

Operacionalização da Técnica de Catodoluminescência e Aplicação ao Estudo do Quartzo

Ana Cláudia Alves Santos

Mestrado em Geologia

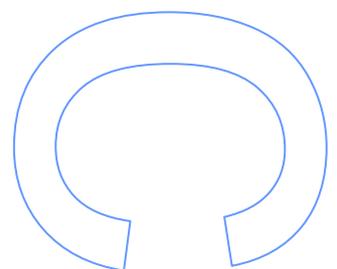
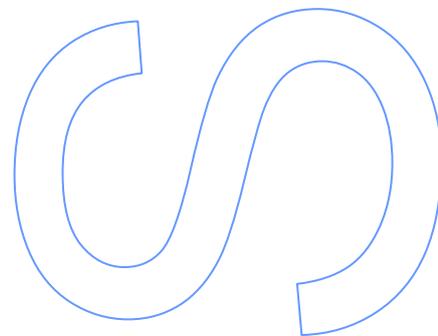
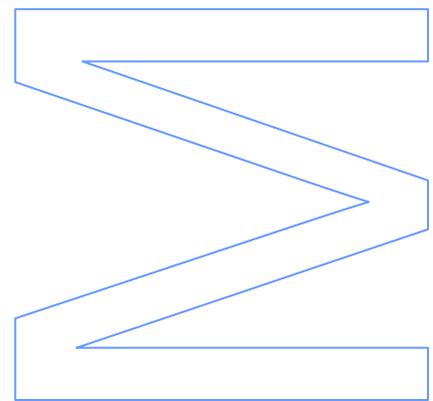
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território
2013

Orientador

Maria Helena Macedo Couto, Professora Associada,
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Carlos Pinto Moreira de Sá, Diretor do Centro de Materiais da
Universidade do Porto e Investigador Principal da FEUP
Centro de Materiais da Universidade do Porto



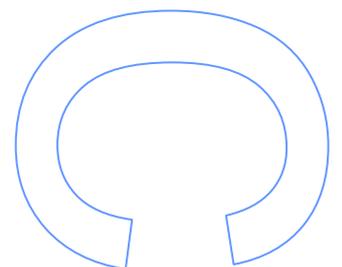
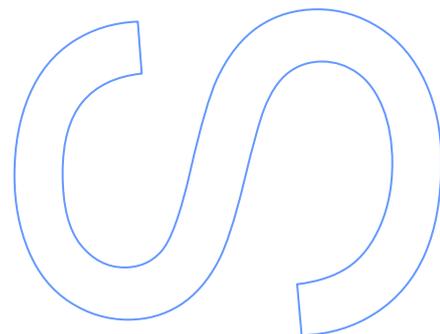
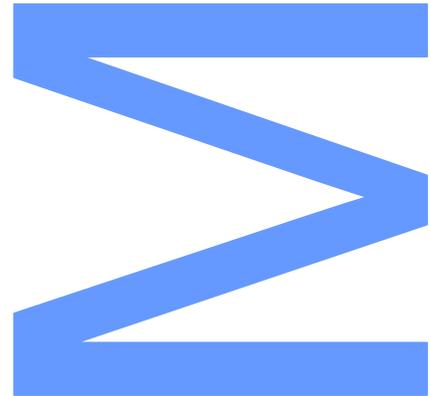
U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

A todos aqueles que de forma direta ou indireta ajudaram na elaboração da presente dissertação deixo aqui os meus sinceros agradecimentos.

À Dra. Helena Couto que me lançou o desafio para realizar esta dissertação, expresso o meu sincero agradecimento por toda a confiança depositada em mim e pelo apoio constante ao longo deste percurso.

Ao Dr. Carlos Sá muito obrigado pela disponibilidade e ajuda na compreensão de conceitos fundamentais para o desenvolvimento da componente de espectrometria.

Ao Dr. Axel Müller e ao Dr. Colin MacRae pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas em relação aos seus trabalhos.

Ao Dr. Jens Götze um especial agradecimento por todo o tempo que dispensou a ajudar-me na compreensão de conceitos fundamentais para a aplicação da catodoluminescência.

À Dra. Ângela Almeida, à Dra. Alexandra Guedes, ao Dr. Alexandre Lourenço, à Dra. Maria dos Anjos e à Dra. Maria Areias um muito obrigado pelas amostras gentilmente concedidas.

À minha família, que mesmo longe, sempre me apoiou e nunca duvidou das minhas capacidades. Em especial à minha Mãe pelo apoio incondicional e esforço que ela tem feito para que eu concretize os meus objetivos. Obrigado!

Ao Pedro que estere sempre do meu lado, pronto para me ouvir, aconselhar, confortar e aturar os meus stresses, um obrigado muito especial.

Não posso deixar de expressar também o meu agradecimento a todos os meus amigos que sempre estiveram presentes para me apoiar e incentivar a terminar esta etapa.

Resumo

A presente dissertação teve por objetivos principais a operacionalização do equipamento de catodoluminescência HC3-LM equipado com espectrómetro (espectrógrafo SP2300i e câmara CCD Pixis 400B) e a sua aplicação para distinção de quartzos de diferentes origens.

A operacionalização do equipamento, existente no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, foi o objetivo mais importante, pois à data de início do presente trabalho a componente de espectrometria não se encontrava em funcionamento. Numa primeira fase, foi realizado um estudo detalhado do equipamento, do *software* associado (Winspec32) e dos fundamentos dos métodos utilizados, para compreensão detalhada do seu modo de operação e das causas que poderiam estar na origem do problema. O mau funcionamento do espectrómetro estava essencialmente ligado a uma configuração desadequada do *software* que controla o equipamento. Deste modo, o *software* foi reconfigurado e tornou-se possível adquirir espetros. Ultrapassada esta barreira inicial foi realizada uma calibração do equipamento, motivada por um *offset* detetado na escala dos comprimentos de onda. Foi também determinado qual o campo de análise do espectrómetro, dado que este não pode ser controlado pelo *software* dependendo apenas do equipamento. A fase de operacionalização envolveu também o desenvolvimento de um procedimento mais prático para a aplicação de escalas às imagens de CL, pois o *software* que está associado à componente de imagens (Kappa) não possui uma funcionalidade para esse fim.

A técnica de CL foi aplicada no estudo de quartzos de vinte amostras de diferentes sítios e com diferentes origens que já tinham sido estudadas em trabalhos anteriores por outros autores, através de diversas técnicas. Foram estudadas amostras do distrito auri-antimonífero Dúrico-Beirão, da mina da Panasqueira, da Faixa Migmatítica da costa NW de Portugal, uma amostra de Granito do Porto e um cristal de quartzo do pegmatito-granítico do Companheiro.

Na sua maioria, os quartzos apresentaram em CL uma cor inicial em tons de azul, à exceção de uma amostra de migmatito que exibiu uma cor inicial castanho esverdeada. No geral, todos quartzos sofreram um decrescimento na intensidade e uma mudança na cor de CL inicial durante a exposição ao feixe de eletrões, passando a exibir tons mais escuros geralmente castanho avermelhados. Contudo, os quartzos hidrotermais destacaram-se pela rapidez com que esse processo decorreu. A partir dos contrastes das cores de CL foi ainda possível observar zonamentos, halos de alteração em torno

de zircões, variações nas características de CL onde ocorriam inclusões fluídas possivelmente também relacionadas com halos de alteração e texturas possivelmente relacionadas com a migração de fluídos.

Os dados de espectrometria de CL permitiram a distinção de duas gerações de quartzo através da comparação das bandas de emissão presentes em cada um dos espectros.

Palavras-Chave: Catodoluminescência; Equipamento HC3-LM com espectralímetro; Operacionalização; Calibração; Campo de análise; Cores de CL; Estruturas Secundárias; Espectrometria.

Abstract

The present work had as main objectives to enable proper operation of the cathodoluminescence equipment HC3-LM equipped with a spectrometer (spectrograph SP2300i and Pixis 400B CCD camera) and its application for distinguishing quartz from different origins.

The operationalization of the equipment, existing in the Department of Geosciences, Ambient and Territory organization of Faculty of Sciences of the University of Porto, was the most important goal in this work. At the date of the start of this work the spectrometry component was not in proper operation. Initially we performed a detailed study of the equipment and associated software WinSpec32 to identify the causes that could be causing the problem. The malfunction of the spectrometer was essentially linked to an inadequate configuration of the software that controls the equipment. Once it was correctly configured was possible to acquire proper spectra. After overcoming this initial barrier was performed calibration of the equipment due to an offset in the detected range of wavelengths. It was also determined that the field of analysis of the spectrometer, since this cannot be controlled by the software as it depends only on the hardware of the equipment. The operationalization also involved the development of a procedure to apply a micron bar to the CL images since the software component which is associated with the image acquisition does not have a feature for this purpose.

The CL technique was applied for the study of twenty- two samples of quartz from different sites and with different origins, which had been studied with other techniques by other authors. Samples were from the Dúrico – Beirão antimonífero district, Panasqueira mine, Migmatitic Belt of the NW coast of Portugal, a sample of Porto's Granite and a quartz crystal from pegmatite-granite from Companheiro.

Most of the quartz presented initial CL colors in shades of blue, except one sample from a migmatite that exhibited initial CL color in greenish-brown. In general, all quartz experienced a change in CL color during the exposure to the electron beam showing a CL with darker shades usually reddish-brown. However, hydrothermal quartz stands out by the speed with which this process took place.

From the contrasts of CL colors, were still observed zoning, alteration halos around zircon, variations in the characteristics of CI where was fluid inclusions probably due to alteration halos and textures probably related to migration of fluids.

The spectral CL data allowed to distinct of two generations of quartz by comparing of emission bands present in each of the spectra.

Key-Words: Cathodoluminescence; Equipment HC3-LM equipped with a spectrometer; Calibration; Analytical Field; CL colors; Secondary structures; Spectrometry.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Índice	VIII
Lista de figuras	X
Lista de quadros	XX
Lista de abreviaturas	XXI
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Objetivos	5
1.2. Estrutura	5
CAPÍTULO 2. A CATODOLUMINESCÊNCIA	7
2.1. Fundamentos da Catodoluminescência	8
2.1.1. Interação do feixe de elétrões com a matéria	8
2.1.2. Processo de emissão de luminescência	9
2.1.3. Fatores que condicionam a emissão luminescente	13
2.1.3.1. Influência do campo do cristal	13
2.1.3.2. Interação entre elementos ativadores	16
2.2. Catodoluminescência do quartzo	18
2.2.1. Estrutura e defeitos do quartzo	18
2.2.2. Cor, bandas de emissão e relação genética	24
CAPÍTULO 3. EQUIPAMENTO HC3-LM COM ESPETRÓMETRO	31
3.1. Descrição do Equipamento	31
3.1.1. Sistema de base de catodoluminescência ótica	31
3.1.2. Sistema base de espectrometria de catodoluminescência	32
3.2. Operacionalização do Equipamento	36
3.2.1. Sistema de base da catodoluminescência	36
3.2.1.1. Escala das imagens	36
3.2.2. Sistema base de espectrometria de CL	39
3.2.2.1. Configuração do <i>software</i> Winspec32	39
3.2.2.2. Calibração do espectrógrafo SP2300i	41
3.2.2.3. Campo de análise	52
3.2.3. Análise e interpretação dos espectros	65

CAPÍTULO 4. APLICAÇÃO DA CATODOLUMINESCÊNCIA AO ESTUDO DO QUARTZO 68

4.1. Amostras estudadas	68
4.1.1. Distrito auri-antimonífero Dúrico-Beirão	68
4.1.2. Panasqueira	70
4.1.3. Faixa Míigmatítica da costa NW de Portugal	71
4.1.4. Granito do Porto	71
4.2. Metodologia	73
4.2.1. Preparação das amostras	73
4.2.2. Análises de Catodoluminescência	74
4.2.3. Tratamento térmico das amostras	76
4.2.4. Modelação dos espetros	77
4.3. Apresentação de resultados	78

CAPÍTULO 5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 112

5.1. A catodoluminescência	112
5.2. Equipamento HC3-LM com espectrómetro	113
5.3. Aplicação ao estudo dos quartzos	114

Considerações finais	120
Referências bibliográficas	123
Anexos	130

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação esquemática dos processos que resultam do bombardeamento de elétrons sobre uma amostra (adaptado de Müller, 2000).....	9
Figura 2 – Níveis de energia esquemáticos num esquema de bandas para diferentes tipos de cristais (adaptado de: Götze & Kempe, 2009).	10
Figura 3 – Mecanismos da catodoluminescência devido a processos de recombinação em semicondutores e isoladores: (a) recombinação direta de banda para banda; (b-e) recombinação com vários estados na banda proibida, levam a uma catodoluminescência extrínseca; (f) excitação e recombinação com níveis de energia de um defeito. E_a = nível receptor, E_d =nível doador (modificado de Krbetschek <i>et al.</i> 1997 <i>in</i> Salh, 2011).....	12
Figura 4 – Diagrama de coordenadas configuracional para transições de acordo com o princípio de Franck-Condon com os respetivos espectros de absorção e emissão (adaptado de Götze & Kempe, 2009).....	14
Figura 5 – Efeito de <i>concentration quenching</i> devido a uma elevada concentração de elementos ativadores. a) Excitação e luminescência num cristal com baixa concentração de elementos ativadores; b) No caso de concentrações elevadas de ativadores alguma da energia de excitação é transferida para outros ativadores, o que provoca uma supressão da emissão de luminescência do ativador que recebeu a energia de excitação (adaptado de Götze & Kempe, 2009).....	17
Figura 6 – Diagrama P vs T que mostra os limites de estabilidade do quartzo α e β (adaptado de Preusser <i>et al.</i> , 2009).....	18
Figura 7 – Projeção perpendicular ao eixo c da rede cristalina do quartzo evidenciando os canais de maior simetria da tríade (adaptado de Preusser <i>et al.</i> , 2009).....	19
Figura 8 – Modelo esquemático de um centro de defeito do tipo E' (adaptado de Salh, 2011).	22
Figura 9 – Modelo esquemático de um centro de lacuna em oxigénio não ligado (adaptado de Salh, 2011).....	23
Figura 10 – Modelo esquemático de um radical peróxido (adaptado de Salh, 2011)...	23
Figura 11 – Esquema alusivo ao equipamento Lumic HC3-LM (adaptado do manual do equipamento).....	31
Figura 12 – Câmara KAPPA DX 40C acoplada ao microscópio.	32
Figura 13 – Fibra ótica que conecta o espectrógrafo ao microscópio de CL. A- Conexão da fibra ótica ao espectrógrafo; B- Conexão da fibra ótica ao cular do microscópio.	33
Figura 14 – Esquema ilustrativo do espectrógrafo SP2356i (adaptado de: http://www.roperscientific.de/Spectrapro.html).	33
Figura 15 – Variação da Eficiência quântica da câmara CCD PIXIS 400B com o comprimento de onda (adaptada de www.princetoninstruments.com).	34

Figura 16 – Diferença entre uma câmara CCD iluminada frontalmente e uma câmara CCD retro-iluminada (adaptado de http://learn.hamamatsu.com/articles/quantumefficiency.html).	34
Figura 17 – Espectro em que se consegue observar o fenómeno de <i>Etaloning</i> (adaptado de: http://www.princetoninstruments.com/Uploads/Princeton/Documents/Whitepapers/etaloning.pdf).....	35
Figura 18 – Janela do item <i>Image</i>	36
Figura 19 – Linha com o comprimento correspondente a 100 µm desenhada sobre a imagem do micrómetro à escala de 5X.....	37
Figura 20 – Janela do item <i>Set Scale</i>	37
Figura 21 – Janela do item <i>Scalebar</i> no submenu <i>Tools</i>	37
Figura 22 – Exemplo de imagem à escala de 5X à qual foi colada a respetiva escala através do item <i>Paste Control</i>	38
Figura 23 – Exemplo de espectro com um único pico aos 0nm de intensidade negativa.	39
Figura 24 – Ficha de informação correspondente ao espectro da lâmpada fluorescente do laboratório de CL adquirido aquando a instalação do equipamento.	40
Figura 25 – Comparação dos picos do mercúrio presentes no espectro padrão Hg-Ar (em cima) com os do espectro da lâmpada fluorescente após a configuração do <i>software</i> WinSpec32 (em baixo).....	41
Figura 26 – Separador <i>Main</i> do item <i>Define</i> do menu <i>Spectrograph</i>	43
Figura 27 – Candeeiro com lâmpada fluorescente posicionado em frente à entrada da fibra ótica.....	44
Figura 28 – Menu <i>Aquisition</i> onde se podem ver os modo de aquisição de dados <i>Focus</i> e o <i>Acquire</i>	44
Figura 29 – Separador <i>Main</i> do item <i>Experiment Setup</i>	45
Figura 30 – Separador <i>Data File</i> do item <i>Experiment Setup</i>	45
Figura 31 – Separador <i>General</i> do item <i>Layout</i>	45
Figura 32 – Janela <i>Usage</i> do menu <i>Calibration</i>	46
Figura 33 – Item <i>Spectrograph Calibraton</i>	46
Figura 34 – Janela <i>Info</i> aberta após a seleção do item no menu <i>View</i>	47
Figura 35 – Janela de calibração do <i>Offset</i>	47
Figura 36 – Espectro resultante de um ciclo de <i>offset</i>	48
Figura 37 – Janela de calibração do <i>Adjust</i>	49

Figura 38 – Janela de calibração <i>Dispersion</i>	49
Figura 39 – Espectro adquirido para calibração e janela de calibração com os picos obtidos pelo <i>Peak Finder</i>	51
Figura 40 – Imagens de CL e respetivos espectros para a determinação da área da amostra em que tem origem o sinal de CL captado pelo espectrómetro na ampliação de 5X.....	53
Figura 41 – Imagens em luz natural e respetivos espectros para a determinação da área da amostra em que tem origem o sinal de CL captado pelo espectrómetro na ampliação de 20X.	54
Figura 42 – Posições em que foi colocado o material opaco para realizar o procedimento.	55
Figura 43 – Imagens em luz natural dos limites do campo de análise do espectrómetro na ampliação de 20x.....	56
Figura 44 – Imagem correspondente à área da amostra em que tem origem o sinal do espectro obtido no espectrómetro na ampliação de 20x.....	57
Figura 45 – Área do campo de análise aplicada no <i>software</i> KAPPA.	57
Figura 46 – Lâminas de vidro parcialmente cobertas com papel de alumínio.....	58
Figura 47 – Espectros segundo a direcção horizontal. Al_lim_d – alumínio no limite direito, sem cobrir o campo da imagem; Al_lim_es – alumínio cobre toda a imagem até ao limite esquerdo; al –campo da imagem totalmente coberto pelo alumínio; lam –parte descoberta da lâmina.....	59
Figura 48 – Espectros segundo a direcção vertical. Al_lim_d – alumínio no limite superior da imagem, sem cobrir o campo da imagem; Al_lim_es – alumínio cobre toda a imagem até ao limite inferior; al – campo da imagem totalmente coberto pelo alumínio; lam – campo cobre a parte da lâmina descoberta.	59
Figura 49 – Régua em acetato colocada sobre o ecrã do computador de aquisição de imagens.....	60
Figura 50 – Posições das lâminas parcialmente cobertas com alumínio utilizadas.	60
Figura 51 – Espectros adquiridos segundo a direcção horizontal com movimento do alumínio da direita para a esquerda na imagem.	61
Figura 52 – Espectros adquiridos segundo a direcção horizontal com movimento do alumínio da esquerda para a direita na imagem.	61
Figura 53 – Espectros adquiridos segundo a direcção vertical, com o alumínio a movimentar-se da base para o topo da imagem.	62
Figura 54 – Espectros adquiridos segundo a direcção vertical, com o alumínio a movimentar-se do topo para a base da imagem.	62
Figura 55 – Campo de análise correspondente à ampliação de 20X mas adquirido com a ampliação de 5X.	63

Figura 56 – Comparação dos espectros do quartzo obtidos em relação à distância da apatite.....	64
Figura 57 – Exemplo de espectro de quartzo modulado com gaussianas através do <i>software</i> OpticalFit.....	66
Figura 58 – Tabela com as características dos picos do espectro da Figura 57.	66
Figura 59 – A- Serra para corte das esquírolas; B - Disco para desgaste da amostra.	73
Figura 60 – Disco giratório utilizado para o polimento das amostras com abrasivos... ..	74
Figura 61 – Equipamento Cressington sputter coater 108auto do Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.....	74
Figura 62 – Parâmetros utilizados no <i>software</i> WinSpec32 para aquisição dos espectros do quartzo.....	75
Figura 63 – Amostras danificadas após terem sido expostas a diversos ciclos de aquecimento.....	76
Figura 64 – Configuração utilizada para a conversão dos espectros para ficheiros ASCII (<i>Tools – Convert to ASCII</i>).....	77
Figura 65 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversos planos de inclusões fluídas. (B) Imagem em CL da cor inicial do quartzo, em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo e os planos de inclusões fluídas com tonalidade mais clara.	78
Figura 66 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural onde se observam planos de inclusões fluídas no quartzo. (B) Imagem em CL na qual observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada e dos PIF em tons rosados.....	78
Figura 67 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo filoniano relacionado com as mineralizações Au-As da amostra 8B.....	79
Figura 68 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra 8B.	79
Figura 69 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural em que se observam PIF e fraturas. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos no interior dos grãos de quartzo e as PIF com cor de CL mais clara.....	80
Figura 70 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo de aspeto sujo com inúmeras inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL que mostra a cor de luminescência inicial do quartzo azul escura e verde acinzentada sobreposta pela luminescência dos PIF em tons bege.....	80
Figura 71 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo de aspeto sujo associado às mineralizações Au-As.....	81
Figura 72 – Filonete de quartzo associado às mineralizações Au-As da Tapada da escusa, encaixado em quartzito. (A) Imagem em luz natural em que se observa uma	

zona de filonete com grãos de quartzo mais desenvolvidos. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos nos grãos de quartzo do filonete em contraste com o castanho da rocha encaixante. 81

Figura 73 – Quartzito do Ordovícico. (A) Imagem em luz natural na qual se observa quartzo, micas e alguns zircões.(B) Imagem em CL onde se observam os grãos de quartzo com cores de CL entre o azul e o castanho e halos de alteração com luminescência rosada em torno dos zircões..... 82

Figura 74 – Quartzito do Ordovícico. (A) Imagem em luz natural em que se observa essencialmente quartzo e micas.(B) Imagem em CL representativa da cor de luminescência final do quartzo no quartzito em tons castanho avermelhados..... 82

Figura 75 – Quartzito do ordovícico Inferior. (A)Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com algumas fraturas e muitas inclusões fluídas . (B) Imagem em CL que mostra a cor de luminescência azul escura inicial do quartzo. 83

Figura 76 – Quartzito do Ordovícico Inferior. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com muitas inclusões fluídas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor final do quartzo em tons castanho avermelhada e as inclusões fluídas com uma tonalidade mais clara. 83

Figura 77 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra da Folgosa. 83

Figura 78 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra da Folgosa. 84

Figura 79 – Quartzo do granito albitizado de Ribeiro da Serra. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo com muitas inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo azul esverdeada, com algumas fraturas, invisíveis em luz natural, com luminescência azul e amarela..... 84

Figura 80 – Granito albitizado de Ribeiro da Serra. (A) Imagem em luz natural do quartzo com aspeto semelhante ao da figura 79-A. (B) Imagem em CL evidenciando a presença de um filonete com zonamentos em tons de azul. 85

Figura 81 – Quartzo do granito albitizado de Ribeiro da Serra. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo muito fraturado e repleto de inclusões fluídas. (B) Imagem em CL na qual se observa a cor de luminescência final em tons castanho avermelhados, com variação de tonalidade na zona onde ocorrem fraturas. 85

Figura 82 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra 60RS..... 85

Figura 83 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra 60RS... 86

Figura 84 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 5O. (A) Imagem em luz natural em que se observam algumas fraturas e inclusões fluídas. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo em azul escuro, com cor de CL castanho na zona das fraturas e inclusões. 86

Figura 85 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 5O .(A) Imagem em luz natural em que se observa, quartzo, volframite

e apatite. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada com tonalidade mais clara na zona das fraturas e inclusões. . 87

Figura 86 - Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 5O. 87

Figura 87 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 5O. 87

Figura 88 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 11O. (A) Imagem em luz natural em que se observam muitas inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL em que o quartzo apresenta uma cor inicial azul escura, com tons mais claros nas zonas das fraturas e inclusões fluídas. 88

Figura 89 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 11O. (A) Imagem em luz natural em que se observam algumas fraturas e uma concentração maior de inclusões fluídas perto destas. (B) Imagem em CL em que observa o quartzo com a cor final castanha avermelhada com um zonamento castanho acinzentado e as zonas fraturadas e com inclusões com uma luminescência castanho clara..... 88

Figura 90 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 11O. 89

Figura 91 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 11O. 89

Figura 92 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 12O. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo, com algumas fraturas e inclusões fluídas, e micas. Imagem em CL da cor de luminescência inicial do quartzo azul-escura, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos, uma fratura com luminescência azul clara e inclusões fluídas com luminescência semelhante à fratura..... 90

Figura 93 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 12O. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com muitas inclusões fluídas e diversas fraturas, uma delas aberta. (B) Imagem em CL da luminescência final do quartzo castanho avermelhada com variação de tonalidade na zona das fraturas e inclusões fluídas. 90

Figura 94 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 12O. 90

Figura 95 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 12O. 91

Figura 96 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 200. (A) Imagem em luz natural em que se observam inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL do quartzo com a luminescência final castanho avermelhada, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos e uma fractura com luminescência azul clara. 91

Figura 97 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 200. 92

Figura 98 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 200.
 92

Figura 99 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 5S. (A) Imagem em luz natural em que se observam diversas fraturas. (B) Imagem em CL do quartzo com a cor inicial entre o azul forte e azul escuro e as fraturas com luminescência castanha e azul. 93

Figura 100 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 5S. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo fraturado e apatite . (B) Imagem em CL com o quartzo a apresentar uma cor de luminescência final azul violeta com tendência a castanho e a apatite com cor de luminescência amarela. 93

Figura 101 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 5S..... 94

Figura 102 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 5S.
 94

Figura 103 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 6S. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas e inclusões fluídas. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo azul escura evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos, fraturas e bordos de grãos com luminescência azul clara..... 95

Figura 104 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 6S. (A) Imagem em luz natural onde se observam algumas fraturas, pontualmente inclusões fluídas e alguma apatite. (B) Imagem em CL e que se observa a luminescência final do quartzo castanha avermelhada, fraturas com luminescência castanho clara e os minerais de apatite com luminescência amarela. 95

Figura 105 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 6S..... 95

Figura 106 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 6S.
 96

Figura 107 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 7S. (A) Imagem em luz natural onde se observam algumas fraturas e inclusões fluídas. (B) Imagem em CL da luminescência inicial do quartzo azul escura, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos..... 96

Figura 108 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 7S. (A) Imagem em luz natural em que se observam fraturas abertas com forma irregular. (B) Imagem em CL onde se observa a cor final do quartzo castanha avermelhada com tons mais claros nas zonas onde ocorrem fraturas. 97

Figura 109 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 7S..... 97

Figura 110 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural onde se observam

diversas fraturas em duas direções e planos de inclusões fluidas. (B) Imagem CL do quartzo com cor inicial de luminescência azul escura e variações de cor na zona das fraturas e inclusões..... 98

Figura 111 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas e inclusões fluidas. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos em tons violeta no meio do quartzo com cor de luminescência azul escura..... 98

Figura 112 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural evidenciando fraturas paralelas sub-horizontais (em relação à posição da imagem) e muitas inclusões fluídas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada, com cor mais clara na zona das fraturas e inclusões fluídas. 98

Figura 113 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 163. 99

Figura 114 – Modelação do espectro inicial do quartzo da amostra Pan 163..... 99

Figura 115 – Granito Cisalhado da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observam diversas fraturas no quartzo, alguns feldspatos e micas. (B) Imagem em CL da cor inicial do quartzo azul escura, distinguindo-se da luminescência azul clara dos feldspatos. 100

Figura 116 – Granito Cisalhado da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa quartzo, feldspatos e micas. (B) Imagem em CL onde se observa o quartzo com uma luminescência azul violeta, feldspatos com cor azul claro e apatite com luminescência amarelo forte. 100

Figura 117 – Comparação do espectro inicial e final do quartzo da amostra VC45. ... 101

Figura 118 – Modelação do espectro inicial do quartzo da amostra VC45..... 101

Figura 119 – Granito de duas micas da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas no sei do quartzo e biotite. (B) Imagem em CL onde se observa a cor inicial do quartzo azul-escuro. 102

Figura 120 – Granito de duas micas da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo muito fraturado, feldspato e biotite. (B) Imagem em CL da cor final do quartzo castanho avermelhada de onde sobressai o grão de feldspato com um luminescência azul-clara. 102

Figura 121 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo da amostra VC27a. 102

Figura 122 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra VC27a. 103

Figura 123 – Quartzo do aplito-pegmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observam vários PIF associados às fraturas. (B) Imagem de CL em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo azul escura com tons mais claros nas zonas das fraturas e inclusões fluídas. 103

Figura 124 – Quartzo do aplito-pegmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural do quartzo com aspeto semelhante à Figura 123. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada, com variação da tonalidade nas zonas onde ocorrem inclusões fluídas e fraturas. 104

Figura 125 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra VC17..... 104

Figura 126 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra VC17. 104

Figura 127 – Migmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo fraturado, por vezes fraturas abertas. (B) Imagem de CL mostrando a cor inicial do quartzo em tons verde acastanhados..... 105

Figura 128 – Migmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observa quartzo, feldspato, biotite e apatite. (B) Imagem em CL em que se observa a apatite com cor de CL amarela, feldspato com CL azul e o quartzo com cor final de CL castanho avermelhado. 105

Figura 129 – Comparação do espectro inicial com o final do quartzo da amostra FM22. 106

Figura 130 – Diatexito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observam o quartzo muito fraturado e feldspatos. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de CL inicial azul escura, com as fraturas com cor de CL castanha. 106

Figura 131 – Diatexito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa quartzo, feldspato, apatite e micas. (B) Imagem em CL correspondente à cor de CL inicial do quartzo azul escura com as fraturas com cor de CL castanha..... 107

Figura 132 – Comparação do espectro inicial com o final do quartzo da amostra FM6B. 107

Figura 133 – Granito do Porto. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo com algumas fraturas e inclusões fluídas e feldspato. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo azul escura com variação de cor na zona das fraturas e das inclusões fluídas. 108

Figura 134 – Granito do Porto. (A) Imagem em luz natural em que se observam características do semelhantes à Figura 133. (B) Imagem em CL em que se observa o quartzo com uma cor de CL violeta mais escura e feldspatos alterados no canto superior esquerdo..... 108

Figura 135 – Comparação do espectro inicial com o espectro final do quartzo do granito do Porto..... 108

Figura 136 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo do granito do Porto..... 109

Figura 137 – Comparação do espectro inicial e final do cristal de quartzo..... 109

Figura 138 – Modelação do espectro de emissão inicial do cristal de quartzo. 110

Figuras Anexas

Figura 1 – Ficha de registo para análises de catodoluminescência..... 133

Lista de Quadros

Quadro 1 – Centros paramagnéticos comuns no quartzo (adaptado de Müller, 2000).	20
Quadro 2 – Características distintivas dos grãos de quartzo reveladas por microscopia MEV-CL (adaptado de Boggs & Krinsley, 2006).	26
Quadro 3 – Bandas de emissão de luminescência no quartzo e defeitos relacionados (adaptado de Götze, 2012).	27
Quadro 4 – Características das grelhas de difração do espectrógrafo SP2356i.	34
Quadro 5 – Condições do equipamento durante as análises de catodoluminescência.	75
Quadro 6 – Resumo das análises de CL do quartzo.	116
Quadro 7 – Bandas de emissão presentes nos espectros da cor inicial, determinadas pela modelação com curvas gaussianas.	118

Quadros Anexos

Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Continua).	130
Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Continua).	131
Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Final).	133

Lista de Abreviaturas

ADC	<i>Analogic to Digital Converter</i>
ASCII	<i>American Standard Code for Information Interchange</i>
CCD	<i>Charge Couple Device</i>
CL	Catodoluminescência
CSIRO	<i>Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization</i>
CXG	Complexo Xisto-Grauváquico
ETR	Elementos Terras Raras
eV	Eletrões-volt
FWHM	<i>Full Width Half Maximum</i>
HFSE	<i>High Field Strength Elements</i>
LILE	<i>Large-ion Lithophile Elements</i>
MEV	Microscópio Eletrónico de Varrimento
MEV-CL	Microscópio eletrónico de varrimento adaptado para análises de catodoluminescência
NII	Nicóis paralelos - Luz natural
nm	Nanómetros
NX	Nicóis cruzados
PIF	Planos de inclusões fluídas
RGB	<i>Red, Green, Blue</i>
ROI	<i>Region of Interest</i>
STE	<i>Self-trapped Exciton</i>

Introdução

Capítulo 1. Introdução

A catodoluminescência (CL) é um fenómeno comum nos materiais, semicondutores e isoladores, que resulta de um conjunto de processos físicos após a excitação por um feixe de eletrões em vácuo.

Nos minerais a forte interação entre os átomos leva a uma ampliação dos níveis de energia em bandas, banda de condução e banda de valência. Entre estas ocorrem intervalos de energia, não abrangidos por nenhuma das bandas, que recebem a designação de bandas proibidas. Quando o feixe de eletrões acelerado no vácuo atinge um material este absorve a energia e passa para um estado excitado, ou seja, os eletrões da banda de valência são promovidos para a banda de condução. A saída dos eletrões dá origem a lacunas eletrónicas na banda de valência. Num mineral ideal, o regresso do eletrão do estado excitado para o estado fundamental seria efetuado por uma transição direta entre as duas bandas, uma recombinação direta. No entanto, todos os cristais têm defeitos, cuja natureza pode estar relacionada com a própria estrutura ou com impurezas, que originam e ocupam níveis de energia dentro da banda proibida. Nestas condições, a recombinação do eletrão da banda de condução com a lacuna da banda de valência (regresso ao estado fundamental ou de menor energia) é efetuada maioritariamente pela passagem por esses níveis discretos de energia, podendo ou não haver emissão luminescente.

O facto do sinal da catodoluminescência resultar de transições eletrónicas que envolvem os eletrões de ligação entre os átomos (eletrões de valência) faz com que o seu sinal contenha informações acerca do estado químico do emissor. No entanto, a intensidade de sinal de CL não está diretamente relacionada com a concentração de centros luminescentes, como acontece nos raios-x, pois os processos de recombinação são processos competitivos e dependem da eficiência de recombinação e da concentração de centros de recombinação radiativos (que promovem emissão de fotões) e não radiativos (que promovem emissão de fonões) (Remond *et al.*, 2000).

A deteção/análise da emissão de catodoluminescência pode ser feita de duas formas: por microscopia (observação e aquisição de imagens) ou espetroscopia (aquisição de espetros). A microscopia fornece informações sobre diferentes fases, defeitos zonamentos e estrutura interna, enquanto a espetroscopia permite obter informações para caracterizar a estrutura real dos minerais (defeitos estruturais), para deteção de elementos traço, a sua valência e posição estrutural.

A relação entre as propriedades cristaloquímicas dos minerais e o seu comportamento luminescente faz com que a catodoluminescência permita a análise dos minerais sobre uma perspectiva que mais nenhuma outra técnica permite.

O estudo de minerais em catodoluminescência surgiu em 1879 por Crookes, pouco tempo depois de este ter criado o tubo de raios catódicos a cátodo frio. Em 1879, em colaboração com Maskelyne, Crookes examinou o fenómeno em diamantes, safiras, rubis, esmeraldas, vários sulfuretos, quartzo e zircão e constatou que “substâncias conhecidas por ser fosforescentes sob circunstâncias ordinárias brilham com mais esplendor quando submetidas a uma descarga negativa em vácuo” (Long & Agrell, 1965).

Depois dos estudos realizados por Crookes a catodoluminescência dos minerais começou a ser amplamente estudada. As cores de catodoluminescência do quartzo α (filoniano e quartzo fumado) foram detetadas pela primeira vez por Goldstein em 1907 durante experiências que realizou relativas à natureza dos raios catódicos (Ramseyer *et al.* 1988).

A aplicação da catodoluminescência no estudo dos minerais foi ao longo do tempo crescendo a par e passo com o desenvolvimento de novas técnicas analíticas e equipamentos, nomeadamente a microsonda eletrónica, o microscópio eletrónico de varrimento e o microscópio ótico de catodoluminescência (com canhão de eletrões acoplado a um microscópio ótico).

As possibilidades proporcionadas pela análise microscópica dos minerais sob o bombardeamento dos eletrões não foram exploradas até 1960, altura em que a luminescência começou a ser estudada através da microsonda eletrónica (Müller, 2000), introduzida em 1951 por Castaing (Pagel *et al.*, 2000). Desta altura destacam-se os trabalhos de Smith & Stensrom (1965) e Long & Agrell (1965), realizados com microsonda eletrónica, cujos resultados mostraram uma clara relação entre a cor de luminescência e brilho e a concentração de elementos traço no quartzo e na calcite zonada.

No entanto, a microsonda eletrónica não foi extensivamente utilizada para realizar análises de catodoluminescência. Embora seja possível observar imagens de CL na microsonda eletrónica, utilizando um detetor próprio, este equipamento tem como principal propósito a análise química.

No início dos anos 60, estavam também a ser desenvolvidos *designs* para uma fonte de eletrões mais simples que pudesse ser acoplada a um microscópio petrográfico para permitir a realização de análises de catodoluminescência com um microscópio ótico (Marshall, 1988 in Boggs & Krinsley 2006). Foram discutidos e criados vários modelos

de microscópios de catodoluminescência dos quais se destacam o microscópio de catodoluminescência a cátodo frio desenvolvido por Sippel (1965) e o microscópio HC1-LM a cátodo quente desenvolvido na década de 80 por Zinkernagel.

O início da aplicação do microscópio eletrónico de varrimento (MEV) para análises de materiais geológicos em catodoluminescência não está bem definido. Remond *et al.* (1970) descreveu o uso do MEV em observações de catodoluminescência de amostras naturais, mas a primeira aplicação reportada surgiu em 1971 por Krinsley & Hyde, na qual foram analisadas fraturas em grãos de quartzo de areias (Boogs & Krinsley, 2006).

Desde a década de 60, altura em que começaram a surgir as análises sistemáticas de catodoluminescência, esta técnica desenvolveu-se exponencialmente e tornou-se numa poderosa ferramenta analítica no domínio das Geociências. Os tópicos gerais das suas aplicações abrangem: (1) identificação dos minerais, análise da sua distribuição espacial e quantificação, (2) identificação de estruturas, primárias e secundárias (zonamentos de crescimento, características de deformação, fracturações, circulação de fluídos, cicatrizações, etc) e diferentes gerações de um mesmo mineral, (3) análise química dos cristais (análise de elementos traço e estruturas internas), (4) reconstrução de processos geológicos e (5) caracterização de produtos técnicos, geomateriais e minerais industriais. Neste último ponto destacam-se a análise de matérias-primas industriais, produtos da combustão de carvão e de resíduos (cinzas volantes, *slags*), *slags* e poeiras resultantes da indústria metalúrgica, materiais estruturais (rochas, tijolos, argamassa, betão), cerâmicas, vidros, materiais refratários, materiais arqueológicos e produtos farmacêuticos.

Relativamente ao quartzo, o qual será objeto de estudo na presente dissertação, as principais aplicações que têm sido realizadas através de estudos de catodoluminescência são: (1) análises de proveniência de minerais em rochas de natureza sedimentar, (2) avaliação de estruturas secundárias, como micro-fraturas e crescimentos secundários, de modo a determinar condições de paleopermeabilidade e paleoporosidade e de pressão de fluídos para avaliações de reservas de petróleo em arenitos e resolução de problemas relacionados com circulação de fluídos e (3) caracterização de processos hidrotermais e reconstrução de processos de cristalização magmática pela distinção de diferentes gerações de quartzo.

1.1. Objetivos

A presente dissertação tem como objetivos principais a operacionalização do equipamento de catodoluminescência HC3-LM equipado com espectrómetro (espectrógrafo SP2300i e câmara CCD Pixis 400B) e a sua aplicação para a distinção de quartzos de diferentes origens.

Embora sejam designados dois objetivos para esta dissertação, a operacionalização do equipamento é sem margem de dúvida o mais importante, dado que à data de início desta, a componente de espectrometria do equipamento não se encontrava em funcionamento.

A aplicação da catodoluminescência para a distinção de quartzos de diferentes surge com o propósito de realizar uma primeira abordagem às potencialidades do equipamento, principalmente a componente de espectrometria.

1.2. Estrutura

A organização da presente dissertação passa pela divisão da mesma em três capítulos principais: a catodoluminescência, o equipamento HC3-LM com espectrómetro e a aplicação da catodoluminescência ao estudo dos quartzos.

O primeiro capítulo é composto por dois subcapítulos designados por Fundamentos da catodoluminescência e Catodoluminescência do quartzo. No primeiro a catodoluminescência é abordada em termos da sua origem ou emissão a partir da excitação com um feixe de eletrões. São discutidos quais os processos físicos fundamentais num mineral/material que estão envolvidos no processo que lhe dá origem e outros processos que influenciam que condicionam a emissão luminescente. Na catodoluminescência do quartzo é abordada a importância da estrutura cristalina no seu comportamento luminescente e de que forma o seu sinal de catodoluminescência pode ser relacionado com o ambiente em que se forma.

O segundo capítulo, Equipamento HC3-LM com espectrómetro, também se encontra dividido em duas partes. Uma primeira em que é feita uma descrição detalhada do equipamento e outra em que são abordados todos os passos seguidos ao longo do processo de operacionalização.

O terceiro e último capítulo é dedicado à aplicação da técnica de catodoluminescência ao estudo dos quartzos. Neste são descritas as amostras estudadas, as metodologias utilizadas desde a preparação das amostras ao tratamento dos dados obtidos e, por último, são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

A Catodoluminescência

Capítulo 2. A catodoluminescência

A luminescência é um fenómeno comum em substâncias orgânicas e inorgânicas e resulta de transições emissivas em aniões, moléculas ou cristais de um estado eletrónico excitado para um estado fundamental ou para um estado eletrónico de menor energia (Marfunin, 1979 *in* Götze, 2002). Podem ser considerados dois tipos de emissões: fluorescência, no qual a luz é emitida em menos de 10^{-8} s e fosforescência, quando a luminescência dura mais de 10^{-8} s (Garlick 1949, Leverenz 1950, Curie 1960 *in* Pagel *et al.*, 2000).

O processo que origina a luminescência é um processo complexo com a particularidade de transformar diversos tipos de energia em luminescência. No entanto, por ser resumido a três processos fundamentais: (1) absorção da energia de excitação com estimulação dos átomos do material, (2) transformação e transferência de energia e (3) emissão de luz (fotões) com regresso a um estado não-excitado (Marfunin, 1979 *in* Müller, 2000). O primeiro estágio depende essencialmente da forma como é efetuada a excitação enquanto os últimos dois dependem do próprio material, mais precisamente de fatores cristaloquímicos como o tipo e estrutura de aniões, moléculas e estrutura cristalina bem como dos centros luminescentes específicos (Götze & Kempe, 2009).

Os métodos como se obtém a luminescência diferem no modo como é efetuada a excitação da amostra (Marfunin, 1979 e Machel *et al.*, 1991 *in* Pagel *et al.* 2000): (1) Radioluminescência é excitada por fotões de raios-X, raios γ e bombardeamento de partículas α e β , (2) Quimioluminescência resulta de reações químicas (radicais químicos, oxidação do fósforo, etc), (3) Eletroluminescência é gerada pela aplicação de um campo elétrico, (3) Triboluminescência, também conhecida por mecanoluminescência, ocorre devido a deformação mecânica (quebra das ligações cristalinas), (4) Ionoluminescência é gerada por um feixe de iões energético, por exemplo a microsonda iónica, (5) Bioluminescência é gerada por processos biológicos, (6) Termoluminescência consiste na emissão de luz devido a um ativador na estrutura do mineral quando este é aquecido, também pode ser referida como um relaxamento estimulado termicamente (McKeever, 1985 *in* Pagel *et al.*, 2000), (7) Fotoluminescência envolve uns fotões com uma energia seletiva para excitar os níveis eletrónicos dos centros luminescentes e (8) Catodoluminescência, produzida por um feixe de eletrões.

2.1. Fundamentos da Catodoluminescência

2.1.1. Interação do feixe de elétrons com a matéria

Quando um feixe de elétrons atinge a superfície de um material, penetra a microestrutura e interage com os seus átomos. A interação dos elétrons do feixe com o material em que incidem ocorre através de colisões que originam fenómenos de dispersão elástica e inelástica.

Numa colisão entre um elétron e um núcleo atómico, a trajetória do elétron é alterada (deflexão) sem perdas significativas de energia (dispersão elástica) pois a diferença de peso entre o núcleo do átomo e o elétron é muito elevada e o núcleo dificilmente muda de posição. Durante as interações elásticas o feixe de elétrons diverge enquanto penetra o material ou é retrodifundido para fora do material, produzindo elétrons retrodifundidos (Figura 1). Por outro lado, se um elétron colide com um elétron da nuvem eletrónica, a energia é transferida, pois neste caso a massa das partículas que colidem é semelhante (dispersão inelástica). As interações inelásticas originam diversas emissões: elétrons secundários rápidos ($E_{FSE} > 50$ eV) e lentos ($E_{SSE} < 50$ eV), elétrons de Auger, raios-X característicos e contínuos e emissão de catodoluminescência (Remond *et al.*, 2000) (Figura 1). No entanto, grande parte da energia do feixe é absorvida e convertida em calor (fonões). Os processos de dispersão (elásticos e inelásticos) ocorrem simultaneamente quando um feixe de elétrons atinge um material, originando uma dispersão do feixe num grande volume de interação (com uma dimensão diametral na escala dos micrómetros para as condições experimentais utilizadas neste trabalho).

A catodoluminescência provém de uma região próxima da superfície do material mas de um volume de interação superior ao dos raios-X. A profundidade de penetração dos elétrons e conseqüentemente o volume de interação depende essencialmente da energia cinética dos elétrons. No entanto, nos cristais a transferência de energia pode depender de outros fatores como da estrutura cristalina, de grupos de aniões, ou da interação de defeitos da estrutura vizinhos e devido à emissão ser distante do sítio de excitação (Remond *et al.*, 2000).

O sinal de CL é constituído por fótons de três regiões do espectro eletromagnético (ultravioleta, visível e infravermelho), emitidos como resultado de transições eletrónicas entre as bandas de valência e de condução nos semicondutores e transições entre os níveis de energia dentro da banda proibida nos isoladores (materiais com ampla banda proibida).

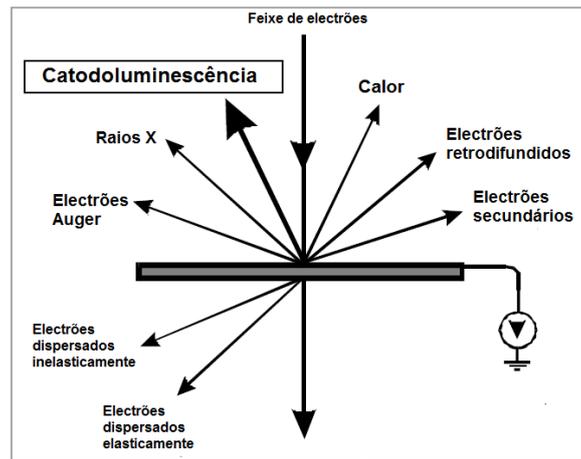


Figura 1 – Representação esquemática dos processos que resultam do bombardeamento de elétrons sobre uma amostra (adaptado de Müller, 2000).

2.1.2. Processo de emissão de luminescência

Os princípios fundamentais que conduzem à catodoluminescência são essencialmente os mesmos que governam todos os processos luminescentes. Por esta razão, o processo de catodoluminescência será aqui descrito com base nos fundamentos gerais da luminescência.

A luminescência pode ser descrita num esquema de níveis de energia num cristal utilizando a teoria das bandas, que explica a condução elétrica nos sólidos e a teoria do campo ligante que descreve a ligação, o arranjo orbital e outras características dos complexos de coordenação.

Um sólido pode ser considerado como consistindo em um grande número de átomos inicialmente separados uns dos outros, que posteriormente foram agrupados e ligados para formar um arranjo atómico ordenado. Num átomo individual os elétrons encontram-se distribuídos nas orbitais (estados estacionários da função de onda e um elétron), as quais formam um conjunto de níveis de energia discretos. Em distâncias relativamente elevadas, cada átomo é independente de todos os outros átomos envolventes e os níveis de energia e configuração eletrónica são iguais aos que apresentaria isolado. No entanto, quando vários átomos se aproximam para formar um sólido, as interações entre eles são significativas e os níveis discretos de energia são perturbados. A aproximação dos átomos provoca uma sobreposição das suas funções de onda (função que descreve o estado quântico e o comportamento de uma partícula) no entanto, devido ao princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons em um átomo não podem ter todos os quatro números quânticos iguais) os níveis discretos de energia dos átomos isolados dividem-se em bandas dos níveis de elétrons permitidos – banda de valência e banda de

condução (Yacobi & Holt, 1990). Os níveis de energia permitidos aos elétrões são soluções da equação de Schrodinger. Entre as bandas de energia ocorrem bandas proibidas que correspondem a intervalos de energia não abrangidos por nenhuma banda, ou seja, níveis de energia proibidos.

A ocupação das bandas de valência e de condução e o tamanho da banda proibida definem as propriedades óticas e elétricas dos cristais. Em isoladores e semicondutores a banda de valência encontra-se preenchida e a banda de condução vazia enquanto nos condutores essas mesmas bandas encontram-se sobrepostas e parcialmente preenchidas (Yacobi & Holt, 1990) (Figura 2). Os isoladores distinguem-se dos semicondutores por apresentarem uma banda proibida mais ampla. O quartzo, mineral em estudo ao longo da presente dissertação, é considerado um mineral isolador.

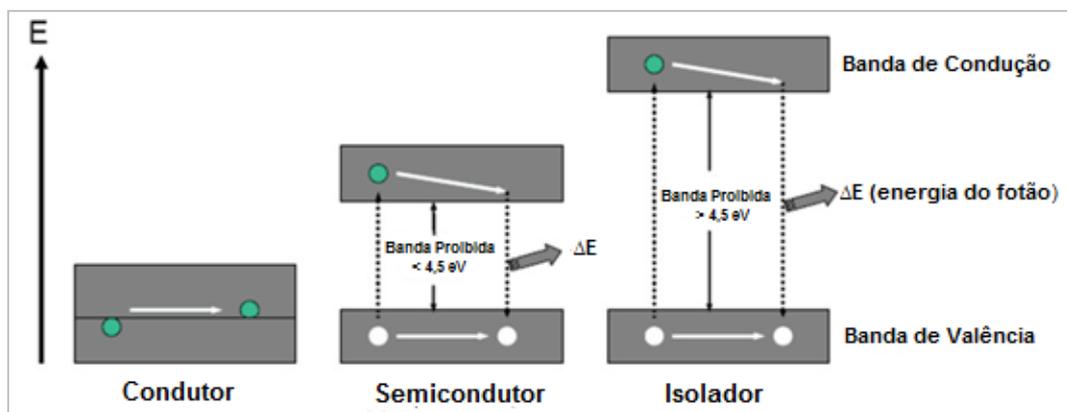


Figura 2 – Níveis de energia esquemáticos num esquema de bandas para diferentes tipos de cristais (adaptado de: Götze & Kempe, 2009).

Num cristal semiconductor ou num isolador perfeito, a densidade de estados de energia disponíveis aos elétrões na banda proibida é nula, sendo que os estados de energia permitidos restringem-se às bandas de valência e de condução. Contudo, na natureza nenhum cristal é perfeito e podem ocorrer defeitos estruturais ou impurezas na rede, que quebram a periodicidade da estrutura cristalina, possibilitando aos elétrões acesso a níveis de energia dentro da banda proibida.

A ocorrência de catodoluminescência vai estar fortemente condicionada pela existência desses defeitos estruturais ou impurezas, também designados como centros luminescentes, que causam e ocupam níveis discretos de energia dentro da banda proibida. Estes centros podem ser distinguidos de acordo com a sua estrutura eletrónica ou de acordo com a sua posição dentro da banda. Segundo Marfunin, 1979 (Götze, 2002) estes podem ser classificados em cinco grupos distintos de acordo com a estrutura eletrónica considerando a sua origem: (a) lões de metais de transição (por

exemplo: Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}); (b) Elementos de terras raras ($ETR^{2+/3+}$); (c) Actínídeos (iões particulares de urânio UO_2^{2+}) (d) Metais pesados (do género do mercúrio como o Pb^{2+}); (e) *Electron-hole centres* (centros eletrão-lacuna) (S_2^- , O_2^- , etc). Tendo em conta a posição dentro da banda proibida, designam-se por armadilhas de eletrões, quando os eletrões se encontram perto da banda de condução (nível dador) ou por lugares de recombinação (nível recetor) quando os eletrões se encontram na vizinhança da banda de valência.

A luminescência pode ser dividida em dois tipos de acordo com a natureza dos centros luminescentes: intrínseca, característica da estrutura cristalina e extrínseca resultante de iões/átomos de impurezas (elementos ativadores). A luminescência intrínseca é ampliada na presença de espaços vazios (ausência de estequiometria), imperfeições estruturais (fraca ordenação, danos por radiação e por choque) e impurezas não ativadoras que distorcem a malha dos cristais. As propriedades luminescentes resultam geralmente de uma luminescência ativada por iões como metais de transição, elementos de terras raras ou actínídeos. No entanto, mudanças no campo do cristal, como a força do campo, a simetria local e número de coordenação, provocam diferenças nas magnitudes dos níveis de energia dos elementos ativadores e divisão de níveis muito próximos, fazendo com que a luminescência e o respetivo espetro passem a ser características do próprio cristal e não dos elementos ativadores (Müller, 2000).

A luminescência pode ser descrita em termos de três processos elementares: excitação (absorção de excitação), emissão e transições não radiativas (Götze & Kempe, 2009). O processo de excitação provoca a geração dos pares eletrão-lacuna, ou seja, eletrões que absorvem a energia de excitação e saem da banda de valência deixando para trás lacunas eletrónicas (cargas positivas com a massa efetiva de um eletrão). Os eletrões e as lacunas podem mover-se de forma independente dentro da banda de valência e a banda de condução (difusão), ligar-se através da força electrostática de Coulomb em determinadas condições formando um excitão (carga neutra) ou recombinar-se. O processo de recombinação é o processo oposto ao de excitação, neste o eletrão excitado regressa ao estado fundamental ou de menor energia através da recombinação com uma lacuna eletrónica. A recombinação entre um eletrão e uma lacuna eletrónica pode ocorrer através de transições radiativas com emissão de fótons ou através de transições não radiativas em que são emitidos fonões (emissão ou absorção de vibrações da malha - calor) (Remond *et al.*, 2000).

As transições eletrónicas que materializam os processos de recombinação podem ocorrer diretamente da banda de condução para a banda de valência ou indiretamente, passando pelos vários níveis de energia localizados dentro da banda proibida originados

pelos defeitos (Salh, 2011). Numa transição eletrónica direta entre a banda de condução e a banda de valência os fotões são emitidos com a mesma energia da largura da banda proibida ($h\nu=E_g=E_c-E_v$)(Figura 3 (a)). Este tipo de transição caracteriza a luminescência intrínseca pois depende apenas da própria estrutura cristalina. A luminescência intrínseca só é susceptível de acontecer em semicondutores diretos nos quais a recombinação ocorre diretamente sem alteração do *momentum* (grandeza física associada à rotação e translação de um corpo). Em semicondutores indiretos a estrutura especial das bandas requer a presença de um fotão e de um fonão para que no processo de recombinação o *momentum* seja conservado. As transições indiretas são mais complexas podendo ocorrer de diversas formas, exemplificadas a seguir. A excitação pode resultar no aprisionamento de um eletrão ou recombinação com um centro dentro da banda proibida, seja este luminescente ou não (Figura 3 (b)). As transições não luminescentes são frequentes em casos em que haja absorção ou emissão de vibrações da estrutura cristalina. Os eletrões aprisionados podem gerar luminescência de três formas: (1) voltando a ser excitados para que possam passar para a banda de condução e depois recombinarem-se com o nível ativador (Figura 3 (c)), (2) relaxando para a banda de valência (Figura 4 (d)) e (3) diretamente para o nível do ativador, em casos em que as diferenças de energia entre a armadilha do eletrão e o nível ativador são suficientemente pequenas (Figura 3 (e)). Um outro tipo de transição eletrónica possível mas de maior complexidade que pode originar emissão de fotões é o relaxamento após a excitação de vários níveis de energia mais profundos dentro da banda proibida (Figura 3 (f)).

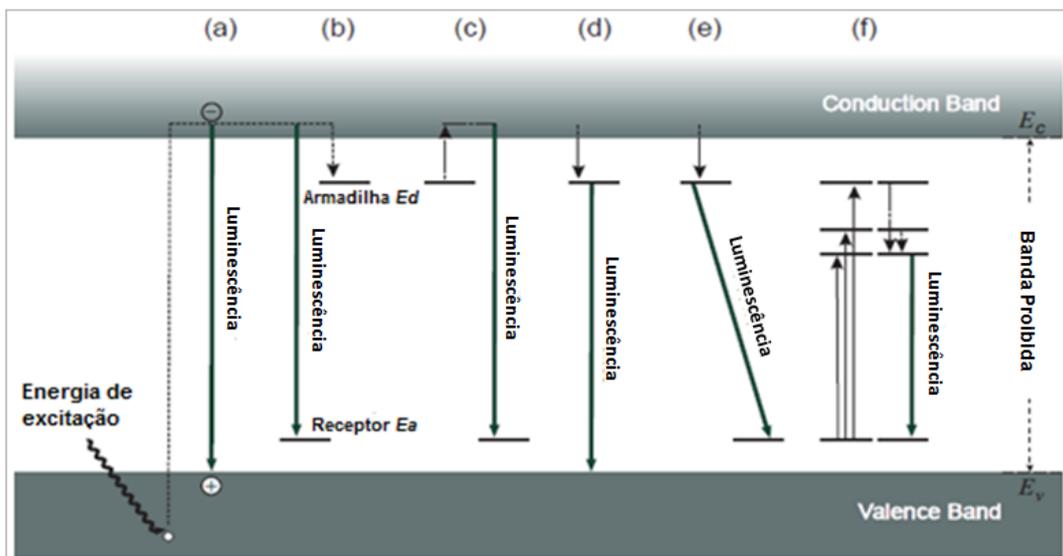


Figura 3 – Mecanismos da catodoluminescência devido a processos de recombinação em semicondutores e isoladores: (a) recombinação direta de banda para banda; (b-e) recombinação com vários estados na banda proibida, levam a uma catodoluminescência extrínseca; (f) excitação e recombinação com níveis de energia de um defeito. E_a = nível receptor, E_d =nível doador (modificado de Krbetschek *et al.* 1997 in Salh, 2011).

2.1.3. Fatores que condicionam a emissão luminescente

2.1.3.1. Influência do campo do cristal

As interações dos centros luminescentes com os constituintes vizinhos numa estrutura cristalina podem influenciar a emissão luminescente e conseqüentemente os espectros de emissão. Por isso mesmo, além da compreensão dos três processos principais da luminescência, excitação, emissão e transições não radiativas é extremamente importante compreender em que medida o campo do cristal pode influenciar o espectro de emissão, para uma melhor compreensão do processo e uma correta interpretação.

Os processos de interação entre os centros luminescentes e a estrutura cristalina podem ser descritos utilizando a Teoria do Campo Cristalino. A Teoria do Campo Cristalino descreve a origem e as conseqüências das interações dos ambientes nos níveis de energia das orbitais de um íon de um metal de transição. Essas interações são campos eletrostáticos que têm origem em aniões ou grupos dipolares carregados negativamente, denominados coletivamente como ligantes e são tratados com cargas negativas pontuais situadas na estrutura sobre o íon do metal de transição (Burns, 1993). Os campos eletrostáticos gerados provocam quebra das degenerências (estados no mesmo nível de energia) dos estados eletrônicos orbitais, geralmente orbitais d ou f, ou seja, uma alteração na simetria local do íon ativador pela divisão dos níveis de energia.

A excitação de um íon e subsequente emissão estão separadas por um intervalo de tempo no qual os ligantes circundantes deslocam-se para uma nova posição de equilíbrio com uma nova distância ao íon luminescente excitado. Durante este processo alguma da energia de excitação é transferida para a estrutura cristalina resultando numa deslocação da banda de emissão (*Stokes shift*) em relação à correspondente banda de absorção em direção aos comprimentos de onda mais longos.

O processo de excitação e emissão de um centro luminescente individual pode ser descrito utilizando um diagrama de coordenadas configuracional (Figura 4). Este esquema mostra as curvas de energia potencial do centro absorvente como função da distância (r) relativa ao núcleo à posição de equilíbrio (eletrão no estado fundamental com nível vibracional $n=0$). Devido à energia de excitação (E_a) o eletrão é promovido do estado fundamental para um estado vibracional mais elevado do estado excitado. A posição e largura da banda de absorção são determinadas pela posição central do estado fundamental e a forma da curva potencial (Figura 4). Como as transições eletrônicas são mais rápidas ($\Delta t \pm 10^{-16}$ s) que o relaxamento da malha ($\Delta t \pm 10^{-13}$ s) a

transição ocorre quase na vertical (princípio de Franck-Condon – descreve as transições vibracionais).

Após a absorção, primeiro o sistema relaxa para o nível mais baixo do estado excitado ($m=0$) acompanhado pela emissão de fonões e só depois o eletrão regressa ao estado fundamental com uma emissão luminescente E_e (Figura 4). O comprimento de onda e a largura da banda de emissão dependem da curva potencial do estado de excitado. A diferença de energia observada entre a banda de absorção e a banda de emissão é denominada por *Stokes shift*.

O deslocamento na horizontal ΔR é o responsável pela ampliação da largura da banda e depende da temperatura. Por esta razão, o regresso ao estado fundamental através de transições não radiativas pelo ponto de intersecção das curvas potenciais (Figura 4) se torna mais importante a elevadas temperaturas.

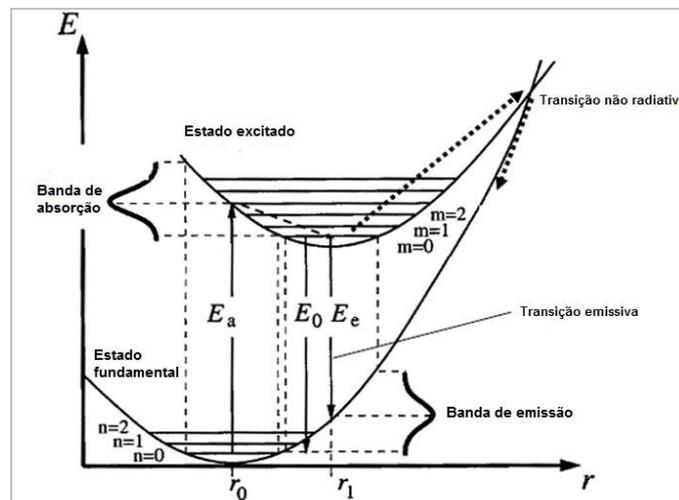


Figura 4 – Diagrama de coordenadas configuracionais para transições de acordo com o princípio de Franck-Condon com os respetivos espectros de absorção e emissão (adaptado de Götze & Kempe, 2009).

As distâncias entre o ativador e o ligante nos diversos estados e inclinações dos níveis de energia dependem da extensão da interação do campo do cristal, expressa através do parâmetro de divisão do campo do cristal, $\Delta = 10Dq$. Quanto mais forte a interação do ião ativador com a malha, maior o *Stokes shift* e largura da banda de emissão (Götze & Kempe, 2009).

O parâmetro de divisão do campo do cristal é influenciado por diversos fatores (Burns, 1993): (1) tipo de catião, (2) tipo de ligante, (3) distância interatômica, (4) pressão, (5) temperatura e (6) simetria do ambiente do ligante. De acordo com estes factos é possível constatar que a luminescência de um determinado ião está fortemente condicionada da sua posição na estrutura do cristal e pela influência do campo do cristal.

Segundo Götze & Kempe (2009) é possível tirar as seguintes conclusões acerca dos factos acima mencionados:

- a. Se os níveis de energia eletrónicos responsáveis pela maioria pela absorção e emissão de fotões não estiverem ligados aos átomos próximos, a influência do campo cristal é fraca e a divisão dos níveis de energia eletrónicos é pequena. Neste caso a emissão resulta em linhas de emissão estreitas sem um *Stokes shift* significativo. Este é o caso para a maioria dos elementos de terras raras trivalentes, onde as transições dentro das orbitais 4f estão protegidas da influência do campo do cristal pelos eletrões das orbitais 5s e 6p. O espectro resultante é específico dos elementos e relativamente independente da estrutura do cristal. Iões de outros elementos com estrutura eletrónica semelhante têm um comportamento semelhante ao dos ETR trivalentes.
- b. Se as transições eletrónicas ocorrem em níveis de energia influenciados pelo campo do cristal local, a emissão luminescente traduzir-se-á em amplas bandas de emissão. Devido à dependência do *Stokes shift* da força do campo do cristal (Dq), o comprimento de onda da emissão luminescente de cada ativador varia de mineral para mineral, sendo específica para a estrutura cristalina do mineral hospedeiro. Assim, apenas um tipo de iões pode produzir uma grande variedade de espectros de luminescência. Por exemplo, o Mn^{2+} é um ativador com as orbitais 3d parcialmente preenchidas no “escudo exterior” pelo que pode ser influenciado pelo campo do cristal. Este quando coordenado tetraedricamente dá origem a uma emissão na região do espectro verde-amarelada, enquanto coordenado octaedricamente a emissão situa-se na zona do vermelho-laranja. Estas deslocações das bandas de emissão podem também ser observadas em cristais “mixed”, como por exemplo em soluções sólidas como as plagioclases.

No caso do quartzo os espectros de emissão são compostos por bandas de emissão amplas devido uma forte influência do campo do cristal. Isto acontece porque, como foi referido anteriormente, no caso do quartzo a luminescência deve-se essencialmente à presença de defeitos da estrutura, pelo que os níveis energéticos onde ocorrem as transições eletrónicas estão intimamente ligados à estrutura envolvente. No geral, as bandas de emissão têm uma forma Gaussiana quando projetadas em termos da energia (eV) e largas de banda (largura a meia altura - FWHM) maiores que 0,15 eV (Yacobi & Holt, 1990; Stevens Kalceff *et al.*, 2000).

2.1.3.2. Interação entre elementos ativadores

A transferência de energia de excitação entre dois ou mais elementos ativadores (centros luminescentes relacionados com impurezas ou com defeitos na estrutura cristalina) pode ocorrer durante o processo de luminescência provocando alterações na emissão luminescente dos minerais/materiais, essencialmente na intensidade.

O processo de transferência de energia pode resultar em dois processos distintos: (1) luminescência por sensibilização (*sensitized luminescence*) ou (2) supressão da luminescência (*quenching*).

A luminescência por sensibilização corresponde à luminescência de iões excitados resultante da transferência de energia de outros iões excitados pela energia incidente na amostra. Os iões que transferem a energia para o ião ativador recebem a designação de sensibilizadores (*sensitizers*). A transferência de energia de um sensibilizador para um ativador pode ocorrer de diversas formas (Marfunin, 1979 *in* Götze & Kempe, 2009): (a) emissão-reabsorção (luminescência em cascata), (b) *radiation-less resonance*, (c) *radiation-less nonresonance*. Os iões que atuam usualmente como sensibilizadores são (Marfunin, 1979 *in* Götze & Kempe, 2009): (i) iões com bandas de absorção intensas na região do UV (por ex.: TL^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Ge^{4+}) para a sensibilização do Mn^{2+} , (ii) iões de metais de transição (por ex.: Cr^{3+} , Mn^{2+}) para sensibilização dos elementos de terras raras (ETR) com valência 3+, (iii) ETR^{2+} , ETR^{3+} ou iões de uranilo (UO_2^{2+}) para sensibilização dos ETR^{3+} .

O *quenching* é um processo que promove a supressão da luminescência (decréscimo da luminescência) por transferência de energia de excitação. Podem ser distinguidos diversos tipos de *quenching* (Götze & Kempe, 2009): (i) *concentration quenching* devido a uma alta concentração de ativadores, (ii) *quenching* devido a iões com bandas de transferência de carga intensas, (iii) *quenching* devido a defeitos na estrutura cristalina ou (iv) *quenching* térmico.

O *concentration quenching* (i), também designado por *self-quenching*, ocorre devido a transferências da energia de excitação entre iões do mesmo tipo quando existe uma alta concentração de ativadores (Figura 5).

Alguns iões como o Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{3+} têm bandas de transferência de carga intensas e amplas no espectro de absorção suprimindo a luminescência de todos os ativadores cujas emissões são sobrepostas por essas bandas. Este fenómeno influencia o espectro de emissão nas regiões do visível e perto do ultravioleta, enquanto as emissões na região do infravermelho quase não são afetadas. Deste modo, a

luminescência não está diretamente relacionada com a concentração em ativadores mas sim com a razão entre os iões ativadores e os *quenchers*.

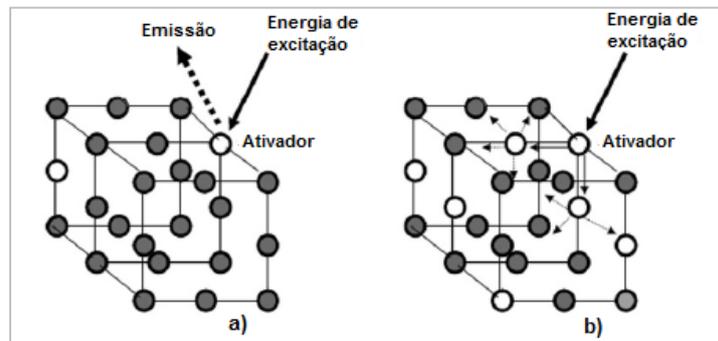


Figura 5 – Efeito de *concentration quenching* devido a uma elevada concentração de elementos ativadores. a) Excitação e luminescência num cristal com baixa concentração de elementos ativadores; b) No caso de concentrações elevadas de ativadores alguma da energia de excitação é transferida para outros ativadores, o que provoca uma supressão da emissão de luminescência do ativador que recebeu a energia de excitação (adaptado de Götze & Kempe, 2009).

A supressão da luminescência devido a defeitos da estrutura cristalina deve-se à alta concentração de centros eletrão-lacuna eletrónica quando a estrutura cristalina está danificada por processos mecânicos, radiação, defeitos de crescimento ou impurezas. Esses defeitos na estrutura originam novos níveis energéticos entre as bandas de condução e de valência que permitem a ocorrência de absorção da energia de excitação, transferência de energia sem emissão de radiação ou emissão em baixas frequências.

Um outro processo que pode diminuir a intensidade da luminescência é o *quenching* térmico, que ocorre a elevadas temperaturas. O aquecimento de uma amostra influencia a transferência de energia e as transições não luminescentes. O calor pode ser resultado quer da energia de excitação (feixe de eletrões) convertida em calor ou de aquecimento externo. A consequência deste processo é o decréscimo da luminescência durante a irradiação da amostra, pois os eletrões regressam ao estado fundamental através de transições não luminescentes.

2.2. Catodoluminescência do quartzo

2.2.1. Estrutura e defeitos do quartzo

A estrutura dos minerais influencia significativamente o seu comportamento luminescente, como foi referido nos pontos anteriores. No caso do quartzo, a deteção e caracterização de defeitos da estrutura cristalina é especialmente importante para a discussão das propriedades de catodoluminescência, tendo em conta que a incorporação de elementos ativadores (impurezas) na sua estrutura é limitada (Götze *et al.*, 2001).

A unidade estrutural básica do quartzo é o tetraedro SiO_4 , em que o átomo silício situado no centro do tetraedro está ligado a quatro átomos de oxigénio dispostos sobre os vértices. O silício tem valência 4 nas orbitais sp^3 e por esta razão precisa ligar-se quatro átomos de oxigénio para completar a sua orbital mais externa e tornar-se estável. Os tetraedros de SiO_4 estão ligados entre si pelos seus cantos, formando assim a rede cristalina do quartzo. Os hábitos mais comuns em que o quartzo pode ocorrer são o prisma hexagonal e a forma romboédrica direcionados ao longo do eixo c. O quartzo hidrotermal, cristalizado como quartzo α (Figura 6), é maioritariamente alongado no eixo c, enquanto o quartzo β , como o quartzo vulcânico, tem uma forma isomórfica mais compacta (Preusser *et al.*, 2009). Numa projeção perpendicular ao eixo c é possível perceber que o quartzo α apresenta canais de maior simetria da tríade delimitados por seis hélices trigonais do tetraedro de sílica (Figura 7). Nestes canais largos paralelos ao eixo c, onde podem ocorrer elementos traço/impurezas.

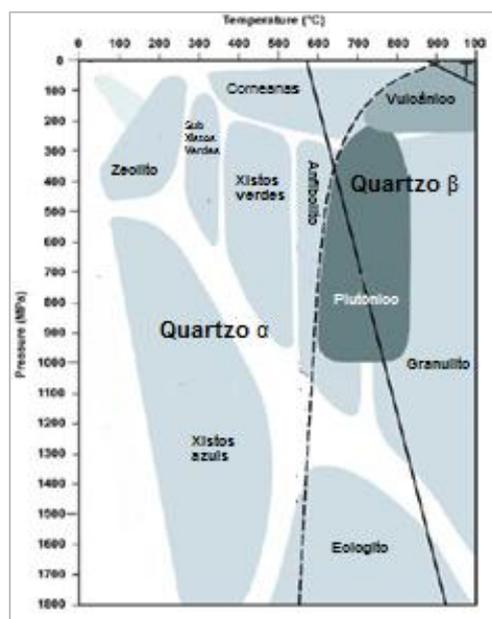


Figura 6 – Diagrama P vs T que mostra os limites de estabilidade do quartzo α e β (adaptado de Preusser *et al.*, 2009).

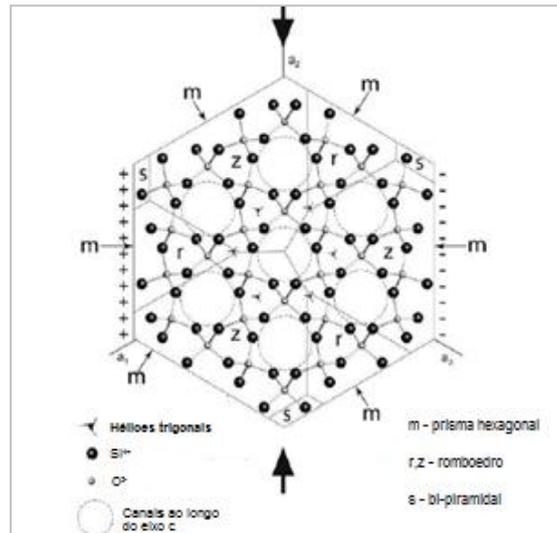


Figura 7 – Projeção perpendicular ao eixo c da rede cristalina do quartzo evidenciando os canais de maior simetria da tríade (adaptado de Preusser *et al.*, 2009).

As ligações Si-O tem uma energia elevada (4,5eV) quando comparadas com as Si-Si (2,3 eV) e têm uma natureza iónica e covalente com uma relação aproximada de 50:50. Devido à elevada energia de ligação entre o silício e o oxigénio, o quartzo é resistente à meteorização química (solúvel apenas em ácido fluorídrico e alcalis quentes) e à corrosão (Lamkin *et al.* 1992, Lide, 2004 *in* Salh, 2011), frágil e com um elevado ponto de fusão em torno dos 1710°C (Lide, 2004 *in* Salh 2011). Por outro lado, devido à ampla energia da sua banda proibida (9 eV) é opticamente transparente e mostra baixa condutividade elétrica.

A descrição do quartzo até aqui realizada é uma descrição ideal da sua estrutura e propriedades, pois na sua forma natural este apresenta inúmeros defeitos estruturais, abordados à frente, que podem alterar as suas propriedades estruturais, elétricas e óticas.

Os defeitos podem ser agrupados em três grupos de acordo com a sua estrutura e tamanho (Müller, 2000): (1) defeitos pontuais, (2) deslocações, (3) inclusões e agregados de minerais e voláteis. Apenas serão abordados os defeitos pontuais presentes na estrutura do quartzo pois são os mais importantes em termos do fenómeno de luminescência.

Todos os quartzos, mesmo os mais puros contém uma grande variedade de defeitos pontuais, os quais podem estar relacionados apenas com a própria estrutura cristalina e são designados intrínsecos ou relacionados com impurezas presentes nos minerais e nesse caso denominam-se extrínsecos. Os defeitos intrínsecos no quartzo vão estar relacionados com vazios de oxigénio ou de sílica, ou excesso de oxigénio. Em equilíbrio

dinâmico a concentração de defeitos pontuais intrínsecos estaria dependente da energia livre de Gibbs dos elementos e da temperatura de cristalização. No entanto, na natureza o equilíbrio termodinâmico é algo pouco provável e muitos desses defeitos podem atuar como precursores para defeitos metastáveis e instáveis, os quais podem ser gerados por irradiação e funcionar como armadilhas de eletrões ou centros de recombinação (Preusser *et al.*, 2009).

Durante a cristalização, geralmente, os defeitos são incorporados na estrutura cristalina do quartzo para compensação de cargas – centros de defeito diamagnéticos (todos os eletrões estão emparelhados). No entanto, tanto pela radioatividade natural como pelo bombardeamento com o feixe de eletrões durante as análises, os centros diamagnéticos transformam-se em centros paramagnéticos, ou seja, centros com eletrões desemparelhados. A irradiação da amostra altera os defeitos pelo aprisionamento de um eletrão ou criando uma lacuna no local de um defeito precursor. Adicionalmente podem ocorrer deslocamentos atômicos a partir dos locais com ligações normais por processos de radiólise (Kalceff & Phillips, 1995).

O estudo dos defeitos paramagnéticos através de ressonância paramagnética eletrónica revelou a existência de cerca de vinte centros deste tipo no quartzo (Weil, 1984). Os centros paramagnéticos podem ser divididos em duas categorias (Quadro 1): (1) centros de impurezas que se subdividem em centros de eletrão (M^+e^-) e centros de lacuna (iões M^{3+} e M^{2+} bem como hidrogénio atómico) e (2) centros desocupados (*vacancies*), que por sua vez também se subdividem em centros de eletrão (vazios de oxigénio) e centros de lacuna (vazios de silício).

Quadro 1 – Centros paramagnéticos comuns no quartzo (adaptado de Müller, 2000).

		Impurity centres		Vacancies	
		Si ⁴⁺ substitution	Interstitial	Oxygen vacancies	Silicon vacancies
<i>Metastable</i>	Electron centres (+e ⁻)	[TiO ₄] ⁻ [TiO ₄ /M ⁺] ⁰ [GeO ₄] [GeO ₄ /M ⁺] ⁰	M ⁺ = H ⁺ , Li ⁺ M ⁺ = H ⁺ , Li ⁺	E' centres: [SiO ₃] ³⁻	
	Electron centres (-e ⁻)	[AlO ₄] ⁰ [FeO ₄] ⁰			O ⁻ centres: O ⁻ , O ₂ ³⁻ , O ₂ ³⁻ M ⁺
<i>Stable</i> (paramagnetic without charge receive)		[FeO ₄ /M ⁺] ⁰ ?[FeO ₄] (precursor for [FeO ₄] ⁰)	M ⁺ = Na ⁺ , Li ⁺ , Fe ³⁺		

Os centros de impurezas paramagnéticos representam centros de defeito gerados a partir da substituição do átomo de silício ou pela presença de iões em posições intersticiais. Quanto aos centros desocupados paramagnéticos são representados pelos centros E' ($\equiv Si\cdot$), centros de lacuna em oxigénio não ligado ($\equiv Si-O\cdot$) e respetivas variantes $O\cdot$ e O^{3-}_2 e pelos radicais peróxido ($\equiv Si-O-O\cdot$). Um outro centro de defeito não paramagnético mas comum na estrutura do quartzo é excitação auto aprisionado. Abaixo é feita uma descrição da estrutura dos diferentes tipos de centros de defeitos presentes no quartzo e algumas características importantes.

- *Centros de defeito relacionados com impurezas*

A substituição do átomo de silício na estrutura cristalina do quartzo não é muito frequente pois este apresenta uma elevada valência (4+) e um pequeno raio iónico (0,42 Å). No entanto, já foram detetados como substitutos da sílica os seguintes elementos: Al^{3+} (0,51Å), Ga^{3+} (0,53Å), Fe^{3+} (0,64Å), Ge^{4+} (0,53Å), Ti^{4+} (0,64Å) e P^{5+} (0,35 Å) (Götze *et al.*, 2001). Além disso, Nuttall & Weil (1980) e Maclaren *et al.* (1983) reportaram um centro de lacuna aprisionado a um hidrogenóide com quatro átomos de hidrogénio numa posição de silício. No caso de alguns elementos que substituem o silício, principalmente os do tipo X^{3+} e X^{5+} , é necessária a entrada de catiões para compensação de cargas elétricas, tais como H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ (Müller, 2000). Estes podem ser incorporados em posições intersticiais nos canais estruturais largos paralelos ao eixo c (Weil, 1984; Müller, 2000; Götze *et al.* 2001).

De acordo com Müller (2000) os centros de impurezas paramagnéticos que são formados por iões tetravalentes, maioritariamente Ti^{4+} e Ge^{4+} , causam a formação de centros diamagnéticos do tipo $[XO_4]^0$. O X representa o elemento que substitui o silício e o zero o número do aglomerado. Os centros diamagnéticos por sua vez atuam como percursos para os centros paramagnéticos $[XO_4]^\cdot$, os quais se desenvolvem durante a radiação de ionização. À temperatura ambiente estes últimos podem ligar-se a catiões difusos como H^+ , Li^+ , Na^+ formando centros paramagnéticos do tipo $[XO_4/M^+]^0$. Quanto aos iões de impurezas trivalentes, estes originam centros diamagnéticos $[YO_4/M^+]^0$ associados a catiões compensadores de carga do tipo M^+ (Müller, 2000).

O alumínio é a impureza mais frequente no quartzo, o que pode ser explicado pela sua ocorrência comum na crosta terrestre e pelo facto de o seu raio iónico ser semelhante ao do silício (Götze *et al.*, 2001).

Além do alumínio, água ligada na estrutura do quartzo sob a forma de H^+ , OH^- e H_2O é a impureza mais importante (Müller, 2000).

- *Centro E'*

O centro E' consiste num eletrão desemparelhado associado a uma orbital sp^3 pendente de um átomo de silício, este por sua vez ligado a três átomos de oxigénio (Griscom, 1979a, Isoya *et al.*, 1981 *in* Salh, 2011) (Figura 8). O tetraedro assume um arranjo planar com apenas três átomos de oxigénio. O centro pode ocorrer em três estádios distintos E^0 , E' e E'' , (Rakov & Moiseev, 1977; Jani *et al.*, 1983; Halliburton *et al.*, 1984, Moiseev, 1985 *in* Götze *et al.*, 2001) de acordo com a estabilidade térmica e a reatividade em relação à irradiação (possibilidade de captura de um ou dois eletrões). Os centros do estádio E' têm três variantes E'_1 , E'_2 e E'_3 . O centro E'_1 parece estar presente apenas em quartzo que contém iões de alcalis e existe material publicado que mostra evidências de uma correlação com o comportamento térmico dos centros $[AlO_4]$ (Bossoli *et al.*, 1982; Martini *et al.*, 1985 *in* Preusser *et al.*, 2009). Os centros E'' , centros com dois eletrões desemparelhados, apresentam um comportamento semelhante ao E'_1 . Os centros E'_2 e E'_3 estão relacionados com a presença de iões de hidrogénio, pois ambos apresentam um átomo de hidrogénio num vazio de oxigénio (Preusser *et al.*, 2009).

O centro E' está associado a uma banda de absorção do quartzo e da sílica vítrea aos 5.85 eV, mas nenhuma banda de emissão foi observada até agora (Salh, 2011). Este pode ser uma componente do excitão auto aprisionado (self trapped exciton – STE), os quais se recombina radiativamente para produzir uma emissão de catodoluminescência entre os 2,2 e os 3 eV dependendo da estrutura do polimorfo do SiO_2 (Stevens Kalceff & Phillips, 1995).

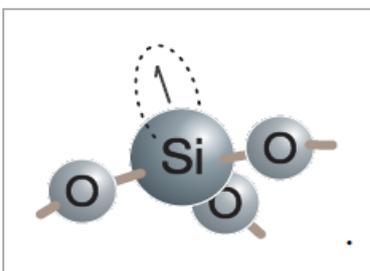


Figura 8 – Modelo esquemático de um centro de defeito do tipo E' (adaptado de Salh, 2011).

- *Centro de lacuna em oxigénio não ligado*

O centro de lacuna em oxigénio não ligado (NBOHC - *nonbridging oxygen hole center*) consiste numa lacuna eletrónica aprisionada num átomo de oxigénio ligado a um átomo de silício que por sua vez está ligado a três átomos de oxigénio (Griscom, 1985 *in* Götze, 2001) (Figura 9). Este centro é eletricamente neutro e representa o mais

simples defeito intrínseco relacionado com oxigénio. As suas características óticas principais passam por apresentar uma banda de absorção aos 4.8 eV com uma largura a meia altura (Full Width at Half Maximum – FWHM) de 1.07 eV, uma banda assimétrica de absorção aos 1,97 eV com FWHM de 0,17 eV e uma banda de fotoluminescência nessas duas bandas de absorção, aos 1.91 eV com FWHM de 0,17, com uma constante de decaimento de 20 μ s (Salh, 2011). No entanto, a característica que realmente distingue o NBOHC é a banda de emissão luminescente que apresenta na região do vermelho do espetro da luz visível, aos 1,9 eV.

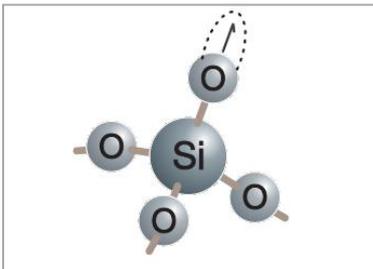


Figura 9 – Modelo esquemático de um centro de lacuna em oxigénio não ligado (adaptado de Salh, 2011).

- *Radicais Peróxido*

Os radicais peróxido consistem numa lacuna eletrónica deslocalizada sobre as orbitais antiligantes tipo π da ligação O-O na estrutura do tetraedro (Salh, 2011) (Figura 10). Dentro dos defeitos devido a excesso de oxigénio estes são os melhores caracterizados (Griscom, 1991; Friebele *et al.*, 1979 *in* Salh 2011). No entanto, no que toca às propriedades óticas dos radicais peróxido na sílica ainda permanecem dúvidas.

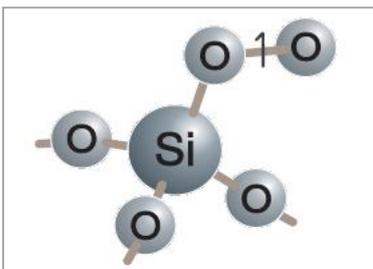


Figura 10 – Modelo esquemático de um radical peróxido (adaptado de Salh, 2011).

- *Excitação auto aprisionado*

Tal como já foi referido, a excitação de um sólido provoca a produção de eletrões e lacunas que quando se unem por forças Coulomb dão origem aos excitões. Durante este processo a combinação da energia de excitação eletrónica dos pares eletrão-lacuna e a interação eletrão-fonão podem originar defeitos transitórios (Salh, 2011). Os excitões auto aprisionados vão ser o resultado de excitões altamente localizados que

são aprisionados pelas distorções que eles próprios criam na malha (Rémond *et al.*, 2000) como consequência das interações elétrons-fonões.

A existência de excitações auto aprisionados em SiO₂ cristalino está suportada por medidas de ressonância magnética detetada opticamente e mudanças de volume transitórias (Itoh *et al.*, 1988 *in* Salh, 2011).

O espectro de excitação para a luminescência do STE em quartzo alfa mostra um pico aos 8,7 eV, o qual é atribuído ao primeiro pico excitação (Salh, 2011). Por outro lado o seu limite de absorção foi determinado nos 9.3 eV (Itoh *et al.*, 1989 *in* Salh, 2011), logo, a energia de ligação do excitação é de cerca de 0,6 eV em quartzo alfa (Bosio & Czaja, 1993 *in* Salh, 2011).

2.2.2. Cor, bandas de emissão e relação genética

A luminescência do quartzo geralmente é fraca mas muito variável de acordo com as condições específicas da formação (Götze *et al.*, 2001).

Num trabalho pioneiro publicado em 1978, Zinkernagel parece ter sido o primeiro a investigar a relação entre as características de catodoluminescência do quartzo (cor) e os tipos de rocha onde este ocorre (Boggs & Krinsley, 2006), tendo estabelecido um dos primeiros sistemas de classificação do quartzo em arenitos com base nas suas cores de CL (Götze *et al.*, 2001). Este dividiu o quartzo em três grupos: (1) quartzo com cores de CL violeta ou azul derivam de rochas ígneas ou de alto grau de metamorfismo que sofreram um arrefecimento relativamente rápido, (2) quartzo com cor de CL castanha ocorre em rochas de baixo grau de metamorfismo ou rochas de alto grau de metamorfismo que sofreram um arrefecimento lento e (3) quartzo não luminescente de origem autigénica ou hidrotermal.

Depois de Zinkernagel inúmeros autores investigaram a relação entre a cor de CL do quartzo e a sua proveniência (por ex. Ramseyer *et al.*, 1988, Götze *et al.*, 2001). Embora os resultados dos diversos trabalhos nem sempre sejam concordantes existe uma classificação geral que relaciona a cor de CL do quartzo com a sua proveniência baseada nas principais tendências observadas, que pode ser utilizada como base para uma primeira análise (Götze *et al.*, 2001): (1) azul a violeta – quartzo plutónico bem como fenocristais de quartzo em rochas vulcânicas e quartzo de alto grau de metamorfismo, (2) vermelho – matriz de quartzo em rochas sedimentares e fenocristais de quartzo em rochas vulcânicas, (3) castanho – quartzo de rochas que sofreram metamorfismo regional, (4) fraca ou sem luminescência – quartzo autigénico e (5) azul/verde de curta-vida - quartzo hidrotermal ou de rochas pegmatíticas.

A esta classificação Götze *et al.* (2001) acrescenta algumas observações detalhadas:

- Quartzos de rochas ígneas extrusivas geralmente apresentam uma luminescência azul mais brilhante que o quartzo de rochas intrusivas, pois rochas de mais elevada temperatura têm mais defeitos na estrutura cristalina que promovem transições eletrônicas radiativas;
- Quartzos metamórficos que recristalizam a alta temperatura (ex.: granulito) revertem a cor de luminescência para azul semelhante à do quartzo de rochas plutônicas;
- A cor de CL azul/verde garrafa de curta-vida típica do quartzo hidrotermal sofre uma mudança rápida (durante a análise) para castanho devido ao decréscimo da intensidade das bandas abaixo dos 400nm e aos 500 nm e ao crescimento das bandas de emissão na zona do vermelho;
- Quartzos formados a altas temperaturas a partir de um *melt* mostram um comportamento luminescente estável, o que permite rapidamente distinguir quartzo cristalizado a partir de um magma de um quartzo cristalizado a partir de uma solução.

Recentemente, um estudo das cores de luminescência efetuado no equipamento Lumic HC3-LM (o mesmo equipamento utilizado na presente tese) permitiu associar diferentes cores a diferentes gerações de quartzo, nomeadamente, quartzo hidrotermal, epitermal, vulcânico e plutônico (Couto *et al.*, 2010).

As estruturas internas que passam a ser visíveis devido aos contrastes das cores de CL (*fabric* de CL) também têm vindo a ser exploradas como ferramenta para determinação da proveniência do quartzo. Isto tendo em conta que as características de CL estão sempre relacionadas com as condições de formação do quartzo e por consequente as estruturas que se observam podem conter informação relacionada com a génese. Em 1997, Seyedolali pegou neste conceito de análise do *fabric* de CL e foi mais longe, analisando essas características em diversas amostras de diferentes tipos de quartzo num equipamento MEV-CL (Boggs & Krinsley, 2006). A partir do seu estudo foi possível estabelecer algumas relações (Quadro 2).

Embora a análise do *fabric* de CL seja menos controversa, no geral, a avaliação da cor de catodoluminescência do quartzo é subjetiva e depende única e exclusivamente de quem estiver a realizar a análise. Além disso, não é certo que quartzos de origens distintas apresentem cores de CL diferentes, apenas existem certas tendências. Neste sentido, inúmeros autores começaram a procurar estabelecer a relação entre as cores

de CL, o espectro de emissão e os defeitos presentes na estrutura cristalina que poderiam estar na origem das bandas de emissão.

Quadro 2 – Características distintivas dos grãos de quartzo reveladas por microscopia MEV-CL (adaptado de Boggs & Krinsley, 2006).

Característica	Descrição	Proveniência	Comentários
Zonamento	Tipicamente apresenta zonamentos do tipo oscilatório com bandas concêntricas paralelas ao limite dos grãos; menos comuns ocorrem bandas não concêntricas ao longo dos grãos ou em disposição angular em relação aos limites dos grãos; as bandas têm dimensões desde que vão desde 1 a mais de 50 μm	Rochas vulcânicas, plutônicas e hidrotermais	Bem desenvolvido em quartzo vulcânico; presente em alguns quartzos plutônicos; no quartzo hidrotermal zonado comumente apresenta um padrão complexo de cristais de pequena dimensão zonados
Cicatrizações	Linhas escuras distintas (dimensão entre <5 até> 20 μm) parecidas a fraturas; podem ter diversas orientações e não são visíveis em elétrons retrodifundidos pois são fraturas preenchidas por sílica.	Rochas vulcânicas, plutônicas e hidrotermais	Comum em quartzo plutônico; menos comum em quartzo metamórfico e raro em quartzo vulcânico
Fraturas abertas	Linhas com cores de CL claras ou escuras (dependendo da resina epóxi utilizada na preparação das amostras; visíveis em imagens de elétrons retrodifundidos com vários tamanhos e orientações.	Qualquer tipo de quartzo	Fraturas tardias que podem estar presentes em qualquer tipo de quartzo, incluindo quartzo vulcânico.
Lamelas de deformação	Linhas semiparalelas, curvadas ou retas, com cor de CL escura em um ou mais conjuntos com vários espaçamentos; estes conjuntos de linhas podem prolongar-se ao longo de todo o grão	Rochas metamórficas deformadas por forças tectônicas	Aparentemente relacionadas com defeitos alinhados na estrutura do cristal resultantes da deformação
Lamelas de choque (características de deformação planar)	Linhas escuras e finas que ocorrem em conjuntos em que as linhas são essencialmente paralelas; podem estar presentes dois ou mais conjuntos com diferentes ângulos	Rochas cristalinas e sedimentares que sofreram impacto	Presente em quartzo de estruturas de impacto meteorítico e alguns sistemas limite; pode ocorrer em feldspatos
Estrias e manchas com cores de CL escuras ("spiders")	Estrias alongadas, amplas (>10 μm), com cores de CL escuras e limites irregulares e largas (10 a 100 μm); manchas escuras; ocorrem geralmente com cicatrizações	Rochas plutônicas, metamórficas de alto grau e filões de quartzo	Característico de quartzo plutônico; ocorrem raramente em rochas de metamorfismo de alto grau; ausentes ou muito raras em quartzo de rochas vulcânicas
Mosqueado indistinto	Intensidade irregular ao longo dos grãos produzindo um aspeto mosqueado	Rochas metamórficas e algumas rochas vulcânicas	Mais comum em quartzo de origem metamórfica
CL homogénea nos grãos	Grãos apresentam uma cor de CL uniforme apenas com diferentes variações de intensidade	Rochas metamórficas e algumas rochas vulcânicas	Mais comum em quartzo de origem metamórfica

A luminescência visível do quartzo consiste em inúmeras bandas de emissão nas regiões do azul e do vermelho e as cores observadas dependem da intensidade relativa das bandas dominantes (Götze *et al.*, 2001).

Atualmente, com toda a informação que tem sido obtida por diversos estudos de inúmeros autores conhecem-se quais os defeitos que podem estar na origem das bandas de emissão do quartzo (Quadro 3), sendo na sua maioria defeitos de natureza intrínseca. Tendo em conta que os defeitos são os responsáveis pelo comportamento luminescente do quartzo que por sua vez está dependente ambiente de formação, os espectros de emissão, tal como as cores de CL, apresentarão algumas tendências de relacionadas com as condições de formação.

Quadro 3 – Bandas de emissão de luminescência no quartzo e defeitos relacionados (adaptado de Götze, 2012).

Emission	Suggested Activator	References
175 nm (7.3 eV)	Intrinsic emission of pure SiO ₂	Entzian & Ahlgrimm (1983)
290 nm (4.28 eV)	Oxygen vacancy	Jones & Embree (1976) Stevens-Kalceff (2009)
330–340 nm (3.75–3.6 eV)	Oxygen vacancy [AlO ₄ /Li ⁺] center [TiO ₄ /Li ⁺]	Rink <i>et al.</i> (1993) Demars <i>et al.</i> (1996) Plötze & Wolf (1996)
380–390 nm (3.2–3.1 eV)	[AlO ₄ /M ⁺] center; M ⁺ = Li ⁺ , Na ⁺ , H ⁺ [H ₃ O ₄] ⁰ hole center	Alonso <i>et al.</i> (1983) Gorton <i>et al.</i> (1996) Yang & McKeever (1990)
450 nm (2.8 eV)	E _i ' center with self-trapped exciton	Stevens-Kalceff & Phillips (1995) Skuja (1998)
500 nm (2.45 eV)	Extrinsic emission Interstitial impurity cations (Li ⁺ , Na ⁺ , H ⁺)	Itoh <i>et al.</i> (1988) Ramseyer & Mullis (1990) Perny <i>et al.</i> (1992) Götze <i>et al.</i> (2005)
580 nm (2.1 eV)	E' center (oxygen vacancy)	Rink <i>et al.</i> (1993) Götze <i>et al.</i> (1999a)
620–650 nm (1.97–1.91 eV)	NBOHC with several precursors	Siegel & Marrone (1981) Stevens-Kalceff & Phillips (1995)
705 nm (1.7 eV)	Substitutional Fe ³⁺	Pott & McNicol (1971) Gorobets & Rogozine (2002)
1280 nm (0.97 eV)	Interstitial molecular O	Stevens-Kalceff (2009)

Não existe uma correlação direta entre a intensidade de catodoluminescência do quartzo e a concentração de defeitos específicos ou de elementos traço, como acontece em outras técnicas. Para além disso, as posições das bandas podem variar dependendo da estrutura do polimorfo de sílica e das condições em que são realizadas as análises (Luff & Townsend, 1990; Itoh *et al.*, 1988 in Götze *et al.*, 2001). Por exemplo, podem ser detetadas alterações nas propriedades de catodoluminescência devido a modificações

no preenchimento de armadilhas e danos devido ao feixe de eletrões como quebras nas ligações químicas ou difusão de impurezas (Remond *et al.*, 1992 *in* Götze, 2000).

De um modo geral, as bandas de emissão do quartzo apresentam uma forma Gaussiana quando projetadas em termos de energia (eV) e amplas larguras de banda, acima dos 0,15 eV (Yacobi & Holt, 1990).

As bandas de emissão mais comuns no quartzo são a dos 450 e a dos 650 nm e são normalmente detetáveis em quartzos de rochas magmáticas e metamórficas bem como em quartzo autigénico de ambientes sedimentares (Götze *et al.*, 2001 *in* Götze 2012). Em quartzo de granitos e granodioritos a predominância da banda de emissão dos 450 nm causa principalmente cores de catodoluminescência no azul e no violeta, enquanto em quartzo de rochas vulcânicas mostram zonamentos e cores de CL que variam entre violeta e vermelho devido a uma forte emissão aos 650 nm (Götze, 2012). A banda de emissão dos 450 nm é fortemente polarizada ao longo do eixo c devido à recombinação do excitão auto aprisionado (Kalceff & Phillips, 1995). Por outro lado, a banda dos 650 nm está relacionada com um centro de lacuna em oxigénio não ligado e no início das análises a sua intensidade aumenta devido à formação dos centros de oxigénio não ligado a partir dos percursos até um ponto que estabiliza (Götze *et al.*, 2001).

No quartzo de pegmatitos é característica a emissão transitória em torno dos 500 nm que causa uma cor de CL azul-esverdeado (Götze *et al.*, 2005). Esta emissão é instável e desaparece durante o bombardeamento dos eletrões devido a uma difusão de ionização aumentada dos centros luminescentes, ou seja, uma migração de catiões ao longo do eixo c do quartzo (Ramseyer & Mullis, 1990).

A emissão de curta-vida azul que corresponde à banda de emissão dos 390 nm e é a principal característica do quartzo hidrotermal, tanto sintético como natural (Ramseyer & Mullis, 1990; Perny *et al.*, 1992; Götze *et al.* 2001). Geralmente, durante o bombardeamento dos eletrões ocorre o decrescimento desta banda acompanhado pelo crescimento da banda situada aos 650 nm o que origina uma alteração da cor inicial para castanho-avermelhado. O rápido decrescimento da banda dos 390 nm sob o feixe de eletrões ocorre devido à dissociação e electromigração de catiões compensadores de cargas para fora do volume de volume de interação devido à influência do campo elétrico induzido pela irradiação.

A banda de emissão CL na região do amarelo (580 nm) é um importante indicador genético pois até à data foi exclusivamente detetada em quartzo natural hidrotermal, calcedónia criptocristalina e ágata (Götze *et al.*, 1999a *in* Götze, 2012).

As luminescências transitórias ou de curta-vida estão associadas a alterações provocadas pelo feixe de elétrons que podem se revertidas através do aquecimento das amostras (Ramseyer & Mullis, 1990).

As relações entre as bandas de emissão e o tipo de quartzo apresentadas atrás são um conhecimento empírico que resulta de inúmeros estudos acerca do espectro de emissão do quartzo. Contudo o sinal de CL do quartzo está dependente de diversos fatores (ver secção 2.1) que podem condicionar a ocorrência e a posição das bandas. Pelo que é necessário ter em conta que cada mineral tem características próprias e o sinal por ele emitido pode não tem propriamente que obedecer a essas tendências.

Equipamento HC3-LM com espectrômetro

Capítulo 3. Equipamento HC3-LM com Espectrómetro

3.1. Descrição do Equipamento

3.1.1. Sistema de base de catodoluminescência ótica

O sistema base de catodoluminescência ótica que irá ser abordado é um equipamento Lumic HC3-LM (Figura 11), pertencente ao Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Este é um modelo melhorado do microscópio HC1-LM, o qual foi criado a partir de um protótipo construído em 1989 no IGDL em Gottingam (Neuser, 1988 *in* Müller, 2000) de acordo com o modelo de Zinkernagel (1978).

O microscópio de CL HC3-LM tem por base um microscópio de polarização OLYMPUS - modelo BXFM-ILHS, com três objetivas de polarização de ampliações de 5x, 10x e 20x - adaptado com uma câmara de alto vácuo ($<10^{-5}$ mbar) cónica, que engloba o porta-amostras e um canhão de eletrões acoplado a essa mesma câmara. Contíguo ao microscópio existe uma fonte de alimentação de alto desempenho que permite o controlo do vácuo e das condições experimentais do feixe de eletrões.

O vácuo é efetuado através de uma bomba de vácuo de palhetas rotativas Edwards RV5, ligada a um controlador de vácuo Edwards EXC-120.

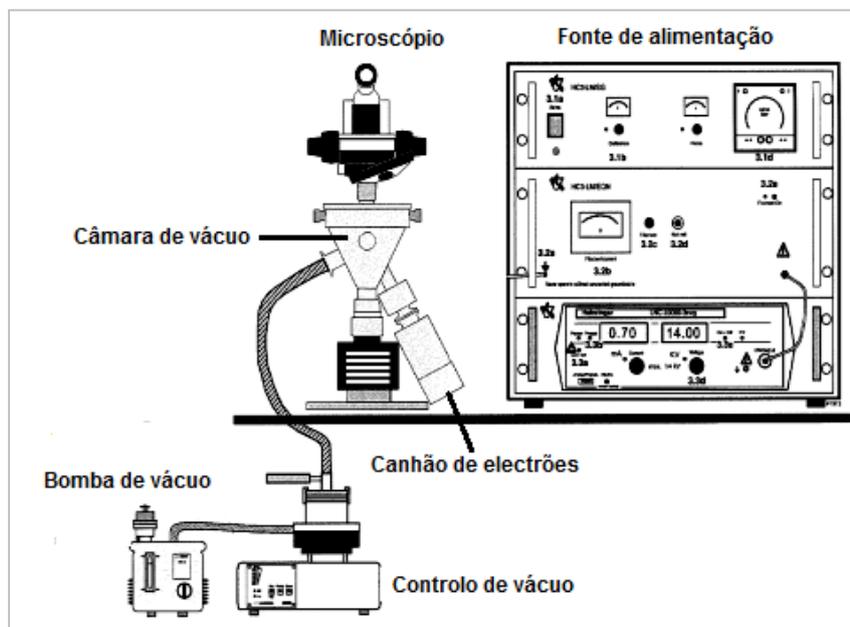


Figura 11 – Esquema alusivo ao equipamento Lumic HC3-LM (adaptado do manual do equipamento).

O canhão de elétrons do equipamento HC3-LM funciona a cátodo quente, ou seja, os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio aquecido. Em comparação com os equipamentos de cátodo frio, em que os elétrons são gerados por uma descarga entre o cátodo e o ânodo num gás ionizado, os equipamentos de cátodo quente permitem obter uma maior estabilidade do feixe e uma maior intensidade de catodoluminescência, o que o torna ideal para o estudo da catodoluminescência do quartzo.

O feixe de elétrons é direcionado pelo canhão de elétrons de baixo para cima, o que implica que a amostra seja colocada no porta-amostras com a superfície polida virada para baixo, apesar das observações de CL serem feitas no sentido inverso. Este tem um diâmetro aproximado de 4.8mm e irradia a superfície da amostra com uma densidade de corrente de 10mA/mm³.

A documentação fotográfica é efetuada com uma câmara KAPPA DX 40C com uma fonte de alimentação KAPPA ACC1, ideal para captar imagens com baixo sinal de emissão. A câmara possui dois adaptadores, Olympus U-CMAD3 e U-TV1X-2, que permitem a sua fixação à ocular do microscópio de CL HC3-LM (Figura 12).



Figura 12 – Câmara KAPPA DX 40C acoplada ao microscópio.

3.1.2. Sistema base de espectrometria de catodoluminescência

Tal como o sistema base de catodoluminescência ótica, o sistema base de espectrometria de CL que aqui vai ser descrito pertence ao Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

O sistema base de espectrometria de CL é constituído por um espectrógrafo SP-2356i ao qual se encontra acoplada uma câmara CCD (*charge coupled device*) Pixis 400B, um sistema adequado para aplicações com fracos sinais de emissão, como é o caso da catodoluminescência do quartzo.

O espectrógrafo está colocado sobre a fonte de alimentação de alto desempenho e a sua conexão ao microscópio de CL é feita através de uma fibra ótica com 1m de comprimento, 200 μ m de diâmetro e um intervalo de transmissão entre os 190 e os 1100nm. A fibra ótica numa das extremidades está conectada à fenda da entrada do espectrógrafo através uma ponteira com 10mm de diâmetro e na extremidade oposta possui um adaptador metálico para encaixar na ocular do microscópio (Figura 13). Todo o equipamento é controlado pelo *software* WinSpec/32 para Windows 2000/XP.



Figura 13 – Fibra ótica que conecta o espectrógrafo ao microscópio de CL. A- Conexão da fibra ótica ao espectrógrafo; B- Conexão da fibra ótica ocular do microscópio.

O SP-2356i é um espectrógrafo com um comprimento focal de 300 mm, uma razão de abertura $f/4$, um micrómetro de controlo da abertura da entrada, uma flange para montagem de um detetor multicanal, espelho de desvio de entrada fixo e um sistema ótico com astigmatismo corrigido (Figura 14). Está equipado com três grelhas de difração graduadas de 68x68mm (150, 600 e 1200 linhas/mm) acopladas a um dispositivo rotativo (*grating turret*) que permite uma troca rápida e eficaz entre as grelhas (Figura 14). A grelha de difração com menor densidade (150 linhas/mm) cobre um intervalo de comprimentos de onda maior enquanto a grelha de difração com maior densidade (1200 linhas/mm) oferece um maior poder de resolução num menor intervalo de comprimentos de onda (Quadro 4).

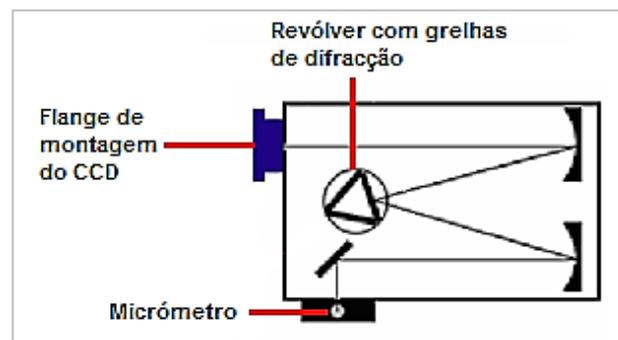


Figura 14 – Esquema ilustrativo do espectrógrafo SP2356i (adaptado de: <http://www.roperscientific.de/Spectrapro.html>).

Quadro 4 – Características das grelhas de difração do espectrógrafo SP2356i.

Grelha de difração (<i>groove/mm</i>)	150 g/mm	600g/mm	1200 g/mm
Comprimento de onda de máxima reflexão (<i>Blaze wavelength</i>)	500	500	300
Dispersão (nm/mm)	21	5	2,3
Cobertura (nm)	568	136	62
Intervalo de operação ótimo (nm)	335 a 750	335 a 750	200 a 450

A câmara Pixis 400B é constituída por um detetor CCD retroiluminado com uma matriz 1340x400 de pixel quadrado (20x20 μ m) e resposta espectral entre os 200 e os 1025nm. Este tipo de detetor CCD apresenta uma melhor eficiência quântica (percentagem de fótons incidentes convertidos em carga elétrica – Figura 15) relativamente aos iluminados frontalmente devido à diferente organização dos componentes internos e à redução de espessura da camada de silício (15-30 μ m). Nas câmaras retroiluminadas a camada de fios metálicos, utilizada para *input* e *output* de voltagem (tensão elétrica), está posicionada abaixo da camada de fotodíodos, o que evita interferências no sinal e permite captar sinais de menor intensidade (Figura 16).

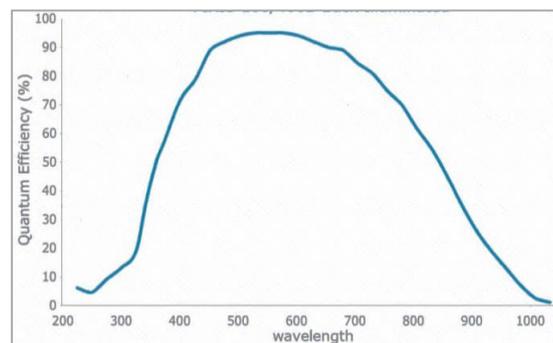


Figura 15 – Variação da Eficiência quântica da câmara CCD PIXIS 400B com o comprimento de onda (adaptada de www.princetoninstruments.com).

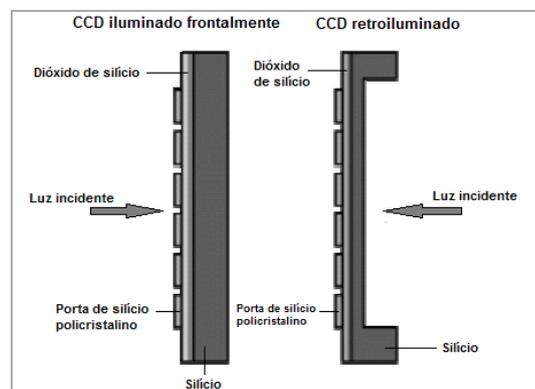


Figura 16 – Diferença entre uma câmara CCD iluminada frontalmente e uma câmara CCD retro-iluminada (adaptado de <http://learn.hamamatsu.com/articles/quantumefficiency.html>).

No entanto, a redução da espessura da camada de silício nas câmaras retroiluminadas promove a ocorrência de um fenómeno designado por *Etaloning* que provoca uma diminuição da eficiência quântica a partir dos 700nm (Figura 17). Este ocorre porque a camada de silício se torna semitransparente na proximidade da zona do infravermelho e permite que ocorram reflexões de alguns comprimentos de onda entre as superfícies paralelas de silício do CCD, dando origem a um sinal de interferência.

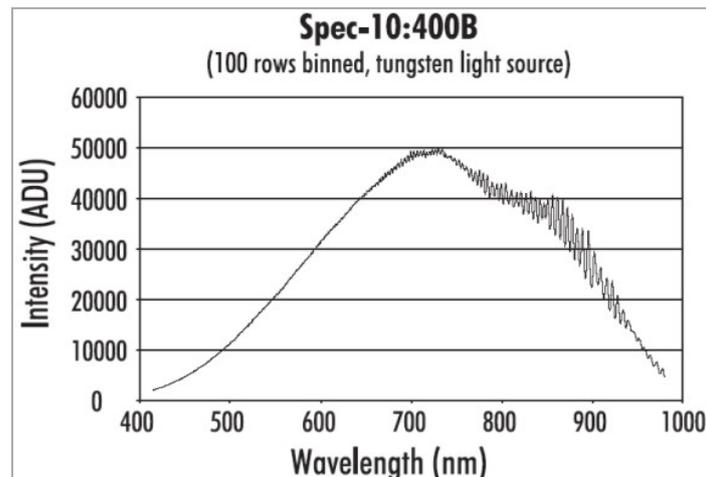


Figura 17 – Espectro em que se consegue observar o fenómeno de *Etaloning* (adaptado de: <http://www.princetoninstruments.com/Uploads/Princeton/Documents/Whitepapers/etaloning.pdf>).

A matriz do CCD da câmara *PIXIS 400B* mantém-se arrefecida de forma permanente, até um máximo de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido ao *design XP* da câmara de vácuo do próprio detetor e ao processo de arrefecimento termoelétrico associado a um dispositivo de Peltier. A câmara de vácuo é construída em aço inoxidável com a interface soldada entre a câmara e a janela de *input* ótico. O dispositivo de Peltier baseia-se na transferência de calor na direção oposta ao fluxo de corrente (efeito de Peltier) para arrefecer o CCD enquanto o próprio dispositivo é arrefecido pela circulação de ar. A temperatura é controlada por um circuito de reposta que envolve a leitura de termopares e controlo de corrente, permitindo obter uma estabilidade de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ em torno de uma determinada temperatura.

3.2. Operacionalização do Equipamento

3.2.1. Sistema de base da catodoluminescência

3.2.1.1. Escala das imagens

O *software* KAPPA, utilizado para aquisição das imagens de catodoluminescência, não possui uma funcionalidade que permita a introdução de uma escala nas imagens. Tal, implica tratamento posterior de todas as imagens adquiridas para a inserção de uma escala.

Embora não se trate de uma tarefa complexa, a aplicação de escalas pode ser um trabalho moroso e suscetível a erros, especialmente quando se trata de um grande volume de imagens. Deste modo, para tornar esta tarefa mais rigorosa e menos morosa, criaram-se três imagens, com as mesmas dimensões das adquiridas em CL (1392x1040 pixéis), cada uma delas com uma escala correspondente a uma das ampliações do microscópio. Assim, através de um *software* de tratamento de imagem a colocação da escala resumiu-se à sobreposição da imagem da escala à imagem adquirida.

As imagens com as respetivas escalas foram criadas utilizando imagens de um micrómetro nas diferentes ampliações do microscópio e o *software* ImageJ, como se pode constatar no procedimento abaixo descrito.

Metodologia

1. Através do item **Image** do submenu **New** no menu **File** (Figura 18) criou-se uma imagem do tipo RGB com fundo branco e a mesma dimensão das imagens que iriam ser obtidas durante as análises de CL (1392x1040 pixéis).
2. A imagem criada foi conservada em segundo plano enquanto se abriu a imagem do micrómetro na ampliação de 5x, através do item **Open** do menu **File**.
3. Ampliou-se a imagem do micrómetro e sobre essa desenhou-se uma linha com o comprimento correspondente a 100 μm , utilizando o comando *Straight* da barra de atalhos (Figura 19).

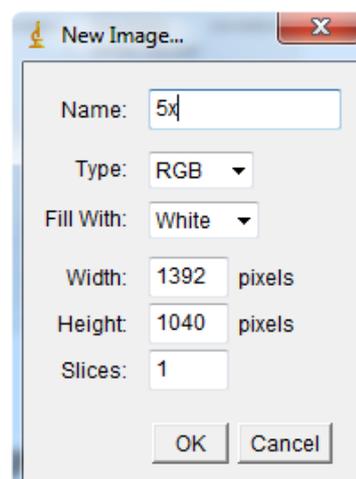


Figura 18 – Janela do item **Image**.

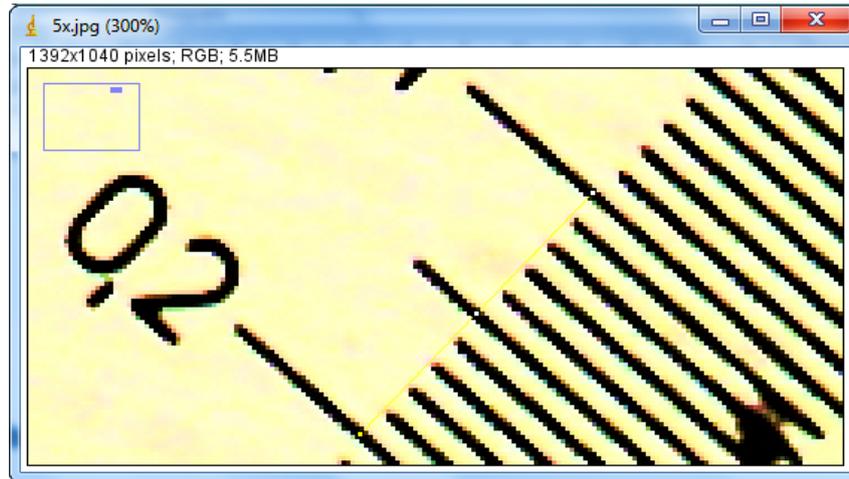


Figura 19 – Linha com o comprimento correspondente a 100 μm desenhada sobre a imagem do micrómetro à escala de 5X.

4. Utilizou-se o item **Set Scale** no menu **Analyse** (Figura 20) para definir a escala da imagem a partir da linha desenhada no ponto anterior. Como a linha desenhada correspondia a 100 μm colocou-se o valor 100 na distância conhecida (*Known distance*) e μm nas unidades de comprimento (*Unit of length*). A proporção do pixel utilizada foi de 1 e seleccionou-se a opção *Global* para que a escala fosse aplicada a todas as imagens. O valor que aparece como distância em píxeis corresponde ao comprimento da linha e não deve ser alterado.
5. Depois de definida a escala a partir da imagem do micrómetro, foi aplicada uma barra de escala correspondente a 100 μm à imagem criada no ponto 1, através do item **Scalebar** do submenu **Tools** no menu **Analyse** (Figura 21).
6. Repetiu-se todo o processo duas vezes para criar as imagens com as escalas das ampliações de 10x e 20x.

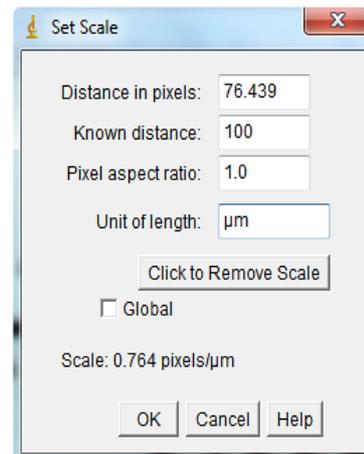


Figura 20 – Janela do item **Set Scale**.

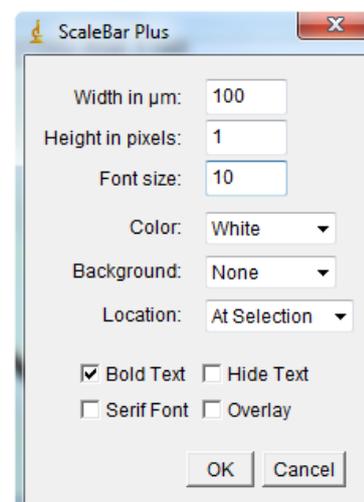


Figura 21 – Janela do item **Scalebar** no submenu **Tools**.

A escala foi aplicada copiando as imagens com escala para a área de transferência (*Edit-Copy*) colando-as com um fundo transparente sobre a outra imagem (*Edit- Ítem Paste Control-Tranparent-white*) (Figura 22).

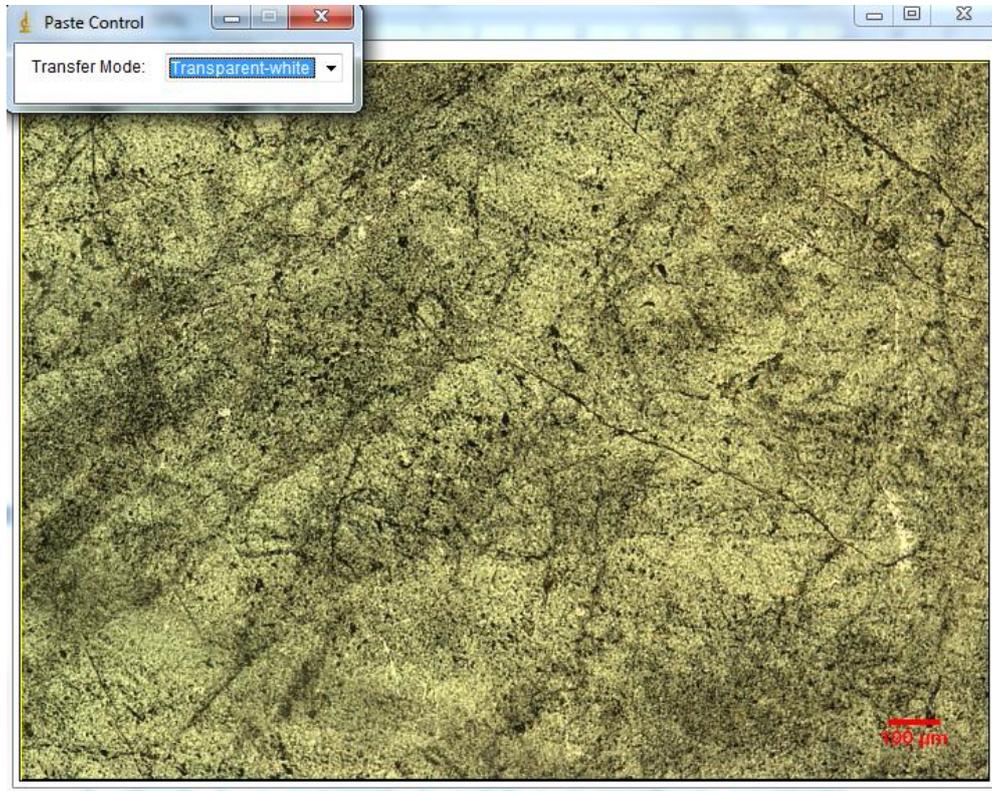


Figura 22 – Exemplo de imagem à escala de 5X à qual foi colada a respetiva escala através do item *Paste Control*.

3.2.2. Sistema base de espectrometria de CL

3.2.2.1. Configuração do software Winspec32

No início deste trabalho a utilização da componente de espectrometria encontrava-se condicionada, visto não possibilitar a aquisição de espectros de emissão reais. Os espectros que se conseguiam obter eram sempre iguais independentemente da fonte luminosa, consistindo de um único pico ao centro (0nm) de intensidade negativa (Figura 23).

Dada a inexistência de registos de problemas no hardware procurou-se perceber de que forma o *software* WinSpec32 poderia estar a contribuir para o problema descrito anteriormente.

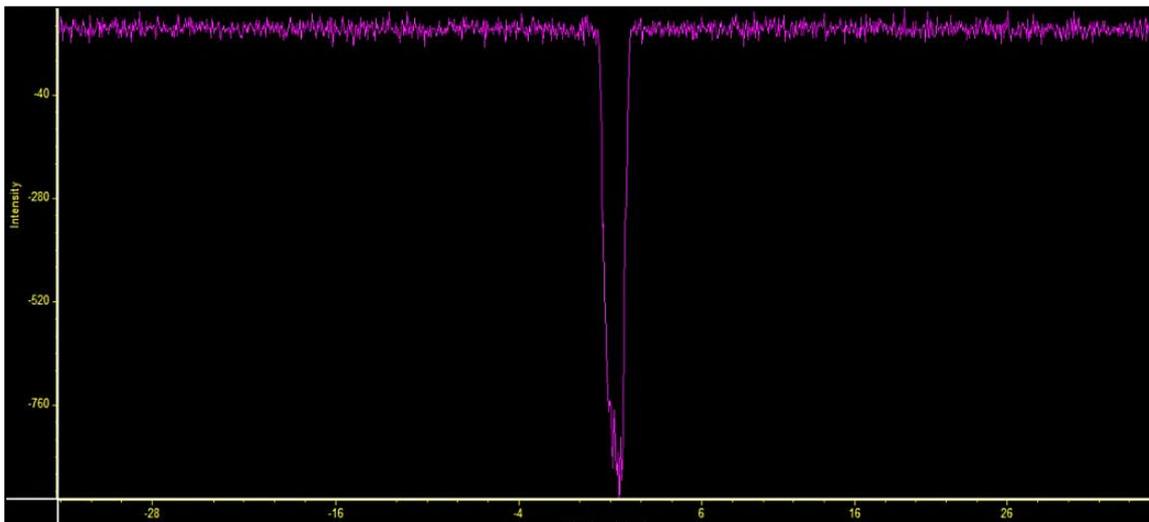


Figura 23 – Exemplo de espectro com um único pico aos 0nm de intensidade negativa.

O *software* WinSpec32 é um *software* especificamente otimizado para espectrometria digital que permite um controlo total sobre uma série de espectrómetros, como os da série *Acton*, monocromadores e alguns espectrógrafos personalizados. Controlo este que abrange tanto a parte de aquisição, tratamento e arquivo de informação, como grande parte das opções instrumentais. Por estas razões, considerou-se que a inoperacionalidade da componente de espectrometria poderia dever-se a uma desconfiguração do *software*.

No entanto, a reconfiguração do *software* não poderia ser feita sem antes conhecer o próprio *software*, as suas funcionalidades e de que modo influenciava a aquisição dos espectros. Para isso, iniciou-se o estudo das fichas de informação de espectros que tinham sido adquiridos na altura de instalação do equipamento pois estas contêm

grande parte da informação acerca das condições em que foram adquiridos os espectros.

Na figura 24 encontra-se o exemplo de uma ficha de informação de um espectro da lâmpada fluorescente do próprio laboratório. A razão pela qual se utilizou a ficha de informação da lâmpada fluorescente foi porque esse foi o espectro utilizado para a calibração do equipamento aquando da sua instalação, pois emite alguns picos de mercúrio.

File Information For F:\Spectral\fluorescent_lamp.SPE	Collection Parameters: Exposure: 428 usec X Size: 1340 Y Size: 400												
General: File Created By: WinSpec/32 Software Version: 2.5.21 May2006 File Header Version: 2.2 Comments:	Number Frames: 1 Accumulations: 1 Accum. Type: None Data Type: UINT16 Delay Time (sec.): 0 Readout Time: 284.099 Amp Mode: Not Used Set Temperature: -70												
Hardware: Controller: Number: 1 Type: PVCAM Logic Out: Shutter Interface: USB(Serial)	ROI: Number of ROIs: 1 ROI X Start X End X Group Y Start Y End Y Group 1 1 1340 1 1 400 1												
Detector: Type: EEV 400x1340B X Dimension: 1340 Pre: 0 Post: 0 Y Dimension: 400 Pre: 8 Post: 8 Custom Chip: No Custom Timing: No Orientation: Normal Shutter Type: Custom	Calibration: Calibration Is Valid Input Units: nm Display Units: nm Calib Method: Polynomial Order: 2 Laser Position: 0 Display Label: Wavelength [nm] Offset: 0 Factor: 1 Number of Points: 3												
Readout: Mode: Full Frame	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Point</th> <th>Pixel</th> <th>Value</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>1</td> <td>314.751</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>670.5</td> <td>600</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>1340</td> <td>880.586</td> </tr> </tbody> </table>	Point	Pixel	Value	1	1	314.751	2	670.5	600	3	1340	880.586
Point	Pixel	Value											
1	1	314.751											
2	670.5	600											
3	1340	880.586											
Cleans: Number Cleans: 1 Strips/Clean: 400 AutoClean Active: No Use Cont. Cleans Instr: No	Coefficients: 314.321 0.429556 -5.20157e-006												
Skips: Minimum Block Size: 2 Number of Blocks: 5	Processes: Background Subtraction Applied: No Flatfield Applied: No Blemish Correction Applied: No On-Line Absorbance Applied: No Minimum Threshold Applied: No Maximum Threshold Applied: No Cosmic Ray Removal Applied: No												
Experiment: Date File Created: 01 : Mar : 2007 Experiment Time: Local 22:59:40 Timing: Mode: Free Run Triggered Mode: No Continuous Cleans: No External Trigger: No	Spectrograph: File Was Collected Using a Spectrograph Spectrograph: Acton SP300i Center Wavelength: 600 nm Grooves: 150												
ADC: Rate: 2 MHz Type: FAST Resolution: 16 Bits Bit Adjust: No Clip Offset: 2817													

Figura 24 – Ficha de informação correspondente ao espectro da lâmpada fluorescente do laboratório de CL adquirido aquando a instalação do equipamento.

Os quadros 1, 2, 3 e quatro em anexo resumem o trabalho de pesquisa efetuado acerca dos parâmetros das fichas de informação, dispondo de uma pequena descrição acerca de cada um e a sua localização no *software*.

Após a análise de cada um dos parâmetros comparou-se os valores/opções que estavam atribuídos com os que estavam na ficha de informação do espectro da lâmpada fluorescente adquirido de 2007. À exceção dos parâmetros que dependiam diretamente do equipamento ou do *software*, a maior parte dos valores/opções dos parâmetros que dependiam apenas do utilizador estavam alterados.

A maior parte dos parâmetros foram reconfigurados de acordo com a ficha de informação do espectro da lâmpada fluorescente, à exceção do *offset* do ADC, os valores

dos parâmetros de calibração e a posição do centro da grelha. O *offset* do *ADC* é um valor calculado automaticamente pelo sistema e a posição do centro da grelha foi alterada para o comprimento de onda correspondente ao *Blaze Wavelength*. Os parâmetros de calibração não podiam ser alterados dado que ainda não se conseguiam obter espectros. Mesmo assim, a reconfiguração foi suficiente para começarmos a adquirir espectros.

3.2.2.2. Calibração do espectrógrafo SP2300i

A calibração de um equipamento de medição é um procedimento experimental através do qual são estabelecidas, sob condições específicas, as relações entre os valores indicados pelo equipamento e os valores correspondentes aos de um padrão. A execução regular deste procedimento permite assegurar o rigor das medições.

A necessidade de efetuar uma calibração do espectrógrafo SP2356i foi motivada pela presença de um *offset* significativo e irregular na escala dos comprimentos de onda. Este foi detetado por comparação dos espectros da lâmpada de fluorescente, o espectro adquirido em 2007 e o espectro adquirido após a configuração do *software* e confirmado por comparação com o espectro padrão Hg-Ar fornecido pelo distribuidor do equipamento (Figura 25), pois tal como já foi referido o espectro da lâmpada fluorescente apresenta alguns dos picos de emissão do Hg.

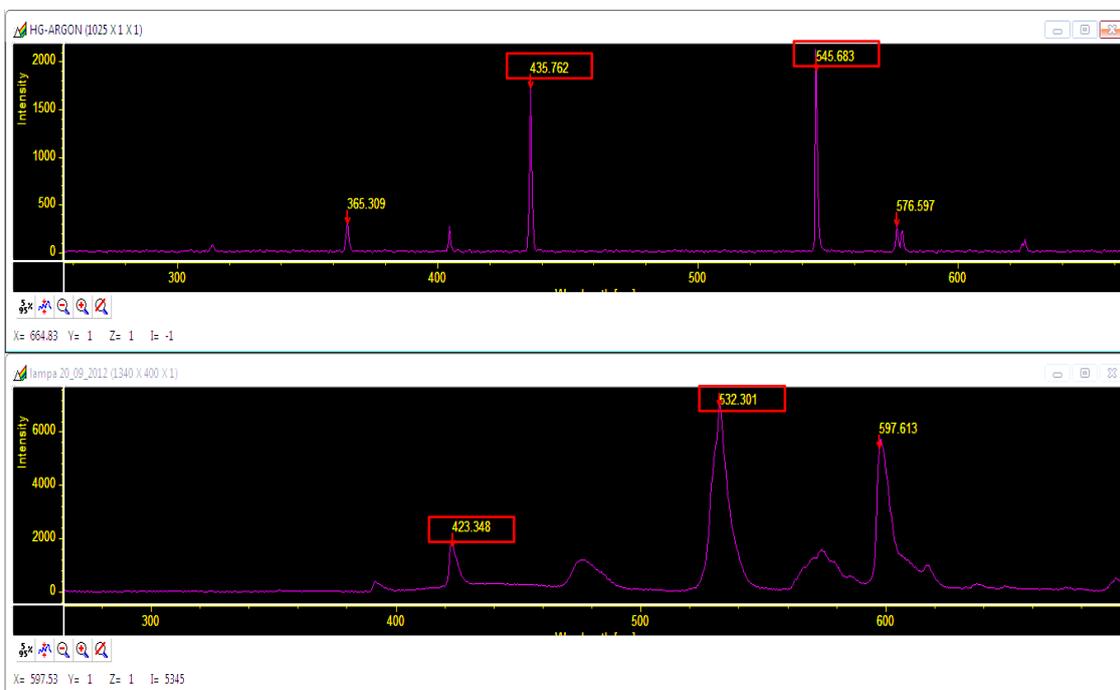


Figura 25 – Comparação dos picos do mercúrio presentes no espectro padrão Hg-Ar (em cima) com os do espectro da lâmpada fluorescente após a configuração do *software* WinSpec32 (em baixo).

A calibração do espectrógrafo SP2300i foi executada utilizando duas funcionalidades disponibilizadas pelo *software* Winspec32, *Spectrograph Calibration* e *Wavelength Calibration*. As duas têm uma base de funcionamento semelhante que consiste na inserção de valores padrão numa série de janelas, mas finalidades distintas. A rotina *Spectrograph Calibration* permite efetuar uma calibração precisa dos movimentos das grelhas de difração do espectrómetro de modo que possam ser coletados espectros a partir de qualquer posição das grelhas e só necessita ser efetuada uma vez, ao passo que a *Wavelength Calibration* permite calibrar apenas uma posição específica de uma grelha de difração e deve ser executada sempre que sejam feitas alterações à posição das grelhas. Em suma, a *Wavelength Calibration* permite um aprimoramento da calibração efetuada pela *Spectrograph Calibration*, através do ajuste da posição de determinados comprimentos de onda.

A rotina de calibração *Spectrograph Calibration* foi assim executada uma vez de modo a garantir uma boa calibração dos movimentos das grelhas, ao contrário da rotina *Wavelength Calibration* que teve de ser executada sempre que era detetado um *offset* num pico de comprimento de onda conhecido ou sempre que a grelha de difração era movimentada.

Os procedimentos de calibração foram efetuados de acordo com as instruções descritas do manual do *software* Winspec32, com alguns ajustes quando necessário. A fonte luminosa utilizada para obter os picos de emissão padrão, picos de emissão do mercúrio, foi uma lâmpada fluorescente.

- ***Spectrograph Calibration***

A funcionalidade *Spectrograph Calibration* também designada por *spectrograph stepper motor position* é uma rotina de calibração disponibilizada pelo *software* Winspec32 que permite efetuar uma calibração precisa do movimento das grelhas de difração do espectrógrafo, de modo a que possam ser coletados espectros a partir de qualquer posição das grelhas. A calibração das grelhas é efetuada separadamente dado que é uma condição específica para cada uma.

A rotina de calibração consiste no ajuste de três parâmetros, *Offset*, *Adjust* e *Dispersion*, além da preparação inicial do equipamento e do *software*. Os parâmetros devem ser ajustados de acordo com a sequência enumerada para obter uma calibração válida.

O *Offset* permite ao *software* compensar desalinhamentos entre o espectrógrafo e o detetor. Teoricamente, ao movimentar o espectrógrafo para o pico de ordem zero ou outro pico qualquer, este ficaria exatamente no centro da grelha e conseqüentemente

no centro do espectro. Contudo, no mundo real, as tolerâncias mecânicas de montagem podem levar a um desvio de alguns pixels. Deste modo, este procedimento permite corrigir esse desvio através de um erro de *offset* pequeno. O *Offset* é calculado tendo em conta um comprimento de onda de referência, cujo valor é zero para os espectrógrafos da *Princeton Instruments*.

O *Adjust* otimiza o parâmetro de inclinação da calibração. Embora a equação da recta ($Y=mx+b$) seja um modelo simplificado do processo de calibração, é suficiente para perceber a relação básica. O termo “b” equivale ao *offset*, o qual é ajustado para colocar o comprimento de onda de referência precisamente no centro da grelha. A localização dos pontos distantes da referência é determinada pelo declive “m” e o *Adjust* permite regulá-lo, de modo a ajustar o espectrógrafo a outros comprimentos de onda. O resultado deste ajuste implica que os outros comprimentos de onda também possam ser colocados no centro da grelha. O ajuste deste parâmetro é efetuado com base num dos picos de emissão de mercúrio que esteja presente no espectro que se obtém.

Por último, o *dispersion* permite calibrar a escala de comprimentos de onda para que os picos mais distantes, à esquerda e à direita, no espectro, tenham a mesma precisão dos picos de referência. O seu cálculo é efetuado tendo em conta duas medidas espectrais, uma de baixo e uma de alto comprimento de onda, permitindo ao *software* encontrar uma combinação ideal de três parâmetros (comprimento focal, ângulo de inclusão e ângulo do detetor) de modo a obter o menor erro possível.

Metodologia - Preparação do equipamento

1. No item **Define** (Figura 26) do menu **Spectrograph** verificou-se se as configurações definidas estavam corretas para a execução da calibração. No separador **Main** verificou-se se o espectrógrafo estava ativo e se o visto do *Auto-Spectro Calibration* estava selecionado. O valor do *Laser Wavelength* foi conservado com o valor zero, pois não se iriam trabalhar com unidades relativas de comprimentos de onda.

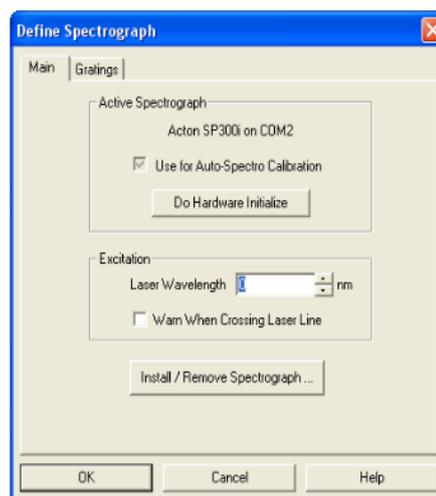


Figura 26 – Separador **Main** do item **Define** do menu **Spectrograph**.

2. Montou-se um candeeiro com uma lâmpada fluorescente junto à entrada da fibra ótica (Figura 27) e verificou-se a chegada da luz ao detetor CCD através de uma aquisição constante de dados (modo *Focus* do menu **Aquisition**) (Figura 28). Depois de confirmar que o candeeiro estava posicionado de forma à luz chegar ao detetor com uma boa intensidade foi desligado o modo de aquisição *Focus*.

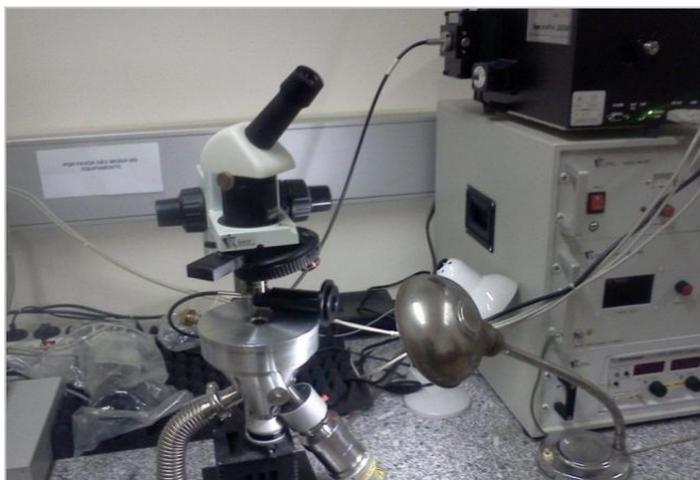


Figura 27 – Candeeiro com lâmpada fluorescente posicionado em frente à entrada da fibra ótica.

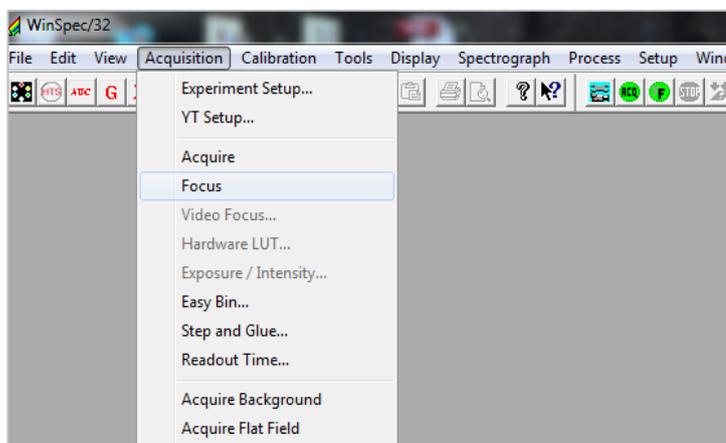


Figura 28 – Menu **Aquisition** onde se podem ver os modo de aquisição de dados *Focus* e o *Acquire*.

3. No item **Experiment Setup** no menu **Aquisition** (Figura 29) ajustaram-se os parâmetros de aquisição de espetros. Colocou-se um tempo de exposição (separador **Main**) entre os 0,1 e os 0,5seg, selecionou-se *Use Full Chip* no **CCD Readout**, dado que o sinal da lâmpada é muito intenso. Verificou-se também

se o número de espectros (*Number of Spectra*) e de acumulações (*Number of Accumulations*) se estava definido o valor 1.

4. Adquiriu-se um espectro de modo a verificar se ocorria saturação. Como a intensidade do sinal era muito elevada o espectro saturou, pelo que foi necessário diminuir o tempo de exposição, passando a trabalhar à escala dos mseg.
5. Atribuiu-se um novo nome aos dados que iriam ser adquiridos no separador **Data File** do item **Experiment Setup** (Figura 30), para que os espectros adquiridos ao longo da calibração fossem facilmente identificáveis.
6. Após a aquisição de novos dados, colocou-se a janela dos dados à esquerda no ecrã e aumentou-se até mais ou menos o centro. Definiu-se esse tamanho de janela para todos os dados que iriam ser adquiridos durante a calibração através do *Keep Window Placement* (**Display – Layout – General**) (Figura 31). Este passo garante que todas as janelas de dados irão ficar exatamente no mesmo ponto com o mesmo tamanho, uma configuração que transmite vantagens significativas ao longo da calibração.

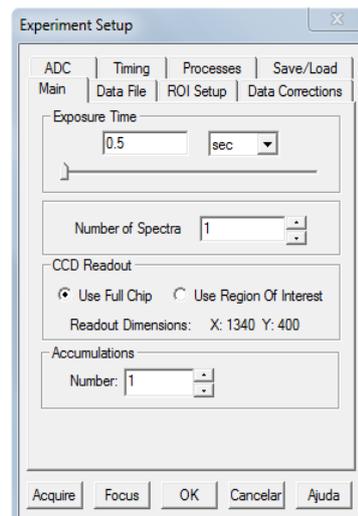


Figura 29 – Separador **Main** do item **Experiment Setup**.

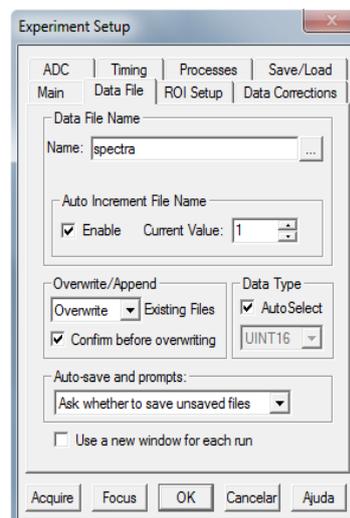


Figura 30 – Separador **Data File** do item **Experiment Setup**.

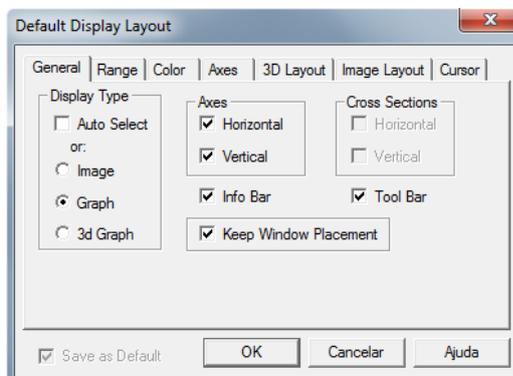


Figura 31 – Separador **General** do item **Layout**.

7. No item **Usage** (menu **Calibration**) (Figura 32), seleccionou-se o *Auto Spectro*. Caso este esteja seleccionado previamente em **Define Sepctrograph**, designando o espectrógrafo como único a ser utilizado, o *Auto Spectro* encontrar-se-á automaticamente seleccionado. Nas unidades de calibração do eixo do X seleccionou-se *nm*.

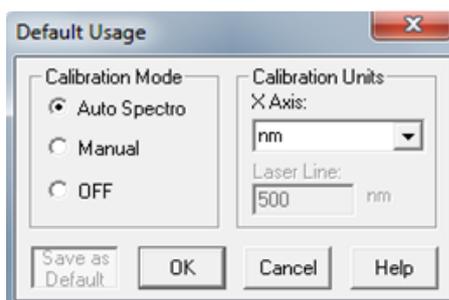


Figura 32 – Janela **Usage** do menu **Calibration**.

8. Abriu-se o item **Calibrate** (menu **Spectrograph**) (Figura 33). Seleccionou-se a grelha 150 g/mm, já que a calibração é específica para cada uma das grelhas e esta era a grelha de maior interesse para este trabalho. Caso a grelha correta não estivesse seleccionada poderiam surgir problemas durante a execução da rotina. Verificaram-se os valores para o *Detector Pixel Width* e *Magnification*. O valor do *Detector Pixel Width* depende do detetor CCD que está instalado enquanto o valor de *Magnification* depende da geometria do espectrógrafo. Estes valores aparecem por geralmente defeito, se não for o caso, deve-se consultar os manuais do detetor CCD e do espectrógrafo ou contactar os fabricantes por forma a obter informação relevante. Por fim, seleccionou-se **Slew** em **Grating Movement Mode** para obter um movimento mais rápido das grelhas.
9. O erro final deve sempre ser menor a um pixel, embora o valor seja sempre fornecido em nm. Deste modo, calculou-se o valor de nm correspondente a cada pixel, tendo em conta o número total de pixéis do CCD (1340) e o alcance da grelha 150g/mm (568 nm) obtendo o valor de 0,42nm por pixel.

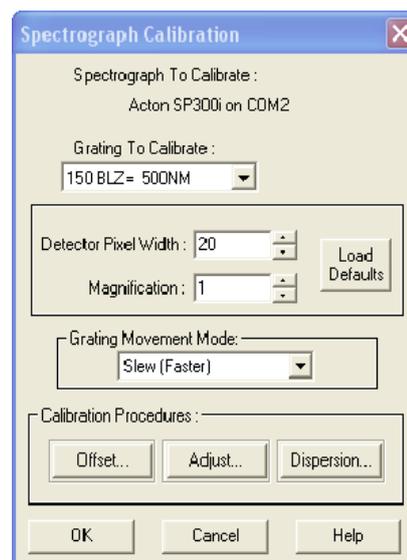


Figura 33 – Item **Spectrograph Calibraton**.

Metodologia - Calibração

1. Manteve-se o item **Info** aberto (menu **View**) durante todo o processo de calibração. Este inspetor ajuda a controlar o estado de movimento do espectrômetro durante todo o processo de calibração (Figura 34).
2. Deu-se início à calibração recorrendo ao item **Calibrate** (menu **Spectrograph**).

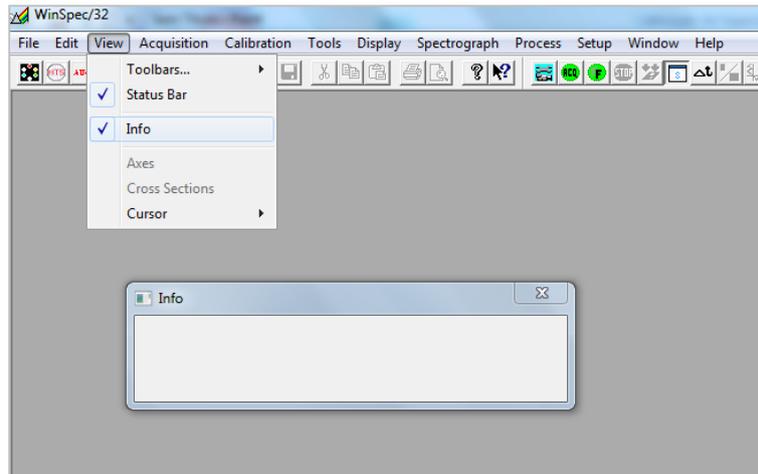


Figura 34 – Janela **Info** aberta após a seleção do item no menu **View**.

OFFSET

1. Na configuração **Offset** (janela **Spectrograph Calibration**) (Figura 35), inseriu-se 0 no *Reference Wavelength*, uma vez que este é o valor usado para todos os espectrógrafos da Acton Instruments. O valor de *offset* foi deixado em branco já que é calculado pelo software quando a grelha de difração é deslocada para o comprimento de onda de referência.
2. O processo de cálculo do *offset* foi iniciado (*Start Offset Procedure*). Neste, o espectrômetro move-se para o comprimento de onda de referência e a aquisição de dados é iniciada. Depois de adquiridos os dados é efetuado um *Peak Finder*. O pico de referência deve aparecer no centro do espetro e o cursor deve estar próximo ou no ponto mais alto do pico (Figura 36). O erro deve ser inferior a um pixel.

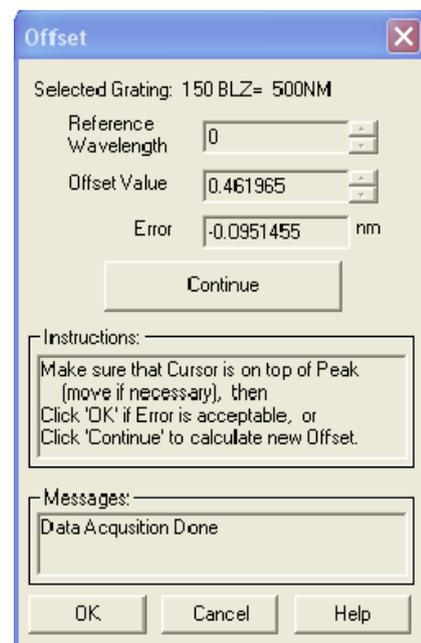


Figura 35 – Janela de calibração do **Offset**.

Nota:

O *Peak Finder* calcula o centro do pico a partir da segunda derivada do espectro. Cada pico é dividido em duas partes com igual área e o cursor é colocado precisamente na zona de divisão. Deste modo, a forma do pico influencia diretamente o cálculo e pode acontecer que o cursor nem sempre seja colocado no ponto mais alto do pico. No entanto, essa é a localização correta para a sua colocação e qualquer tentativa melhorar manualmente a sua localização o valor do erro altera-se imediatamente. Não se deve assumir que o cursor está mal localizado, em vez disso deve-se ter em conta um possível problema ótico em que o espectrógrafo necessite ser realinhado.

Por outro lado se decidirmos alterar a posição do cursor, é necessário ter em conta que cada vez que a posição do mesmo é pressionada, o cursor movimenta-se um ponto de informação, o que corresponde a um pixel da matriz se não existir um efeito de *binning* (processo de combinação de carga de pixéis adjacentes durante a leitura do CCD) na horizontal.

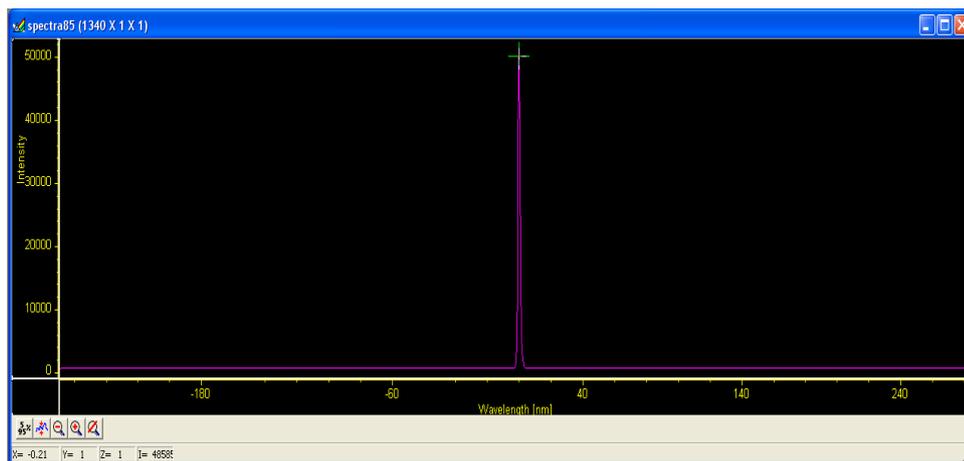


Figura 36 – Espectro resultante de um ciclo de *offset*.

3. O ciclo do *offset* foi repetido várias vezes até que o erro diminuísse para um valor em que se mantivesse mais ou menos estável. O valor do erro final pode variar sempre um pouco com as repetições dos ciclos, traduzindo o conteúdo de ruído do espectro.
4. Quando o erro foi considerado aceitável, voltou-se à janela do ***Spectrograph Calibration***.

ADJUST

1. Abriu-se a janela do **Adjust** recorrendo ao botão na janela do **Spectrograph Calibration** (Figura 37).
2. Colocou-se como comprimento de onda de referência o 435,833 nm, correspondente a um pico de emissão de mercúrio observado no espectro lâmpada fluorescente. Iniciou-se o ciclo de ajuste. Tal como no **Offset** a grelha difração desloca-se para o comprimento de onda de referência, adquire um espectro e realiza um *Peak Finder*. O comprimento de onda de referência deve aparecer no centro do espectro e o cursor deve estar próximo do ponto mais alto do pico.
3. De modo a obter um erro aceitável, inferior a um pixel, o ciclo de **Adjust** foi repetido várias vezes.
4. Depois de obter um valor de erro aceitável voltou-se à janela do **Spectrograph Calibration**.

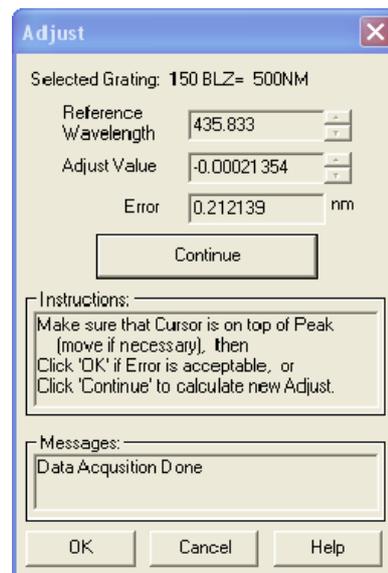


Figura 37 – Janela de calibração do **Adjust**.

DISPERSION

1. Depois de aberta a janela **Dispersion** (Figura 38) verificou-se que os parâmetros *Geometrics (Focal length, Inclusion Angle e Detector Angle)* estavam de acordo com os valores correspondentes aos padrões do equipamento.
2. Colocaram-se os valores dos comprimentos de onda de referência, o mais baixo 404,656 nm e o mais elevado 546,073 nm, correspondentes a picos de emissão de mercúrio presentes no espectro da lâmpada fluorescente. O *Next Target Wavelength* é

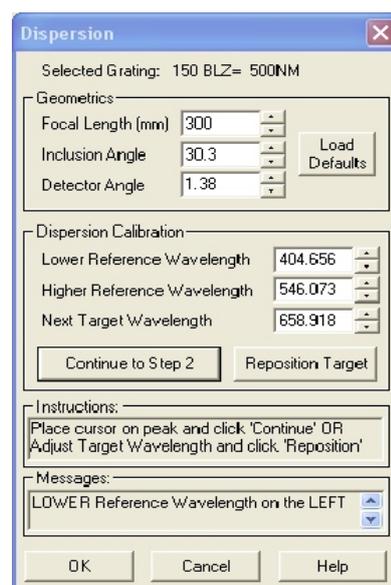


Figura 38 – Janela de calibração **Dispersion**.

calculado pelo *software* no decorrer do processo.

3. Deu-se início ao processo e foram adquiridos quatro espectros, dois à esquerda e dois à direita dos valores de referência inseridos. Depois de cada aquisição foi necessário clicar no botão *Continue*, o qual aparece no lugar do *Start Procedure*, para que o *software* prosseguisse para a próxima aquisição.
6. Terminado o procedimento, obtiveram-se novas combinações ideais para os parâmetros *Focal Length*, *Inclusion Angle* e *Detector Angle* de modo a minimizar o erro.

- ***Wavelength Calibration***

A calibração através da funcionalidade *Wavelength calibration* é necessária para calibrar uma posição específica da grelha e deve ser efetuada cada vez que se efetuem alterações na posição da grelha (manuais ou através do *software*) ou cada vez que se verifique que um pico conhecido apresenta um *offset* na escala dos comprimentos de onda. Neste caso, optou-se pela execução da rotina de calibração antes do início de cada análise de modo assegurar que os espectros eram adquiridos sempre nas mesmas condições.

A calibração requer no mínimo dois pontos definidos por píxeis e por unidades, mas naturalmente que quanto mais pontos usados mais precisa será a calibração. Os pontos têm de ser sempre definidos por número de píxeis, mas a unidade (os nanómetros) pode ser alterada para outra se desejado.

Podem ser utilizados dois modelos matemáticos para efetuar o ajuste da calibração aos dados: linear e polinomial. No modelo linear o método dos mínimos quadrados é utilizado no cálculo de uma aproximação linear do ajuste minimizando o somatório dos quadrados dos erros entre o ajuste e os pontos de calibração. Para o modelo polinomial é utilizada uma função de ordem superior da forma $a+bx+cx^2$, onde a ordem do polinómio é a maior potência usada em X. A regra geral para determinar a ordem é: $(\# \text{ Cal Peaks} - 1) = \text{Ordem}$, em que o máximo pode ser 5. Geralmente, o método linear é adequado para calibrar espectros com picos amplamente separados enquanto o polinomial é mais indicado para espectros com picos mais próximos, dando uma boa calibração na região dos picos de calibração, mas com um desvio que aumenta à medida que a distância aos picos de calibração aumenta.

Para a calibração foi utilizado o método polinomial porque os três picos de emissão de mercúrio que iriam ser utilizados como picos de calibração estavam relativamente

próximos entre si e abrangiam simultaneamente grande parte da região de maior interesse do espectro.

A calibração através da funcionalidade *Wavelength Calibration* resulta em três coeficientes que ficam registados nas fichas de informação de cada espectro (Figura 24).

Metodologia

1. Adquiriu-se o espectro da lâmpada fluorescente utilizando o modo **Acquire** com as mesmas condições de aquisição utilizadas para a calibração do espectrógrafo.
2. No item **Usage** (menu **Calibration**) alteraram-se as unidades de calibração do eixo do X para pixéis.
3. Executou-se um *Peak Finder* do menu **Spectrograph** e colocaram-se os valores dos comprimentos de onda conhecidos correspondentes aos picos encontrados (Figura 39). São necessários no mínimo 3 picos para efetuar a calibração. Depois de colocados os valores seleccionamos os picos, através da colocação de um visto na caixa ao lado do valor da posição em pixéis.
4. Por fim, deu-se início à calibração. Se *Save as Default* estiver ativo, a calibração executada será aplicada a todos os dados adquiridos posteriormente.

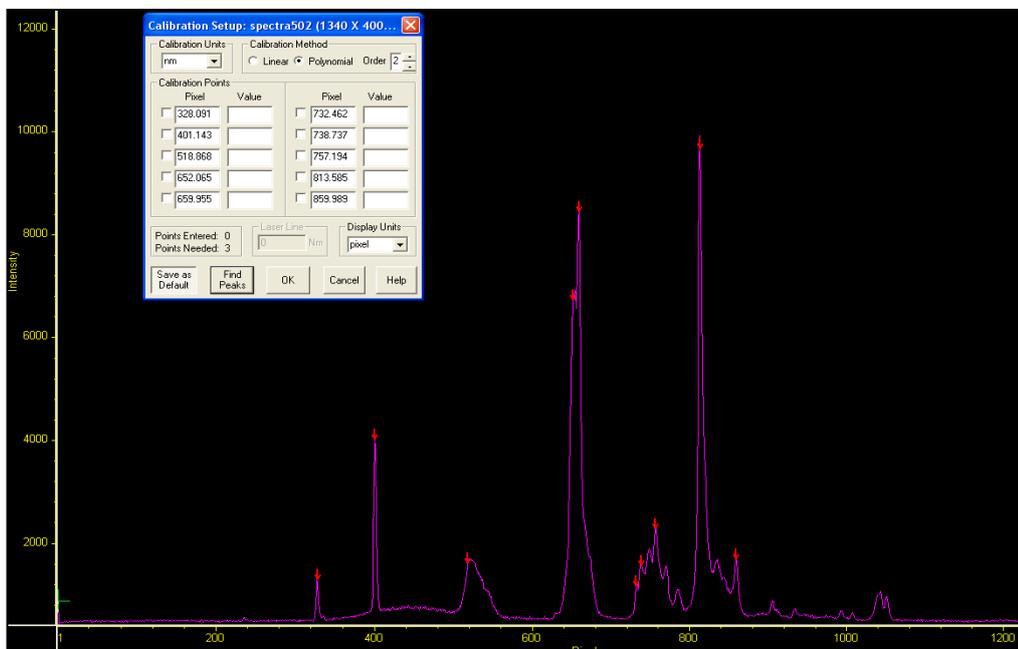


Figura 39 – Espectro adquirido para calibração e janela de calibração com os picos obtidos pelo *Peak Finder*.

3.2.2.3. Campo de análise

Ao longo do processo de configuração do *software* e calibração do espectrômetro constatou-se que não era possível controlar, a partir do *software* WinSpec32, a área do campo observado da superfície das amostras onde é gerado o sinal de CL captado pelo espectrômetro pois depende apenas da configuração física do equipamento. Contudo, este é um parâmetro que condiciona todo o processo de análise e interpretação e foi necessário preencher essa lacuna determinando a dimensão da área de influência do espectrômetro em que tem origem o sinal detetado pelo espectrômetro.

Em termos do equipamento, partiu-se do princípio que o campo de análise era determinado pela interação de dois componentes, as objetivas do microscópio e a fibra ótica. A fibra ótica quando colocada no microscópio fica no mesmo plano do plano da imagem produzida pela objetiva e daí a dedução de que as objetivas do microscópio teriam um papel determinante na área de aquisição do sinal. No entanto, a fibra ótica tem o seu próprio cone de aceitação, zona onde o sinal obedece às condições para se propagar dentro da fibra, o qual poderia ser menor que área da imagem. A partir desta informação foi determinado qual o melhor procedimento a adotar para confirmar a hipótese de que a dimensão da área é determinada pelo efeito conjunto da fibra ótica e a objetiva do microscópio utilizada. É de salientar que a imagem digital obtida com a câmara de vídeo, que serve de referência para a identificação do campo de análise, tem o seu campo de imagem determinado (para além da objetiva) pelo sistema de acoplamento ao microscópio.

Tendo em conta as condicionantes, a melhor forma encontrada para determinar o campo de análise, foi utilizar uma lâmina polida com uma transição entre dois materiais com emissões de CL distintas, deslocar ao longo do porta-amostras (segundo os eixos imaginários formados pelos parafusos) e descrever o comportamento através da aquisição de imagens e espectros em diferentes posições. Deste modo, seria possível perceber quando é que um mineral/material se encontra fora do campo de análise do espectrômetro, além disso, se a área do campo fosse menor ou igual à área da imagem seria possível determinar a sua dimensão a partir de uma análise posterior dos dados (imagens). Atende-se que os sistemas de captura de imagem de CL e de sinal de CL para o espectrômetro são intermutáveis, pelo que são operações sequenciais.

Na primeira experiência o procedimento foi realizado em catodoluminescência para as ampliações de 5 e 20x utilizando o limite entre um grão de quartzo e a cola epóxi (araldit) de uma lâmina polida (3GA). No entanto, os espectros obtidos nas diversas posições (Figura 40 e 41) eram semelhantes e não permitiram determinar com exatidão

a zona em que o quartzo deixava de ter influência no espectro. As imagens apresentadas para a experiência na ampliação de 20x (Figura 41) são imagens em luz natural porque a objetiva não permite a aquisição de imagens de boa qualidade em CL.

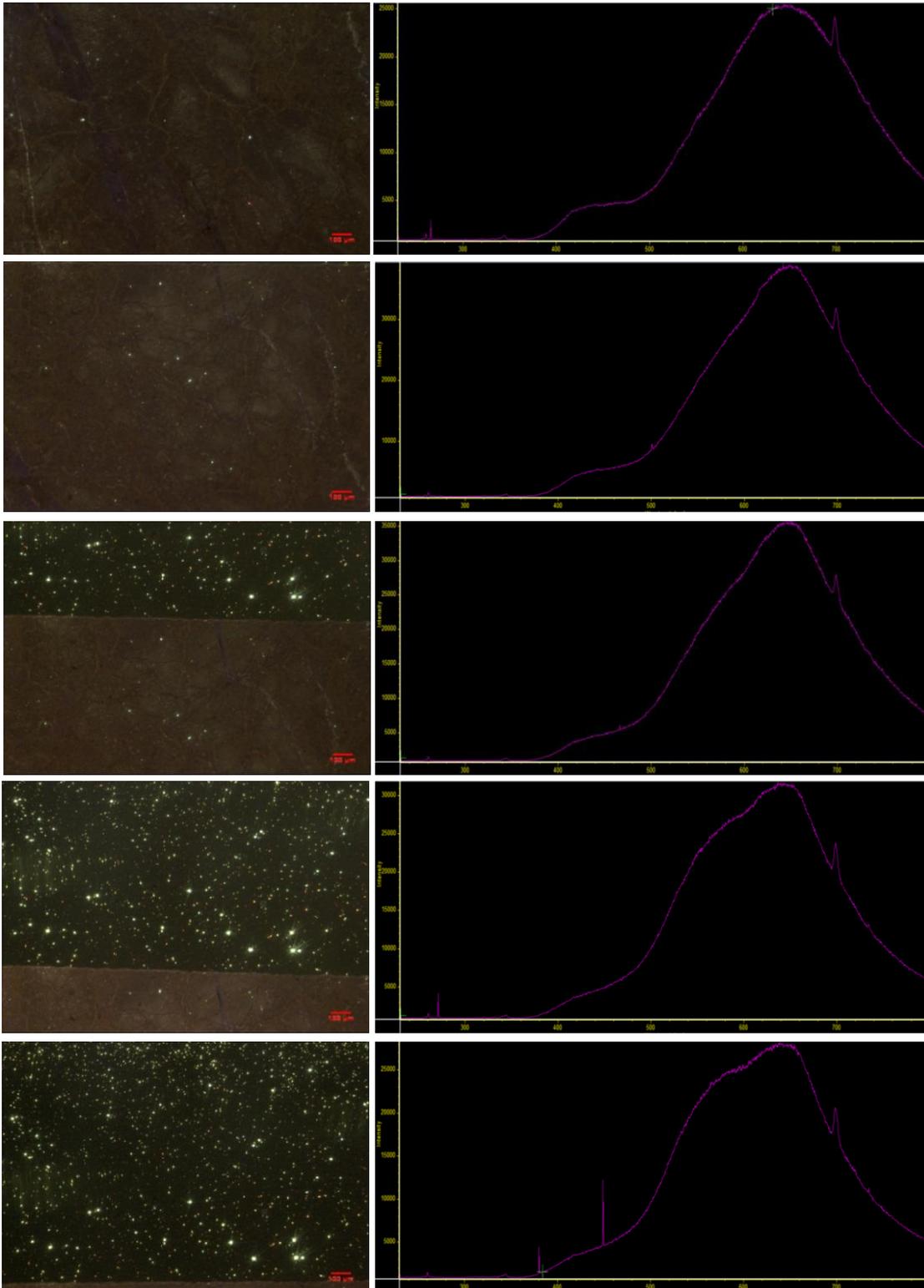


Figura 40 – Imagens de CL e respetivos espectros para a determinação da área da amostra em que tem origem o sinal de CL captado pelo espectrômetro na ampliação de 5X.

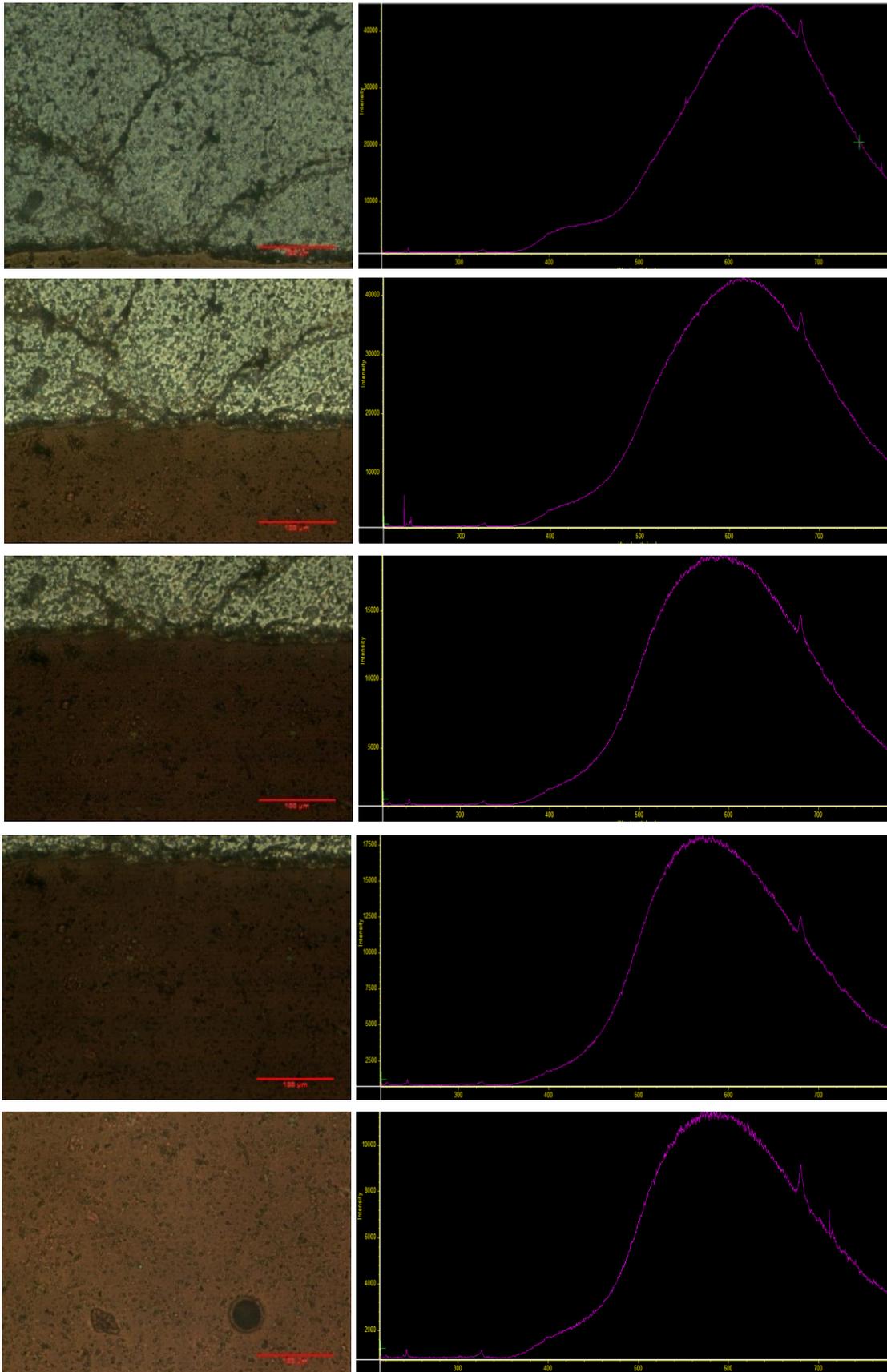


Figura 41 – Imagens em luz natural e respectivos espectros para a determinação da área da amostra em que tem origem o sinal de CL captado pelo espectrômetro na ampliação de 20X.

Deste modo, foi necessário readaptar o procedimento e fazer uma segunda tentativa. Em vez de utilizar uma lâmina polida e o espectro de emissão de CL do quartzo como referência, foi utilizado um material opaco e a luz do microscópio.

O procedimento consistiu em encontrar, pelo deslocamento do material opaco ao longo dos eixos definidos pelos parafusos, o limite onde o espectro atingia a sua intensidade máxima e o limite onde o sinal atingia os 10% da intensidade de sinal máxima (condição suficiente para discriminar o campo de análise - limite aconselhado pelo Dr. Carlos Sá), onde foram efetuados os registos fotográficos. Este foi realizado apenas para a ampliação de 20x, pois era do interesse saber qual os limites do campo de análise na máxima ampliação ótica. Utilizaram-se dois formatos para o material opaco, um para determinar os limites horizontal e vertical e outro para determinar os limites diagonais no caso de a área ter uma forma circular, e diferentes posições dentro do porta-amostras (Figura 42).

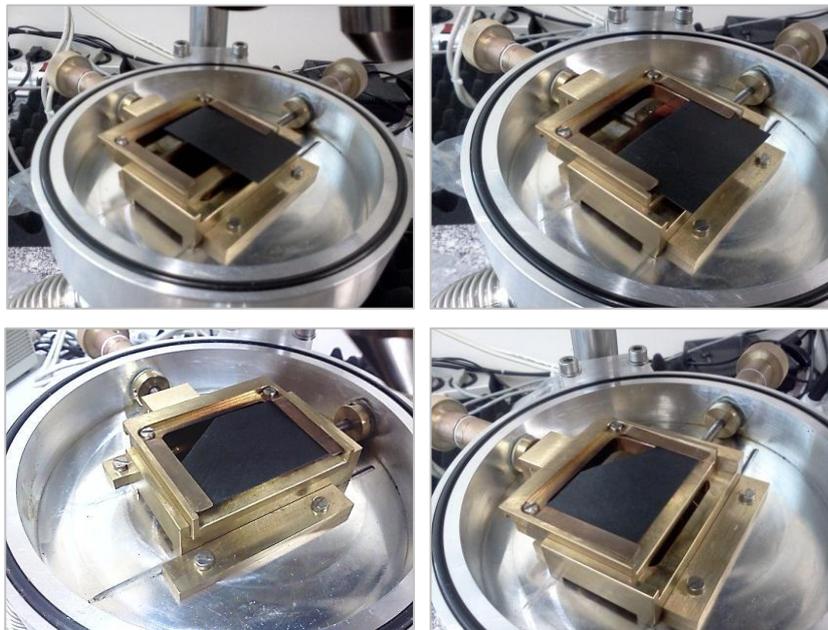


Figura 42 – Posições em que foi colocado o material opaco para realizar o procedimento.

Esta segunda experiência permitiu obter um registo fotográfico de todos os limites do campo de análise (Figura 43). Desta forma, confirmou-se que a área do campo detetado pela fibra ótica, campo de análise, é inferior ao campo detetado pela câmara que capta das imagens. As imagens obtidas foram sobrepostas utilizando o *software* ImageJ, de modo a obter uma imagem representativa do campo de análise na ampliação de 20x (Figura 44). A análise posterior da imagem, utilizando o mesmo *software*, permitiu obter um diâmetro do campo de análise com uma amplitude aproximada de 190nm.

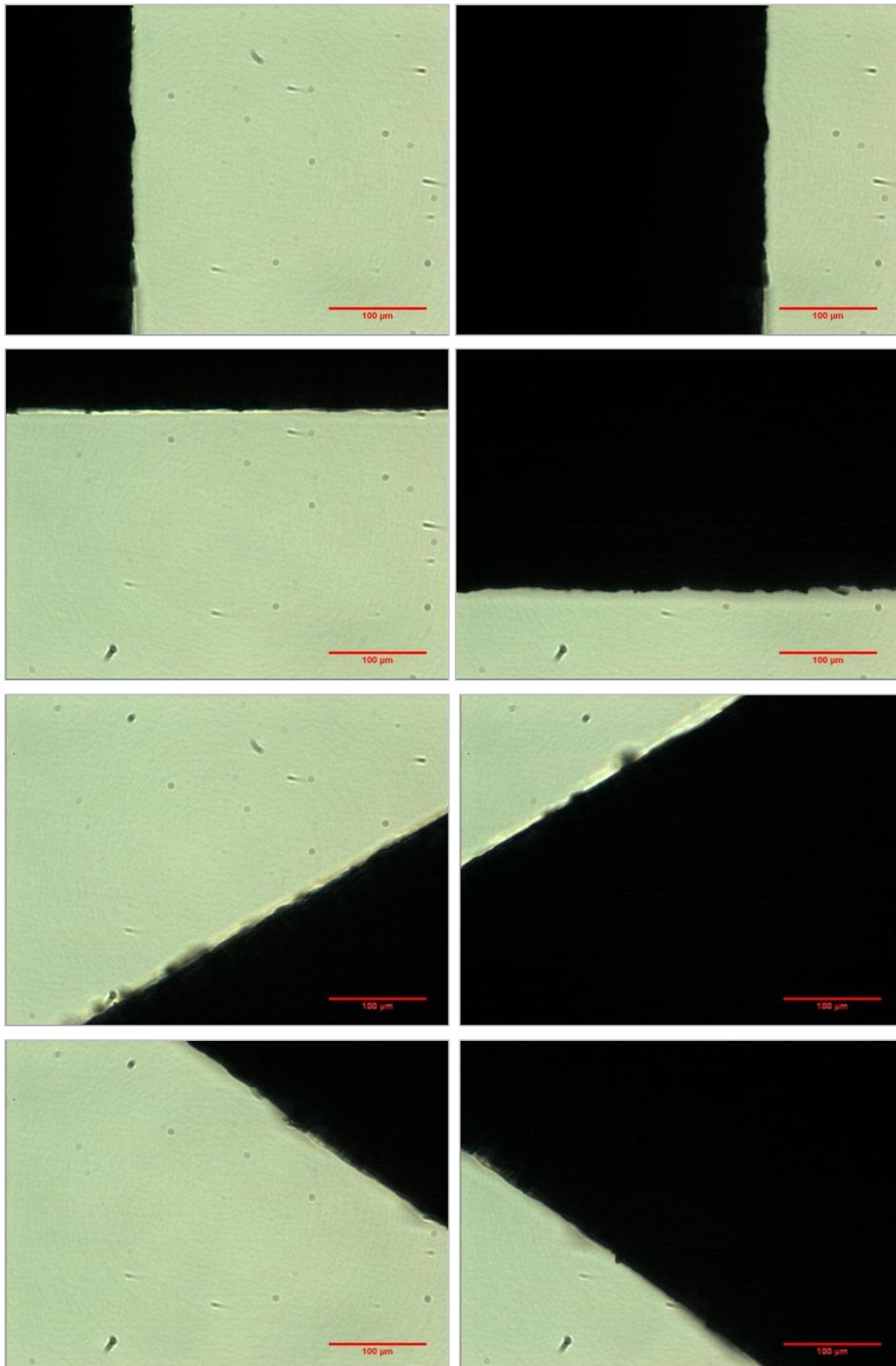


Figura 43 – Imagens em luz natural dos limites do campo de análise do espectrômetro na ampliação de 20x.

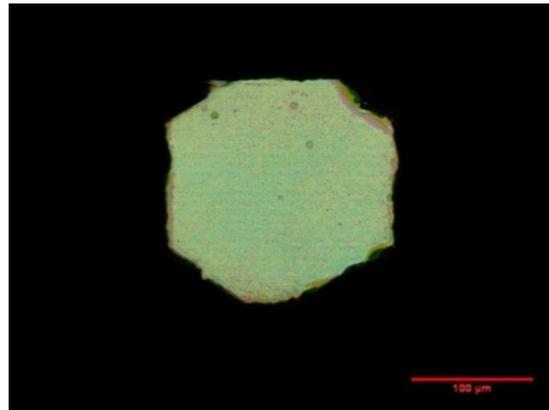


Figura 44 – Imagem correspondente à área da amostra em que tem origem o sinal do espectro obtido no espectrómetro na ampliação de 20x.

A área do campo de análise foi aplicada na funcionalidade *Mesuring Window* (Figura 45) do *software* Kappa de modo a permitir o controlo da área onde seriam adquiridos os espectros durante as análises. A funcionalidade permite apenas a inserção de áreas quadradas ou retangulares por isso não foram tidos em conta os limites diagonais.

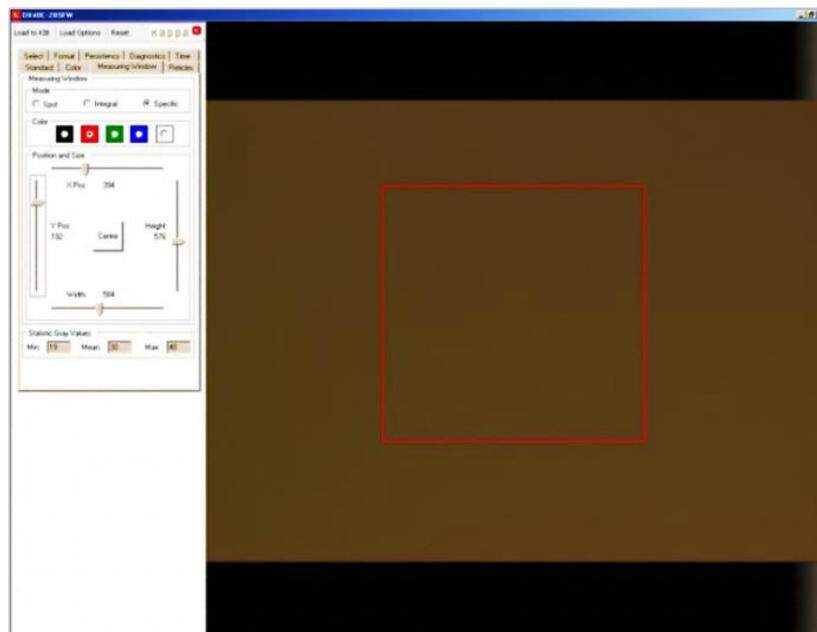


Figura 45 – Área do campo de análise aplicada no *software* KAPPA.

No entanto, após a realização dos espectros das várias amostras verificou-se que em algumas amostras ocorria sobreposição do espectro de outros minerais sobre o espectro do quartzo. Tendo em conta esta situação, decidiu-se realizar uma análise mais detalhada sobre o campo de análise de forma a perceber se isso poderia estar

relacionado com uma influência da área onde o sinal estava abaixo de 10% da intensidade máxima.

O procedimento foi realizado de forma idêntica ao anterior tendo-se apenas alterado o material opaco utilizado para colocar no porta-amostras e a forma de aquisição dos espectros. Foram utilizadas duas lâminas de vidro parcialmente cobertas com papel de alumínio fixado à lâmina através de fita de carbono de dupla face (Figura 46). O modo de aquisição dos espectros utilizado para esta análise foi o de aquisição discreta (*acquisition*) em vez do modo contínuo, ou seja, em cada posição era adquirido o respetivo espetro.

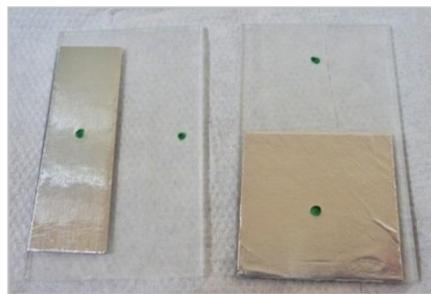


Figura 46 – Lâminas de vidro parcialmente cobertas com papel de alumínio.

Numa primeira fase, procurou-se confirmar que realmente a fibra ótica abrangia apenas os limites do campo da imagem, ou seja, fizeram-se espectros nas duas direções (horizontal e vertical) com o material opaco ou a cobrir a totalidade do campo da imagem ou com o campo da imagem centrado na parte da lâmina descoberta mas com o material opaco sobre o limite da imagem. Fizeram-se também espectros no centro do material opaco e no centro da lâmina descoberta de modo a poder comparar as intensidades.

Os espectros adquiridos foram convertidos para ASCII através do *software* WinSpec32 e colocados no Excel para elaboração dos gráficos de comparação (Figura 47 e 48).

A análise dos espectros revelou que quando o material opaco não cobre o campo da imagem, posicionado sobre o seu limite, não provoca qualquer alteração na intensidade do sinal. No entanto, quando este cobre o campo total da imagem o sinal não se extingue por completo, como seria de esperar.

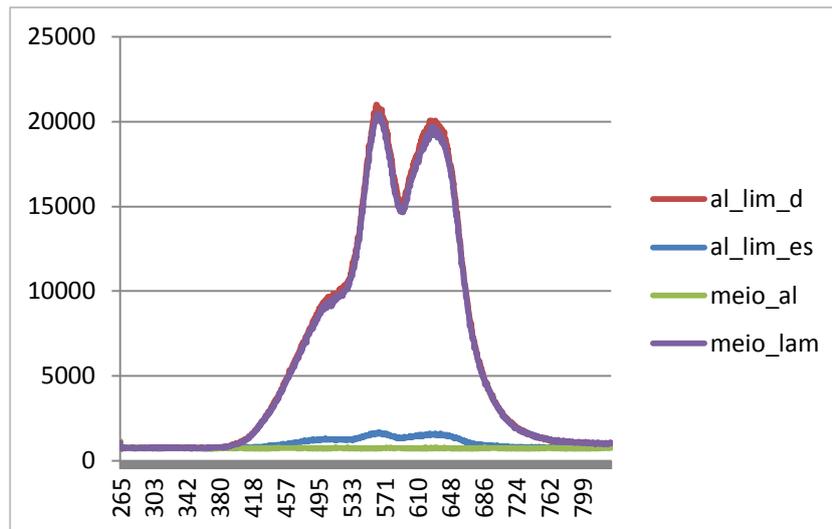


Figura 47 – Espectros segundo a direção horizontal. Al_lim_d – alumínio no limite direito, sem cobrir o campo da imagem; Al_lim_es – alumínio cobre toda a imagem até ao limite esquerdo; al – campo da imagem totalmente coberto pelo alumínio; lam – parte descoberta da lâmina.

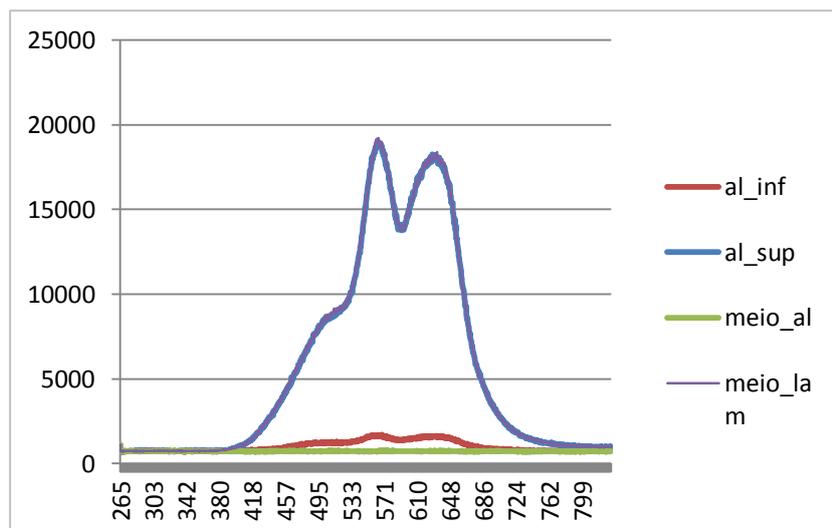


Figura 48 – Espectros segundo a direção vertical. Al_lim_d – alumínio no limite superior da imagem, sem cobrir o campo da imagem; Al_lim_es – alumínio cobre toda a imagem até ao limite inferior; al – campo da imagem totalmente coberto pelo alumínio; lam – campo cobre a parte da lâmina descoberta.

Numa segunda fase, fizeram-se espectros de um em um centímetro dentro do campo da imagem de modo a compreender melhor a evolução da intensidade do sinal consoante as diferentes posições do material opaco. Para controlar as posições em que iriam ser efetuados os espectros foi elaborada uma régua em acetato e colocada sobre o ecrã do computador onde se adquirem as imagens (Figura 49). Os espectros mais uma vez foram adquiridos segundo duas direções e dois sentidos dentro de cada direção,

adotando para isso diferentes posições do material opaco dentro do porta-amostras (Figura 50).

Tal como na fase anterior, os espectros adquiridos foram convertidos para ASCII através do *software* WinSpec32 e colocados no Excel para elaboração dos gráficos de comparação (Figuras 51, 52, 53 e 54).

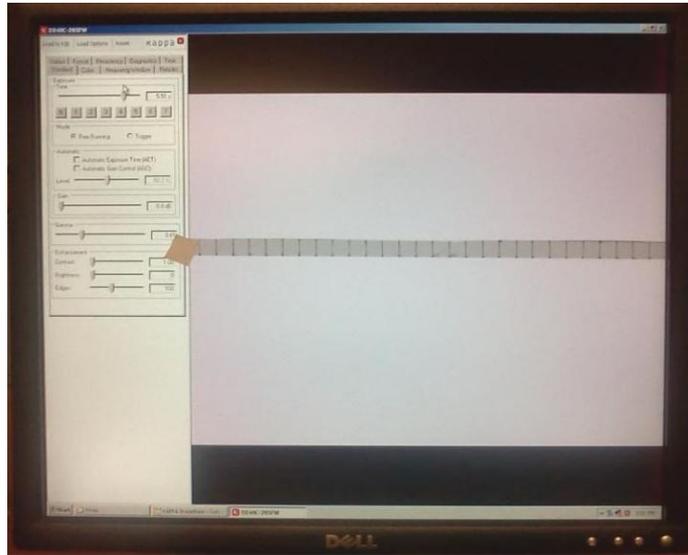


Figura 49 – Régua em acetato colocada sobre o ecrã do computador de aquisição de imagens.



Figura 50 – Posições das lâminas parcialmente cobertas com alumínio utilizadas.

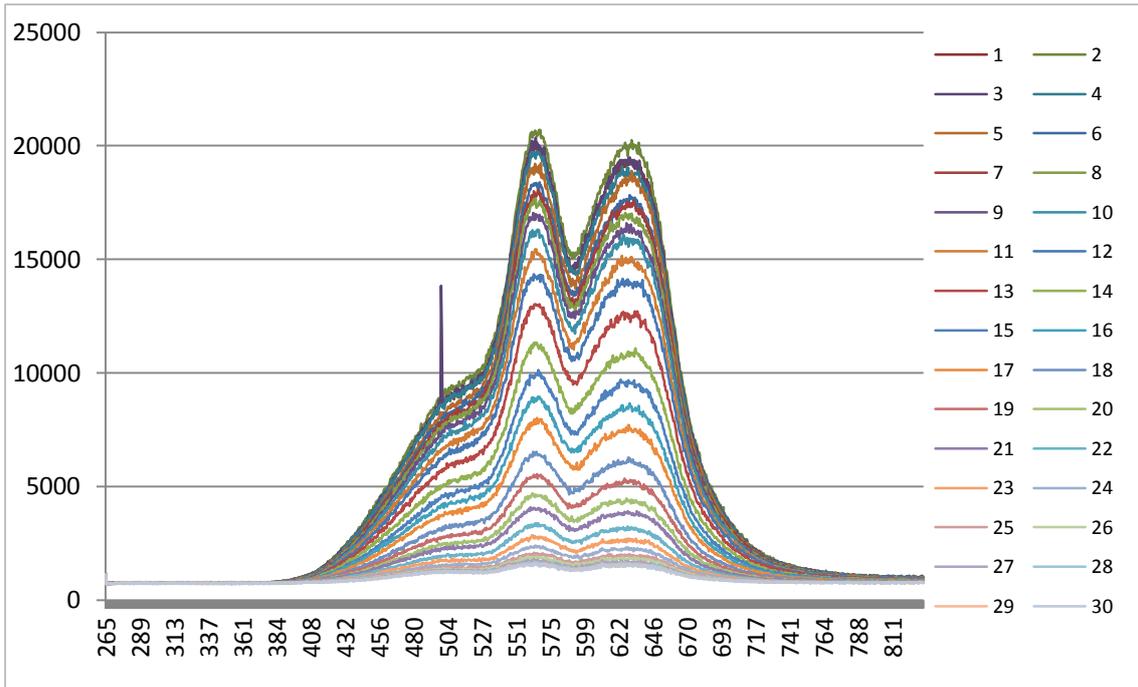


Figura 51 – Espectros adquiridos segundo a direção horizontal com movimento do alumínio da direita para a esquerda na imagem.

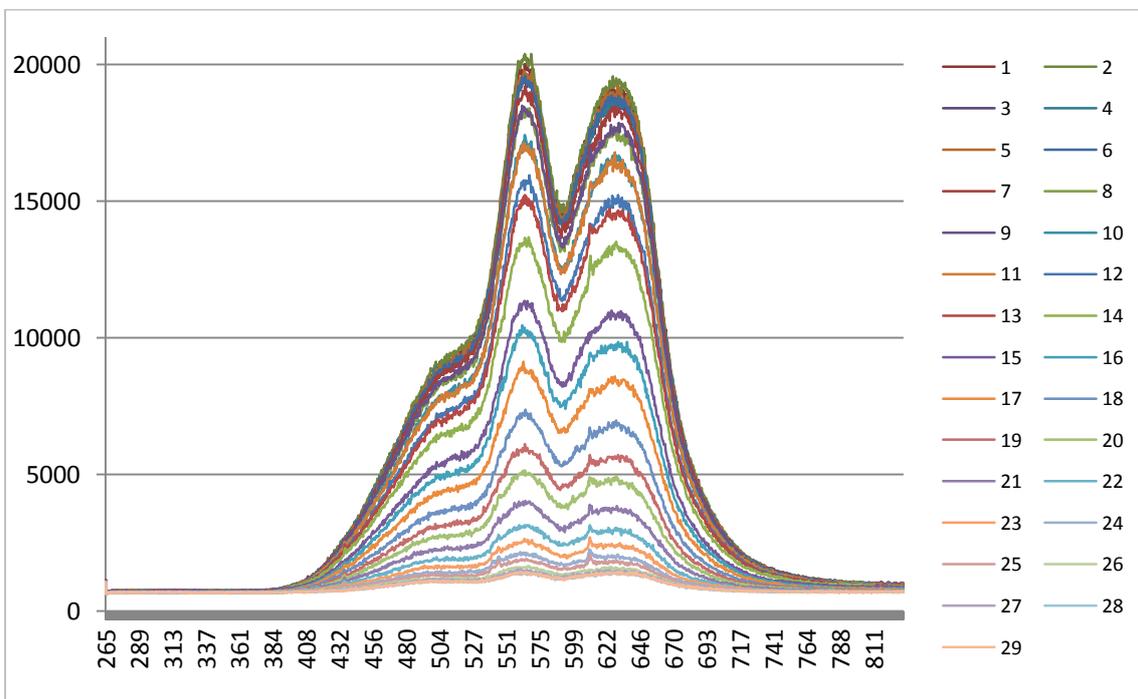


Figura 52 – Espectros adquiridos segundo a direção horizontal com movimento do alumínio da esquerda para a direita na imagem.

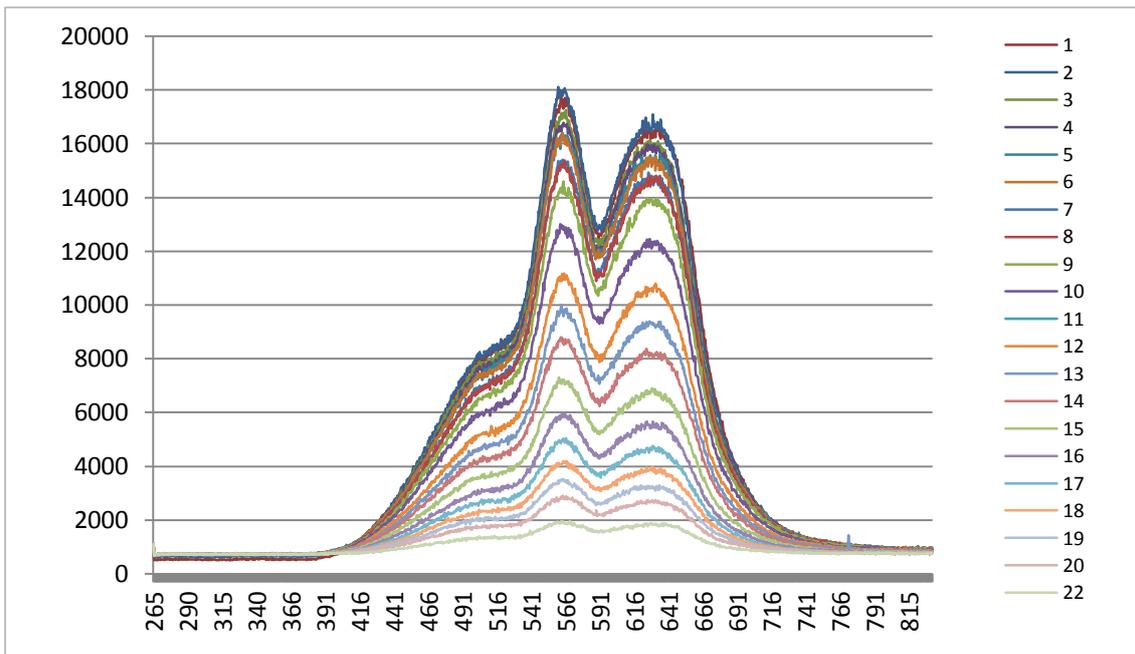


Figura 53 – Espectros adquiridos segundo a direcção vertical, com o alumínio a movimentar-se da base para o topo da imagem.

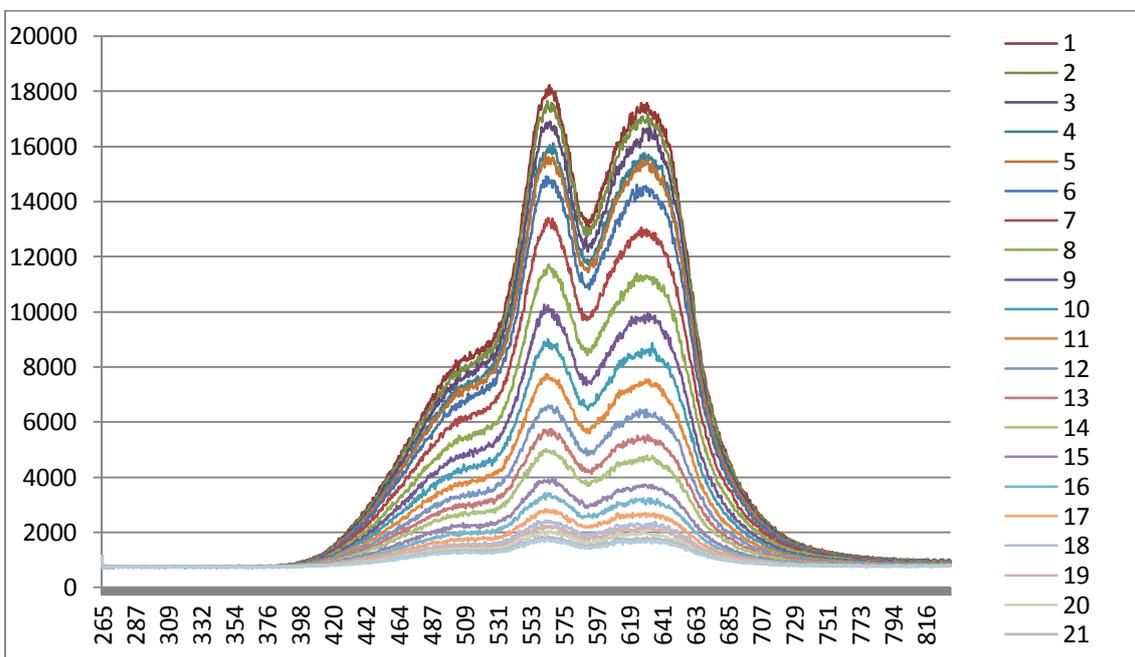


Figura 54 – Espectros adquiridos segundo a direcção vertical, com o alumínio a movimentar-se do topo para a base da imagem.

A análise dos gráficos revelou que existe uma queda gradual da intensidade do sinal à medida que se movimentava o material opaco para dentro do campo da imagem, indicando que o sinal que provém da área que corresponde a 10% da intensidade máxima do sinal pode ter uma influência significativa no espectro final. Além disso, dá-nos a informação de que o campo é homogéneo em ambas as direções.

Contudo, nem mesmo com esta análise detalhada foi possível determinar a área onde se extinguia totalmente a influência do sinal luminoso, pois continuava-se a verificar um sinal remanescente quando o alumínio cobria toda a imagem. A hipótese da área ser maior que a área da imagem foi posta de parte pois tanto na análise geral como na detalhada pois quando o alumínio se encontrava apenas sobre o limite, sem cobrir a área da imagem, não ocorria alteração da intensidade do sinal. Realizou-se então a mesma experiência com o material opaco que tinha sido utilizado na experiência anterior e com uma lâmina apenas com fita de carbono e verificou-se que com estes materiais os limites do campo de análise correspondiam aos limites do campo da imagem. O alumínio deveria estar a refletir alguma da luz do microscópio, pois não existia nenhuma fonte luminosa além dessa durante a análise.

Deste modo, foram adquiridas com a objetiva de 5X imagens dos limites do campo de análise (área de emissão útil para o espectrómetro) quando realizada com a objetiva de X20 e foram compiladas numa só imagem através do *software ImageJ* para obter o campo de análise (Figura 55).

Este último teste comprova que o campo em que o sinal de CL detetado pelo espectrómetro a X20 é apenas ligeiramente superior ao campo da imagem correspondente.

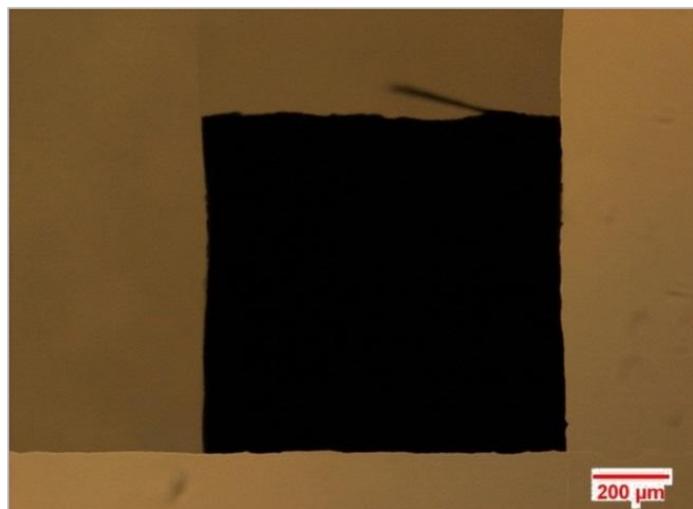


Figura 55 – Campo de análise correspondente à ampliação de 20X mas adquirido com a ampliação de 5X.

No caso específico do quartzo a sobreposição do espectro luminescente de outros minerais não está relacionada com o campo de análise mas sim com um fenómeno de difusão de luminescência que ocorre quando o quartzo está próximo de minerais com uma luminescência muito elevada (Götze & Kempe, 2008). Aparentemente este problema só pode ser resolvido efetuando análise mais detalhadas através de um equipamento SEM-CL que permite limitar a excitação a uma região de muito pequena dimensão.

Contudo, devido à necessidade de saber quais os limites do equipamento HC3-LM decidiu-se efetuar uma análise semelhante às realizadas anteriormente mas utilizando uma lâmina com um limite entre quartzo e um mineral com forte luminescência, a apatite. A distância mínima para que não haja influência que foi determinada é de cerca de 0,9cm. No gráfico da figura 56 estão representados os espectros adquiridos, o do quartzo e os 1, 2 e 3 que correspondem a pontos cada vez mais próximos da apatite. Verifica-se um alargamento da banda em torno dos 570 nm (banda de emissão do Mn^{2+} da apatite) e uma ligeira diminuição da intensidade em torno dos 470nm.

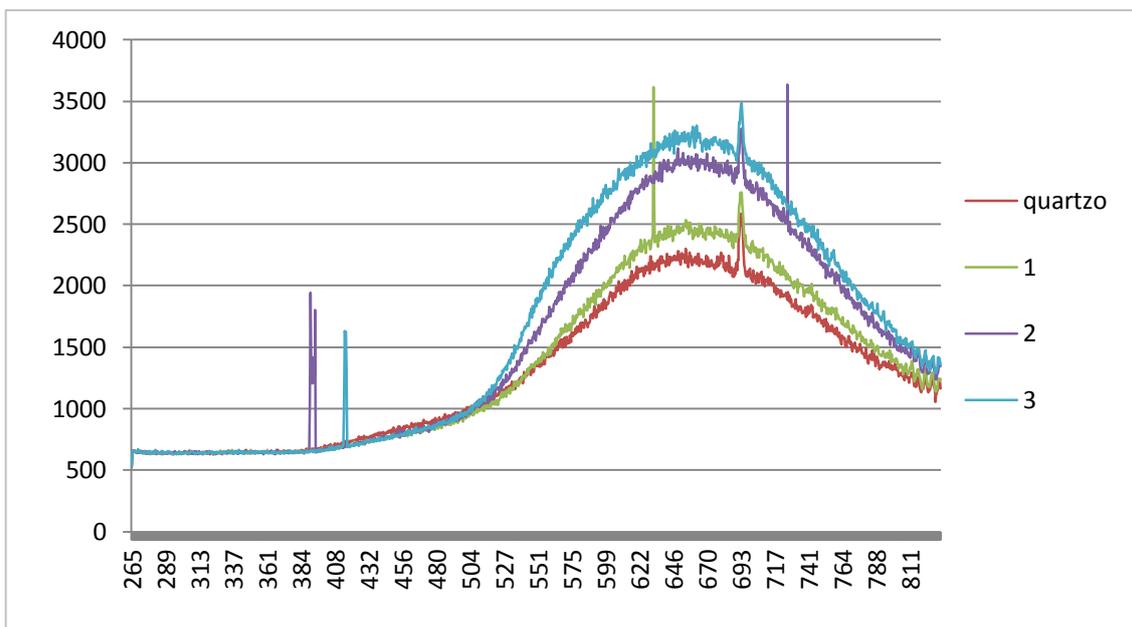


Figura 56 – Comparação dos espectros do quartzo obtidos em relação à distância da apatite.

3.2.3. Análise e interpretação dos espectros

O processo de operacionalização descrito até aqui permitiu configurar o espectrómetro para a aquisição de espectros e o conhecimento do campo de análise. No entanto, as análises de espectrometria de CL não se resumem à aquisição de dados pois a extração da informação mais importante provém da modelação dos espectros, que permite a análise detalhada dos mesmos e comparação com outros dados para uma interpretação fundamentada.

No entanto, embora o *software* WinSpec32 disponha de algumas facilidades para processamento dos espectros, não dispõe de nenhuma funcionalidade de modelação dos espectros indispensável para caracterizar a sua estrutura e teve de ser realizada uma pesquisa por outros programas que pudessem colmatar essa lacuna. Após uma pesquisa detalhada foram encontrados três programas que poderiam ser utilizados com essa finalidade: OpticalFit, Fityk e XPSPeak. No entanto, o OpticalFit destacou-se dos restantes por ter sido desenvolvido com a finalidade de modular dados de espectrometria de CL.

O OpticalFit foi desenvolvido pela *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO)*, uma organização Australiana. É compatível com o sistema operativo Windows e permite o ajustamento espectral e modelação (*fitting*) de picos, através de funções gaussianas, lorentzianas ou mistas (uma % gaussiana e uma % lorentziana). Além disso, está associado a uma vasta base de dados, designada *luminescence database* (MacRae & Wilson, 2008), que compreende uma compilação de dados publicados de espectrometria de luminescência. A base de dados foi criada por: Colin MacRae e Nick Wilson (*CSIRO Process Science and Engineering*) e Jackson Smith (*Applied Physics, RMIT University*).

Tendo em conta as potencialidades do OpticalFit, este foi solicitado diretamente à CSIRO e instalado no computador de aquisição de dados de espectrometria de CL. Esta aquisição veio valorizar o sistema de análise de espectrometria de CL visto que este passou a incorporar uma componente de apoio à análise e interpretação de resultados.

A análise do *software* levou à constatação de alguns pontos que devem ser tidos em consideração para a sua utilização.

O *software* OpticalFit funciona apenas com ficheiros ASCII cujos cabeçalhos das colunas estejam definidos como nm e *Intensity*. Por esta razão, os ficheiros adquiridos com o WinSpec32, com extensão .SPE, têm de ser convertidos utilizando a funcionalidade **Tools - Convert to ASCII** e os cabeçalhos têm de ser alterados.

A localização dos picos/bandas deve ser efetuada de forma manual, enquanto a modulação dos restantes parâmetros de ajuste (*FWHM*, *Height*, Função) pode ser controlada manualmente ou pelo próprio *software*.

As unidades que o *software* permite utilizar para a modelação são: comprimento de onda (nm), energia (eV) ou número de onda (cm⁻¹). Contudo, é aconselhável utilizar as unidades de energia pois fisicamente é mais correto (Townsend & Rowlands, 2000).

Na figura 57 é dado o exemplo de um espectro de quartzo modelado com curvas gaussianas através do *software* OpticalFit. A figura 58 apresenta as características das gaussianas ajustadas ao espectro da figura 57. O exemplo dado é um exemplo que vem junto com o *software*.

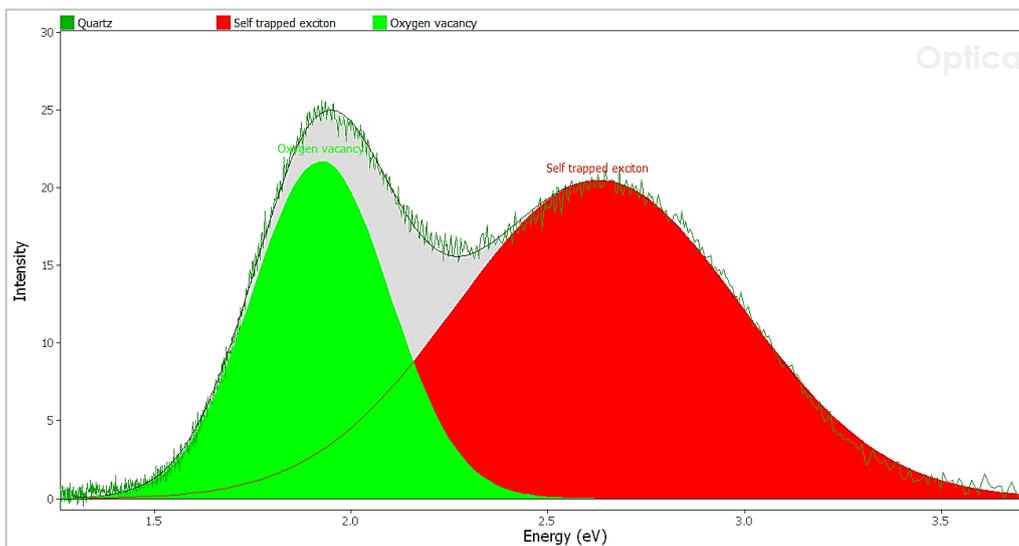


Figura 57 – Exemplo de espectro de quartzo modulado com gaussianas através do *software* OpticalFit.

Col.	Name	Fit All	Pos.	Fit	Height	Fit	FWHM	Fit	G/L	Fit
	Self trappe...	true	2.62855	true	20.4431	true	0.85268	true	1	true
	Oxygen va...	true	1.92342	true	21.6851	true	0.411846	true	1	true

2 peaks | R²: 242 | abs(R): 15.6 | abs(R)/N: 0.0152

Buttons: Add peak, Delete peak, Up, Dn, Fit!, Undo, Close

Figura 58 – Tabela com as características dos picos do espectro da Figura 57.

Aplicação da catodoluminescência ao estudo do quartzo

Capítulo 4. Aplicação da catodoluminescência ao estudo do quartzo

4.1. Amostras estudadas

Para objeto de estudo da presente dissertação foram utilizadas amostras que tinham já sido estudadas por outros autores com diferentes finalidades, utilizando outras técnicas que não a catodoluminescência.

As amostras dividem-se em cinco grupos: Distrito auri-antimonífero Dúrico-Beirão, Panasqueira, Faixa Migmatítica da costa NW de Portugal, Granito do Porto, cristal de quartzo do pegmatito granítico do Companheiro.

As amostras provenientes do Distrito mineiro Dúrico-Beirão foram utilizadas em estudos de metalogenia sobre as mineralizações Sb-Au e Au-As e em estudos estratigráficos da mesma área (Couto, 1993; Couto, 1999, Couto *et al.*, 2013). Com um objetivo semelhante mas abordando mineralizações de W-Sn associadas às fases tardias da Orogenia varisca foram estudadas amostras da Mina da Panasqueira (Lourenço, 2002).

As amostras da Faixa Migmatítica da costa NW de Portugal provêm de estudos recentes, essencialmente de carácter petrográfico e geoquímico, que têm sido efetuados com o intuito de caracterizar esta área do ponto de vista petrogenético (Areias *et al.* 2012; Areias *et al.*, 2012a; Areias *et al.* 2013).

O granito do Porto foi caracterizado por Almeida (2001) e Almeida *et al.* (1998) através de estudos petrográficos, geoquímicos e geocronológicos.

A última amostra, correspondente a um cristal de quartzo do pegmatito granítico do Companheiro, provêm de um estudo realizado com o intuito de caracterizar a génese do quartzo hialino do pegmatito granítico, através de estudos de inclusões fluídas (Canhoto *et al.*, 2012).

4.1.1. Distrito auri-antimonífero Dúrico-Beirão

O primeiro grupo de amostras estudado é constituído por amostras relacionadas com as mineralizações do distrito auri-antimonífero Durico-Beirão e amostras de litologias que ocorrem nessa mesma área mas sem uma relação genética com as mineralizações.

O distrito auri-antimonífero Durico-Beirão situa-se na região Baixo Douro, a NE do Porto e estende-se ao longo de uma faixa com orientação NW-SE que se inicia em Vila

do Conde e se prolonga até sul do rio Douro. Enquadrando-se na Zona Centro Ibérica (ZCI) de acordo com a zonografia estabelecida (Lotze 1945; Julivert *et al.*, 1974 in Couto 1993).

As mineralizações deste distrito mineiro encontram-se associadas a uma importante estrutura geológica, que se formou há cerca de 350 milhões de anos, o Anticlinal de Valongo. Trata-se de uma dobra antiforma anticlinal assimétrica, com direção NW-SE. O flanco normal (oriental) tem uma inclinação de aproximadamente 35° para NE prolongando-se desde Valongo até leste de Castelo de Paiva, enquanto o flanco inverso é muito mais inclinado (sub-vertical) e prolonga-se para sul até perto de Castro Daire até perto de Castro Daire (Ribeiro *et al.*, 1987 in Couto 1993). Para sul, o anticlinal é cortado por granitos hercínicos.

Do ponto de vista estratigráfico as formações datam desde o Precâmbrico e/ou Câmbrio até ao Carbonífero. No núcleo do Anticlinal predominam terrenos do Complexo Xisto-Grauváquico de idade Precâmbria e/ou Câmbria (Couto, 1993) constituídos, essencialmente, por xistos, quartzitos, vaques, conglomerados e rochas vulcânicas (Couto, 1993). Nos flancos do Anticlinal conglomerados, quartzitos vaques, xistos e rochas vulcânicas do Paleozóico Inferior (Ordovícico, Silúrico e Devónico). A oeste do flanco ocidental aparecem as formações do Carbonífero.

No distrito mineiro Durico-Beirão foram distinguidas quatro tipos de associações paragenéticas, nomeadamente W-Sn, Au-As, Sb-Au e Pb-Zn-Ag (Couto, 1993) que correspondem fundamentalmente a duas sequências paragenéticas distintas: (1) uma mineralização tardi-hercínica, dominada pela associação Sb-Au ou pela associação Au-As em que pode ocorrer W-Sn e (2) uma mineralização pós-hercínica, com Pb-Sn ou Pb-Zn-Ag, mais tardia, relacionada com a abertura do Atlântico, que retomou o antimónio das mineralizações preexistentes (Couto *et al.*, 1990).

Foram estudadas amostras relacionadas com as mineralizações do tipo Au-As do sector da mina das Banjas, situado no flanco normal (amostras 8B e 30B) e da Tapada da Escusa, perto do Covelo, situada no flanco inverso (amostra H6a) (Couto & Borges, 2005). Além destas, foi estudada uma amostra de quartzito do Ordovícico Inferior (Floiano) da zona da Folgosa, a norte de Valongo (amostra Folgosa) (Couto *et al.*, 2013) e uma amostra do granito albitizado espacialmente relacionado com as mineralizações Sb-Au da mina de Ribeiro da Serra (amostra 64RS) (Couto *et al.*, 1999).

No sector das Banjas as estruturas mineralizadas aparecem Ordovícico Inferior (Floniano), essencialmente nas alternâncias, constituídas por quartzitos, vaques, níveis ricos em minerais ferríferos (níveis negros), alternando com siltitos e argilitos (Couto, 1993). No sector da Tapada da Escusa as mineralizações ocorrem igualmente nas

alternâncias do Ordovícico inferior (Floniano), embora neste flanco os níveis com minerais ferríferos se encontrem menos desenvolvidos. A amostra 8B representa um filão mineralizado que corta os níveis negros, a amostra H6a representa um *stockwork* no quartzito do Ordovícico inferior e a amostra 30B corresponde a um veio de quartzo concordante, interestratificado nos níveis negros ferríferos.

4.1.2. Panasqueira

O segundo grupo de amostras estudadas são amostras relacionadas com as mineralizações da mina da Panasqueira.

O jazigo da Panasqueira é um jazigo de Volfrâmio e estanho (W-Sn) localizado na região da Beira Baixa, a cerca de 30Km a WSW da cidade da Covilhã, entre os maciços de S. Pedro do Açor e da Gardunha, em plena Cordilheira Central. Este faz parte de uma das grandes províncias metalogénicas designada por província metalífera estano-volframítica (Neiva, 1944 *in* Ribeiro & Pereira, 1982) que se estende a este do cisalhamento Porto-Tomar e a nordeste do carreamento da Juromenha.

A mineralização de W-Sn ocorre numa densa rede de filões de quartzo sub-horizontais, encaixados nos "Xistos das Beiras" pertencentes ao Complexo Xisto-Grauváquico (CXG).

A mineralização, de acordo com Kelly & Rye (1979) (Lourenço, 2002), depositou-se em quatro estádios:

- deposição dos óxidos e silicatos "oxide silicate stage" em que se depositou a cassiterite, que quando presente é um dos primeiros minerais juntamente com quartzo, moscovite e topázio, volframite e /ou scheelite;
- deposição dos sulfuretos "main sulphide stage" com arsenopirrite, que quando presente é um dos mais precoces, seguindo-se-lhe a pirite, pirrotite, molibdenite, blenda, calcopirite, estanite, entre outros;
- período de alteração da pirrotite "pyrrhotite alteration stage" caracterizado por pirite, marcassite e siderite aos quais se associam sulfossais de Pb-Bi-Ag, bismutinite, galena e bismuto nativo;
- período mais tardio caracterizado pela ocorrência de quartzo, adulária e clorite e /ou carbonatos (dolomite e calcite) "late carbonate stage".

As amostras estudadas estão relacionadas com as duas primeiras fases de deposição. Deste modo, foram estudadas quatro amostras relacionadas com a fase de deposição dos óxidos (Pan 5O, Pan 11O, Pan 12O e Pan 200) e quatro amostras relacionadas com a fase de deposição dos sulfuretos (Pan 5S, Pan 6S, Pan 7S e Pan 163).

4.1.3. Faixa Migmatítica da costa NW de Portugal

O terceiro grupo de amostras estudadas contém quartzos de diferentes origens que se enquadram em diferentes litologias da Faixa Migmatítica da costa NW de Portugal.

Esta faixa Migmatítica, referida cartograficamente como “Complexo-Xisto-Granito-Migmatítico”, corresponde a uma faixa com 15 km de extensão situada a norte do Porto de Leixões. Nesta faixa afloram metatexitos (*patch* e *stromatic*) e diversos tipos de granitóides, associados de modo intrincado, com contactos nítidos e uma orientação geral NW-SE. Os granitóides incluem: (1) diatexitos, (2) granitos leucocratas e (3) granitos mesocratas de duas micas (Areias et al. 2013).

Todas as rochas graníticas são peraluminosas, calco-alcálicas e com elevado teor em K, o que permite que sejam classificadas como leucogranitos tipo S, sin-colisionais (Areias et al., 2012).

A variação dos HFSE (high field strength elements) está positivamente relacionada com o conteúdo em FeO (t) + MgO, enquanto os LILE (*large-ion lithophile elements*) não apresentam nenhuma correlação. Os padrões de ETR nos migmatitos normalizados aos condritos são muito semelhantes entre si e com a norma Nibas (Ugidos et al., 2010 in Areias et al., 2013). Os granitos leucocratas têm um padrão de ETR semelhante ao leucossoma, com uma anomalia positiva no európio e fracionamento de HREE (*heavy rare earth elements*) variável. Os diatexitos mostram fracionamento ETR variável e não apresentam anomalia do európio. Os granitos mesocratas mostram um padrão ETR típico de um granito de duas micas. O enriquecimento em ETR está relacionado com (i) retenção de minerais acessórios no melanossoma, e (ii) a presença/ausência de granada nos granitos e leucossomas. A variação na composição deve estar relacionada com a entrada de minerais acessórios do protólito e com o grau de fusão (Bea, 1996 in Areias et al., 2013), em vez de cristalização fracionada ou mistura de magmas.

As amostras estudadas em catodoluminescência englobavam-se as seguintes litologias da Faixa Migmatítica do NW de Portugal: granito de duas micas (VC45 e VC27a), migmatito (FM22), Diatexito (FM6b) e aplito-pegmatito (VC17).

4.1.4. Granito do Porto

O granito do Porto aflora em grande parte da cidade do Porto, estendendo-se ainda para os concelhos de Vila Nova de Gaia, Matosinhos e Maia, contactando a Este com o Complexo Xisto-Grauváquico ante-Ordovícico e a Oeste com o Complexo Metamórfico da Foz do Douro. Situa-se na Zona Centro-Ibérica próximo da sutura com a Zona de Ossa Morena (Begonha, 1997)

Este granito está classificado como um leucogranito, com biotite e moscovite primária, de grão médio a grosseiro, sin-tectónico em relação à terceira fase de deformação da Orogenia Hercínica. Exibe uma textura hipidiomórfica granular e uma associação mineral constituída por quartzo, ortóclase, microclina frequentemente pertítica, albite, moscovite e biotite. Como minerais acessórios contém apatite, zircão, monazite, ilmenite e raros cristais de turmalina e granada.

O quartzo apresenta-se como cristais anédricos com extinção rolante, constituindo, por vezes, plagas que envolvem outros minerais. Contém inclusões de plagioclase e apatite, formando, por vezes, associações simplectíticas com a mica branca secundária (Begonha, 1997).

4.1.5. Pegmatito granítico do Companheiro

O corpo pegmatítico granítico do Companheiro situa-se na região centro de Portugal, no concelho de Penalva do Castelo, na Zona Centro-Ibérica, um segmento da Cadeia Varisca onde as rochas graníticas afloram em maior extensão e apresentam uma maior diversidade tipológica.

Este pegmatito, essencialmente constituído por quartzo, feldspato potássico, albite, moscovite e berilo, ocorre num filão N110° sub-vertical, encaixado num granito porfiroide biotítico de grão grosseiro pertencente ao “Batólito das Beiras”. Nas zonas mais ricas em quartzo, é de assinalar um sistema de fracturação N30°E, tardio, paralelo a um bandado definido pela alternância de quartzo leitoso com quartzo hialino (Canho *et al.*, 2012). Estudos de micrometria realizados no quartzo revelaram condições de deposição num estágio hidrotermal importante na história da estrutura pegmatítica (Canhoto *et al.*, 2012).

4.2. Metodologia

4.2.1. Preparação das amostras

As análises de catodoluminescência foram realizadas utilizando lâminas delgadas polidas (aprox. 30 μ m), não cobertas (sem lamela) e metalizadas com um filme de ouro. É de salientar que utilização de lâminas delgadas polidas é indispensável em análises no equipamento HC3-LM visto que o feixe de eletrões incide na superfície da amostra de baixo para cima, mas a observação é realizada no lado oposto da lâmina, pelo que estas têm obrigatoriamente que ser transparentes.

A primeira fase de preparação de amostras para estudo em CL requer a execução de lâminas delgadas polidas. Faz-se o corte de uma esquírola (lâmina) da amostra com uma serra adiamantada (Figura 59) e fixação dessa mesma esquírola a um vidro utilizando uma resina epóxi (Araldit). Depois de fixada, a amostra passa por uma fase de desgaste através de um disco específico para o efeito no mesmo equipamento onde foi cortada (Figura 59). A última fase consiste no polimento mecânico num disco giratório (Figura 60) com abrasivos sucessivamente mais finos. O último abrasivo utilizado é a pasta de diamante de 1/4 μ m.

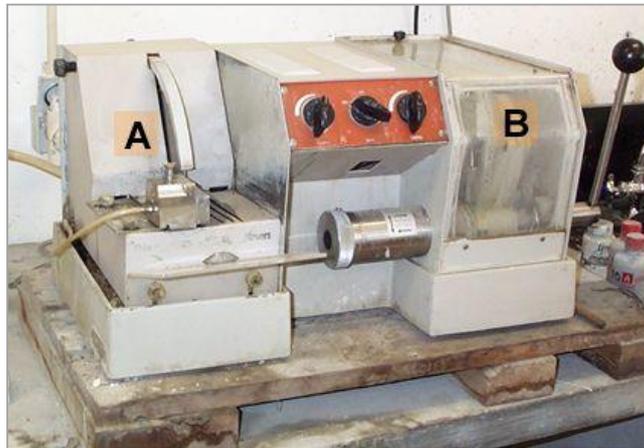


Figura 59 – A- Serra para corte das esquírolas; B - Disco para desgaste da amostra.

No caso específico deste trabalho, as lâminas polidas utilizadas para a realização das análises de catodoluminescência encontravam-se previamente preparadas, apenas foi necessário proceder à metalização com um filme de ouro como se encontra descrito à frente.



Figura 60 – Disco giratório utilizado para o polimento das amostras com abrasivos.

A última fase de preparação das lâminas polidas para as análises de catodoluminescência consiste na metalização das mesmas com um filme de ouro. Este processo faz com que as amostras se tornem condutoras e evitando assim a acumulação de carga durante as análises na superfície. A metalização de todas as amostras foi realizada através de um equipamento Cressington sputter coater 108auto pertencente ao Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Figura 61).



Figura 61 – Equipamento Cressington sputter coater 108auto do Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

4.2.2. Análises de Catodoluminescência

A calibração do espectrómetro foi realizada antes de cada análise recorrendo-se à funcionalidade *Wavelength Calibration* (ver secção 2.2.2.2). O espectro da lâmpada fluorescente para calibração foi adquirido com a grelha de difração de 150 g/mm, ADC a 2 MHz e em modo de aquisição contínua (*Focus*). Os três picos de emissão do mercúrio utilizados em todas as calibrações foram: 404.656, 435.833 e 546.073 nm.

Aplicação da catodoluminescência ao estudo do quartzo

Após a calibração, a amostra a analisar era colocada no porta-amostras e iniciava-se o sistema de vácuo. Durante o tempo de bombeamento da camara fazia-se uma análise petrográfica geral da amostra e escolhia-se a zona onde se iniciariam as análises.

Quando o vácuo atingia os 10^{-3} mbar ligava-se o feixe de eletrões e aumentava-se a corrente de emissão até aos 0,7 mA para dar início as análises. As restantes condições experimentais utilizadas para o feixe de eletrões correspondem às condições *standard* do equipamento HC3-LM e encontram-se na tabela abaixo (Quadro 5).

Quadro 5 – Condições do equipamento durante as análises de catodoluminescência.

Corrente de emissão	Corrente do filamento	Tensão do cátodo	Welhnet	Tensão de deflexão	Tensão de focagem
0,7 mA	1,8 A	14 KV	Posição 3	10 V	10 V

Logo após o início do bombardeamento da amostra com o feixe de eletrões adquiria-se o primeiro espectro na área selecionada e só depois era feito o registo fotográfico e a observação, sendo este processo aplicado para o resto da amostra mas na ordem inversa. O primeiro espectro era sempre adquirido logo após o início da análise para garantir que se conseguia registar o espectro inicial da luminescência do quartzo, uma vez que esta pode variar muito rapidamente com a exposição ao feixe. Além disso, a comparação do espectro inicial com o final permite tirar informações acerca da natureza dos centros luminescentes pelo seu comportamento.

Os espectros foram adquiridos utilizando a objetiva de 20x, pois é a que permite ter o menor campo de análise e a grelha de difração 150 g/mm que permite um maior alcance de comprimentos de onda. Em termos do *software WinSpec32* utilizaram-se as definições descritas na figura 62.

Timing: Mode: Free Run	ROI XStart XEnd XGroup YStart YEnd YGroup 1 1 1340 1 1 400 400
ADC: Rate: 100 KHz Type: SLOW Resolution: 16 Bits	Processes: Background Subtraction Applied: No Flatfield Applied: No Blemish Correction Applied: No On-Line Absorbance Applied: No Minimum Threshold Applied: No Maximum Threshold Applied: No Cosmic Ray Removal Applied: No
Collection Parameters: Exposure: 30 sec X Size: 1340 Y Size: 1 Number Frames: 1 Accumulations: 1 Accum. Type: None Set Temperature: -75	Spectrograph: Acton SP300i Center Wavelength: 550 nm Grooves: 150
ROI: Number of ROIs: 1	

Figura 62 – Parâmetros utilizados no *software WinSpec32* para aquisição dos espectros do quartzo.

As imagens foram adquiridas com definições variáveis relativamente ao *software Kappa*, nomeadamente no que diz respeito ao tempo de exposição, pois dependia do modo de aquisição da foto (Luz natural – NII, Nicóis cruzados – NX ou catodoluminescência – CL). Regra geral, as fotos de catodoluminescência foram realizadas com tempos de exposição sempre acima dos 15 segundos devido à fraca luminescência do quartzo.

Todas as análises foram registadas em folhas iguais à figura 1 em anexo.

4.2.3. Tratamento térmico das amostras

De acordo com Ramseyer & Mullis (1990) é possível recuperar a cor de CL inicial quando as amostras são aquecidas. Numa experiência de tratamento térmico estes conseguiram recuperar a luminescência azul de curta-vida inicial de um quartzo fissural de Gran Canary, GigerWald, utilizando uma elevada temperatura num curto espaço de tempo e uma baixa temperatura num longo espaço de tempo.

Deste modo, duas amostras que já tinham sido analisadas em catodoluminescência num trabalho anterior foram submetidas a um aquecimento numa mufla de modo a tentar recuperar a sua luminescência inicial em tons de azul.

A primeira amostra foi de um quartzo epitermal (A13Da) proveniente do distrito aurífero Durico-Beirão. Esta amostra foi submetida a três ciclos de aquecimento, 100°C durante 8h, 200°C durante 8h e 300°C durante 8h. Entre o primeiro e o segundo ciclo de aquecimento foram realizadas observações da respetiva amostra em CL mas não se registaram alterações na luminescência. No terceiro ciclo a amostra ficou danificada e não foi possível observá-la e chegar a um resultado.

Numa segunda tentativa foi utilizada uma amostra mas de um quartzo de mais elevada temperatura, do granito albitizado de Ribeiro da Serra (60RS). O processo realizado foi semelhante distinguindo-se apenas pelo último ciclo, 500° durante 10 min. No entanto o resultado foi o mesmo, a amostra ficou danificada e não se conseguiu recuperar a cor em nenhum dos ciclos de mais baixa temperatura.



Figura 63 – Amostras danificadas após terem sido expostas a diversos ciclos de aquecimento.

Possivelmente, as amostras não deveriam estar coladas à lâmina pois numa pesquisa bibliográfica mais detalhada, constatou-se que alguns autores utilizam uma lâmina bipolida para este género de experiência, como é o caso do Müller (2000), embora não sejam especificadas as razões.

4.2.4. Modelação dos espetros

As bandas de emissão do quartzo não são óbvias a partir da inspeção visual dos espetros, pelo facto de estes serem normalmente compostos por uma série de bandas sobrepostas. Deste modo, foi necessário processar os dados para compreender quais as bandas estavam presentes em cada espetro.

Antes de iniciar o processamento dos espetros estes foram corrigidos em termos do *background* do sistema e convertidos para ASCII através do *software WinSpec32* (Figura 64). A correção foi efetuada através da subtração do espetro de *background* a todos os espetros (Menu **Process – Spectra Math**). O *background* é um espetro que

representa o ruído de fundo e a sua aquisição é efetuada com a entrada da fibra ótica coberta (com a entrada colocada sobre a mesa) e sob as mesmas condições em que os espetros vão ser adquiridos. O *background* apenas influencia a intensidade de CL.

Numa primeira fase foram realizados gráficos em Microsoft Excel com os dados dos espetros da luminescência inicial e final de cada amostra. Este procedimento foi adotado porque, tal como referido anteriormente, permite ter uma ideia da natureza dos centros de defeito, a partir do seu comportamento ao longo da exposição ao feixe.

Posteriormente, foi realizada uma análise mais detalhada das bandas mediante o ajuste de curvas Gaussianas aos espetros utilizando o *software OpticalFit*.

As bandas foram determinadas por análise visual dos espetros, tendo em conta o comportamento observado da comparação dos espetros iniciais e as bandas descritas por Götze, 2012. A razão pela qual foram utilizadas as bandas do autor referido prende-se pelo facto de este utilizar um equipamento e condições de análise semelhantes às utilizadas na presente dissertação, pelo que os resultados devem ser compatíveis.



Figura 64 – Configuração utilizada para a conversão dos espetros para ficheiros ASCII (Tools – Convert to ASCII).

4.3. Apresentação de resultados

Amostra 8B

O quartzo da amostra 8B apresentou uma cor inicial de CL azul escura (Figura 65). Essa cor rapidamente alterou-se e o quartzo adquiriu uma cor de luminescência castanho avermelhada (Figura 66). Nos locais onde em luz natural se tinham observado planos de inclusões fluídas (PIF) o quartzo exibia uma cor de luminescência diferente, castanho claro a rosa (Figura 65).

A comparação do espectro da cor inicial com o espectro da cor final revelou uma alteração nas bandas de emissão durante a análise. Inicialmente, o espectro apresentava uma emissão dominante na região do azul que quase se extinguiu com a exposição ao feixe de elétrões (Figura 67). Por outro lado, a emissão na região do vermelho teve o comportamento oposto, ou seja, verificou-se um aumento de emissão.

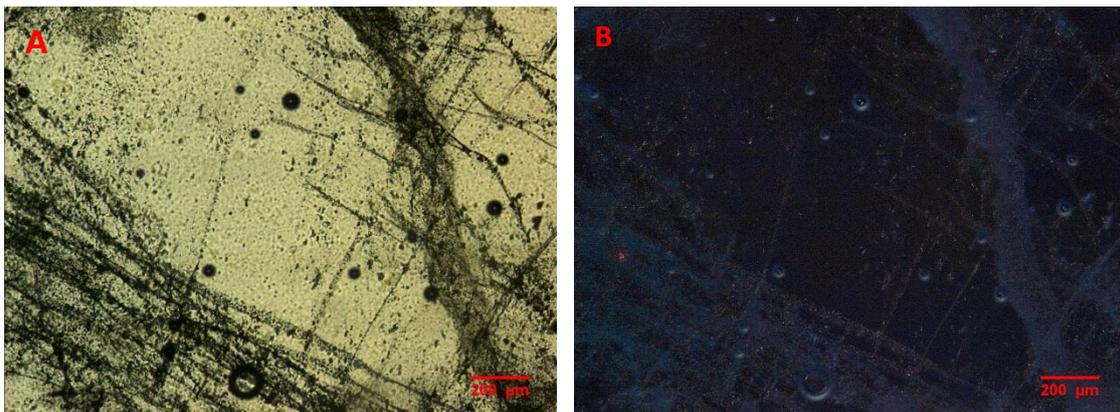


Figura 65 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversos planos de inclusões fluídas. (B) Imagem em CL da cor inicial do quartzo, em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo e os planos de inclusões fluidas com tonalidade mais clara.

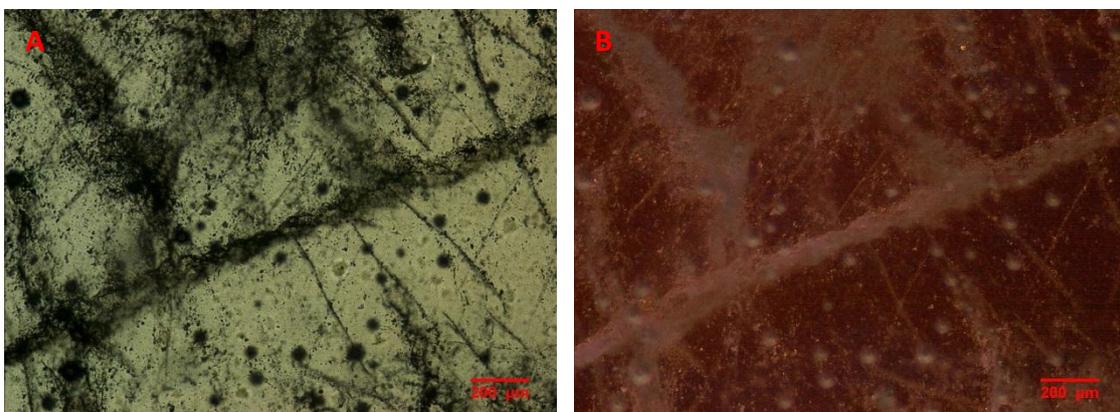


Figura 66 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural onde se observam planos de inclusões fluídas no quartzo. (B) Imagem em CL na qual observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada e dos PIF em tons rosados.

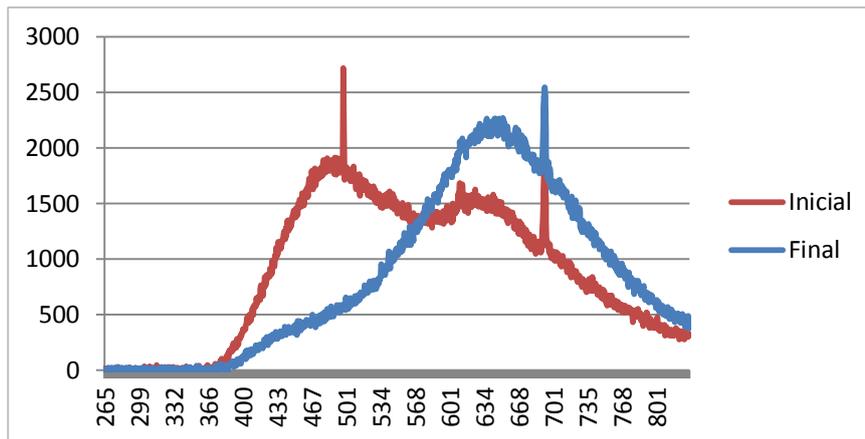


Figura 67 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo filoniano relacionado com as mineralizações Au-As da amostra 8B.

A modelação do espectro relativo à cor de CL inicial do quartzo revelou três bandas de emissão aos 1,89, 2,55 e 1,97 eV (Figura 68).

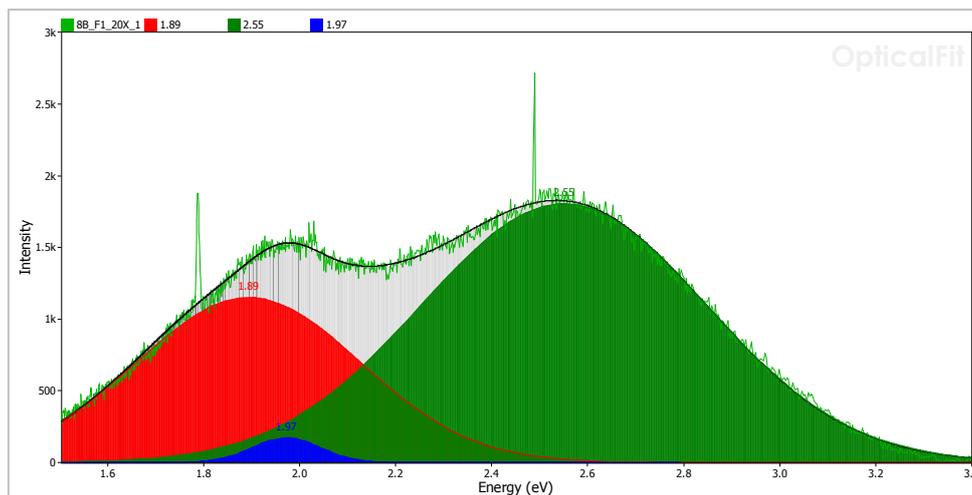


Figura 68 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra 8B.

Amostra 30B

Na amostra 30B distinguiram-se dois tipos de quartzo: um de aspeto mais limpo com menos inclusões fluídas e um quartzo de aspeto mais sujo devido à quantidade elevada de inclusões fluídas. O quartzo de aspeto mais limpo apresentava uma cor de CL inicial azul escura com zonamentos em tons de azul mais claros e bege (Figura 69), enquanto o quartzo de aspeto sujo apresentava uma cor de CL azul escura e em alguns sítios verde acinzentada (Figura 70). Durante a análise a cor de luminescência alterou-se em ambos os quartzos e estes passaram a apresentar uma cor em tons castanhos avermelhados. Os planos de inclusões fluídas, tal como na amostra 8B, apresentavam

uma cor distinta do quartzo, sendo que no quartzo onde se encontravam em mais quantidade chegavam a mascarar a sua cor inicial (Figura 70).

O primeiro espetro adquirido foi do quartzo com aspeto sujo e dado que este não apresentava uma luminescência homogénea numa área do tamanho do campo de análise, não fazia sentido utilizá-lo. Foram adquiridos espetros no quartzo de aspeto limpo, mas pelo aspeto do primeiro espetro verificou-se que este já tinha perdido parte da emissão inicial (Figura 71) devido à fraca emissão na região do azul. Contudo, comparando o primeiro espetro com um adquirido quando este quartzo apresentava uma cor castanho avermelhada é possível observar um decrescimento na emissão na região do azul e um aumento na região do vermelho (Figura 71).

Não foi efetuada uma modelação ao espetro inicial, dado que a zona onde foi adquirido o primeiro espetro o quartzo apresentava uma luminescência heterogénea no campo de análise e o espetro seguinte adquirido no quartzo de aspeto mais limpo parecia já ter perdido parte da cor inicial.

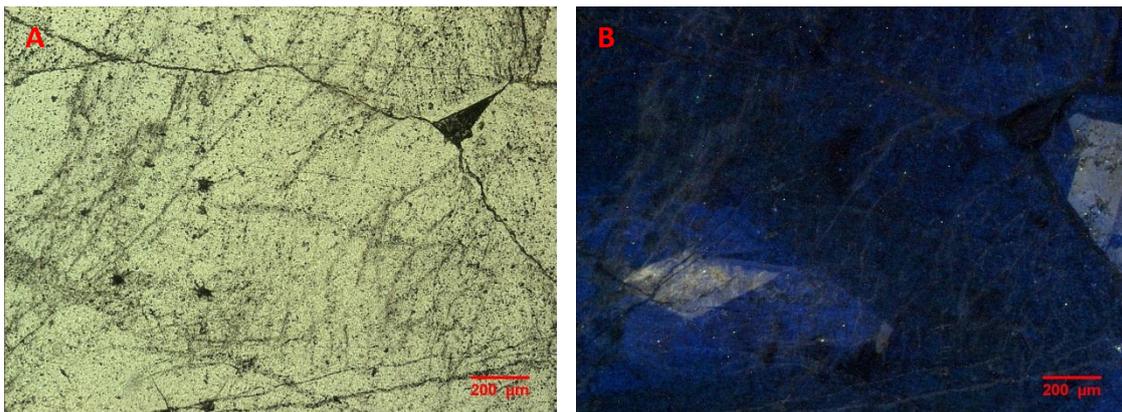


Figura 69 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural em que se observam PIF e fraturas. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos no interior dos grãos de quartzo e as PIF com cor de CL mais clara.

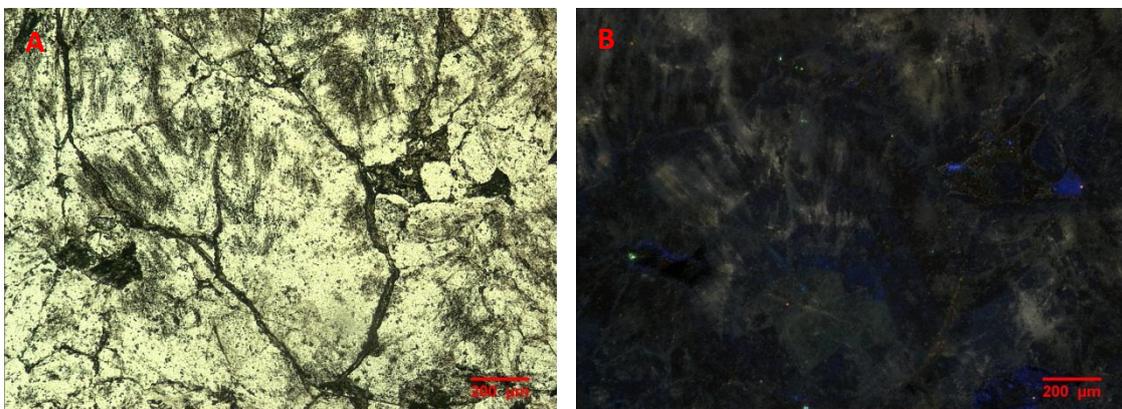


Figura 70 – Quartzo associado às mineralizações Au-As do sector das Banjas. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo de aspeto sujo com inúmeras inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL que mostra a cor de luminescência inicial do quartzo azul escura e verde acinzentada sobreposta pela luminescência dos PIF em tons bege.

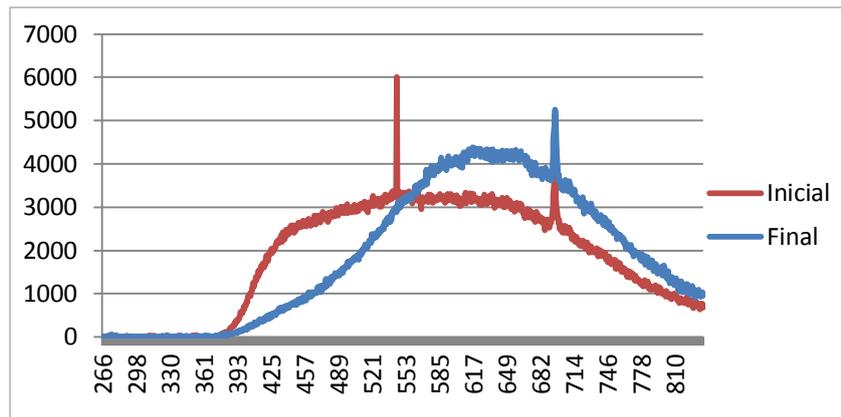


Figura 71 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo de aspeto sujo associado às mineralizações Au-As.

Amostra H6a

A amostra H6a continha rocha encaixante (quartzito) e um filonete de quartzo a cortar esse encaixante, fazendo com que fossem observados comportamentos distintos nos diferentes quartzos presentes na amostra.

No filonete de quartzo foram observados dois comportamentos luminescentes distintos, uma zona em que foram observados quartzos com zonamentos em tons de azul e bege e outra sem zonamentos com tons de amarelo acastanhado, indicando a presença de dois tipos de quartzo distintos (Figura 72). Estas cores mantiveram-se praticamente intactas durante a exposição ao feixe de eletrões. No que toca ao quartzo da rocha encaixante, este apresentou cores de luminescência iniciais que variavam entre o azul e castanho (Figura 73) que se foram alterando para tons de castanho avermelhado durante a análise (Figura 74).

Na rocha encaixante observaram-se também halos de alteração em torno de grãos de zircão detritico com uma cor de luminescência castanha a rosada (Figura 73).

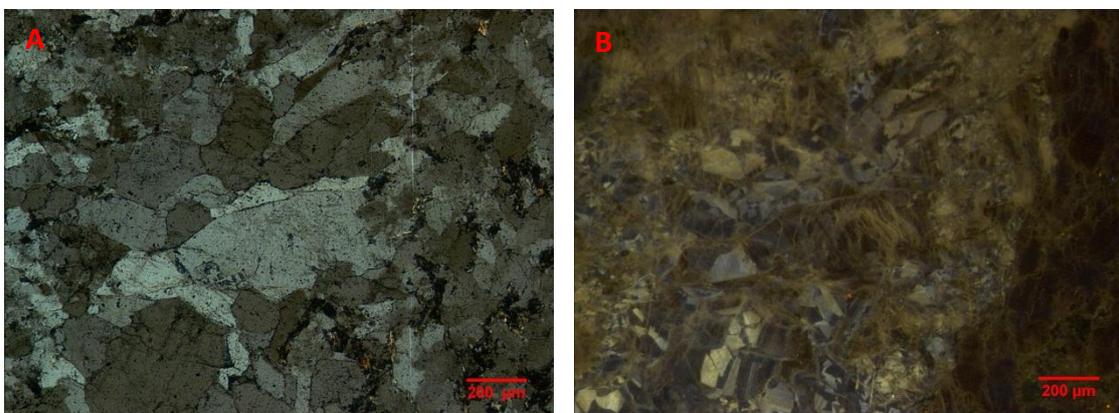


Figura 72 – Filonete de quartzo associado às mineralizações Au-As da Tapada da escusa, encaixado em quartzito. (A) Imagem em luz natural em que se observa uma zona de filonete com grãos de quartzo mais desenvolvidos. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos nos grãos de quartzo do filonete em contraste com o castanho da rocha encaixante.

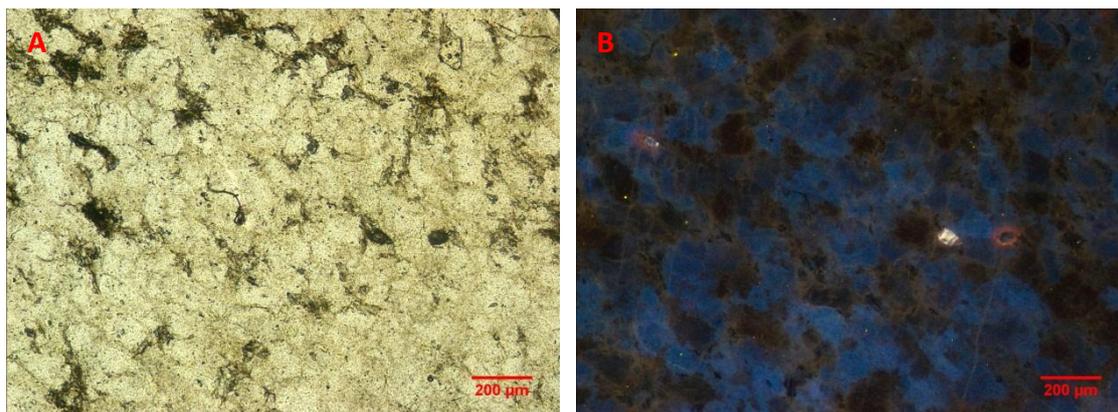


Figura 73 – Quartzito do Ordovícico. (A) Imagem em luz natural na qual se observa quartzo, micas e alguns zircões. (B) Imagem em CL onde se observam os grãos de quartzo com cores de CL entre o azul e o castanho e halos de alteração com luminescência rosada em torno dos zircões.

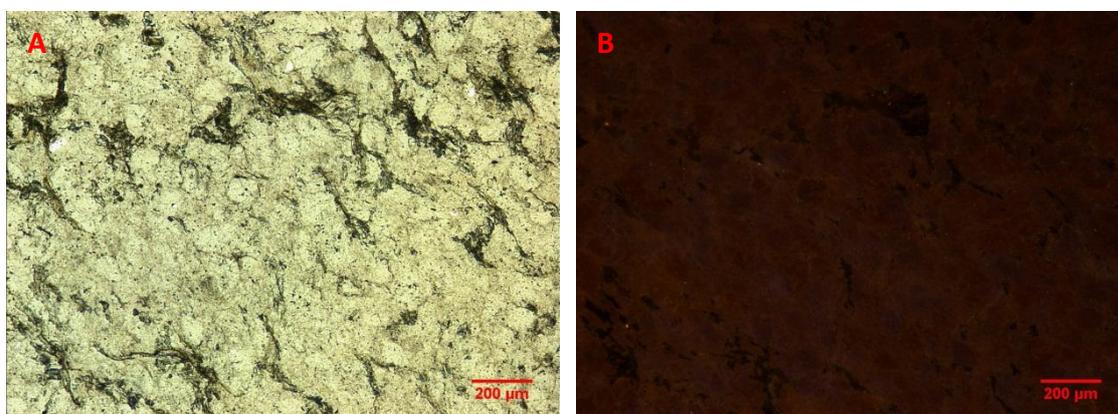


Figura 74 – Quartzito do Ordovícico. (A) Imagem em luz natural em que se observa essencialmente quartzo e micas. (B) Imagem em CL representativa da cor de luminescência final do quartzo no quartzito em tons castanho avermelhados.

Nesta amostra não foi possível adquirir espectros pois tanto no filonete como no quartzito não se encontrou uma zona com cor de CL homogénea que preenchesse todo o campo de análise.

Amostra Folgosa

O quartzo do quartzito da Folgosa exibiu uma cor de luminescência inicial azul escura sem zonamentos (Figura 75). Nas zonas onde se tinham observado inclusões fluídas a luminescência apresentava tons mais claros, ténues e pouco evidentes numa primeira análise. A cor inicial do quartzo foi se alterando gradualmente durante a análise e no final o quartzo exibia cores de luminescência em tons de castanho avermelhado (Figura 76).

A comparação do espectro inicial com o espectro final do quartzo revela uma ligeira diminuição das bandas de emissão na região do azul e um aumento da emissão na região do vermelho (Figura 77).

A modelação do espectro inicial (Figura 78) revelou três bandas de emissão localizadas aos 1.82, 2.21 e 2.74 eV.

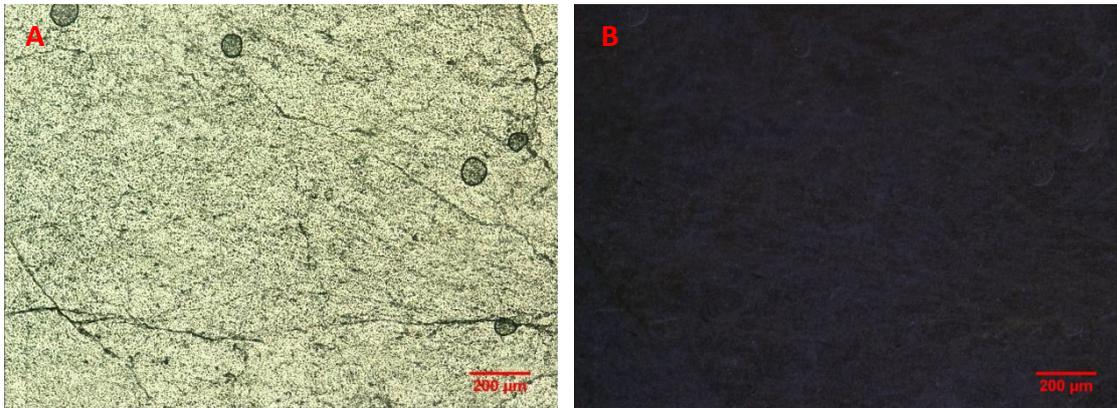


Figura 75 – Quartzito do ordovícico Inferior. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com algumas fraturas e muitas inclusões fluídas . (B) Imagem em CL que mostra a cor de luminescência azul escura inicial do quartzo.

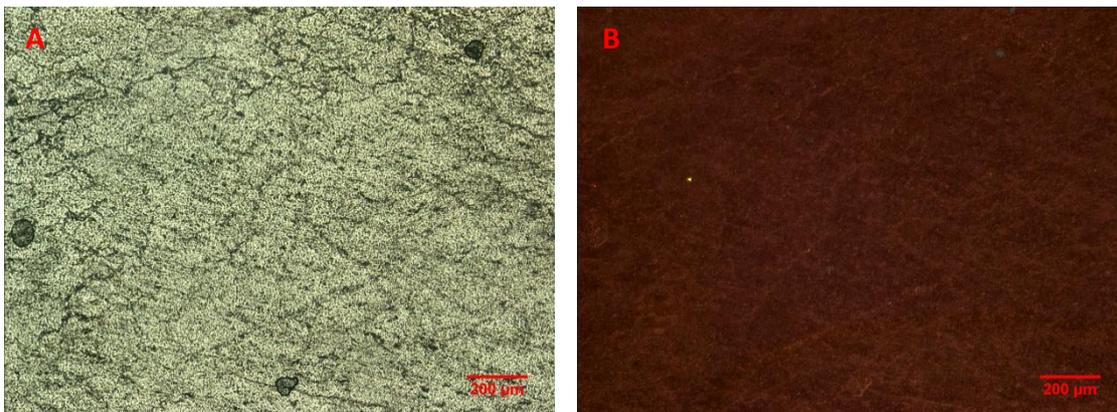


Figura 76 – Quartzito do Ordovícico Inferior. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com muitas inclusões fluídas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor final do quartzo em tons castanho avermelhada e as inclusões fluídas com uma tonalidade mais clara.

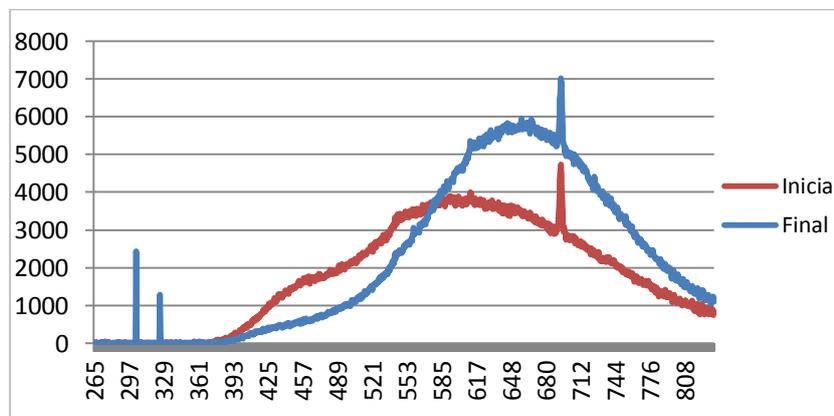


Figura 77 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra da Folgosa.

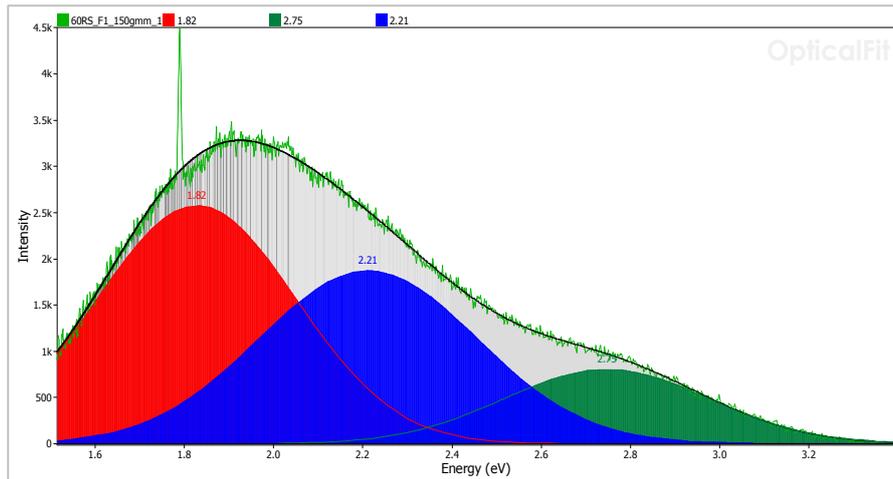


Figura 78 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra da Folgosa.

Amostra 60RS

O quartzo do granito albitizado de Ribeiro da Serra apresentou uma cor inicial azul esverdeada, sem zonamentos (Figura 79). Foram observadas dentro do quartzo algumas fraturas com cor de luminescência em azul e pequenas partes amarelo forte (Figura 79). Possivelmente são fraturas secundárias preenchidas. No seio do granito foi observado um filonete, invisível em luz natural e nicóis cruzados, com zonamentos em tons de azul (Figura 80).

Durante a análise a cor foi se alterando gradualmente para tons castanho avermelhados (Figura 81), à exceção da zona do filonete na qual se mantiveram os tons azuis dos zonamentos mas mais escuros.

A comparação do espectro inicial com o espectro final revela uma ligeira descida de intensidade na região do azul e um aumento na região do vermelho (Figura 82). A modelação do espectro inicial (Figura 83) revelou a presença de três bandas de emissão 1,85, 2,24 e 2,71 eV.

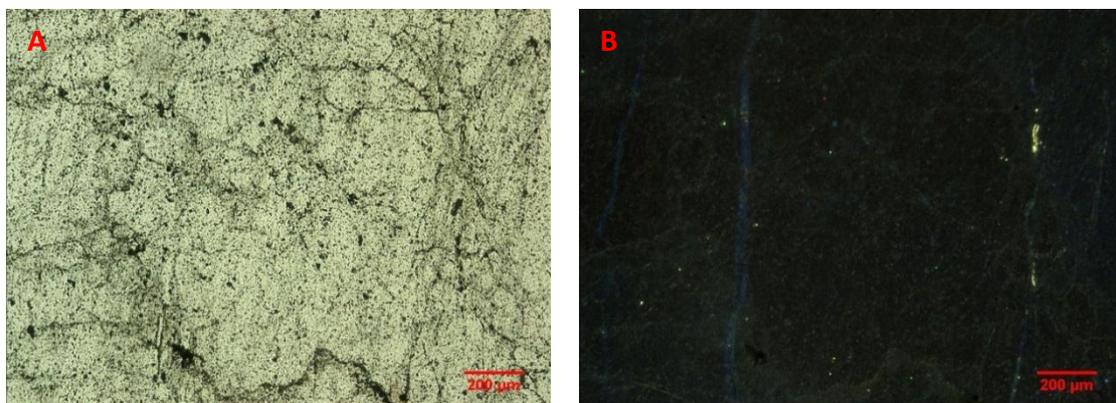


Figura 79 – Quartzo do granito albitizado de Ribeiro da Serra. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo com muitas inclusões fluidas e fraturas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo azul esverdeada, com algumas fraturas, invisíveis em luz natural, com luminescência azul e amarela.

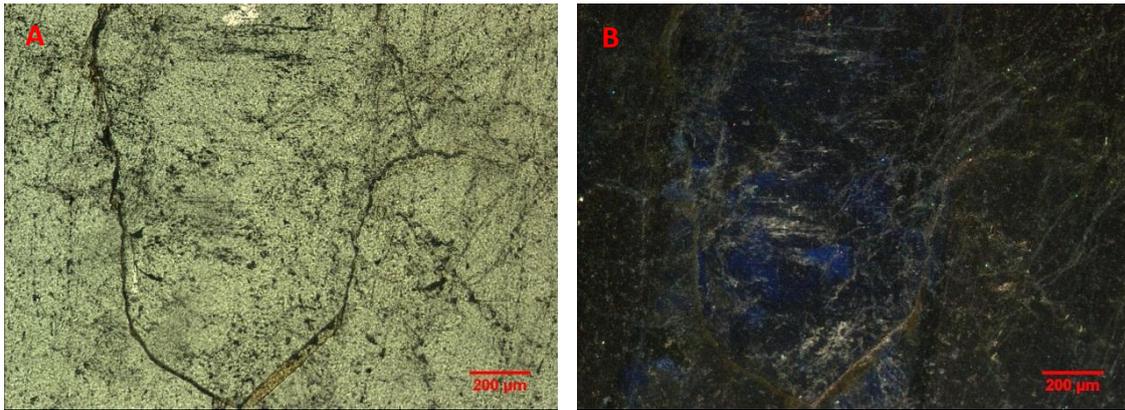


Figura 80 – Granito albitizado de Ribeira da Serra. (A) Imagem em luz natural do quartzo com aspeto semelhante ao da figura 79-A. (B) Imagem em CL evidenciando a presença de um filonete com zonamentos em tons de azul.

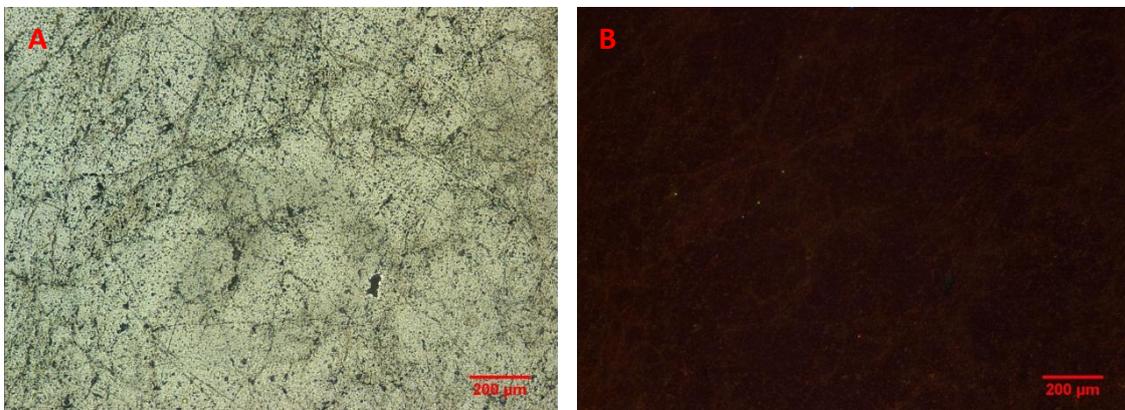


Figura 81 – Quartzo do granito albitizado de Ribeira da Serra. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo muito fraturado e repleto de inclusões fluídas. (B) Imagem em CL na qual se observa a cor de luminescência final em tons castanho avermelhados, com variação de tonalidade na zona onde ocorrem fraturas.

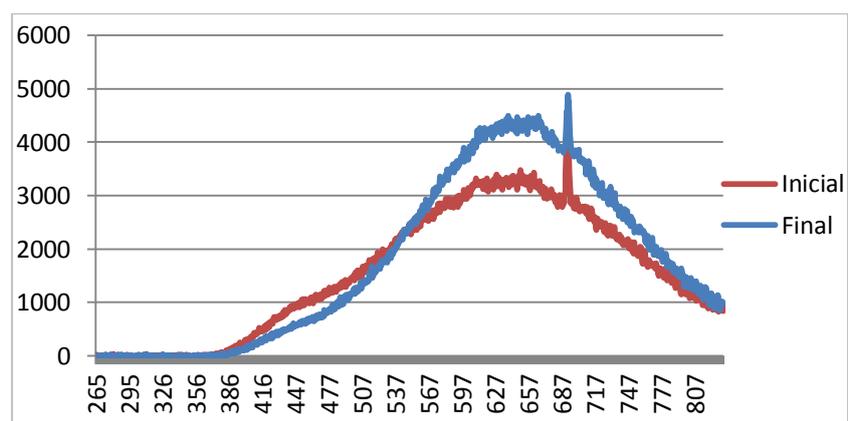


Figura 82 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra 60RS.

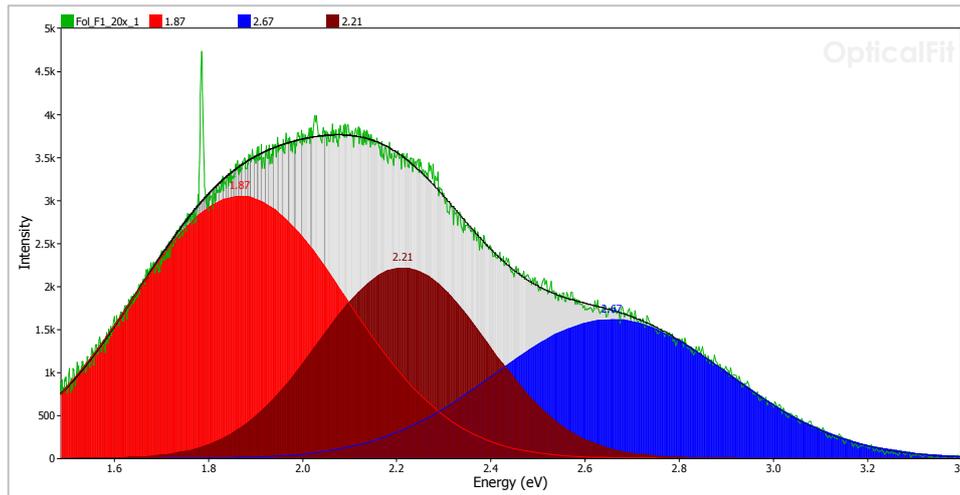


Figura 83 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra 60RS.

Amostra Pan 50

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 50 apresentou uma luminescência inicial azul escura homogénea dentro dos grãos (Figura 84). Apenas nas zonas de fraturas e em torno das inclusões fluídas o apresentava uma luminescência em tons de castanho. Este quartzo perdeu rapidamente a cor de luminescência inicial passando a exibir tons castanhos avermelhados por vezes ainda com alguns tons azuis (Figura 85).

A comparação do espectro da cor inicial com o espectro da cor final mostra uma mudança nas bandas de emissão predominantes, sendo que inicialmente se situavam na região azul do espectro e no final essencialmente na zona do vermelho (Figura 86).

A modelação do espectro da cor inicial revelou três bandas de emissão situadas aos 1,90, 2,38 e 2,78 eV (Figura 87).

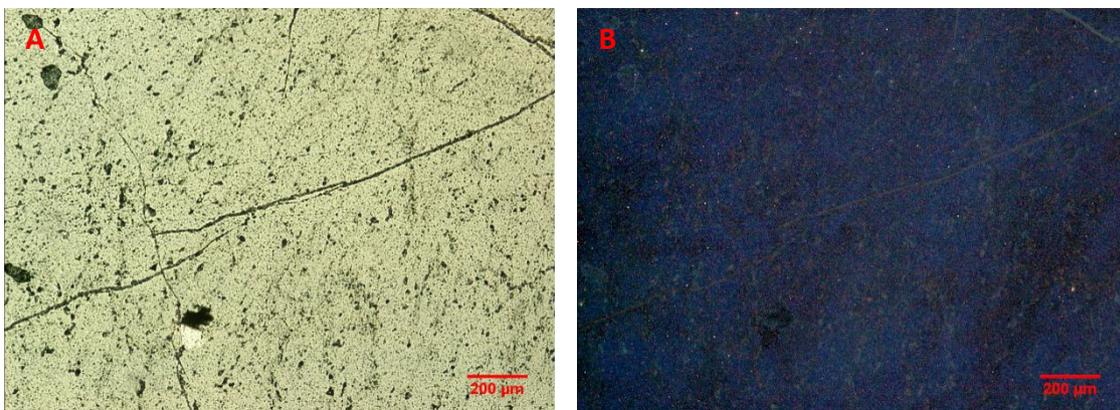


Figura 84 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 50. (A) Imagem em luz natural em que se observam algumas fraturas e inclusões fluídas. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo em azul escuro, com cor de CL castanho na zona das fraturas e inclusões.

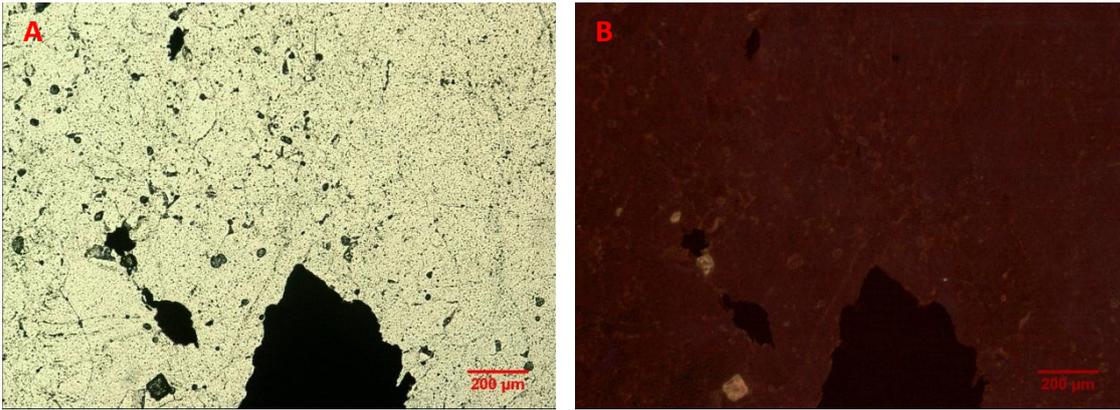


Figura 85 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 50. (A) Imagem em luz natural em que se observa, quartzo, volframite e apatite. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada com tonalidade mais clara na zona das fraturas e inclusões.

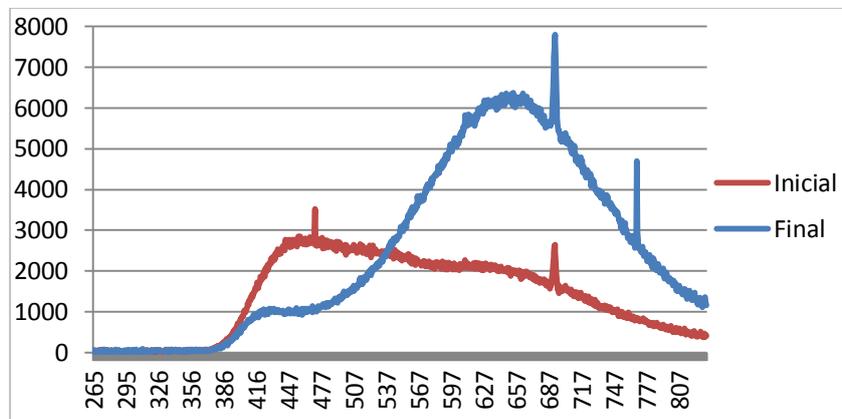


Figura 86 - Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 50.

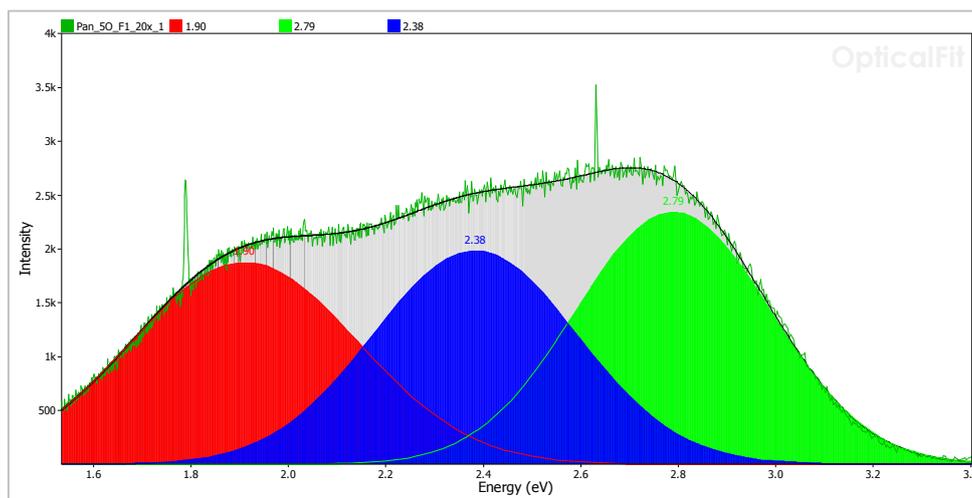


Figura 87 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 50.

Amostra Pan 110

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 110 apresentou uma cor de luminescência inicial azul forte a violeta (Figura 88), por vezes com zonamentos. Ao longo dos planos de inclusões fluídas e fraturas, observáveis em luz natural, apresentava cores de CL geralmente mais claras. A cor de luminescência inicial rapidamente se alterou e o quartzo passou a exibir cores de luminescência em tons de castanho (Figura 89).

A comparação do espectro inicial com o espectro final revelou uma diminuição das bandas de emissão na região do azul e um aumento das bandas de emissão na região do vermelho (Figura 90).

A modelação do espectro relativo à emissão inicial (Figura 91) revelou três bandas de emissão situadas aos 1.94, 2.43 e 2.8 eV.

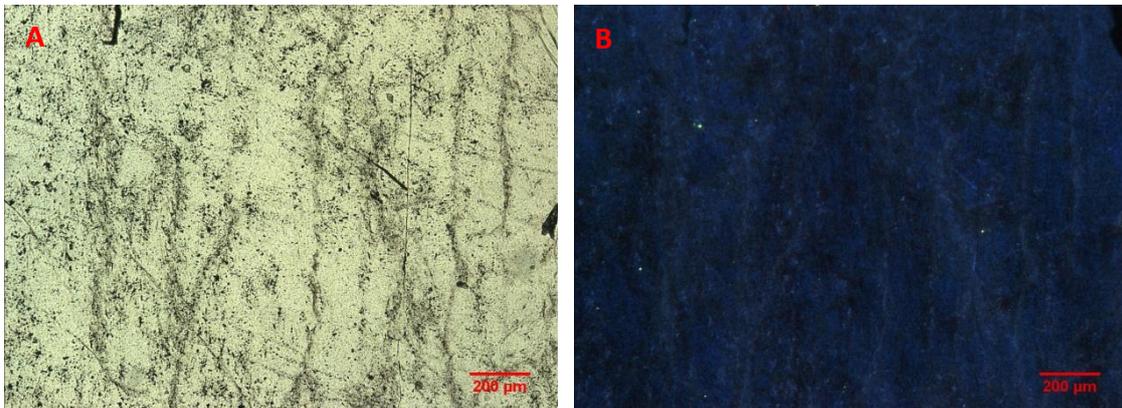


Figura 88 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 110. (A) Imagem em luz natural em que se observam muitas inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL em que o quartzo apresenta uma cor inicial azul escura, com tons mais claros nas zonas das fraturas e inclusões fluídas.

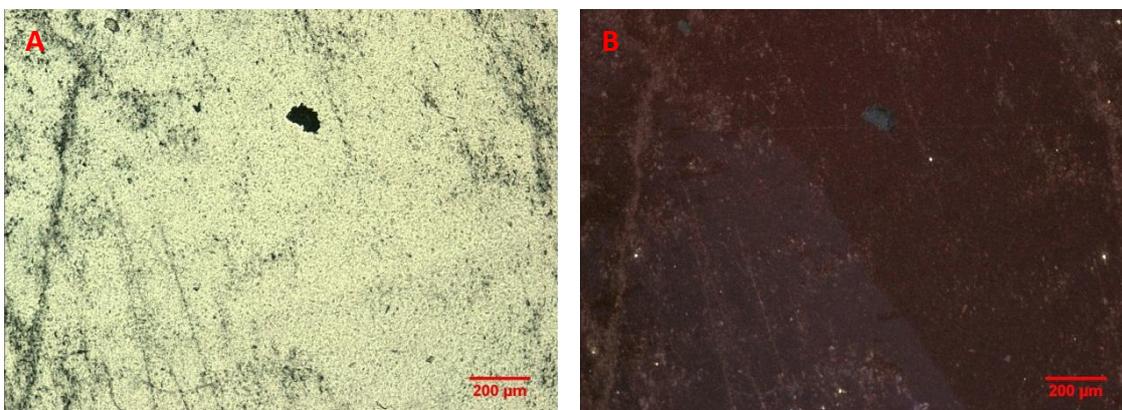


Figura 89 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 110. (A) Imagem em luz natural em que se observam algumas fraturas e uma concentração maior de inclusões fluídas perto destas. (B) Imagem em CL em que observa o quartzo com a cor final castanha avermelhada com um zonamento castanho acinzentado e as zonas fraturadas e com inclusões com uma luminescência castanho clara.

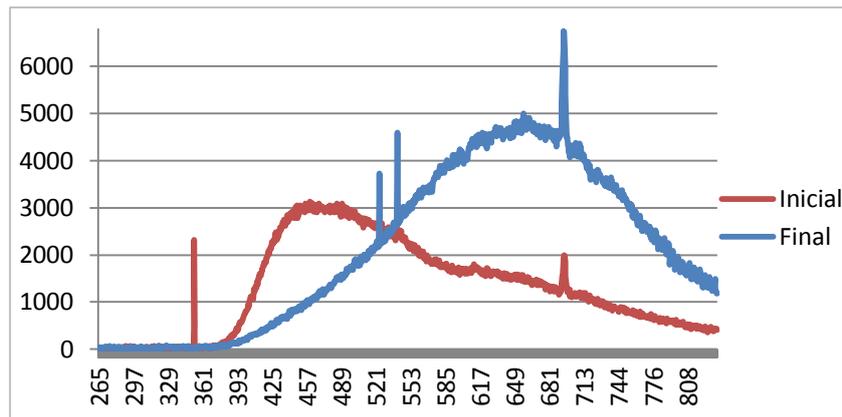


Figura 90 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 110.

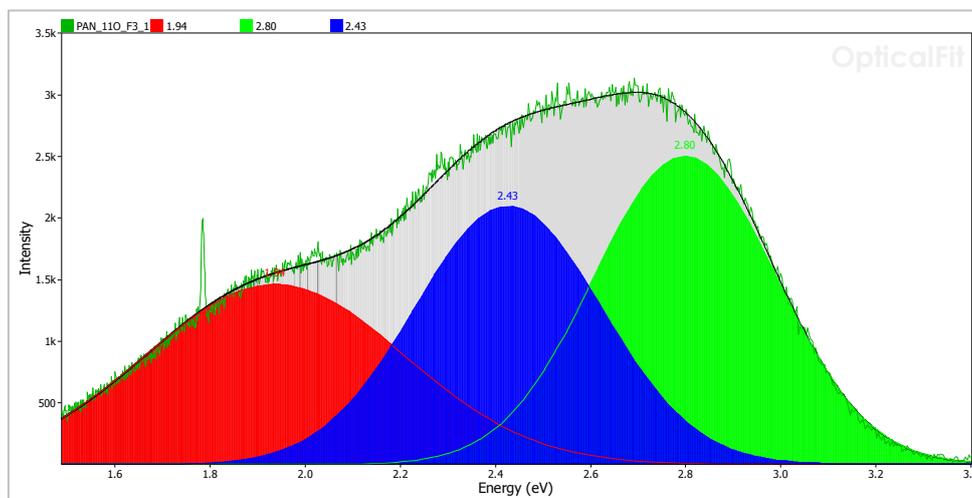


Figura 91 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 110.

Amostra Pan 120

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 120 apresentou uma cor de CI inicial uniforme azul escura (Figura 92). Rapidamente essa cor de luminescência inicial se alterou dando origem a uma luminescência castanha com tons violeta (Figura 93). Algumas fraturas visíveis em luz natural e inclusões fluídas apresentavam em CL uma cor de luminescência azul mais clara que a luminescência do próprio cristal que atravessavam (Figura 92). Foram ainda observadas algumas zonas com cores de CI escuras, dentro dos cristais de quartzo, uma textura provavelmente relacionada com migração de fluídos (Figura 92).

A análise dos espectros revelou uma distribuição mais ou menos equilibrada entre as emissões na região do azul e as da região do vermelho no espectro relativamente à cor inicial (Figura 94). Tal como foi referido o quartzo perdeu rapidamente a sua cor inicial e pode ter acontecido que não tenha sido adquirido o espectro exato da cor inicial. No que toca a luminescência final, predomina uma emissão essencialmente na região do vermelho do espectro (Figura 94).

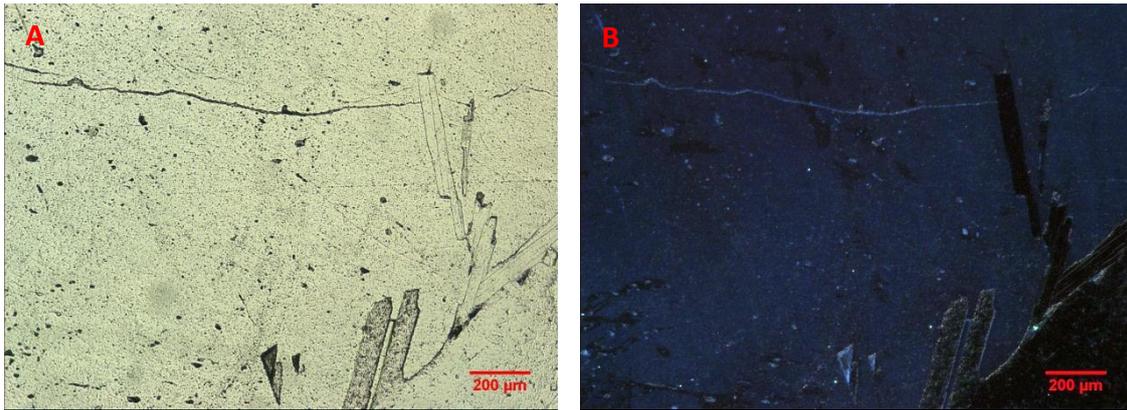


Figura 92 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 120. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo, com algumas fraturas e inclusões fluídas, e micas. Imagem em CL da cor de luminescência inicial do quartzo azul-escura, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos, uma fratura com luminescência azul clara e inclusões fluídas com luminescência semelhante à fratura.

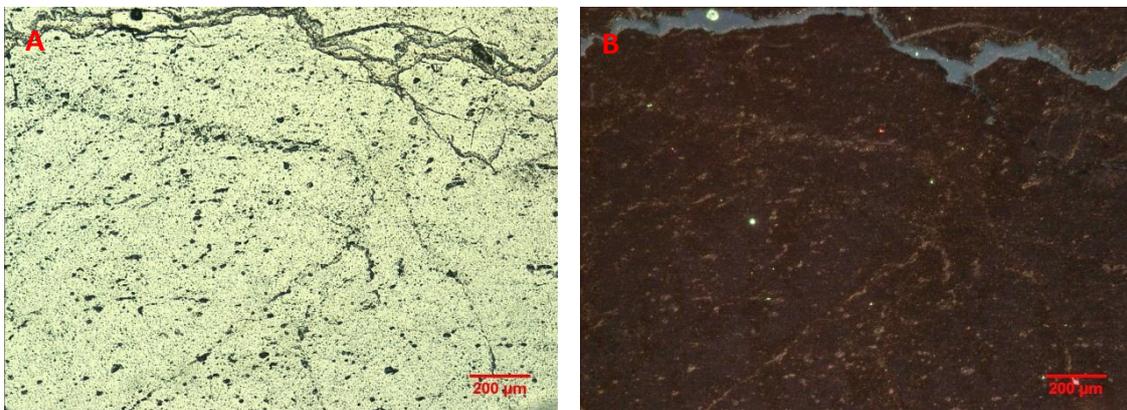


Figura 93 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 120. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo com muitas inclusões fluídas e diversas fraturas, uma delas aberta. (B) Imagem em CL da luminescência final do quartzo castanho avermelhada com variação de tonalidade na zona das fraturas e inclusões fluídas.

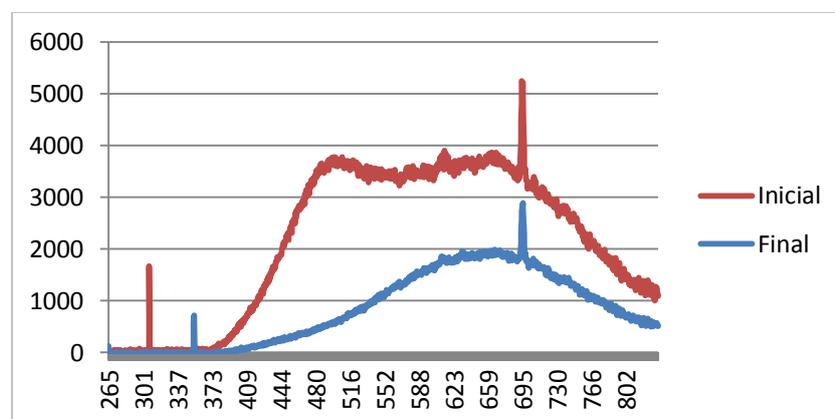


Figura 94 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 120.

A modelação do espectro inicial revelou três bandas de emissão situadas aos 1.87 e 2.5 e 3.04 eV (Figura 95).

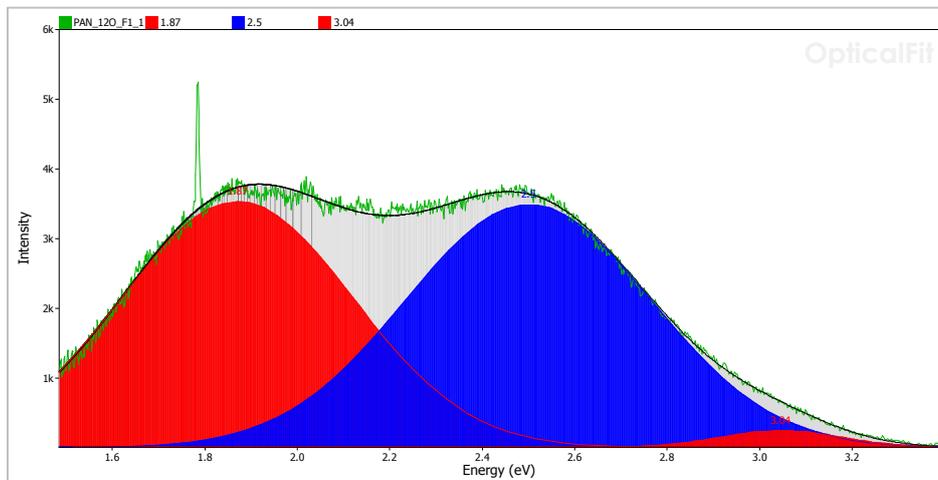


Figura 95 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 120.

Amostra Pan 200

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 200 apresentou uma cor de luminescência inicial azul forte, uniforme dentro dos grãos. Esta luminescência rapidamente se alterou dando origem a uma luminescência em tons violeta/castanho avermelhado (Figura 96), impossibilitando a aquisição de uma foto representativa da sua cor inicial. Foram observadas zonas com cor de CL mais escura que os cristais de quartzo, uma textura provavelmente relacionada com a migração de fluídos. As fraturas visíveis em luz natural, bem as como inclusões fluídas, apresentavam sempre uma luminescência mais clara que os cristais de quartzo.

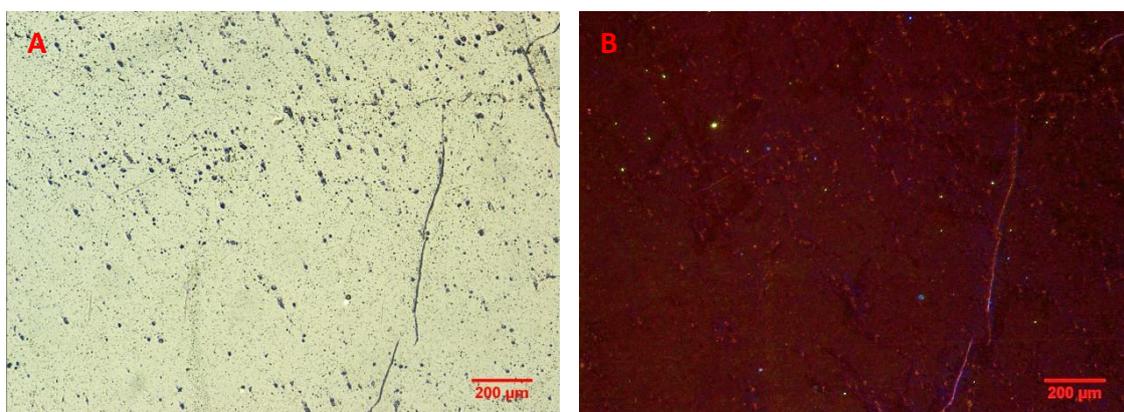


Figura 96 – Quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 200. (A) Imagem em luz natural em que se observam inclusões fluídas e fraturas. (B) Imagem em CL do quartzo com a luminescência final castanho avermelhada, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos e uma fractura com luminescência azul clara.

A comparação do espectro inicial com o espectro final (Figura 97) revelou uma grande diferença nas bandas emissão dominantes, estas inicialmente na região do azul praticamente desapareceram para dar lugar a uma forte emissão na região do vermelho.

A modelação do espectro da cor inicial do quartzo (Figura 98) revelou três bandas de emissão situadas aos 1.88 e 2.5 eV e aos 3 eV.

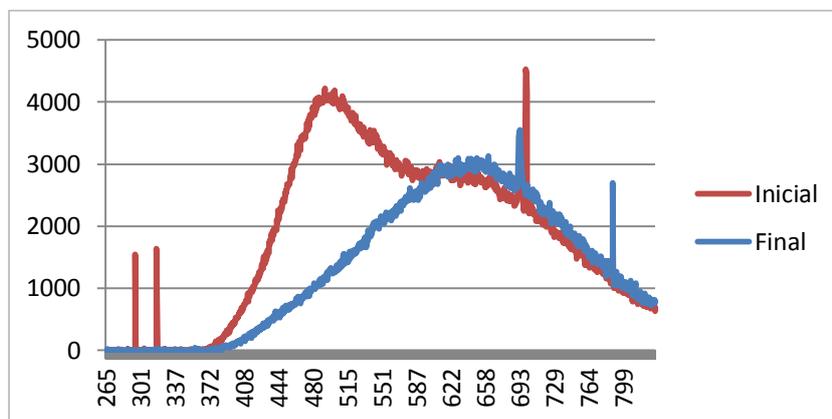


Figura 97 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 200.

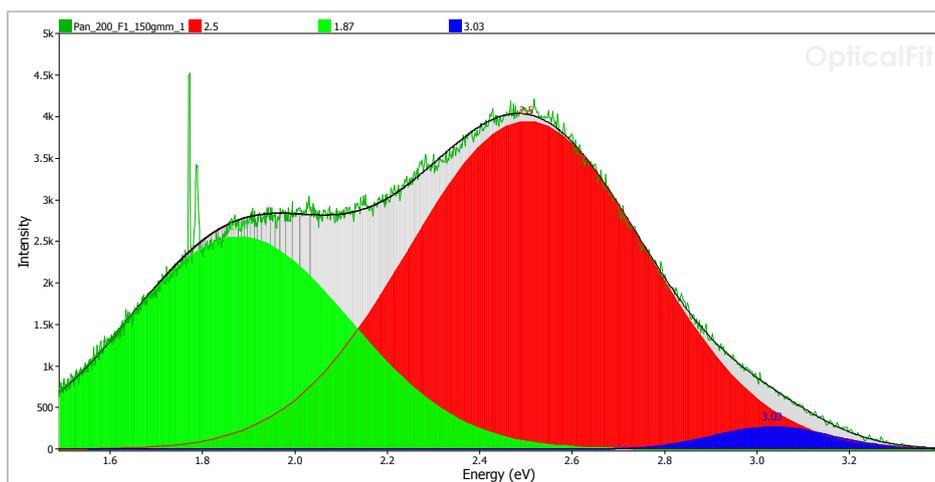


Figura 98 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 200.

Amostra Pan 5S

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazido da Panasqueira da amostra Pan 5S apresentou uma cor de luminescência inicial em tons de azul, variando entre azul forte e azul escuro (Figura 99). Os grãos de quartzo não apresentavam zonamentos e as fraturas, observáveis em luz natural, apresentavam uma cor de luminescência castanha e por vezes azul. A cor inicial rapidamente se alterou, passando o quartzo a exibir uma luminescência em tons de castanho avermelhado e azul violeta

(Figura 100). Foram também observados cristais de apatite com cores de luminescência em amarelo.

A comparação do espectro inicial com o espectro final do quartzo revelou uma diminuição da emissão inicial na região do azul e um aumento da emissão na região do vermelho ao longo da exposição ao feixe de elétrons, tal como aconteceu com a cor (Figura 101).

A modelação do espectro inicial do quartzo revelou três bandas de emissão localizadas aos 1.9, 2.52 e 2.88 eV (Figura 102).

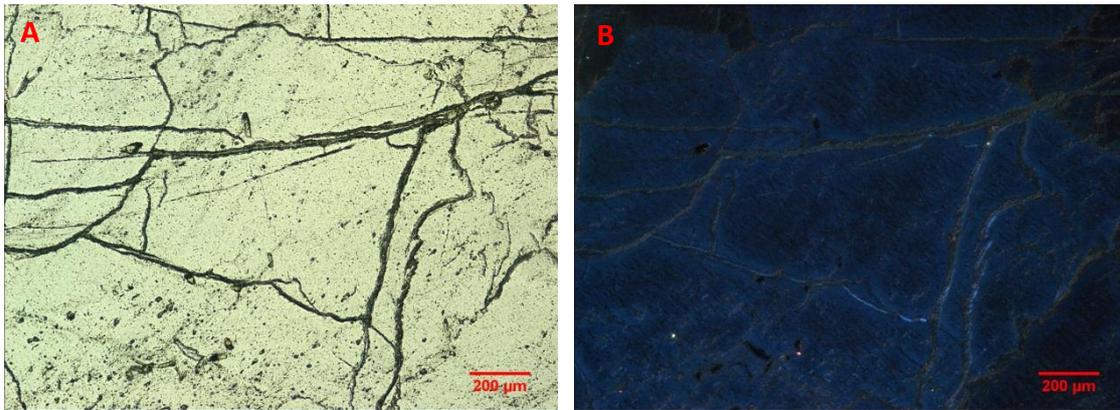


Figura 99 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 5S. (A) Imagem em luz natural em que se observam diversas fraturas. (B) Imagem em CL do quartzo com a cor inicial entre o azul forte e azul escuro e as fraturas com luminescência castanha e azul.

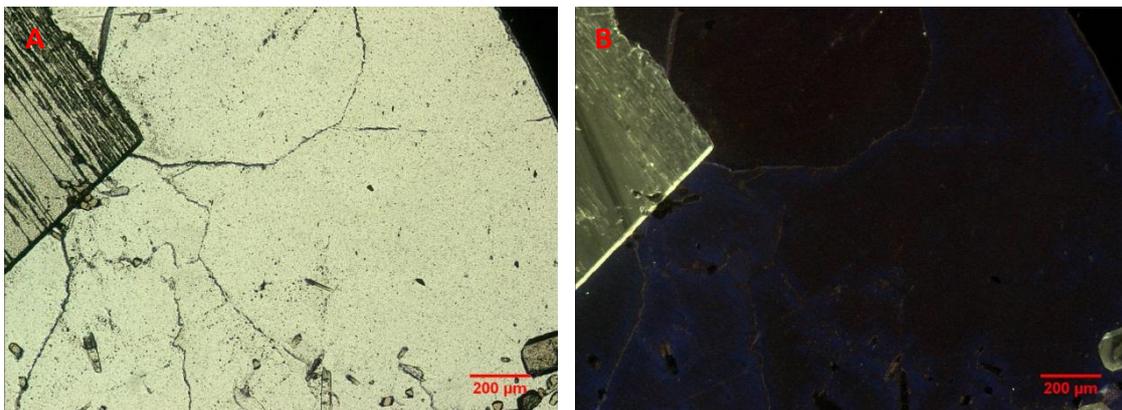


Figura 100 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 5S. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo fraturado e apatite . (B) Imagem em CL com o quartzo a apresentar uma cor de luminescência final azul violeta com tendência a castanho e a apatite com cor de luminescência amarela.

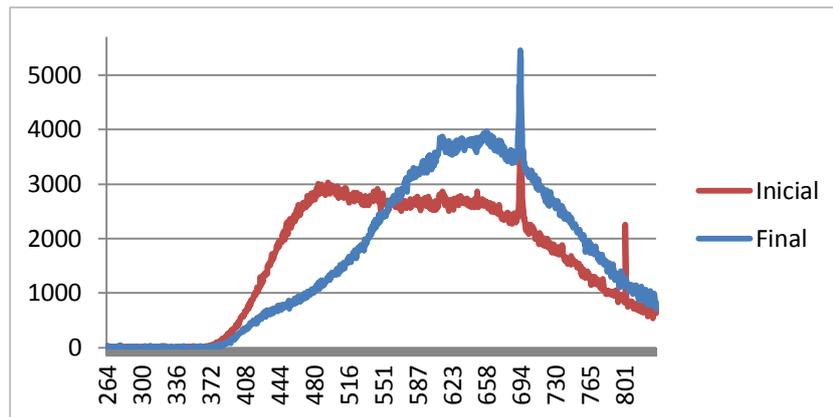


Figura 101 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 5S.

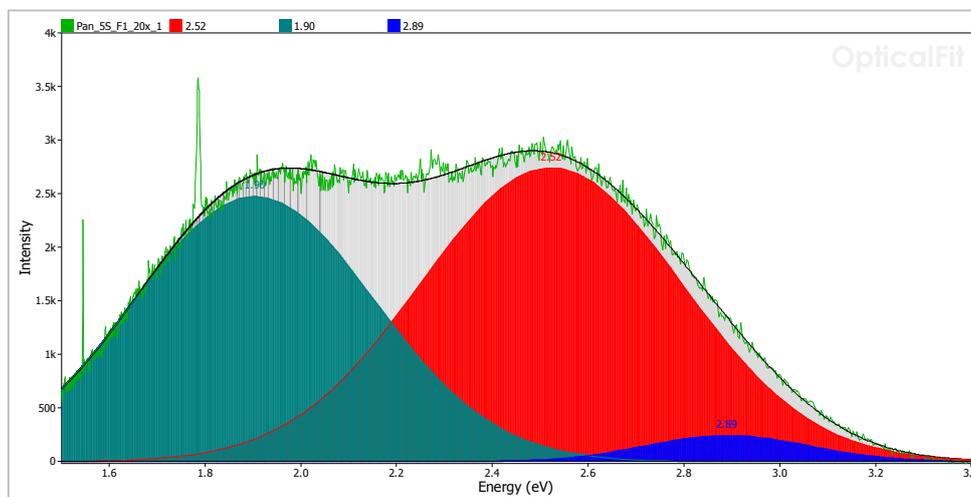


Figura 102 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 5S.

Amostra Pan 6S

O quartzo associado à fase de deposição dos óxidos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 6S apresentou uma cor de luminescência em tons de azul escuro sem zonamentos (Figura 103). O contraste de cores de CL evidenciou algumas zonas com cores mais escuras, texturas provavelmente associadas à migração de fluídos e bordos de grãos de quartzo com cor de luminescência azul clara. (Figura 103). Além disso, alguns grãos de quartzo apresentavam uma luminescência azul mais clara nos bordos o que pode indicar alguma alteração. O quartzo rapidamente perdeu a sua cor inicial passando a exibir uma luminescência predominantemente castanho avermelhada, pontualmente com alguns tons azuis (Figura 104).

A comparação do espectro inicial com o espectro final do quartzo (Figura 105) revelou uma diminuição brusca na emissão na região do azul, durante o bombardeamento da amostra e um aumento relativo da emissão na região do vermelho.

A modelação do espectro inicial do quartzo (Figura 106) revelou três bandas de emissão localizadas aos 1.88, 2.5 e 3 eV.

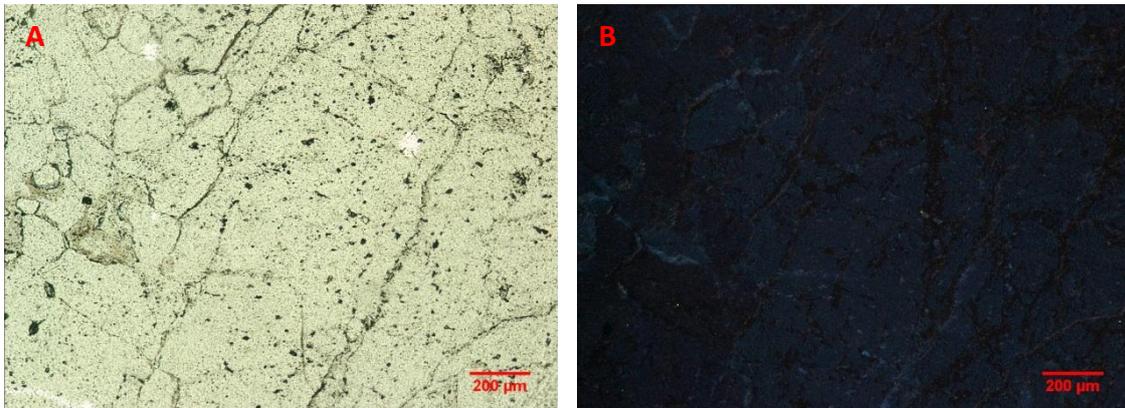


Figura 103 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 6S. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas e inclusões fluidas. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo azul escura evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluidos, fraturas e bordos de grãos com luminescência azul clara.

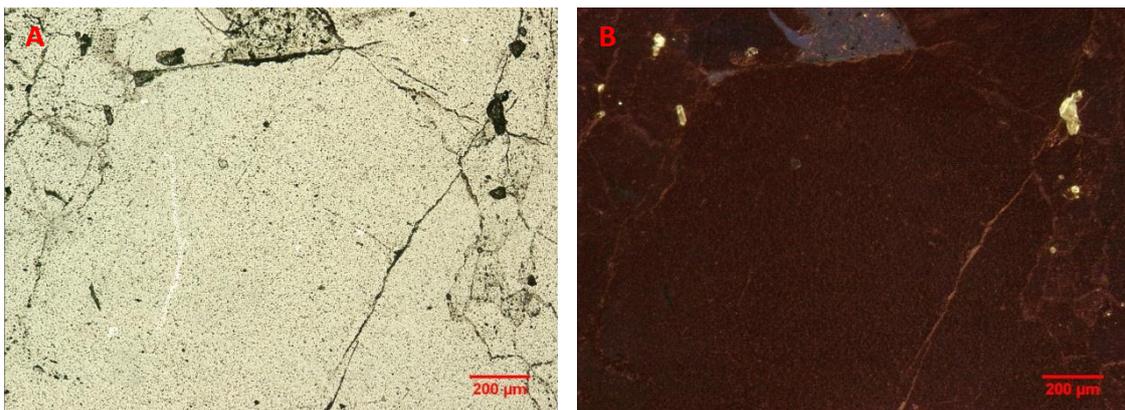


Figura 104 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 6S. (A) Imagem em luz natural onde se observam algumas fraturas, pontualmente inclusões fluidas e alguma apatite. (B) Imagem em CL e que se observa a luminescência final do quartzo castanha avermelhada, fraturas com luminescência castanho clara e os minerais de apatite com luminescência amarela.

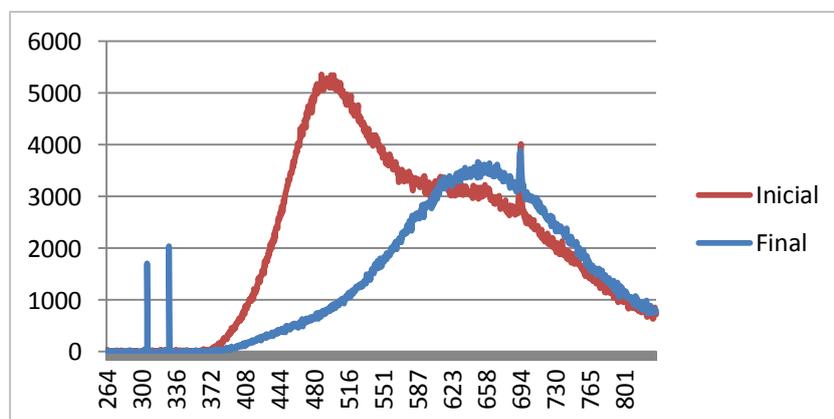


Figura 105 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 6S.

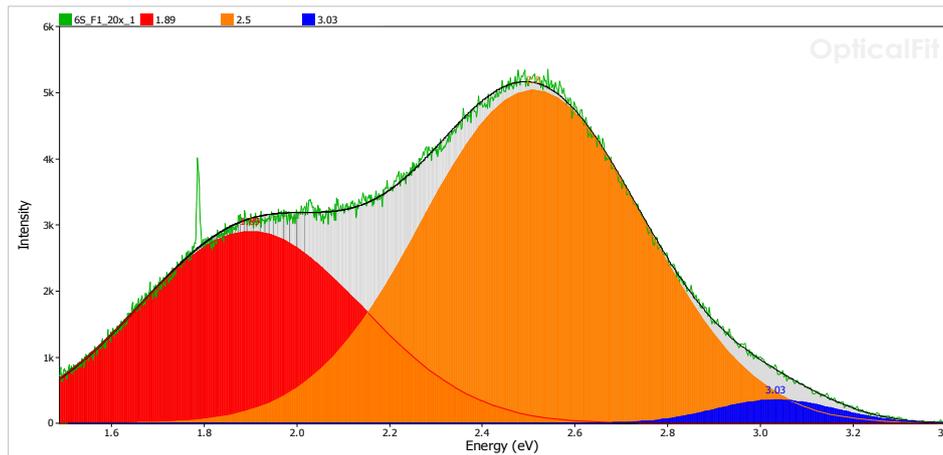


Figura 106 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra Pan 6S.

Amostra Pan 7S

O quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da panasqueira da amostra Pan 7S apresentou uma cor de luminescência inicial azul escura. Os contrastes das cores de CL evidenciaram algumas zonas dentro dos grãos de quartzo com cores de CL escuras, uma textura possivelmente relacionada com a migração de fluídos. A cor de luminescência inicial rapidamente se alterou tomando tons castanhos avermelhados (Figura 108). Nesta amostra foi ainda possível observar apatite com cores de luminescência que variavam entre o amarelo e o rosa.

O espectro do quartzo relativo à cor inicial ficou mascarado pela luminescência da apatite (emissão do Mn^{2+} à volta dos 560 nm) não podendo por isso ser utilizado para determinar as bandas de emissão (Figura 109). No entanto, o espectro final apresenta um aspeto semelhante aos espectros dos quartzos associados às mineralizações da do jazigo da Panasqueira até agora descritos, com uma forte emissão na zona do vermelho (Figura 109).

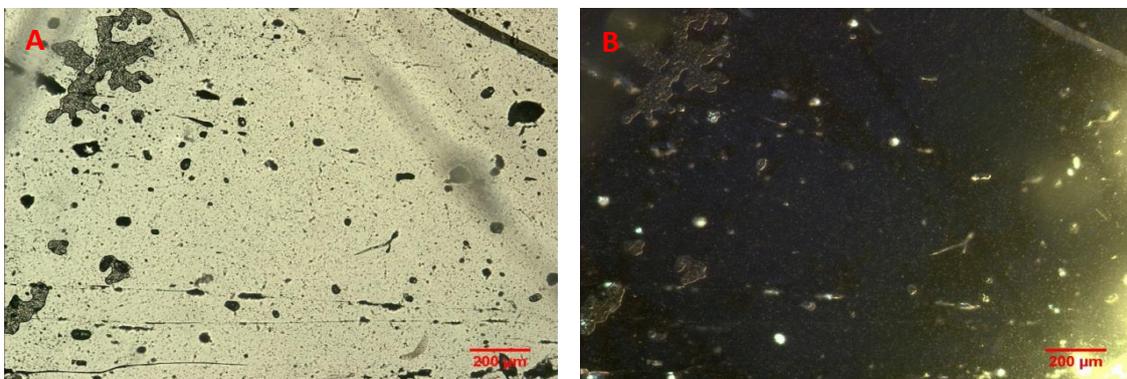


Figura 107 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 7S. (A) Imagem em luz natural onde se observam algumas fraturas e inclusões fluidas. (B) Imagem em CL da luminescência inicial do quartzo azul escura, evidenciando uma textura possivelmente relacionada com migração de fluídos.

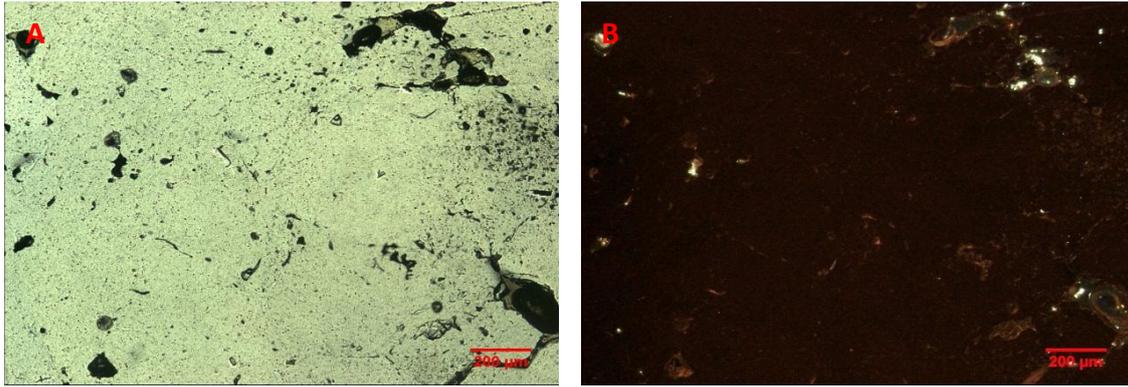


Figura 108 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 7S. (A) Imagem em luz natural em que se observam fraturas abertas com forma irregular. (B) Imagem em CL onde se observa a cor final do quartzo castanha avermelhada com tons mais claros nas zonas onde ocorrem fraturas.

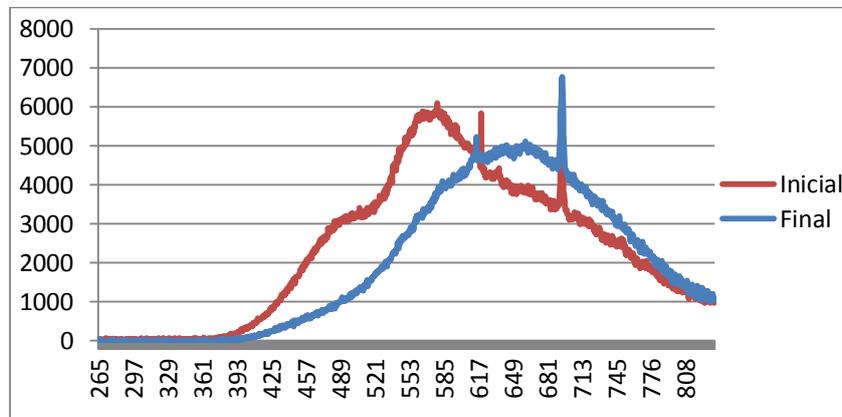


Figura 109 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 7S.

Amostra Pan 163

O quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163 apresentou uma luminescência inicial em tons de azul que variavam entre azul escuro e azul forte (Figura 110). Em alguns cristais de quartzo observaram-se zonamentos com uma cor violeta (Figura 111), o que pode estar relacionado com uma maior concentração de defeitos no centro do cristal. A luminescência inicial rapidamente se alterou e o quartzo passou a apresentar cores em tons de castanho avermelhado preservando alguns tons azuis ténues, tanto nos cristais que apresentavam uma luminescência diferenciada como nos restantes (Figura 112). As fraturas visíveis em luz natural apresentaram uma luminescência azul clara bem como alguns grãos no seu bordo.

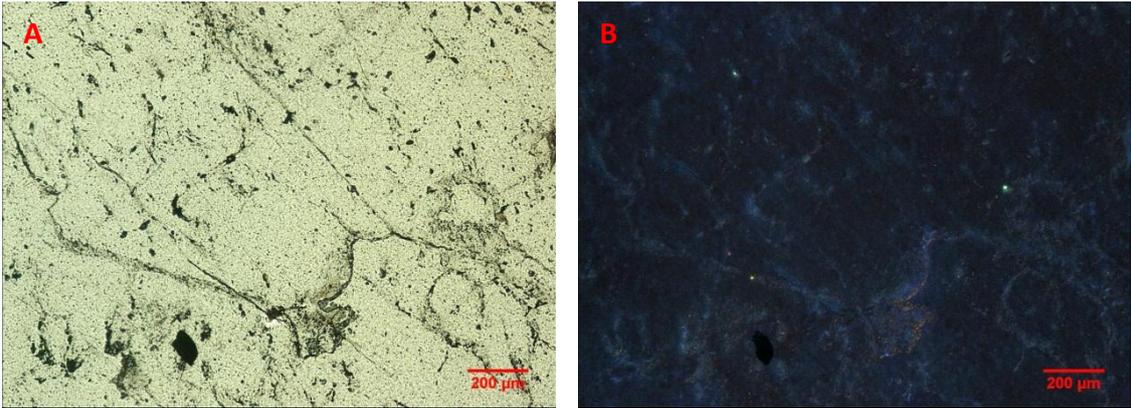


Figura 110 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas em duas direções e planos de inclusões fluidas. (B) Imagem CL do quartzo com cor inicial de luminescência azul escura e variações de cor na zona das fraturas e inclusões.

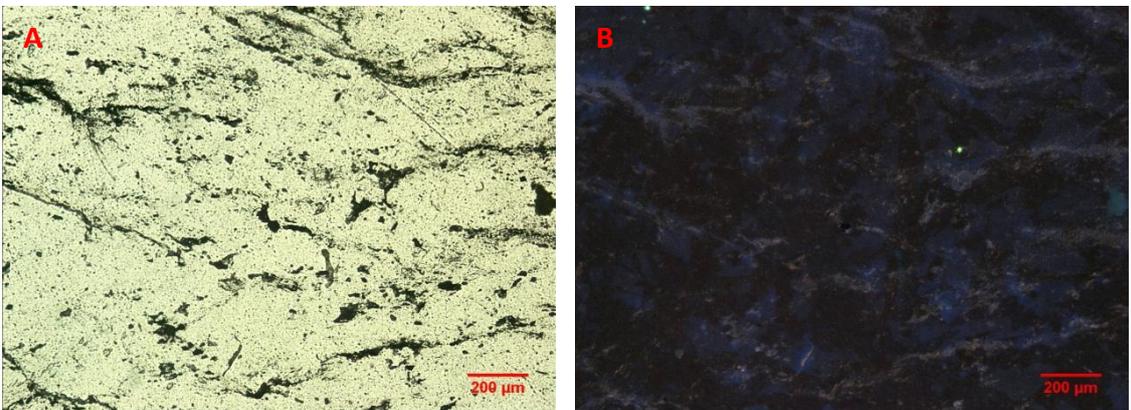


Figura 111 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas e inclusões fluidas. (B) Imagem em CL evidenciando zonamentos em tons violeta no meio do quartzo com cor de luminescência azul escura.

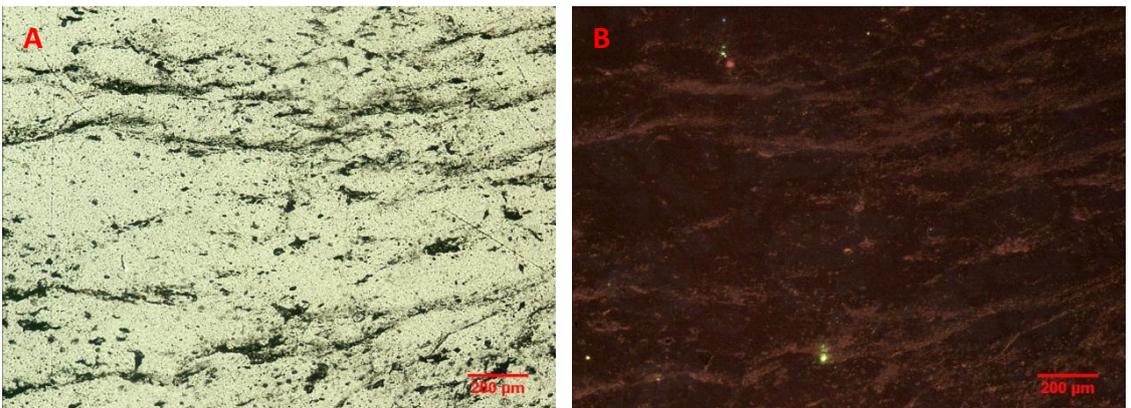


Figura 112 – Quartzo associado à fase de deposição dos sulfuretos do jazigo da Panasqueira da amostra Pan 163. (A) Imagem em luz natural evidenciando fraturas paralelas sub-horizontais (em relação à posição da imagem) e muitas inclusões fluidas. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada, com cor mais clara na zona das fraturas e inclusões fluidas.

A comparação do espectro inicial com o espectro final revelou uma alteração da predominância das bandas, inicialmente distribuída entre a região do azul e do vermelho e na final concentrada na região do vermelho (Figura 113).

A modelação do espectro inicial do quartzo (Figura 114) revelou três bandas de emissão localizadas aos 1.89, 2.52 e 2.78 eV.

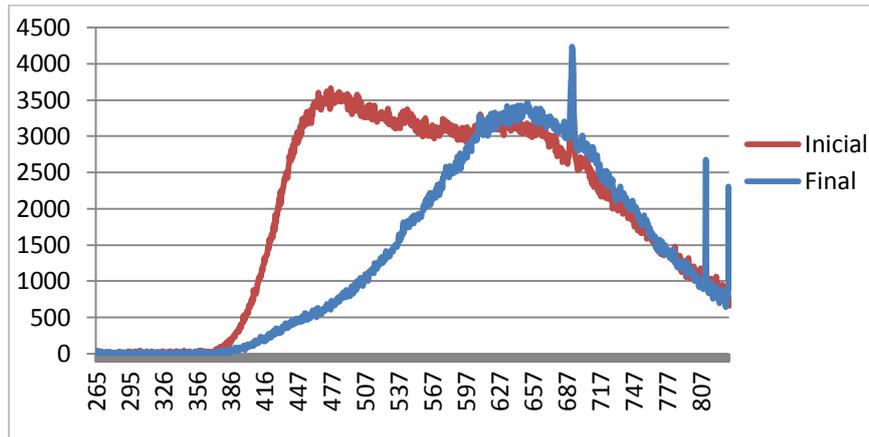


Figura 113 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra Pan 163.

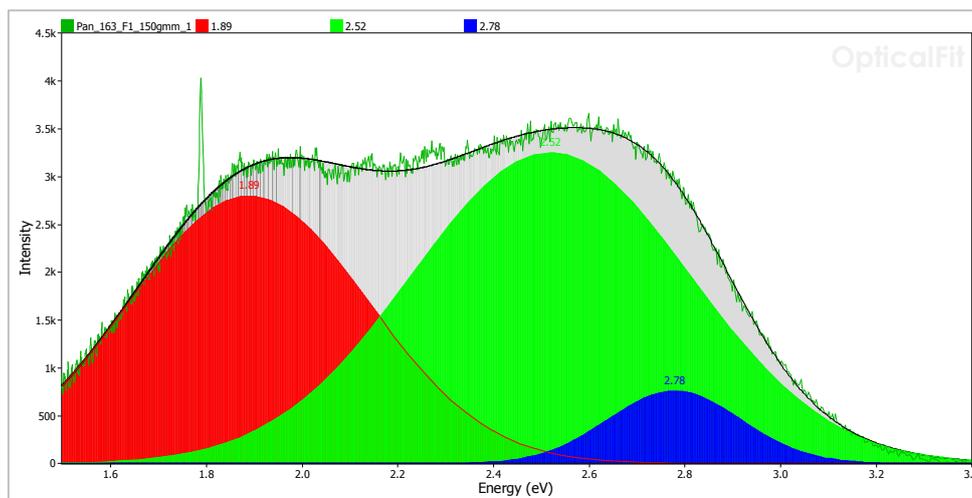


Figura 114 – Modelação do espectro inicial do quartzo da amostra Pan 163.

Amostra VC45

O quartzo da amostra VC45, granito cisalhado, apresentou cores de luminescência iniciais que variavam entre o azul escuro e o azul com tonalidades violeta (Figura 115), uniforme dentro dos grãos. Estas cores foram variando lentamente ao longo da exposição, passando o quartzo no final a exibir uma cor mais escura com tons semelhantes aos iniciais (Figura 116). As fraturas observadas em luz natural

apresentaram ao longo de toda análise tonalidades mais claras que as do quartzo, na maior parte dos casos azul claro.

Na mesma amostra foram também observados feldspatos com cores de luminescência azul clara e apatites com cores de luminescência em tons de amarelo.

O espectro inicial do quartzo apresentava uma predominância nas emissões da região do vermelho (Figura 117). A sobreposição do espectro do feldspato ao espectro final do quartzo, visível aos 420 nm e na zona final do espectro (pico em torno dos 860 nm relativo à emissão do Pb^+), impossibilitou a comparação entre o espectro inicial e o final, pelo que não se conseguiu obter informação acerca da sua evolução durante a exposição ao feixe de eletrões.

A modelação do espectro inicial do quartzo revelou quatro bandas de emissão situadas aos 1.78, 2.19, 2.53 e 2.80 eV (Figura 118).

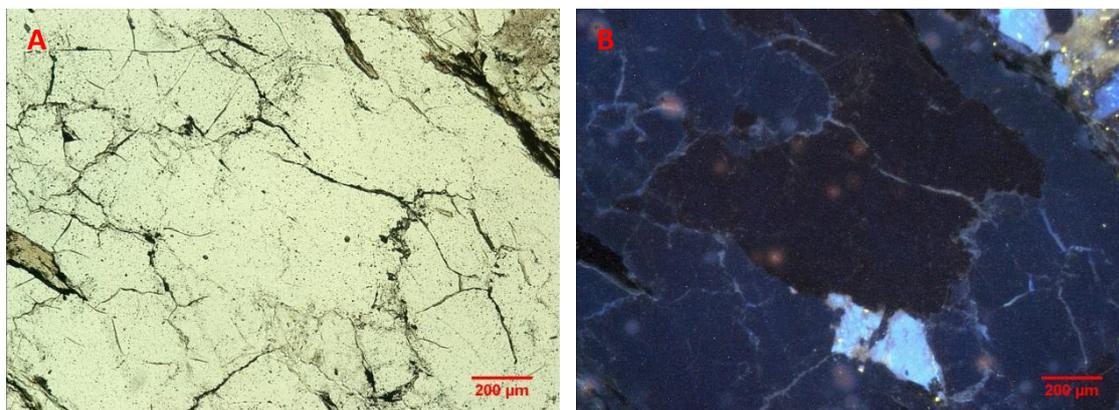


Figura 115 – Granito Cisalhado da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observam diversas fraturas no quartzo, alguns feldspatos e micas. (B) Imagem em CL da cor inicial do quartzo azul escura, distinguindo-se da luminescência azul clara dos feldspatos.

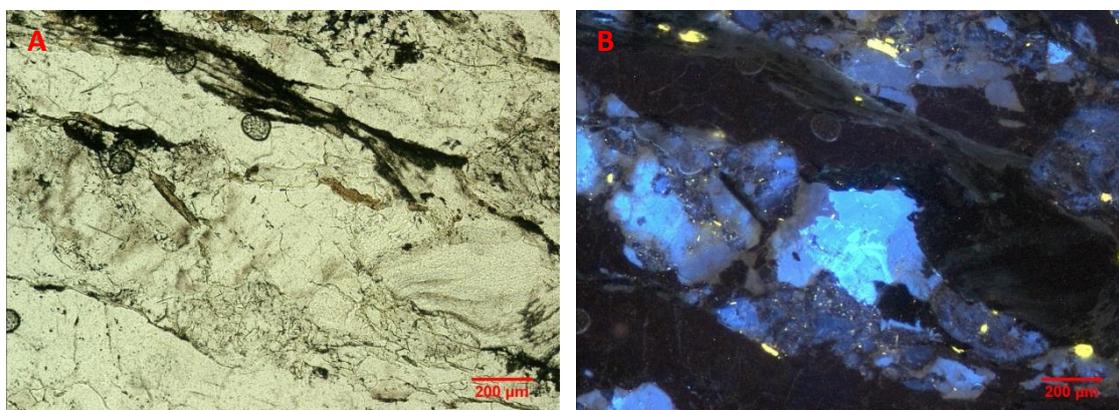


Figura 116 – Granito Cisalhado da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa quartzo, feldspatos e micas. (B) Imagem em CL onde se observa o quartzo com uma luminescência azul violeta, feldspatos com cor azul claro e apatite com luminescência amarelo forte.

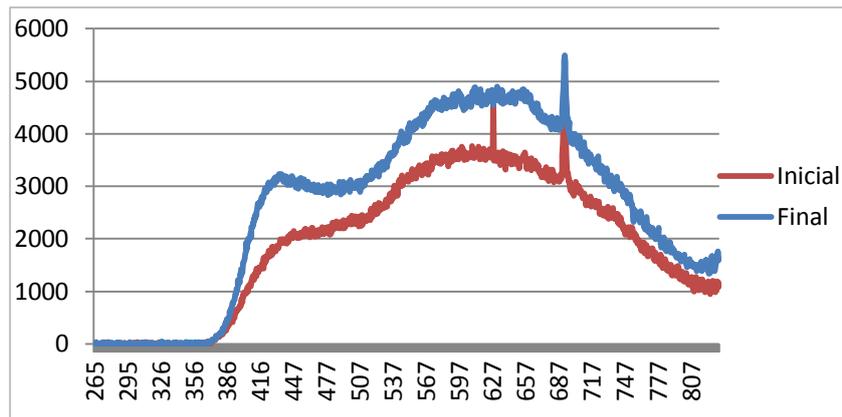


Figura 117 – Comparação do espectro inicial e final do quartzo da amostra VC45.

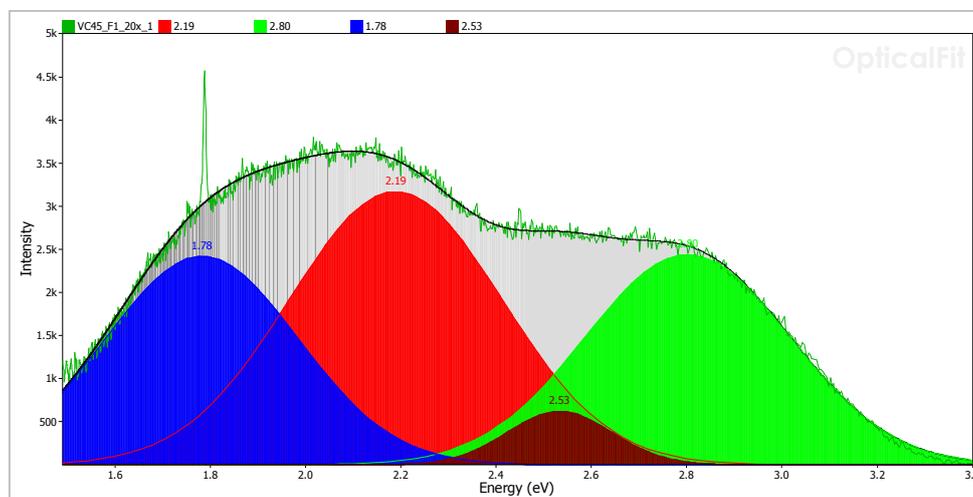


Figura 118 – Modelação do espectro inicial do quartzo da amostra VC45.

Amostra VC27a

O quartzo da amostra VC27a, granito de duas micas, apresentou uma luminescência inicial azul escura e uniforme dentro dos grãos (Figura 119). Durante a análise essa cor foi-se alterando gradualmente e o quartzo passou a exibir uma luminescência castanho avermelhada (Figura 120). As fraturas visíveis a luz natural apresentaram sempre uma luminescência diferente do quartzo em tons de castanhos e por vezes azul claro.

Foi possível observar feldspato com luminescência azul clara quando não se encontrava alterado (Figura 120) e com luminescência de tons variados quando se encontrava alterado.

Tal como na amostra anterior, VC45, o espectro final do quartzo foi adquirido numa zona onde a luminescência do feldspato se sobrepôs ao do quartzo (Figura 121), pelo que não foi possível detalhar o comportamento luminescente do quartzo durante a exposição ao feixe de eletrões.

A modelação do espectro inicial do quartzo revelou três bandas de emissão situadas aos 1.79, 2.16 e 2.82 eV (Figura 122).

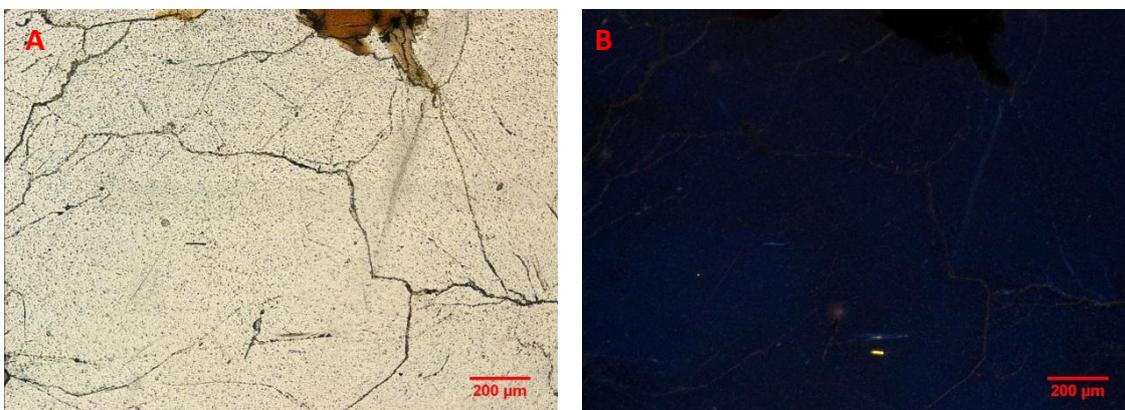


Figura 119 – Granito de duas micas da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observam diversas fraturas no sei do quartzo e biotite. (B) Imagem em CL onde se observa a cor inicial do quartzo azul-escura.

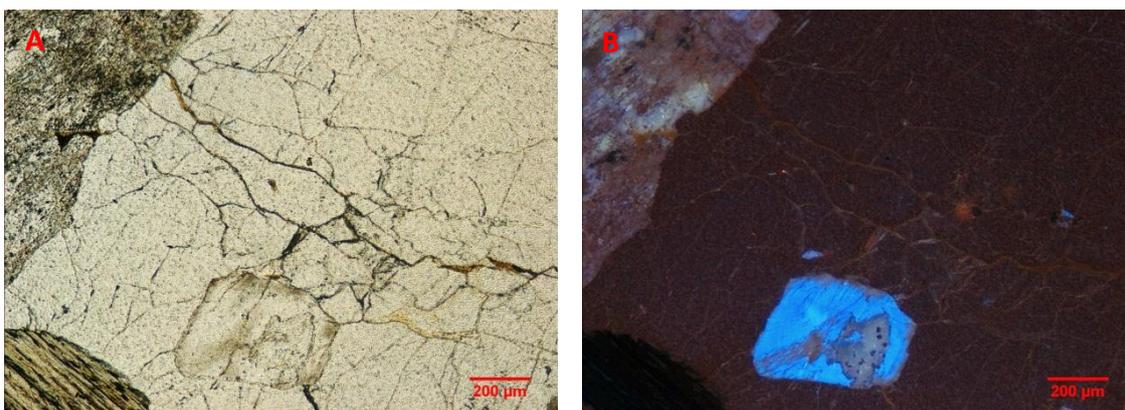


Figura 120 – Granito de duas micas da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa o quartzo muito fraturado, feldspato e biotite. (B) Imagem em CL da cor final do quartzo castanho avermelhada de onde sobressai o grão de feldspato com um luminescência azul-clara.

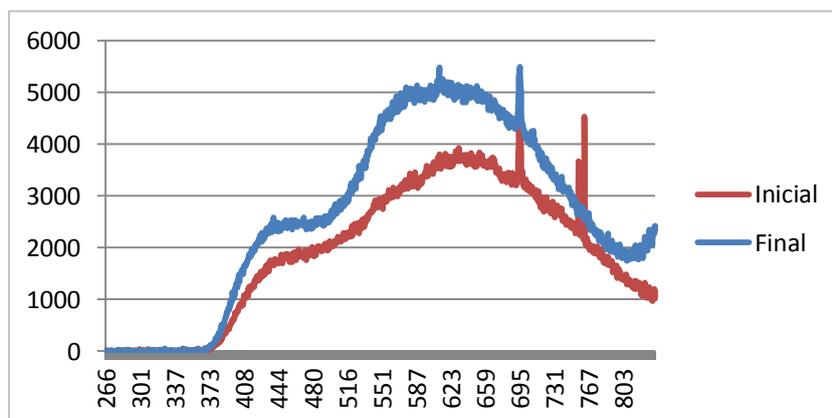


Figura 121 – Comparação entre o espectro inicial e final do quartzo da amostra VC27a.

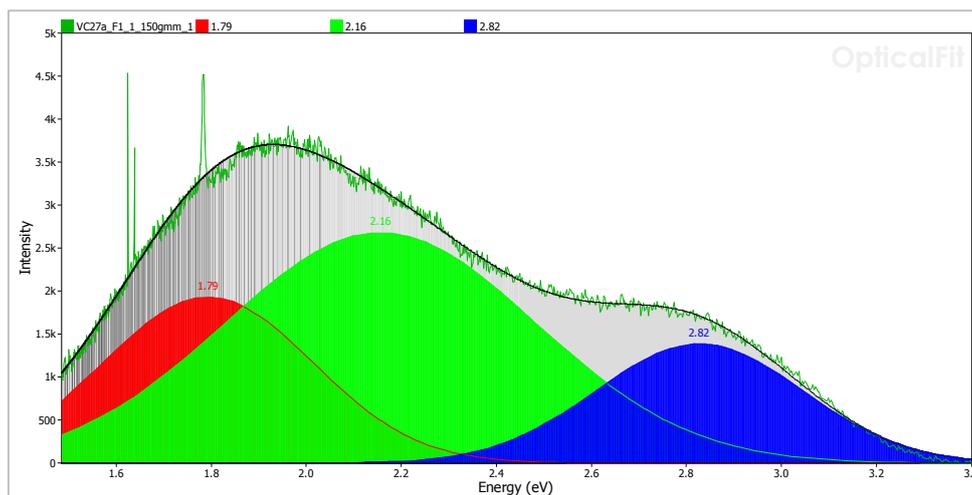


Figura 122 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra VC27a.

Amostra VC17

O quartzo da amostra VC17, aplito-pegmatito, apresentou uma cor inicial azul-escura com tons violeta e uniforme dentro dos grãos (Figura 123). Ao longo da análise essa cor foi-se alterando e o quartzo passou a exibir uma luminescência em tons castanho avermelhados (Figura 124). As fraturas e os planos de inclusões fluídas visíveis em luz natural apresentaram sempre uma luminescência mais clara que o quartzo.

A comparação do espectro inicial com o espectro final (Figura 125) revelou uma diminuição da componente de emissão na região do azul e um aumento da emissão na região do vermelho durante a exposição ao feixe de elétrons.

A modelação do espectro inicial (Figura 126) mostrou quatro bandas de emissão localizadas aos 1.83, 2.23, 2.58 e 2.84 eV.

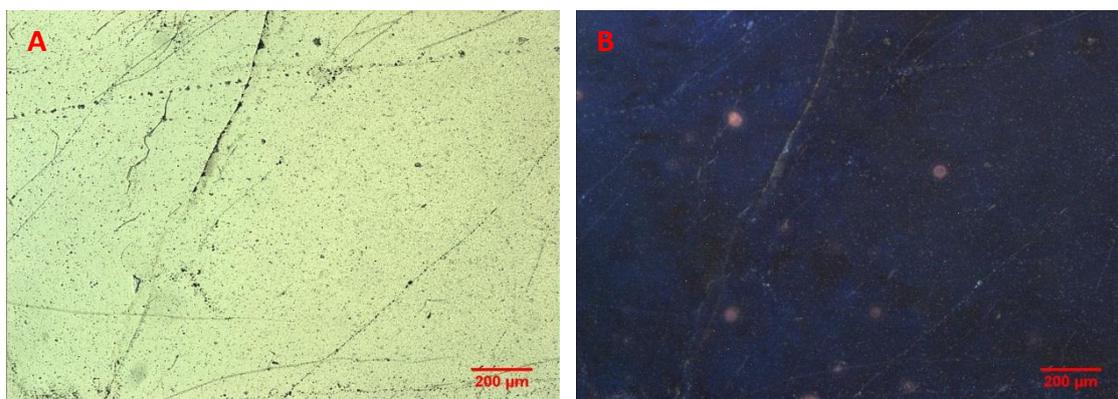


Figura 123 – Quartzo do aplito-pegmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observam vários PIF associados às fraturas. (B) Imagem de CL em que se observa a cor de luminescência inicial do quartzo azul escura com tons mais claros nas zonas das fraturas e inclusões fluídas.

Aplicação da catodoluminescência ao estudo do quartzo

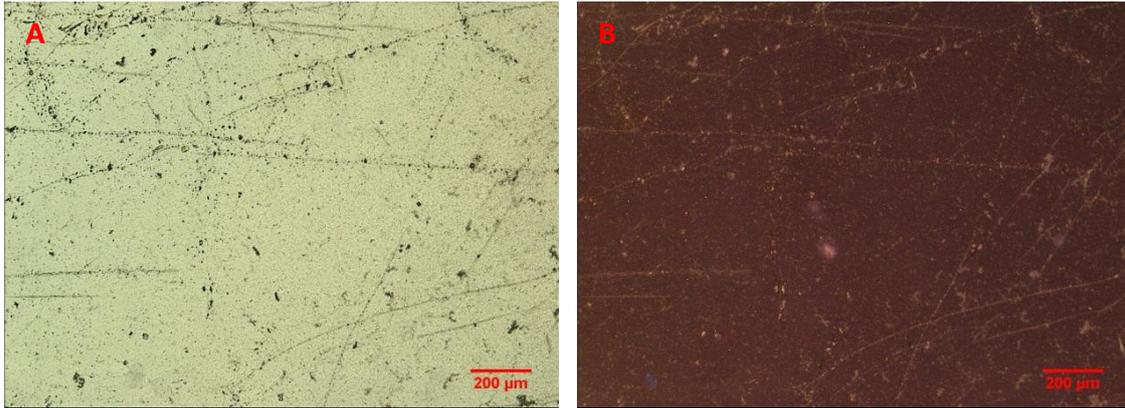


Figura 124 – Quartzo do aplito-pegmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural do quartzo com aspeto semelhante à Figura 123. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de luminescência final do quartzo castanho avermelhada, com variação da tonalidade nas zonas onde ocorrem inclusões fluidas e fraturas.

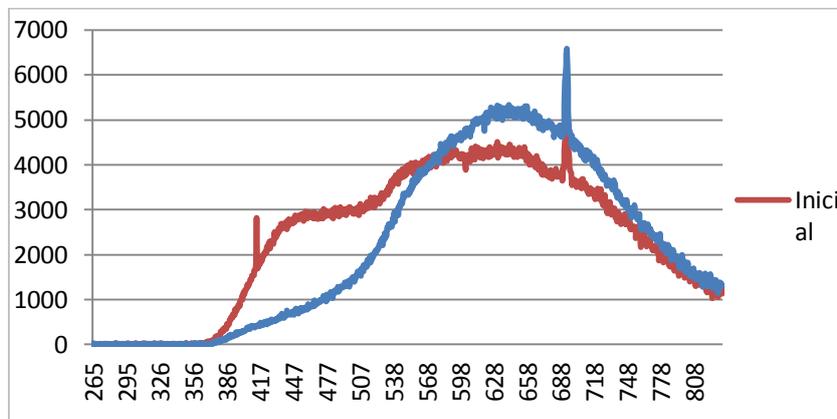


Figura 125 – Comparação entre o espectro inicial e o espectro final do quartzo da amostra VC17.

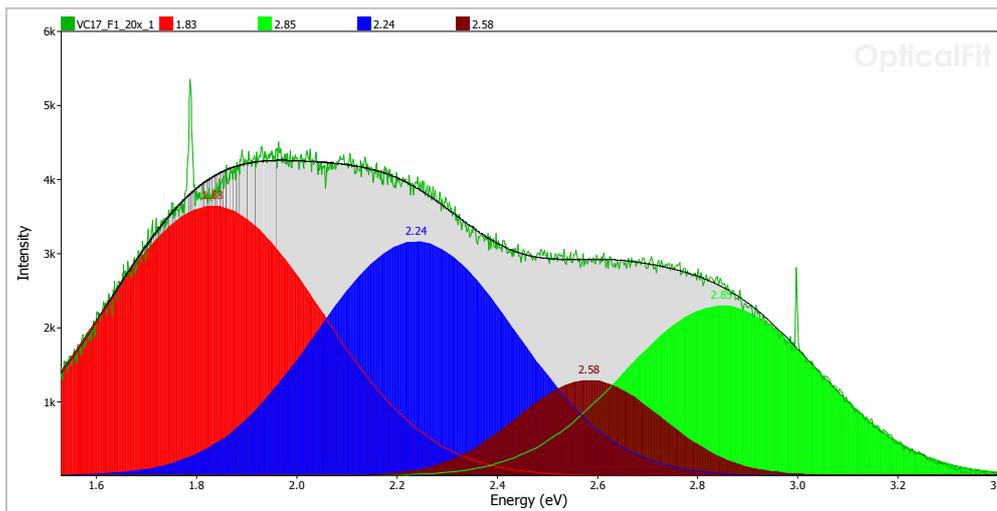


Figura 126 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo da amostra VC17.

Amostra FM22

O quartzo da amostra FM22, migmatito, foi o único a apresentar uma cor de luminescência inicial verde acastanhada (Figura 127). Esta luminescência apresentava-se uniforme dentro dos grãos. A cor inicial manteve-se mais ou menos intacta, tendo apenas escurecido um pouco para tons mais acastanhados (Figura 128).

Nesta amostra também foram observados feldspatos e apatites com luminescência muito forte em tons azul claros e amarelo forte respetivamente. A quantidade elevada destes dois minerais não permitiu a aquisição de espetros do quartzo sem que ocorresse sobreposição das emissões luminescentes (Figura 129). Deste modo, não foi possível detalhar o comportamento do espetro do quartzo ao longo da análise e quais as bandas de emissão predominantes.

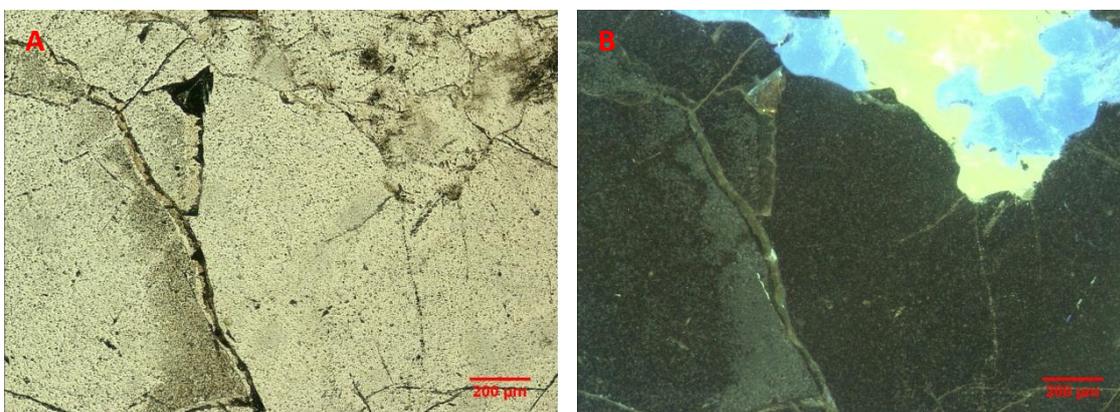


Figura 127 – Migmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo fraturado, por vezes fraturas abertas. (B) Imagem de CL mostrando a cor inicial do quartzo em tons verde acastanhados.

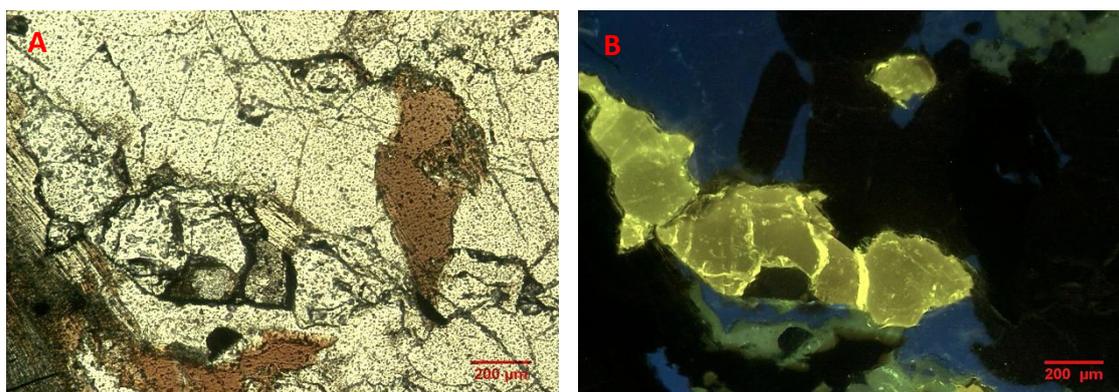


Figura 128 – Migmatito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural onde se observa quartzo, feldspato, biotite e apatite. (B) Imagem em CL em que se observa a apatite com cor de CL amarela, feldspato com CL azul e o quartzo com cor final de CL castanho avermelhado.

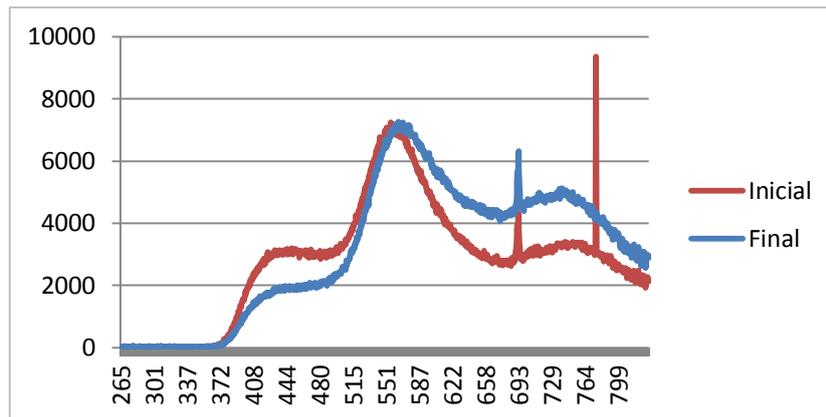


Figura 129 – Comparação do espectro inicial com o final do quartzo da amostra FM22.

Amostra FM6B

O quartzo da amostra FM6B, diatexito, apresentou uma luminescência inicial azul escura (Figura 130 e 131), uniforme dentro dos grãos. Apenas as fraturas, observáveis em luz natural, apresentaram uma cor de CL distinta do quartzo em tons acastanhados. Esta luminescência inicial foi-se alterando lentamente ao longo da análise, originando uma cor de CL castanho avermelhada.

Esta amostra era rica em feldspatos e apatites com luminescências com cores de CL azul claro e amarelo, respetivamente (Figura 130 e 131). A quantidade elevada destes dois minerais e a sua forte luminescência não permitiu a aquisição de espectros do quartzo sem que ocorresse sobreposição das emissões, principalmente do feldspato. Na figura 131 observa-se essa sobreposição no final do espectro, relacionada com a emissão do feldspato aos 860 nm devido ao ião Pb^{+} .

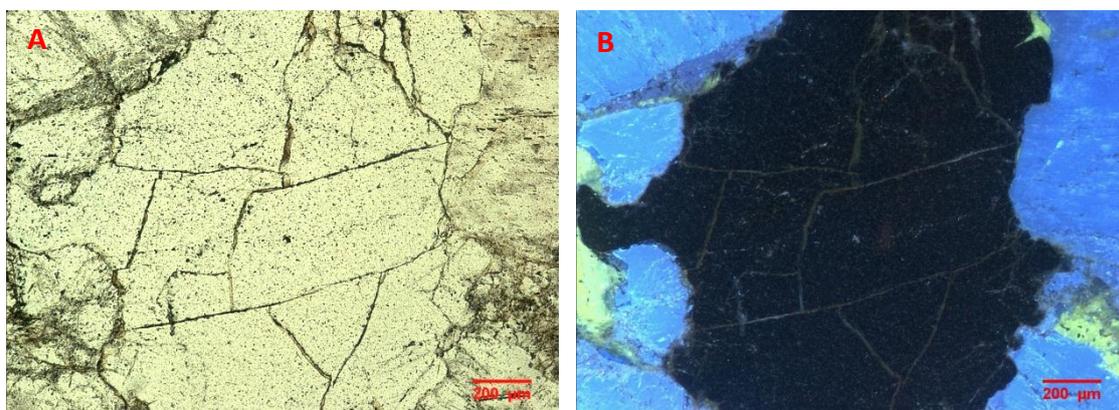


Figura 130 – Diatexito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observam o quartzo muito fraturado e feldspatos. (B) Imagem em CL em que se observa a cor de CL inicial azul escura, com as fraturas com cor de CL castanha.

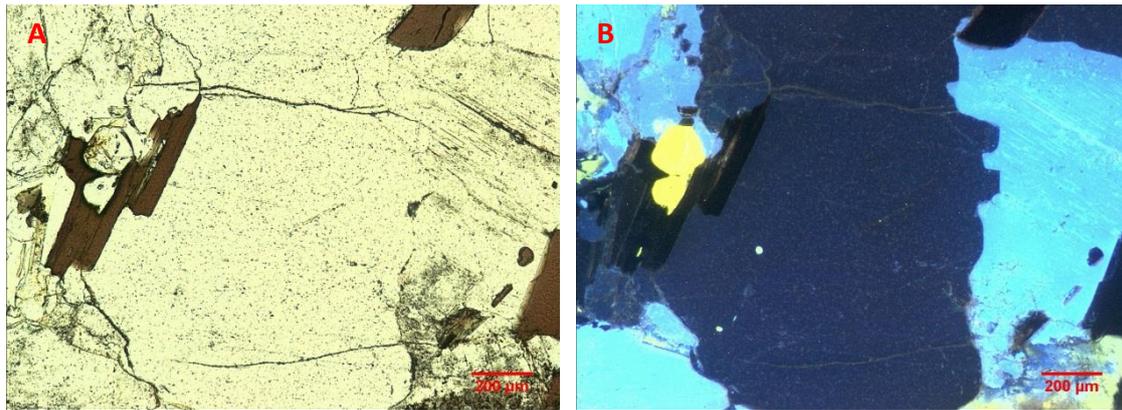


Figura 131 – Diatexito da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. (A) Imagem em luz natural em que se observa quartzo, feldspato, apatite e micas. (B) Imagem em CL correspondente à cor de CL inicial do quartzo azul escura com as fraturas com cor de CL castanha.

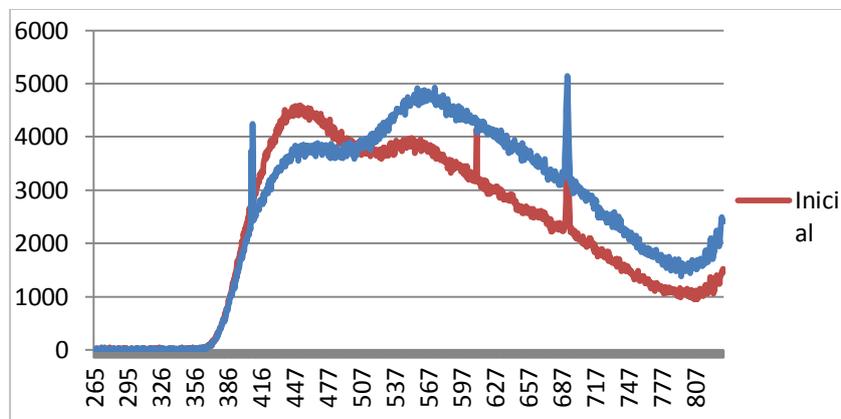


Figura 132 – Comparação do espectro inicial com o final do quartzo da amostra FM6B.

Amostra 11

O quartzo do granito do Porto, amostra 11, apresentou uma cor inicial azul violeta sem zonamentos (Figura 133). A cor durante a análise apenas escureceu ganhando um tom violeta mais escuro que o inicial com tendência a castanho (Figura 134). As fraturas observáveis em luz natural e as inclusões fluídas, regra geral, apresentaram uma luminescência em tons mais claros que a do quartzo.

A comparação do espectro inicial com espectro final (Figura 135) do quartzo do granito mostrou que o espectro quase não variou com a exposição ao feixe de eletrões.

A modelação do espectro inicial revelou a existência de quatro bandas de emissão, localizadas aos 1.83, 2,18, 2.48, 2.80 eV (Figura 136).

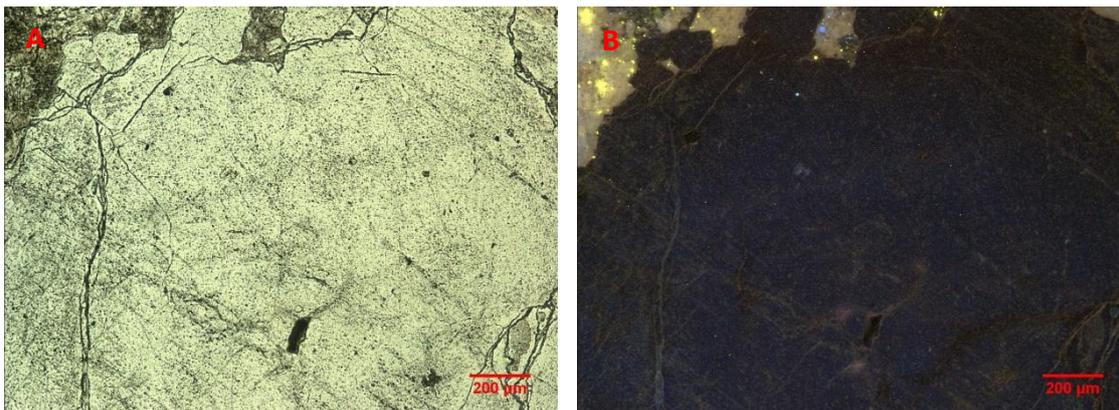


Figura 133 – Granito do Porto. (A) Imagem em luz natural onde se observa o quartzo com algumas fraturas e inclusões fluidas e feldspato. (B) Imagem em CL correspondente à cor inicial do quartzo azul escura com variação de cor na zona das fraturas e das inclusões fluidas.

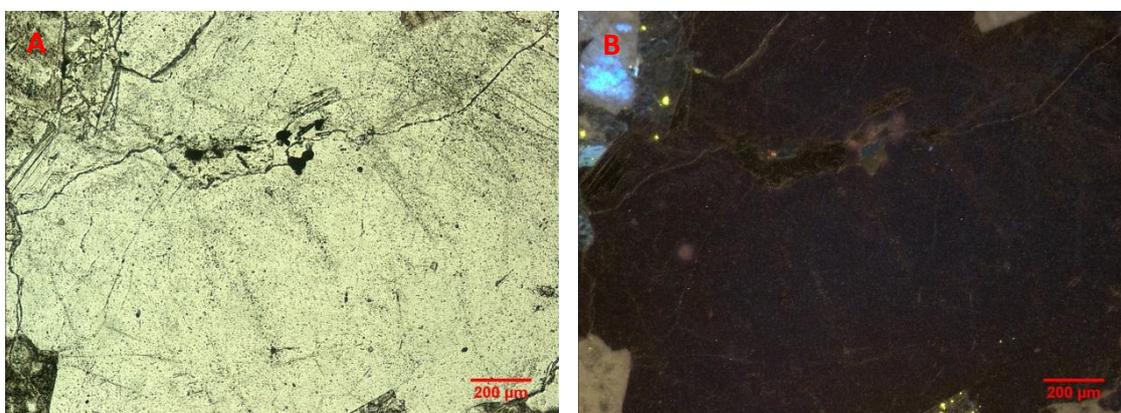


Figura 134 – Granito do Porto. (A) Imagem em luz natural em que se observam características do semelhantes à Figura 133. (B) Imagem em CL em que se observa o quartzo com uma cor de CL violeta mais escura e feldspatos alterados no canto superior esquerdo.

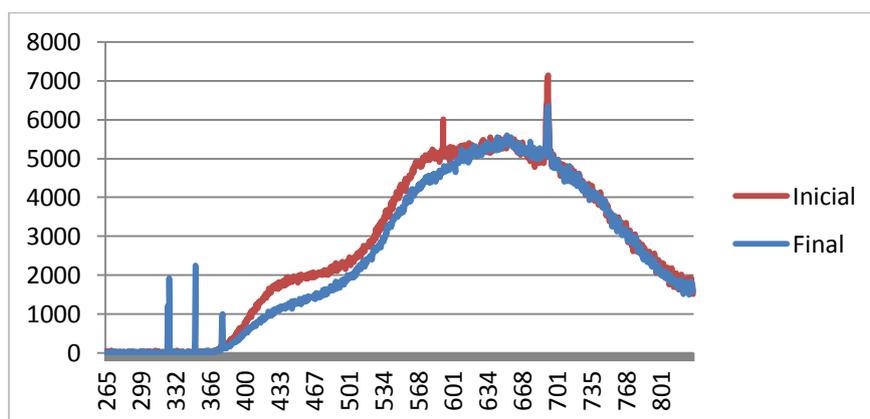


Figura 135 – Comparação do espectro inicial com o espectro final do quartzo do granito do Porto.

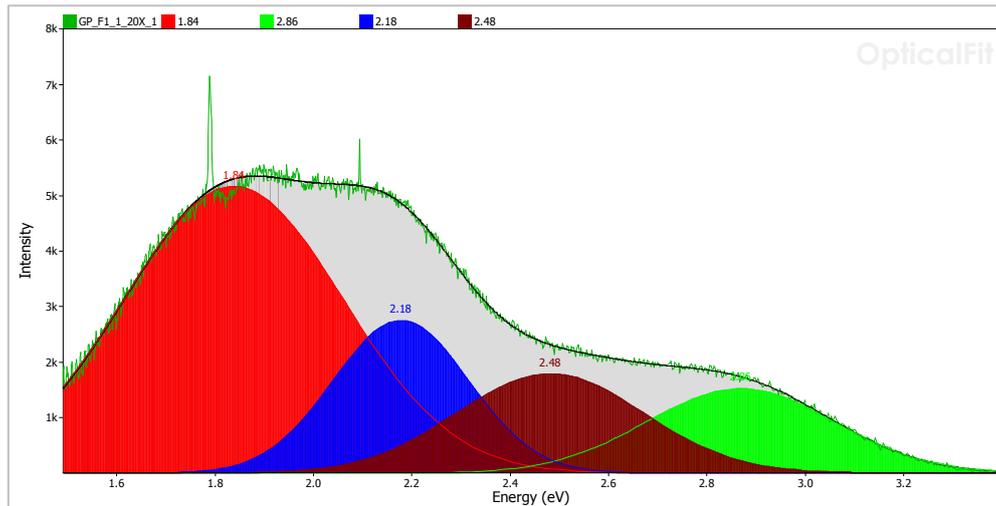


Figura 136 – Modelação do espectro de emissão inicial do quartzo do granito do Porto.

Amostra cristal de quartzo

O cristal de quartzo apresentou uma luminescência inicial azul escura uniforme dentro do cristal. Esta rapidamente se alterou e este passou a apresentar uma luminescência em tom castanho avermelhado.

A comparação do espectro inicial com o espectro final do cristal de quartzo revelou uma diminuição da emissão na região do azul e um aumento na emissão na região do vermelho durante a exposição ao feixe de eletrões (Figura 137).

A modelação do espectro inicial do cristal de quartzo revelou a presença de três bandas de emissão dominantes aos 1.88 e 2.5 e 3.01 eV (Figura 138).

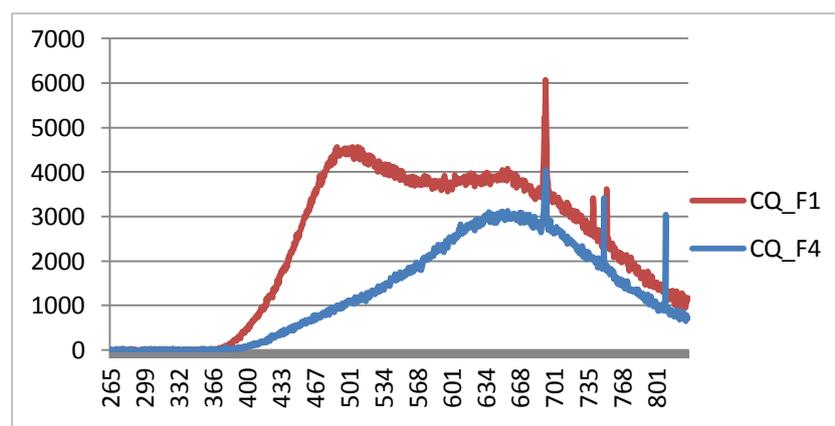


Figura 137 – Comparação do espectro inicial e final do cristal de quartzo.

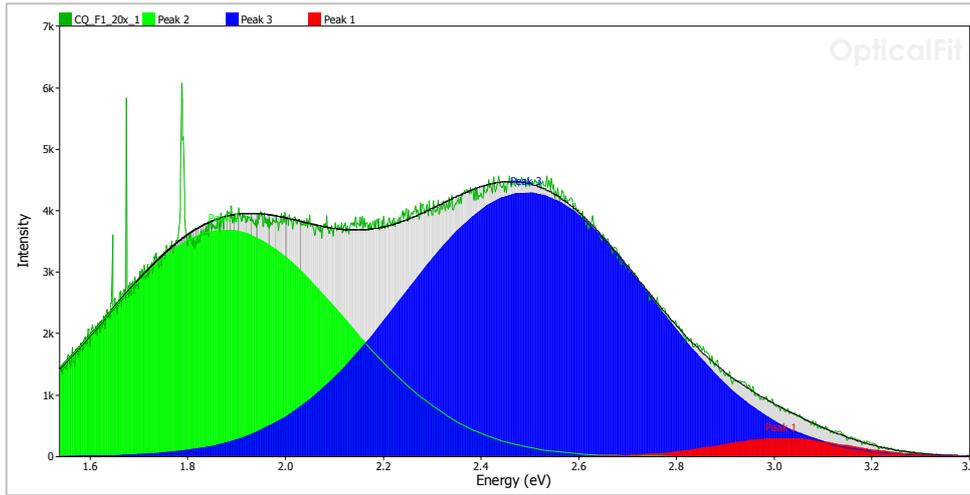


Figura 138 – Modelação do espetro de emissão inicial do cristal de quartzo.

Discussão e Conclusões

Capítulo 5. Discussão e Conclusões

Neste capítulo será apresentada uma discussão dos resultados obtidos, bem como as conclusões retiradas ao longo das diferentes fases deste trabalho.

5.1. A catodoluminescência

Os fundamentos teóricos apresentados acerca do fenómeno de catodoluminescência permitiram perceber conceitos fundamentais para a utilização desta técnica e desenvolver uma capacidade crítica para análise dos resultados que podem ser obtidos na sua aplicação ao estudo do quartzo.

A catodoluminescência (CL) é um fenómeno comum nos materiais, semicondutores e isoladores, que resulta de um conjunto de processos físicos após a excitação por um feixe de eletrões em vácuo. Embora seja um processo físico complexo pode ser resumido a três passos fundamentais: (1) absorção da energia de excitação com estimulação dos átomos da matéria (eletrões passam para a banda de condução), (2) transformação e transferência de energia e (3) emissão de luz (fotões) com regresso a um estado não-excitado (eletrões regressam à banda de valência).

O regresso dos eletrões excitados da banda de condução, no caso do quartzo, vai estar fortemente influenciado pela presença de defeitos estruturais (ativadores) que originam e ocupam níveis discretos de energia discretos dentro da banda proibida. Os eletrões ao regressarem podem ficar temporariamente presos nesses níveis e quando se libertam emitem uma energia característica do ativador e não da estrutura, como aconteceria numa transição direta entre a banda de condução e a banda de valência. Os principais defeitos estruturais do quartzo responsáveis pela luminescência são os defeitos pontuais que podem estar relacionados com impurezas ou com centros desocupados de oxigénio ou de sílica.

O facto da luminescência do quartzo ser dominada por defeitos estruturais vai implicar uma forte influência do campo do cristal pois estes encontram-se intimamente ligados com a estrutura, ou seja, os níveis onde ocorrem as transições radiativas estão fortemente influenciados pela estrutura envolvente. O campo do cristal, no caso do quartzo o ambiente local em torno dos defeitos, influencia a divisão dos níveis eletrónicos em subníveis de acordo com a força que esse exerce. Essas divisões por sua vez vão afetar diretamente o *Stokes Shift* (diferença entre a banda de absorção e banda de emissão) e conseqüentemente a posição e largura das bandas. Em sùmula, as variações na força do campo do cristal implicam variações no *Stokes Shift* e variações na posição e largura das bandas. No caso do quartzo, este fator vai dificultar a

interpretação dos espectros, visto que estes são compostos por diversas bandas sobrepostas por vezes muito próximas.

Além da influência do campo do cristal no processo luminescente podemos ter outros fatores que condicionem a emissão, como os processos de interação entre elementos ativadores e a própria interação do feixe de elétrons com a estrutura cristalina que provoca alterações nos defeitos cristalinos.

A luminescência do quartzo, embora seja normalmente fraca, está diretamente relacionada com as condições de formação e por esta razão é possível estabelecer relações entre as cores, o *fabric* de CL, os espectros e a gênese deste mineral. Regra geral, existem tendências que têm sido observadas e estudadas ao longo dos tempos, embora nem sempre sejam aplicáveis. Desta forma, é necessário ter em conta que a gênese do quartzo, tal como qualquer outro mineral, resulta de processos complexos que podem originar variações estruturais de cristal para cristal o que se reflete no comportamento luminescente.

5.2. Equipamento HC3-LM com espectrómetro

A operacionalização do equipamento foi a parte mais importante da presente dissertação, pois tal como referido anteriormente, à data do seu início a componente de espectrometria não se encontrava em funcionamento. No entanto, a operacionalização não se restringiu à resolução desse problema, durante esta foram desenvolvidas formas de sistematização das análises, manutenção do equipamento e de análise dos espectros.

Numa primeira fase foi realizado um estudo detalhado do equipamento, do *software* associado (Winspec32), dos fundamentos e métodos utilizados, para compreensão detalhada do seu modo de operação e das causas que poderiam estar na origem do problema do espectrómetro. Deste estudo, foi possível concluir que o problema estava ligado a uma configuração desadequada de *software*, que prontamente foi revertida e o espectrómetro passou a estar funcional. Após esta reconfiguração foi necessário a realização de uma calibração devido a um *offset* detetado na escala dos comprimentos de onda.

Foi também desenvolvido um importante trabalho para determinação do campo de análise. Este é um parâmetro muito importante para a realização das análises e não pode ser controlado pelo *software* de aquisição de espectros, WinSpec32, pois depende apenas da configuração física do equipamento. A determinação deste parâmetro estabeleceu quais os limites de análise do equipamento, possibilitando um maior rigor nas análises de espectrometria. No entanto, constatou-se que na análise de minerais com fraca luminescência, como é o caso do quartzo, o campo de análise pode não ser

suficiente para evitar a influência da luminescência de minerais vizinhos com emissões mais intensas, pois ocorrem fenómenos de difusão no interior da amostra. Nesse caso é necessário um maior cuidado e manter uma distância entre os minerais de mais ou menos 1,9cm ou recorrer a um equipamento MEV-CL.

Além da reconfiguração do *software*, calibração do espectrógrafo e determinação do campo de análise o sistema de espectrometria de CL associada ao equipamento HC3-LM foi valorizado pela aquisição de um *software* de apoio à análise e interpretação de resultados, o OpticalFit.

No que toca ao sistema de aquisição de imagens, foi desenvolvido um sistema mais prático de para aplicação de escala às imagens, visto que o *software* utilizado para aquisição de imagens não possui essa funcionalidade.

A operacionalização do equipamento permitiu não só a compreensão deste e dos métodos mas também o desenvolvimento do equipamento no sentido da sistematização das análises e da interpretação dos resultados, valorizando assim toda a estrutura.

5.3. Aplicação ao estudo dos quartzos

Os quartzos apresentaram cores de CL iniciais em tons de azul, à excepção do quartzo do migmatito (FM22) que apresentou uma cor inicial verde acastanhado e alguns grãos de quartzo do quartzito da amostra H6a que apresentaram uma cor inicial em tons castanhos (Quadro 6).

No geral, todos os quartzos perderam a sua cor inicial durante a exposição ao feixe de eletrões apresentando no final das análises cores mais escuras. No entanto, este processo não ocorreu da mesma forma para todos os quartzos, sendo que alguns perderam a luminescência de forma gradual e outros perderam muito rapidamente, poucos segundos depois de se iniciar a exposição ao feixe. Este comportamento luminescente transitório, característico de quartzos de origem hidrotermal, foi observado nas amostras 8B, 30B, encaixante da H6a (alguns grãos de quartzo no quartzito), no quartzo da Panasqueira e no cristal de quartzo do pegmatito granítico. As restantes amostras de quartzo de origem ígnea e metamórfica apresentaram uma luminescência mais estável com uma queda gradual com a exposição ao feixe de eletrões.

A comparação dos espectros iniciais com os espectros finais, quando possível, corroborou as observações realizadas, ou seja, alguns quartzos apresentaram pouca variação nas bandas de emissão, quartzos ígneos e metamórficos, enquanto noutros observou-se uma queda brusca na emissão na região do azul, quartzos hidrotermais.

As cores de CL, os comportamentos observados e o comportamento dos espectros ao longo da exposição ao feixe de elétrons estão de acordo com a classificação e as observações feitas por Götze *et al.* (2001), em que os quartzos de mais alta temperatura apresentam uma luminescência mais estável e os quartzos hidrotermais apresentam uma luminescência de azul curta vida, consequência da diminuição da emissão na região do azul (abaixo dos 400nm e aos 500nm) e aumento da emissão na região do vermelho (650 nm). Com o equipamento HC3-LM não é possível obter espectros de emissão na região do UV devido aos fenómenos de absorção do vidro e por esta razão não foi possível visualizar se ocorria decréscimo da emissão abaixo do 400nm.

De acordo, com Ramseyer & Mullis (1990) a luminescência de curta-vida do quartzo hidrotermal pode ser recuperada através do aquecimento das amostras. No entanto, nas duas experiências de tratamento térmico realizadas as amostras ficaram danificadas, não sendo possível confirmar a possibilidade de recuperar a cor. Caso se confirmasse, este seria um ponto importante em análises futuras dado que o equipamento HC3-LM apenas permite efetuar um tipo de análise de cada vez (observação, aquisição de espectros, captura de imagens) e as amostras poderiam ser aquecidas para nova análise das propriedades iniciais.

Em algumas amostras o contraste das cores de CL permitiu a visualização de zonamentos, halos de alteração em torno de zircões e uma variação da cor de CL na onde se encontravam inclusões fluídas possivelmente devido a alteração em torno destas e algumas texturas possivelmente relacionadas com a migração de fluídos (Quadro 6).

Os zonamentos observados na amostra H6a são semelhantes aos descritos por Couto *et al.* (2010) em filões de quartzo epitermais de Ribeiro da Lomba.

De acordo com Müller (2000) os halos em torno das inclusões fluídas podem estar relacionados com uma quantidade menor de elementos ativadores ou de defeitos intrínsecos nessa zona, enquanto os halos em torno dos zircões estão relacionados com a radiação α que causa modificação e formação de centros de defeito no quartzo. Nas amostras observadas os halos em torno dos zircões eram facilmente identificados por apresentarem uma cor de luminescência rosada, distinta da cor do quartzo. No que toca aos halos em torno das inclusões fluídas, o que se observava na maior parte dos casos era essencialmente uma variação de cor de CL do quartzo na zona onde se sabiam estar as inclusões.

Quadro 6 – Resumo das análises de CL do quartzo.

Amostra	Descrição		Cor CI inicial	Cor CI final
8B	Filão de quartzo		Azul escuro ³	Castanho avermelhado
30B	Veio de quartzo concordante	Qz "limpo"	Azul escuro ^{1,3}	Castanho avermelhado
		Qz "sujo"	Azul escuro e verde acinzentado ³	Castanho avermelhado
H6a	<i>Stockwork</i>	Filonete	Tons de azul e bege ¹ Amarelo acastanhado	Cor igual à inicial
		Quartzito	Tons de azul e castanho ³	Castanho avermelhado
Folgosa	Quartzito		Azul escuro ³	Castanho avermelhado
60RS	Granito albitizado	Granito	Azul esverdeado ³	Castanho avermelhado
		Filonete	Azul escuro a azul forte ^{1,3}	Tons mais escuros que os iniciais
Pan50	Quartzo associado aos óxidos		Azul escuro ³	Castanho avermelhado com alguns tons azuis
Pan110	Quartzo associado aos óxidos		Azul forte a violeta ^{1,3}	Castanho
Pan120	Quartzo associado aos óxidos		Azul escuro ^{2,3,4}	Castanho com tons violeta
Pan200	Quartzo associado aos óxidos		Azul forte ^{2,4}	Violeta/castanho avermelhado
Pan5S	Quartzo associado aos sulfuretos		Azul forte a azul escuro	Violeta a castanho avermelhado
Pan6S	Quartzo associado aos sulfuretos		Azul escuro ²	Castanho avermelhado com alguns tons azuis
Pan7S	Quartzo associado aos sulfuretos		Azul escuro ²	Castanho avermelhado
Pan163	Quartzo associado aos sulfuretos		Azul escuro a azul violeta ^{1,4}	Castanho avermelhado com alguns tons azuis
VC45	Granito cisalhado		Azul escuro a azul violeta	Violeta escuro
VC27a	Granito de duas micas		Azul escuro	Castanho avermelhado
VC17	Aplito-pegmatito		Azul escuro a violeta ³	Castanho avermelhado
FM22	Migmatito		Verde acastanhado	Castanho esverdeado
FM6b	Diatexito		Azul escuro	Castanho avermelhado
11	Granito do Porto		Azul violeta ³	Violeta escuro
CQ	Cristal de quartzo		Azul escuro	Castanho avermelhado

Estruturas: 1 – Zonamentos, 3 - Texturas relacionadas com a migração de fluídos?, 4 - Halos de alteração em torno de inclusões fluídas?, 5- Halos de alteração em torno de zircões

Nas amostras cujos espectros de emissão inicial do quartzo não foram afetados pela luminescência de minerais adjacentes, foi possível determinar quais as bandas de emissão presentes em cada um dos espectros a partir de uma modelação com curvas gaussianas no *software* OpticalFit, (Quadro 7).

No total foram encontradas seis bandas de emissão, embora cada espectro apresentasse no máximo quatro bandas.

A banda situada aos 2.8 eV (450nm), associada a uma recombinação de um centro de defeito E' com um excitação auto aprisionado, apenas não foi encontrada na amostra 8B, o que seria de esperar visto ser uma banda de emissão comum em todos os tipos de quartzo.

No geral, além da banda situada aos 2.8 eV, os quartzos de origem ígnea apresentaram uma banda aos 1.7 eV relacionada com o Fe⁺ e uma banda aos 2.1 eV relacionada com o defeito tipo E', enquanto os quartzos hidrotermais apresentaram uma banda aos 1.91 eV causada pelo NBOHC e uma aos 2.45 eV, relacionada com iões intersticiais de impurezas. No entanto, existem exceções às tendências gerais detetadas. É de salientar também que os espectros dos quartzos hidrotermais eram geralmente menos complexos, com bandas mais evidentes, enquanto os espectros dos quartzos ígneos eram mais complexos com bandas mais amplas e menos evidentes.

A amostra 8B apresenta as bandas que marcam a tendência dos quartzos hidrotermais, mas também, uma banda aos 1.97 eV, que não ocorre em mais nenhuma amostra. No entanto, essa banda de emissão pode não ter um significado relevante, pois o espectro é claramente idêntico ao dos restantes quartzos hidrotermais. Tanto a amostra VC17, quartzo de um aplito-pegmatito, como a amostra 11 apresentam as bandas encontradas nos quartzos ígneos e além destas, a banda aos 2.58 eV, encontrada nos quartzos hidrotermais. Contudo, ambos os espectros têm um aspeto mais semelhante aos espectros dos quartzos ígneos, com bandas muito amplas.

Os resultados obtidos para os quartzos hidrotermais estão de acordo com que está descrito na bibliografia, pois foram encontradas duas bandas de emissão comuns a todos os tipos de quartzo (1.91 eV – 650nm e 2.8 eV – 450nm), e uma banda que apenas aparece em quartzo de origem pegmatítica ou hidrotermal (2.45 eV). Além disso, corroboram as observações efetuadas e a comparação dos espectros iniciais com os finais, pois estes quartzos apresentaram uma variação muito rápida na cor inicial que em termos espectrais se traduziu numa diminuição das bandas de emissão na região do azul (500nm) e um aumento da emissão na região do vermelho (650nm).

Quanto aos quartzos ígneos, os resultados não são tão satisfatórios dado ter sido encontrada uma banda que apenas ocorre em certos tipos de quartzos de origem

hidrotermal (2.1eV – 580 nm), e não ter sido encontrada uma banda comum a este tipo de quartzos situada aos 1.91 eV. Contudo, é necessário ter em conta que os espetros destes quartzos apresentavam uma maior complexidade devido às amplas bandas, fazendo com que o ajuste com as curvas gaussianas seja mais complicado. Por esta razão, essas questões podem estar relacionadas com o ajuste. A adição de uma banda aos 2.1 eV pode muitas vezes facilitar o procedimento de ajuste (Götze – Comunicação pessoal), mesmo que não tenha um significado relevante como no presente caso. No que toca à banda dos 1.91 eV, pode haver duas explicações para esta não ter sido detetada. Uma delas relacionada com o ajuste feito pelo software e outra relacionado com uma sobreposição de bandas. Devido á ampla abertura à esquerda dos espetros destes quartzos, o *software* pode provocar um desvio para a esquerda de modo a obter um melhor ajuste, ou por outro lado as bandas obtidas em torno dos 1.8 eV podem resultar de uma sobreposição da banda aos 1.7 eV com a banda aos 1.91 eV (Götze – Comunicação pessoal).

Embora alguns dos resultados não estejam de acordo com o que está descrito na bibliografia e a quantidade de amostras estudadas tenha sido pequena, foi possível distinguir os quartzos hidrotermais dos restantes, pois estes apresentaram características distintivas tanto no comportamento luminescente observado como nos espetros.

Quadro 7 – Bandas de emissão presentes nos espetros da cor inicial, determinadas pela modelação com curvas gaussianas.

Bandas Amostra	1.7 eV	1.91 eV	1.97 eV	2.1 eV	2.45 eV	2.8 eV
8B	-	1.89	1.97	-	2.55	-
Fol	1.82	-	-	2.21	-	2.74
60 RS	1.85	-	-	2.24	-	2.71
Pan 50	-	1.9	-	-	2.38	2.78
Pan 110	-	1.94	-	-	2.43	2.8
Pan 120	-	1.87	-	-	2.5	3.04
Pan 200	-	1.88	-	-	2.49	2.88
Pan 5S	-	1.9	-	-	2.52	2.88
Pan 6S	-	1.88	-	-	2.5	3
Pan 163	-	1.89	-	-	2.52	2.78
VC45	1.78	-	-	2.19	2.53	2.8
VC27a	1.79	-	-	2.16	-	2.82
VC17	1.83	-	-	2.24	2.58	2.85
11	1.83	-	-	2.18	2.48	2.8
CQ	-	1.88	-	-	2.5	3.01

Considerações Finais

Considerações Finais

A catodoluminescência permite analisar os minerais e os materiais de uma forma que mais nenhuma outra técnica permite. A análise do seu sinal sob a forma de imagem permite a identificação de minerais, análise da sua estrutura, distribuição espacial, identificação de estruturas primárias e secundárias (zonamentos de crescimento, características de deformação, fracturações, circulação de fluídos, cicatrizações, etc.) e diferentes gerações do mesmo mineral. Fornece informações que podem ser utilizadas como guia para a utilização de técnicas analíticas mais dispendiosas, como é o caso da microsonda eletrónica. O sinal da catodoluminescência quando analisado sob a forma de espectros vai nos dar informações mais detalhadas acerca da estrutura dos cristais e presença de elementos traço, sua posição e sua valência.

O conhecimento destas potencialidades foi um fator de peso na motivação para a elaboração da presente dissertação, que tinha como objetivos principais operacionalizar o equipamento HC3-LM com espectrómetro do Centro de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e sua aplicação para o estudo do quartzo.

A operacionalização do equipamento de catodoluminescência HC3-LM com espectrómetro foi um processo pelo qual se conseguiu uma valorização da componente de imagem e o desenvolvimento da componente de espetrometria do referido equipamento. Deste modo, o equipamento está completamente operacional e preparado para a realização de análises sistemáticas e obtenção de resultados com qualidade, tanto ao nível da imagem como ao nível da espetrometria. Além disso, possui ferramentas de apoio à análise e interpretação dos resultados, nomeadamente o *software* de modulação de espectros OpticalFit. É de salientar também que são conhecidos os limites analíticos do equipamento, obtidos a partir da determinação do campo de análise.

A operacionalidade do equipamento, principalmente da componente de espetrometria, foi testada através da aplicação ao estudo do quartzo. Embora este seja um dos minerais mais difíceis de analisar em catodoluminescência, foi possível distinguir diferentes gerações desse mineral pela espetrometria e realizar uma boa caracterização estrutural e textural com a componente da imagem.

A dificuldade de análise do quartzo prende-se essencialmente com a análise dos seus espectros, pois a sua luminescência resulta essencialmente de defeitos cristalinos que sofrem uma forte influência do campo do cristal, dando origem a uma emissão espectral em forma de bandas amplas sobrepostas. No entanto, nem todos os minerais apresentam este comportamento e na maior parte dos casos a luminescência está

relacionada com elementos traço presentes na estrutura cristalina, tais como elementos terras raras, que originam picos bem definidos e permitem uma análise química do mineral a partir da sua luminescência. Um exemplo deste tipo de minerais que tem sido amplamente estudado por catodoluminescência para análise de assinaturas geoquímicas é a apatite.

Tendo em conta que o equipamento se encontra operacional, permite a obtenção de dados fiáveis e a utilização de todas as potencialidades dos estudos de catodoluminescência, é fundamental continuar a desenvolver a sua aplicação, não só para o estudo do quartzo mas também para o estudo de outros minerais e até mesmo de outros materiais.

Esperamos com a presente dissertação despertar o interesse de outros geólogos para a aplicação da catodoluminescência como técnica *standard*, tal como acontece em outros países. A catodoluminescência embora complexa tem comprovado ser uma ferramenta poderosa dentro das geociências e da qual se deve tirar máximo proveito. Foi também nosso objetivo criar condições para que o equipamento possa ser utilizado em continuidade.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- Almeida, A. (2001). Caracterização Geoquímica e Geocronológica do Granito de duas micas Sintectónico do Porto (NW de Portugal). *Actas do III Congresso Ibérico de Geoquímica e VIII Congresso de Geoquímica de Espanha* (pp. 311-315). Zaragoza: Instituto Geológico de Aragón.
- Almeida, A., Leterrier, J., Noronha, F., & Bertrand, J. (1998). U-Pb zircon e monazite geochronology of the Hercynian two-mica granite composite pluton of Cabeceiras de Basto (Northern Portugal). 326.
- Aparicio, A., & Bustillo, M. (2012). Cathodoluminescence Spectral Characteristics of Quartz and Feldspars in Unaltered and Hydrothermally Altered Volcanic Rocks., *45:2*, pp. 104-108.
- Areias, M., Anjos Ribeiros, M., & Dória, A. (2012a). Petrografia e Geoquímica dos Resisters Calcossilicatados da Faixa Migmatítica do NW de Portugal. *I Congresso Internacional "Geociências na CPLP"* (p. 82). Universidade de Coimbra.
- Areias, M., Ribeiro, M. A., & Dória, A. (2012). 12. Caracterização da faixa gnaissomigmatítica costeira do NW de Portugal. *46º Congresso Brasileiro de Geologia*.
- Areias, M., Ribeiro, M. A., & Dória, A. (2013). Trace Element Composition in a Migmatite-Granite Complex (NW Portugal): Protolith and Melting Process Constraints. *Mineralogical Magazine*, *77* (5), 611.
- Begonha, A. (1997). Meteorização do Granito e deteriorização da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto. *Tese de Doutoramento*. Braga: Universidade do Minho.
- Boogs, S., & Krinsley, D. (2006). *Aplicattion of Cathodoluminescence Imaging to the study of Sedimentary Rocks*. Cambridge University.
- Burns, R. G. (1993). *Mineralogical applications of crystal field theory* (2ª ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- Canhoto, A., Carolino, A., Guedes, A., & Noronha, F. (2012). Quartzo do pegmatito granítico do Companheiro (Centro de Portugal): caraterísticas dos fluidos e implicações para a formação do quartzo hialino. *XI Congresso de Geoquímica dos Países de Lígua Portugues*, (p. 1).
- Couto, H. (1993). As mineralizações de Sb-Au da Região Dúrico-Beirã. *Tese de Doutoramento*, *1*, 481. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Couto, H. (2008). Catodoluminescência: Aplicações ao estudo das Geociências. Curso "Técnicas aplicadas a análise Físico-química de Minerais". *Geologos*, *7*, 35-44.
- Couto, H., & Borges, F. (2005). Stratiform Sb and Au mineralizations in the Hercynian Dúrico-Beirã area (North Portugal). *Mineral Deposit Research: Meeting the*

- Global Challenge. Proceedings of the Eighth Biennial SGA Meeting, Chapter 2 - 5*, pp. 97-99. China.
- Couto, H., Knight, J., & Lourenço, A. (2013). Late Ordovician ice-marginal processes and sea-level change from the north Gondwana platform: Evidence from the Valongo Anticline (northern Portugal). *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 375, 1-15.
- Couto, H., Lourenço, A., & Sodrê Borges, F. (2010). Estudo de quartzos em catodoluminescência. *Revista Electrónica de Ciências da Terra*, 16 - nº 2, 4.
- Couto, H., Roger, G., & Fontelles, M. (1999). Présence de sills de roches ignées acides dans la mine Sb-Au Ribeiro da Sera, district Dúrico-Beirão, Nord Portugal. Implications métallogéniques. *C.R.Acad.Sci Paris, Sciences de la terre et des planètes. Earth and Planetary Sciences*, 329, 713-719.
- Couto, H., Roger, G., Moëlo, Y., & Bril, H. (1990). Le district à antimoine-or Dúrico-Beirão (Portugal): évolution paragenétique et géochimique; implications métallogéniques. *Mineralium Deposita*, 25, 69-81.
- Demars, C., Pagel, M., Deloule, E., & Blanc, P. (1996). Cathodoluminescence of quartz from sandstones: Interpretation of the UV range by determination of trace element distributions and fluid-inclusion P-T-X properties in authigenic quartz. *American Mineralogist*, 81, 891-901.
- Gorton, N., Walker, G., & Burley, S. (1997). Experimental analysis of the composite blue cathodoluminescence emission in quartz. *Journal of Luminescence*, 72-74, 669-671.
- Götze, J. (2000). Cathodoluminescence in Applied Geosciences. Em M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter, *Cathodoluminescence in Geosciences* (pp. 457-477). Springer-Verlag.
- Götze, J. (2002). Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 374, 703-708.
- Götze, J. (2012). Application of Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Geosciences. *Microscopy and Microanalysis*, 18, 1270-1284.
- Götze, J., & Kempe, U. (2008). A comparison of optical microscope- and scanning electron microscope-based cathodoluminescence (CL) imaging and spectroscopy applied to geosciences. *Mineralogical Magazine*, 72 (4), 909-924.
- Götze, J., & Kempe, U. (2009). Physical Principles of Cathodoluminescence (CL) and its Applications in Geosciences. Em J. Götze, & U. Kempe, *Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences* (pp. 1-22). Heidelberg, Berlin : Springer - Verlag.

- Götze, J., Plötze, M., & Habermann, D. (2001). Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz - a review. *Mineralogy and Petrology*, 71, 225-250.
- Götze, J., Plötze, M., & Trautmann, D. (2005). Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites. *American Mineralogist*, 90, 13-21.
- Götze, J., Plötze, M., & Trautmann, T. (2005). Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites. *American Mineralogist*, 90:1, 13 - 21.
- Götze, J., Plötze, M., Fuchs, H., & Habermann, D. (1999). Defect structure and luminescence behaviour of agate results of electron paramagnetic resonance (EPR) and cathodoluminescence (CL) studies. *Mineralogical Magazine*, 63 (2), 149-163.
- Götze, J., Plötze, M., Graupner, T., Klaus, D., & Bray, C. J. (2004). Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3741-3759.
- Götze, J., Schertl, H.-P., Neuser, R. D., Kempe, U., & Hancher, J. M. (2013). Optical microscope-cathodoluminescence (OM-CL) imaging as a powerful tool to reveal internal textures of minerals. (L. Nasdala, Ed.) *Mineralogy and Petrology*, 107, 373-392.
- Kalceff, M. S., & Phillips, M. R. (1995). Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. *Physical Review B*, 52 - 5, 3122-3134.
- Kalceff, M., & Phillips, M. (1995). Cathodoluminescence microcharacterization of defect structure of quartz. *Physical Review B*, 52:5, 3122-3134.
- Koyama, H. (1980). Cathodoluminescence study of SiO₂. *Journal of Applied Physics*, 51, 2228 - 2235.
- Krbetschek, M. R., Götze, J., Dietrich, A., & Trautmann, T. (1997). Spectral Information From Minerals Relevant For Luminescence Dating. *Radiation Measurements*, 27, 5/6, 695-748.
- Long, J. V., & Agrell, S. O. (1965). The Cathodo-Luminescence of Minerals in Thin Section. *Mineralogical Magazine*, 34, no.286, 318-326.
- Lourenço, A. (2002). Paleofluidos e mineralizações associadas às fases tardias da Orogenia Hercínica. (*Tese de Doutoramento*), 303. Departamento de Geologia - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- MacRae, C., & Wilson, N. (2008). Luminescence Database I—Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*, 14, 184-204.
- Müller, A. (junho de 2000). Cathodoluminescence and characterisation of defect structures in quartz with applications to the study of granitic rocks. 229. Gottingen.

- Müller, A., Herrington, R., Armstrong, R., Seltmann, R., Kirwin, D., Stenina, N., & Kronz, A. (2010). Trace elements and cathodoluminescence of quartz in stockwork veins of Mongolian porphyry-style deposits. *Mineralium Deposita*, *45*, 707-727.
- Müller, A., Lennox, P., & Trzebski, R. (2002). Cathodoluminescence and micro-structural evidence for crystallisation and deformation processes of granites in the Eastern Lachlan Fold Belt (SE Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *143*, 510-524.
- Müller, A., Van den Kerkhof, A., Behr, H.-J., Kronz, A., & Koch-Muller, M. (2010). The evolution of late-Hercynian granites and rhyolites documented by quartz – a review. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, *100*, 185-204.
- Nasdala, L., Gotze, J., & Hanchar, J. (2013). Luminescence spectroscopy and imaging: analytical advances and perspectives in the Earth sciences and related disciplines. (R. Abart, Ed.) *Mineralogy and Petrology*, *107*, 349-351.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., & Ohnenstetter, D. (2000). Cathodoluminescence in Geosciences: An Introduction. Em M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter, *Cathodoluminescence in Geosciences* (pp. 1-21). Springer - Verlag.
- Perny, B., Eberhardt, P., Ramseyer, K., Mullis, J., & Pankrath, R. (1992). Microdistribution of Al, Li, and Na in alpha quartz. Possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. *American Mineralogist*, *77*, 534-544.
- Picouet, P. (1999). Cathodoluminescence Spectroscopy of Quartz Grains as a Tool for Ceramic Provenance. *Journal of Archaeological Science*, *26*, 943-949.
- Pott, G., & McNicol, B. (1971). Spectroscopic Study of the Coordination and Valence of Fe and Mn Ions in and on the Surface of Aluminas and Silicas. *Discussions of the Faraday Society*, *52*, 121-131.
- Preusser, F., Chithambo, M., Gotte, T., Martini, M., Ramseyer, K., & Sendezera, E. (2009). Quartz as a natural luminescence dosimeter. *Earth-Science Reviews*, *97*, 184-214.
- Ramseyer, K., & Mullis, J. (1990). Factors influencing short-lived blue cathodoluminescence of α -quartz. *American Mineralogist*, 791-800.
- Ramseyer, K., Baumann, J., Matter, A., & Mullis, J. (1988). Cathodoluminescence colours of α -quartz. *Mineralogical Magazine*, *52*, 669-677.
- Remond, G., Phillips, M., & Roques-Carmes, C. (2000). Importance of Instrumental and Experimental Factors on the Interpretation of Cathodoluminescence Data from Wide Band Gap Materials. Em M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter, *Cathodoluminescence in Geosciences* (pp. 59-126). Springer-Verlag.

- Ribeiro, A., & Pereira, E. (1982). Controles paleogeográficos, petrológicos e estruturais na. *Geonovas*, 3(1), 23-31.
- Richter, D., Gotte, T., Gotze, J., & Neuser, R. D. (2003). Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. (A. Finch, Ed.) *Mineralogy and Petrology*, 79, 127-166.
- Rink, W. J., Rendell, H., Marseglia, E. A., & Luff, B. J. (1993). Thermoluminescence Spectra of Igneous Quartz and Hydrothermal Vein Quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 353-361.
- Sá, C. (s.d.). A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), a Microanálise por Raios X (EDS) e análise de Padrões de Difracção de Elétrons Rectrodifundidos (EBSD): Métodos e potencial no estudo de minerais. Curso "Técnicas Aplicadas à análise Físico-química de Minerais. *Geologos*, 7, 31-32.
- Salh, R. (2011). Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. Em *Crystalline Silicon: Properties and Uses* (pp. 135-172). Rijeka: InTech.
- Sippel, R. (1965). Simple Device for Luminescence Petrography. *Review of Scientific Instruments*, 36, no.11, 1556 - 1558.
- Skuja, L. (1998). Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239, 16-48.
- Smith, J. V., & Stenstrom, R. C. (1965). Electron-excited luminescence as petrological tool. *The Journal of Geology*, 73, no.4, 627- 635.
- Song, J., Jónsson, H., & Corrales, L. R. (2000). Self-trapped excitons in quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166-167, 451-458.
- Stevens Kalceff, M., Phillips, M., Moon, A., & Kalceff, W. (2000). Cathodoluminescence microcharacterization of silicon dioxide polymorphs. Em M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter (Edits.), *Cathodoluminescence in geosciences*. (pp. 193-224). Heidelberg : Springer.
- Stoecklein, W., Franke, M., & Goebel, R. (2001). CATHODOLUMINESCENCE IN FORENSIC SCIENCE. *Problems of Forensic Sciences*, XLVII, 122-136.
- Townsend, P., & Rowlands, A. (2000). Information encoded in cathodoluminescence spectra. Em M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter, *Cathodoluminescence in Geosciences* (pp. 41-57). Springer-Verlag.
- Weil, J. (1984). A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10, 149-165.
- Yacobi, B., & Holt, D. (1990). *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. New York: Plenum Publishing Corporation.

Pesquisa Internet:

<http://www.roperscientific.de/Spectrapro.html>

<http://learn.hamamatsu.com/articles/quantumefficiency.html>

<http://www.princetoninstruments.com/Uploads/Princeton/Documents/Whitepapers/etalonimg.pdf>

www.princetoninstruments.com

Anexos

Anexos

Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Continua).

	Parâmetro		Descrição	Software
General	<i>File Created by</i>		Software que gera a ficha de informação	Visível apenas na ficha de informação
	<i>Software Version</i>		Versão do software	
	<i>File Header Version</i>		Versão do cabeçalho do ficheiro	
	<i>Comments</i>		Comentários do utilizador	
Hardware	Controller	<i>Number</i>	Número de controladores	Visível apenas na ficha de informação
		<i>Type</i>	Tipo de controlador utilizado para o detetor CCD. As câmaras da Princeton Instruments utilizam o PVCAM, uma interface de programação própria da Roper Scientific	Setup - Hardware - Controller/Camera
		<i>Logic Out</i>	Determina o sinal fornecido ao terminal.	Setup - Hardware - Controller/Camera
		<i>Interface</i>	Forma de comunicação entre o detetor e o computador	
	Detector	<i>Type</i>	Tipo de detetor CCD utilizado	Setup - Hardware - Controller/Camera
		<i>X Dimension</i>	Dimensão do detetor ao longo do eixo do X	
		<i>Y Dimension</i>	Dimensão do detetor ao longo do eixo do Y	
		<i>Custom Chip</i>	Permite personalizar as definições do chip para que os pixéis mascarados no bordo da área ativa do CCD, que não costumam ser lidos, sejam lidos.	
		<i>Custom Timming</i>	Parâmetro que permite personalizar o tempo de controlo do CCD	
		<i>Orientation</i>	Orientação pela qual são apresentados os dados. Permite compensar variações na orientação da câmara ou do próprio detetor	Setup - Hardware - Display
		<i>Shutter Type</i>	Tipo de obturador (dispositivo mecânico que controla o tempo de exposição do sensor à luz).	Setup - Hardware - Controller/Camera
	Readout (leitura do CCD)	<i>Mode</i>	Forma como o sinal é lido no detetor CCD	
	Cleans (Carga na matriz do CCD é transferida para o registo output e descartada para prevenir a acumulação de carga no CCD)	<i>Number Cleans</i>	Número de ciclos de limpeza adicionais	Setup - Hardware - Cleans/Skips
		<i>Strips/Cleans</i>	Número de linhas do CCD que são deslocadas e descartadas por ciclo de limpeza	
		<i>Auto Clean</i>	Ativa a limpeza automática do CCD	-
<i>Use Continuos Cleans Instr</i>		Configuração que permite efetuar deslocamentos de carga horizontais ao mesmo tempo que efetua os deslocamentos na vertical para um processo de limpeza mais rápido	Setup - Hardware - Cleans/Skips	
Skips (Processo de limpeza utilizado quando a ROI é menor que a totalidade da matriz)	<i>Minimum Block Size</i>	Tamanho, em linhas, dos blocos "pulados" que precedem imediatamente a informação		
	<i>Number of Blocks</i>	Número de blocos "pulados" acumulados que precedem e seguem a ROI		

Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Continua).

Experiment	<i>Data File Created</i>		Data em que foi adquirido o espetro	Visível apenas na ficha de informação	
	<i>Experiment Time</i>		Hora em que foi adquirido o espetro		
	Timing	<i>Mode</i>	Determina como o sistema irá responder a sinais TTL externos.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Timing</i>
		<i>Triggered Mode</i>	Modo em que o sistema adquire e descarta dados até que seja aplicado um TTL trigger ao controlador trigger no conector.		
		<i>Continuous Cleans</i>	Permite remover qualquer carga do CCD até ser detetado o sinal do External Trigger.		
		<i>External Trigger</i>	Dispositivo externo que controla o início da aquisição dos dados.		
	ADC (Dispositivo eletrónico capaz de converter o sinal analógico (amplitudes contínuas - volts) em informação digital (quantificada, sinal discreto))	<i>Rate</i>	Velocidade a que o ADC digitaliza a informação, expressa pela frequência de amostragem (MHZ).		<i>Acquisition - Experiment Setup - ADC</i>
		<i>Type</i>	Forma como a informação é digitalizada no ADC.		
		<i>Resolution</i>	Expressa a menor quantidade que pode ser convertida (resolvida) dentro da faixa dinâmica do sinal de entrada e é expressa pelo número de bits do conversor.		
		<i>Bit Adjust</i>	Número de bits do conversor descartados.		
		<i>Offset</i>	Valor adicionado ao sinal do CCD que garante que o ADC recebe sempre sinal com valores positivos, também designado por <i>Bias Level</i>		Visível apenas na ficha de informação
	Collection Parameters	<i>Exposure</i>	Tempo que o obturador permanece aberto para adquirir os dados.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Main</i>
		<i>X Size</i>	Quantidade de pixéis do CCD ao longo de X utilizados na aquisição.		
		<i>Y Size</i>	Quantidade de pixéis do CCD ao longo de Y utilizados na aquisição.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Main</i>
		<i>Number Frames</i>	Número de espetros sequenciais que o <i>software</i> adquire e armazena num único ficheiro.		
		<i>Accumulations</i>	Número de exposições coletadas e somadas pelo <i>software</i> . Independente de <i>Number Frames</i> , mas a conjugação de ambos permite gerar um ficheiro com vários espetros sequenciais, cada espetro resulta de um determinado número de acumulações.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Main</i>
		<i>Accum. Type</i>	Forma como os dados são acumulados quando o valor do parâmetro <i>Accumulation</i> é superior a 1.		
		<i>Data Type</i>	Determina os valores possíveis para os dados.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Data File</i>
		<i>Delay Time</i>	Tempo de atraso entre a aquisição de <i>Frames</i> sucessivas.		<i>Acquisition - Experiment Setup - Timing</i>
		<i>Readout Time</i>	Tempo que a leitura demora a ser efetuada.		<i>Acquisition - Readout Time</i>
<i>Amp Mode</i>		-		-	
<i>Set Temperature</i>		Temperatura do detector.		<i>Setup - Detector temperature</i>	
ROI (Region of Interest)	<i>Number of ROIs</i>	Número de ROIs aplicados.		<i>Acquisition - Experiment Setup - ROI Setup</i>	

Quadro 1 - Descrição dos parâmetros da ficha de informação (Final).

Calibration	<i>Input Units</i>	Unidades do sinal de <i>input</i> .	<i>Calibration - Setup</i>
	<i>Display Units</i>	Unidades de apresentação dos dados.	
	<i>Calibration Method</i>	Modelo matemático utilizado efetuar o ajuste da calibração aos dados.	
	<i>Order</i>	Ordem do polinómio de ajuste.	
	<i>Laser Position</i>	Comprimento de onda do laser, disponível apenas quando utilizada a opção <i>wavenumbers</i> no <i>Display Units</i> .	<i>Calibration - Usage</i>
	<i>Offset</i>	-	-
	<i>Factor</i>	-	-
	<i>Number of points</i>	Numero de pontos utilizados para a calibração.	<i>Calibration - Setup</i>
Processes	<i>Background Subtraction</i>	Processo pelo qual o sinal de fundo é subtraído aos espetros.	<i>Acquisition - Experiment Setup - Data Corrections</i>
	<i>Faltfield Applied</i>	Divisão das inconformidades no <i>Gain</i> , pixel a pixel.	
	<i>Blemish Correction Applied</i>	Substituição das colunas assinaladas como defeituosas no ficheiro " <i>blemish removal</i> " (remoção de defeitos) por dados interpolados.	<i>Acquisition - Experiment Setup - Processes</i>
	<i>On-line Absorbance Applied</i>	Cálculo da absorbância (inverso da transmissão) a partir de um ficheiro ou informação que está a ser adquirida.	<i>Acquisition - Experiment Setup - Processes</i>
	<i>On-line Threshold Applied</i>	Permite personalizar a reclassificação do espetro (binarização), através da aplicação de um intervalo à intensidade.	
	<i>Cosmic Ray Removal Applied</i>	Funções de correção que causa picos altamente localizados, como os que poderiam ser causados por raios cósmicos a interagirem com o silício do CCD, que serão removidos após a aquisição dos dados, antes do armazenamento.	<i>Acquisition - Experiment Setup - Data Corrections</i>
Spectrograph	<i>Spectrograph</i>	Designação do Espetrógrafo utilizado para a aquisição.	<i>Spectrograph - Move</i>
	<i>Center Wavelength</i>	Comprimento de onda em que está centrada a grelha.	
	<i>Grooves</i>	Valor que indica a densidade da grelha (groove per mm).	



Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território

Análises de Catodoluminescência

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 2px;">Data</td> <td style="width: 50%;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Anos tra</td> <td></td> </tr> </table>	Data		Anos tra		
Data					
Anos tra					
Caracterização Petrográfica Geral					
Cores de Catodoluminescência					
Foto	Ampliação	Tempo exposição	Espectro (S/N)	Tempo Aquisição	Descrição
F1					
F2					
F3					
F4					
F5					
F6					
F7					
F8					
F9					
F10					
F11					
F12					
F13					
F14					

Figura 1 – Ficha de registo para análises de catodoluminescência.