman, Ed.), 215-260. Academic Press, London.
- LONG, J.V.P. e AGRELL, S.O. - 1965 - The cathodoluminescence of minerals in thin section. Mineral. Mag., 34: 318-326.
- MOSELEY, H. - 1913 - The high frequency spectra of the elements - I. Phil. Mag., 26: 1024-1034.
- MOSELEY, H. - 1914 - The high frequency spectra of the elements - II. Phil. Mag., 27: 703-714.
- NANDI, K. - 1967 - A study of garnets of the sillimanite zone in the Darjeeling Hills. Bull. Geol. Soc. India, 4: 54-57.
- OLIVEIRA, M.A.F. e HYPÓLITO, R. - 1978 - Ortopíroxênios e clinopíroxênios coexistentes nos granulitos de São José do Rio Pardo, SP. Rev. Bras. Geoc., 8: 249-261.
- PLANT, A.G. - 1976 - Applications of Microbeam Techniques to Mineralogy. In Microbeam Techniques (D.G.W. Smith, Ed.), 107-127. Mineral. Assoc. Canada, Short Course Handbook, Vol. 1.
- RÄHEIM, A. - 1975 - Mineral zoning as a record of P, T history of Precambrian eclogites and schists in western Tasmania. Lithos, 8: 221-236.
- REED, S.J.B. - 1970 - The analysis of rocks in the electron probe. Geochim. Cosmochim. Acta, 34: 416-421.
- REED, S.J.B. - 1975 - Electron Microprobe Analysis. Cambridge University Press.
- REID, A.M. e COHEN, A.J. - 1967 - Some characteristics of enstatite from enstatite achondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 31: 661-672.
- RUBERTI, E. e GOMES, C.B. - 1977 - Mineralogia química e petrologia dos anfibolitos da região de Morretes-Antonina, PR. Rev. Bras. Geoc., 7: 325-348.
- SMITH, D.G.W. - 1976 - Microbeam Techniques (D.G.W. Smith, Ed.). Mineral. Assoc. Canada, Short Course Handbook, Vol. 1.
- SMITH, D.G.W. e RUCKLIDGE, R.C. - 1973 - Electron microprobe analysis in the earth sciences. Adv. in Geophys., 16: 57-154.

- SOMMER, S.E. - 1972a - Cathodoluminescence from carbonate solid solutions. Chem. Geol., 9: 257-273.
- SOMMER, S.E. - 1972b - Cathodoluminescence of carbonates, 2. Geological applications. Chem. Geol., 9: 275-284.
- THOMPSON, R.N. e DUNHAM, A.C. - 1969 - The use of electron microprobe scanning pictures for modal analysis. Earth Planet. Sci. Lett., 6: 161-164.
- WHITE, E.W. e GIBBS, G.V. - 1969 - Structural and chemical effects on the AlK α X-ray emission band among aluminum containing silicates and aluminum oxides. Amer. Mineral., 54: 931-936.
- WITTRY, D.B. - 1964 - Methods of Quantitative Electron Probe Analysis. In Advances in X-ray Analysis, 7. Plenum Press, New York.