

ESPERTO: UM SISTEMA INTEGRADO PARA MICROANÁLISES EM SONDAS ELETRÔNICAS MANUAIS A TRÊS ESPECTRÔMETROS

S.R.F. Vlach¹

RESUMO

ESPERTO é um sistema integrado desenvolvido para aquisição "on line" e tratamento de dados de quimismo de materiais através de microanálise com Sondas Eletrônicas manuais providas de três espectrômetros. Inclue diversos programas escritos em linguagem **BASIC** e arquivos de dados que monitoram todo o procedimento analítico adotado no laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, que inclue etapas de aquisição de dados, de correção para fatores experimentais (radiação de fundo, deriva e tempo-morto dos contadores) e correções empíricas ("correção beta") para os efeitos de matriz (número atômico, absorção de massa e fluorescência secundária).

ABSTRACT

An integrated software system, **ESPERTO**, has been developed for on-line acquisition and treatment of chemical data through microanalysis of materials by manual electron microprobe equipped with three spectrometers. The system comprises various programs written in **BASIC** and data archives that monitor the entire routine analytical procedure employed in the Electron Microprobe Laboratory of the Mineralogy and Petrology Department of the Geosciences Institute of the São Paulo University, which includes the following steps: collection of data, correction for experimental

¹Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP, São Paulo.

factors (background radiation, drift and dead-time of the counters) and empirical corrections ("beta correction") for matrix effects (atomic number, mass absorption, and secondary fluorescence).

INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas associados com o procedimento microanalítico para a determinação de composição química de materiais, com a utilização da sonda eletrônica manual do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IG/USP, reside no fato de que as etapas necessárias de correções e conversões dos dados adquiridos durante as rotinas analíticas são muito laboriosas e dispendem parcela excessiva de tempo, uma vez que são realizadas quer manualmente, quer com auxílio de computadores de grande porte não diretamente conectados.

A utilização de microcomputadores traz grandes simplificações e torna muito mais ágil todo o procedimento, eliminando, por exemplo, etapas exaustivas de digitação de dados parciais, e apresentando a vantagem adicional de permitir tratamentos parciais ou completos de um conjunto de dados imediatamente após a sua aquisição, o que leva, naturalmente, ao controle mais adequado das condições analítico-experimentais. ESPERTO é um sistema integrado, simples, em sua maior parte desenvolvido no referido Laboratório, destinado a minimizar tais deficiências. Consiste de diversos programas e arquivos de dados estruturados em obediência à sistemática analítica adotada já há vários anos pelos usuários do Laboratório, e, de modo a possibilitar diversas interferências oportunas e também controlar situações de erro inadvertidamente provocadas. Foi concebido para sondas equipadas com três espectrômetros, mas pode ser rapidamente adaptado para configurações distintas.

O conjunto apresentado de programas monitora desde a aquisição "on line" de dados, traduzidos por intensidade de radiação medida em cada espectrômetro e respectiva corrente de análise, medida no feixe eletrônico (beam current) ou na amostra (sample current), por intervalo selecionado de tempo, até o cálculo dos resultados finais, expressos em porcentagem em peso de óxidos, número de cátions, etc., por comparação com materiais-padrão (em geral minerais vários). Etapas intermediárias incluem correções devidas a fatores experimentais e efeitos de matriz.

PROCEDIMENTO GERAL E ESTRUTURA DE ESPERTO

Em essência, a sistemática rotineira do Laboratório (Fig. 1) comporta três etapas distintas, consecutivas, representadas, respectivamente, pela aquisição de dados (1) relativos a medidas de radiação de fundo (background), medidas para avaliações de deriva (drift) e medidas de materiais-problema (amostras) e materiais-padrão para os elementos químicos previamente sintonizados nos espectrômetros (no caso, cada rotina possibilita análise para três elementos) e sua armazenagem. Na fase seguinte (2), estes dados são corrigidos para os fatores experimentais, quais sejam, deriva, radiação de fundo e, opcionalmente, tempo-morto (dead-time) dos contadores e convertidos para porcentagem em peso de óxidos por comparação com os padrões medidos, em uma primeira aproximação composicional; estes resultados (parciais) são também armazenados. Este procedimento é repetido até que se tenham os dados corrigidos em primeira aproximação para todos os elementos que se deseja analisar em uma determinada amostra; após (3), são conjuntamente corrigidos para os efeitos de matriz, dominados pelos fatores de número atômico, absorção de massa e fluorescência secundária (v. detalhes em KEIL, 1967; HEINRICH, 1981; GOLSDTEIN et al., 1981 e GOMES, 1984 entre outros).

O conjunto **ESPERTO** contém quatro programas e cinquenta e oito arquivos de dados essenciais; dois programas e um arquivo adicionais prestam-se à iniciação e verificação do sistema e à interligação entre os demais. As relações entre programas e com os periféricos são diagramadas na Figura 2 (v. também VLACH, 1988). Abaixo, são listados os programas, arquivos, e as respectivas funções:

- .HELLO, iniciação e verificação do sistema;
- .ESPERTO, "menu" de interligação entre os programas e com o sistema;
- .ANLS ROTINA, aquisição "on line" de dados (iniciais), listagens e arquivamento;
- .CORR DRIFT1, correção dos dados iniciais para os fatores experimentais, conversão para quantidades em óxidos em primeira aproximação, listagens e arquivamento;
- .CORREC BETA, correção de um conjunto de resultados obtidos em primeira aproximação para efeitos de matriz, de acordo com o método preconizado por BENCE e ALBEE (1968) e conversões para fórmulas diversas;
- .REORG ARQUI, manutenção, correção e criação de arquivos de dados (iniciais ou resultados de primeira aproximação composicional);
- .OX-01 a OX-58, dados internos (dados gerais e fatores utilizados pelo programa CORREC BETA, segundo ALBEE & RAY, 1970);
- .PICTURE, tela gráfica com um logotipo.

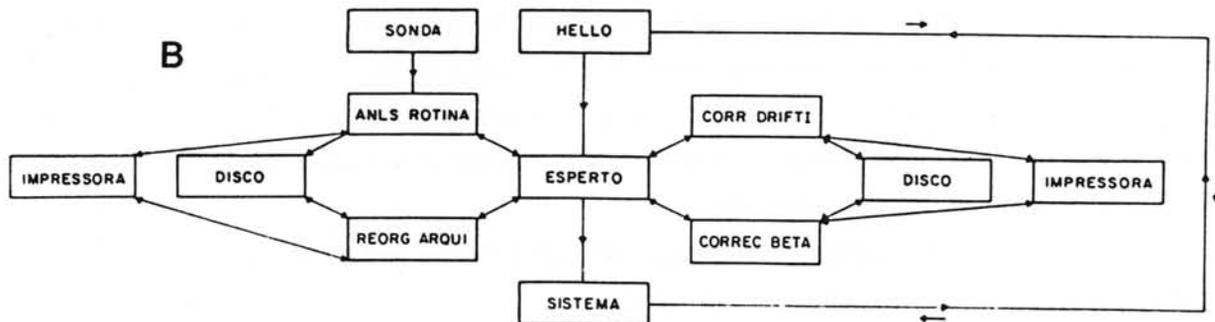
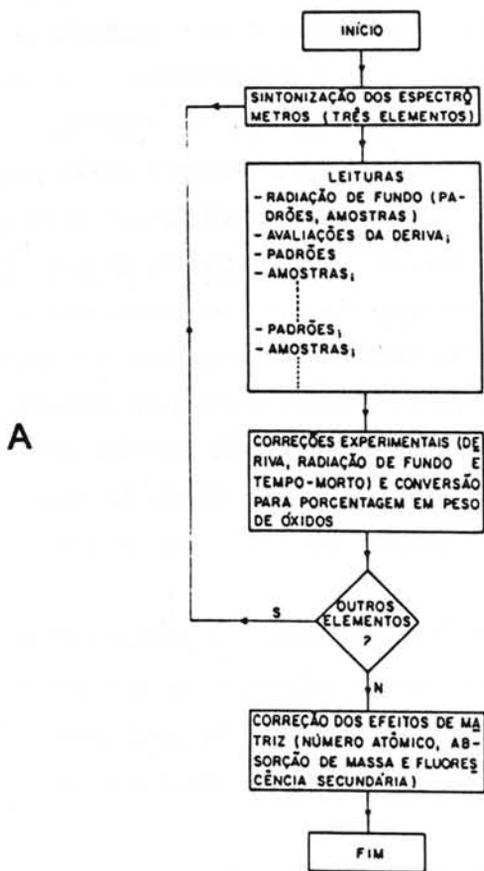


Figura 1 - Fluxogramas. A: Procedimento analítico rotineiro para microanálises no Laboratório de Microsonda Eletrônica do Departamento de Mineralogia e Petrologia. B: interrelação entre programas e com periféricos para o "software" ESPERTO (< indica aborto de procedimento).

DESCRIÇÃO DOS PROGRAMAS

Todos os programas apresentados são escritos em linguagem **BASIC** simples, para microcomputadores de 8 bits compatíveis com a linha **APPLE**, e de utilização relativamente fácil, com pedidos de entradas e "menus" em geral auto-explicativos; rotinas para contorno das principais situações de erro previnem a maioria dos problemas que possam acarretar perda parcial ou total de dados em aquisição e/ou tratamento e informam ao usuário o erro em que este incorreu.

Os arquivos com dados internos (**OX-01** a **OX-58**) são seqüenciais; já os dados analíticos (Iniciais e parciais) são armazenados em modo aleatório para facilitar o seu manuseio, otimizar as rotinas de pesquisa e permitir a flexibilidade necessária no comprimento dos registros em função do número de elementos que se pretenda analisar. Os resultados finais (após a correção dos efeitos de matriz) são descarregados diretamente em impressora.

Cada um dos programas é discutido brevemente a seguir; maiores especificações são detalhadas por VLACH (1988).

INICIAÇÃO: OS PROGRAMAS HELLO E ESPERTO

Tudo o que o programa **HELLO** faz é iniciar o sistema e, após rápida verificação dos programas e arquivos, carregar por alguns instantes uma tela gráfica com um logotipo (armazenado em **PICTURE**) e, a seguir, o programa **ESPERTO**, o qual apresenta um "menu" que permite ao usuário selecionar o programa desejado ou retornar ao sistema (v. Fig. 2). Em caso de problemas com os programas, arquivos ou com sistema, o procedimento é abortado.

AQUISIÇÃO DE DADOS: O PROGRAMA ANLS ROTINA

Este programa é responsável pela aquisição de dados de intensidade de radiação, expressa em número de contagens medida em cada espectrômetro e respectivas correntes (feixe/amostra), em ηA , por intervalo selecionado de tempo. Ao ser carregado, pede ao usuário informações genéricas (e.g., títulos, data) e de tipo analítico, tais como elementos sintonizados nos espectrômetros, intervalo de tempo de integração dos impulsos nos contadores, número de leituras a efetuar por "ponto" (volume) analisado, etc. A seguir, ingressa em um estágio de espera de

comandos, os quais podem ser de dois tipos distintos: **de aquisição e de operação**.

Comandos de Aquisição

São os que permitem acesso à interface microcomputador-Sonda, possibilitando a entrada de dados. São três em número: **BCK**, **PPD** e **QUALQUER**, que informam, respectivamente, que serão recebidos dados referentes a leituras de radiação de fundo (para padrões e/ou amostras) e de leituras de "pico" para padrões e amostra genérica, intitulada **QUALQUER**; nos dois primeiros casos, devem ser fornecidos títulos específicos para os padrões/amostras em leitura, imediatamente após os comandos **BCK** e **PPD**.

Os dados progressivamente recebidos são discriminados por espectrômetro em vídeo e devem ser aceitos ou rejeitados pelo operador. No caso de medidas de radiações de fundo e padrões são efetuadas sempre cinco leituras por "ponto"; já para amostras, este número pode variar entre um a cinco. O máximo de dados que pode permanecer simultaneamente em memória corresponde a um total de aproximadamente 300 leituras pontuais.

Comandos de Operação

Estes passam o controle para rotinas que realizam tarefas específicas, não relacionadas com a aquisição de dados. Podem ser acionados a qualquer tempo no decorrer de uma rotina de análise. São igualmente em número de três, com as seguintes chamadas e funções:

.**CCR**, chama rotina para tratamento estatístico (regressão linear e correlação) e "display" gráfico para as variações de número de contagens obtidas em função da corrente (feixe/amostra). É utilizada, mais freqüentemente, para avaliações de deriva, com vistas às correções experimentais;

.**LAI**, chama rotina para listagens (em vídeo e/ou impressora) dos dados em memória e seu arquivamento. As opções de arquivamento incluem abertura de novos arquivos e adição de dados a arquivos já existentes, como blocos distintos ou não;

.**RCO**, chama rotina para correções e/ou atualizações das especificações gerais e/ou analíticas;

CORREÇÕES EXPERIMENTAIS: O PROGRAMA CORR DRIFT1

O programa **CORR DRIFT1** tem como função corrigir dados iniciais, armazenados em arquivos criados com **ANLS ROTINA**, e convertê-los para porcentagem em peso de óxidos, em primeira aproximação, através de comparação com os valores fornecidos para os padrões simultaneamente analisados.

A correção para o tempo-morto (τ) dos contadores é efetuada através da seguinte função, aplicável para valores de τ inferiores a 10 μ s (KEIL, 1967):

$$C_r = C_o / (1 - C_o \cdot \tau) \quad (1)$$

em que:

C_r = número real de contagens;

C_o = número observado de contagens;

τ = tempo-morto (em s).

Nos trabalhos analíticos rotineiros, este fator não é significativo, uma vez que as contagens obtidas por espectrômetro se situam, em geral, abaixo de $5 \cdot 10^3$ cont/s, valor médio acima do qual esta correção é relevante. Métodos para a avaliação do tempo-morto de contadores são discutidos por KEIL (1967) entre outros.

Para as correções devidas à deriva e radiação de fundo bem como conversões dos dados de contagens em porcentagens em peso de óxidos estão disponíveis quatro opções distintas, entre as quais o usuário deverá selecionar a que melhor se aplica, considerando o procedimento analítico adotado e as condições analítico-instrumentais. As equações de correção e concomitante conversão para óxidos empregadas são as seguintes:

$$OX_a = OX_p \cdot \frac{C_a - C_{Ba} \cdot (I_a/I_{Ba})}{C_p - C_{Bp} \cdot (I_a/I_{Bp})} \quad (2)$$

$$OX_a = OX_p \cdot \frac{(C_a - C_{Ba} \cdot (I_a/I_{Ba})) \cdot (I_p/I_a)}{(C_p + F) - C_{Bp} \cdot (I_p/I_{Bp})} \quad (3)$$

nas quais:

OX = porcentagem em peso de óxidos;

- C = número de contagens obtido;
 I = corrente (em ηA) da leitura C;
 F = fator de correção;
 B = número de contagens para radiação de fundo;
 a = amostra;
 p = padrão.

As duas primeiras opções de correção utilizam a equação (2); na primeira, as contagens para os padrões são obtidas por interpolação linear (Equação 4 com $E=0$) a partir dos coeficientes obtidos por regressão linear (opção CCR do programa ANLS ROTINA). A opção dois considera, adicionalmente, um fator empírico E, que é reavaliado a cada nova leitura de padrões registrada nos arquivos (v. Fig. 3a) e considerado sempre que os resultados sucessivos mostrem uma divergência superior a 1%. Ou seja:

$$C_p = Y_a \cdot I + Y_b + E \quad (4)$$

em que:

- C_p = número de contagens interpolado para o padrão;
 Y_a, Y_b = coeficientes de regressão linear;
 I = corrente (em ηA , amostra/feixe) de leitura da amostra em correção;
 E = fator empírico.

Na terceira opção, procura-se, simplesmente, entre os dados de padrões disponíveis em arquivo, aquele cuja corrente de leitura é a mais próxima da corrente de leitura obtida para a amostra que está em correção e se aplica a equação (3), com $F=0$ (Fig. 3b). Na opção final, a deriva é avaliada tomando-se as contagens e respectivas correntes de leitura para duas leituras sucessivas registradas de padrão e comparando-se os resultados medidos com os que seriam esperados por dependência linear (Fig. 3c). A diferença obtida é transformada em acréscimos/decréscimos progressivos (fator F na equação 3), de tal forma que:

$$F = m \cdot \frac{\Delta}{n} \quad (5)$$

em que:

- F = fator de correção para as contagens dos padrões;

Δ = deriva total (diferença entre as contagens obtidas e esperadas para os padrões);

m = número de leituras de amostras **entre** os padrões considerados;

n = número da leitura da amostra em correção, **após** o primeiro padrão considerado;

As opções (1) e (3) prestam-se para rotinas analíticas de curta duração e para condições de grande estabilidade do aparelho; para rotinas mais longas e/ou condições não tão ideais de estabilidade devem ser utilizadas preferencialmente as opções (2) e (4), que realizam correções mais rígidas para a deriva. As opções (3) e (4) têm a vantagem da não necessidade do trabalho inicial com a opção **CCR** do programa **ANLS ROTINA**, porém implicam na obrigatoriedade de leituras de padrões intercaladas com as leituras de amostras, o que não ocorre com opções (1) e (2).

Em seu início, o programa pede informações relativas ao título, número de blocos de dados do arquivo-fonte e título(s) da(s) amostra(s) para corrigir. A seguir, para cada um dos blocos e, dentro destes, para cada elemento analisado, deve-se selecionar, entre os padrões disponíveis, o que se pretende utilizar e informar a respectiva porcentagem em peso do óxido bem como se a correção para tempo-morto deve ser incluída (em caso afirmativo são pedidos os valores para cada canal). O procedimento de correção é realizado em separado para cada elemento.

Os resultados obtidos (primeira aproximação da porcentagem em peso dos óxidos) são listados e armazenados. As opções para arquivamento permitem abrir um novo arquivo (1); acrescentar dados **verticalmente** (2) ou **horizontalmente** (3) a arquivos já existentes. Estas duas últimas opções destinam-se à adição de dados corrigidos a partir de diferentes arquivos-fonte no mesmo arquivo de dados parciais e a adição de dados parciais para até 16 óxidos por amostras, obtidos através de etapas analíticas diversas. Estes dados parciais (primeira aproximação) alimentam o programa **CORREC BETA**, descrito a seguir.

CORREÇÃO DOS EFEITOS DE MATRIZ: O PROGRAMA CORREC BETA

Este programa é uma adaptação do programa **BETA** (versão "mainframe" de H.ULBRICH (inédita), previamente reescrita para **BASIC** por I.SONOKI (CPGeo-USP). As alterações ora introduzidas estão, em sua maioria, relacionadas aos mecanismos de entrada de dados, de modo a torná-los mais simples e auto-explicativos e permitir a manipulação com arquivos de dados

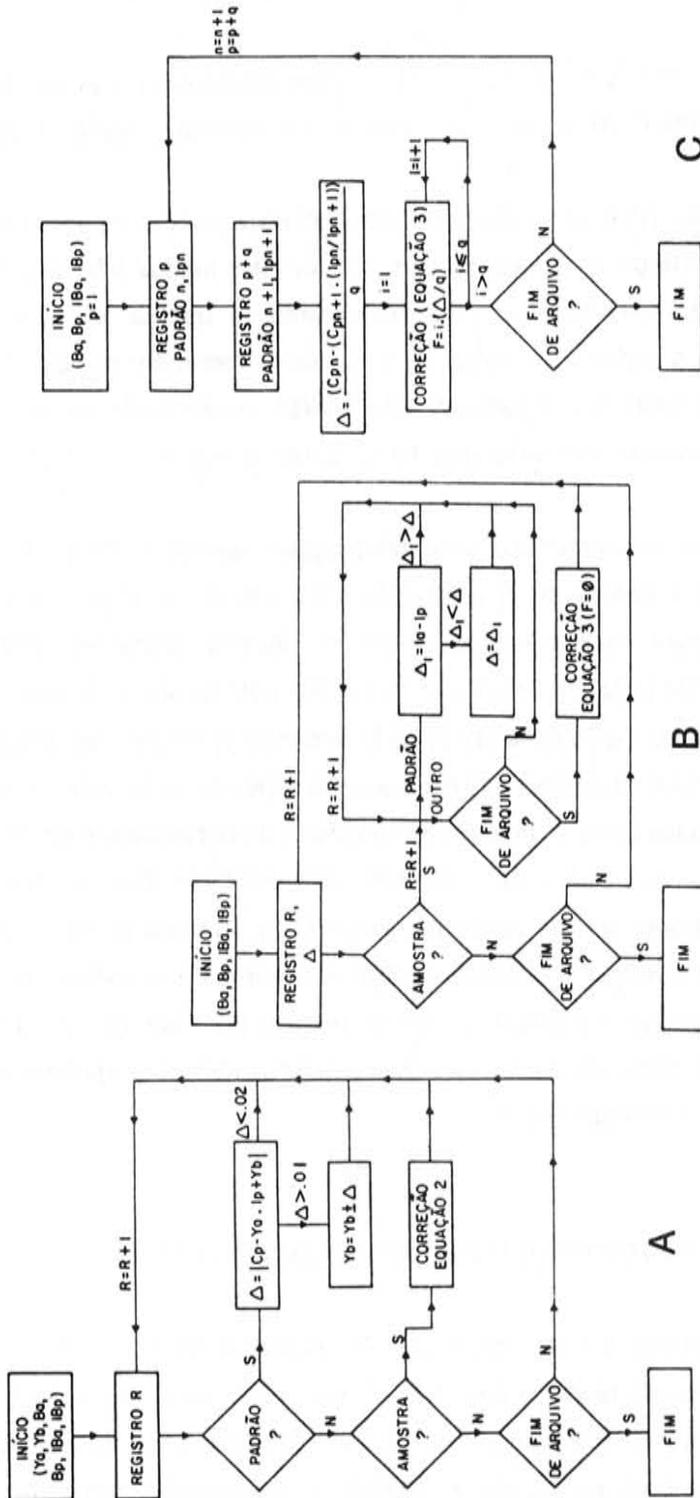


Figura 2 - Fluxogramas dos métodos utilizados para correções de deriva. Ver discussões no texto. a: opção 2; b: opção 3; c: opção 4.

analíticos.

O programa efetua as correções devidas ao número atômico, à absorção de massa e à fluorescência secundária para um conjunto de óxidos (máximo de 16), quantitativamente expressos em frações em peso, em que a soma destas frações é superior a 0,8 e inferior a 1,2, de acordo com o método empírico de "correção beta" desenvolvido por BENCE & ALBEE (1968) (v. também ZIEBOLD & OGILVIE, 1964; KEIL, 1967; HEIN RICH, 1981 e GOLDSTEIN et al., 1981).

Nos arquivos OX-01 a OX-58, além de dados gerais (títulos, número de cátions e oxigênio por fórmula-óxido, etc.), estão armazenados os fatores α calculados a partir de curvas de calibração para sistemas multicomponentais por ALBEE & RAY (1970), para cinquenta e oito óxidos para os quais o método se aplica (Tabela 1). Estes são utilizados, juntamente com as frações em peso, para o cálculo dos fatores β (equação 6 e seguintes).

CORREC BETA apresenta três opções destinadas, respectivamente, ao cálculo dos fatores β para um conjunto de óxidos com análises definitivas, como é o caso de padrões (1); para correção preliminar de um conjunto de óxidos (avaliados em primeira aproximação) para os quais não estão disponíveis fatores β de padrões (2) e correção final para um conjunto de dados (de óxidos avaliados em primeira aproximação), em que os fatores β dos padrões utilizados são fornecidos.

Para o cálculo dos fatores β é utilizada a seguinte função, rearranjada de BENCE & ALBEE (1968):

$$a. \quad \beta_{i,j} = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_j \cdot \alpha_j^i}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \quad (6)$$

em que:

β_{ij} = fator β do óxido i em mistura de n óxidos;

ω_j = fração em peso do óxido j na mistura;

α_j = fator α para o binário i,j.

No procedimento rotineiro do Laboratório, a opção (1) é utilizada para o cálculo dos fatores β para os padrões lá disponíveis; tais valores encontram-se em sua maioria já calculados e tabulados.

As opções de "correção beta" são baseadas, por sua vez, em processo iterativo, de

Tabela 1 - Óxidos para os quais se aplica o programa CORREC BETA para correção dos efeitos de matriz (máximo de 16 simultâneos).

H ₂ O	LiO ₂	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	F
NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
K ₂ O	CaO	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO
FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂
Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	SnO ₂
CsO ₂	BaO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pm ₂ O ₃
Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃
Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	HfO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	PbO
ThO ₂	UO ₂					

tal forma que a cada novo ciclo, os fatores β e as respectivas frações em peso dos óxidos são reavaliados, de acordo com o seguinte procedimento:

$$a. \quad \beta_{i,j} = \frac{\sum_{j=1}^n \omega_j \cdot \alpha_j^i}{\sum_{j=1}^n \omega_j} \quad (7)$$

$$b. \quad \omega_i = \omega_j \cdot \beta_j$$

$$c. \quad \omega_j = \omega_i$$

$$a1., b1., \text{ etc} \quad 1 \leq i \leq n$$

em que:

ω_j = fração em peso para óxido j;

ω_j = fração em peso reavaliada para óxido j (na segunda, terceira, etc. aproximações).

Segue como na equação (6). β_{ij} em a refere-se ao valor do padrão, fornecido na opção (3). Na opção (2), o primeiro ciclo é iniciado em b.

Quando as frações obtidas em primeira aproximação são de boa qualidade, duas ou três iterações são suficientes; no caso de serem realizadas cinco iterações sem que haja convergência adequada dos dados, isto é, os resultados obtidos para cada fração nas duas últimas iterações divergem em valores superiores a 0,05%, o procedimento é interrompido.

Os resultados progressivos de cada iteração (fatores β e frações em peso de óxidos) são encaminhados à impressora; após a última iteração (bem sucedida), os resultados são expressos, adicionalmente, em proporção moleculares, de oxigênio e número de cátions por fórmula.

ORGANIZAÇÃO DE ARQUIVOS: O PROGRAMA REORG ARQUI

O programa REORG ARQUI foi incluído no conjunto para permitir ao usuário o manuseio com os arquivos de dados criados, de modo a possibilitar correções, supressões ou inclusões. É um programa auto-explicativo, de utilização muito simples, e que pode realizar as seguintes funções (v. detalhes sobre arquivos de dados em VLACH, 1988):

- a. listar arquivos presentes em disquetes;
- b. listar o conteúdo discriminado de arquivos de dados;
- c. eliminar e criar arquivos;
- d. subtrair, inserir ou corrigir em parte ou no todo o conteúdo dos registros de dados dos arquivos.

UM EXEMPLO DE APLICAÇÃO

Dados microanalíticos obtidos para anfibólios de rochas granitóides da Região de Morungaba (SP) são parcialmente reproduzidos nos Apêndices que seguem. Os padrões utilizados nas rotinas analíticas correspondem aos anfibólios **Wilberforce** e **Kakanui**, tal como registrados no Laboratório.

O Apêndice 1 reproduz parte de uma listagem de uma rotina analítica para **Fe**, **Mn** e **Mg** efetuada com o programa **ANLS ROTINA**. Os dados apresentados foram adquiridos e armazenados com este programa e após recuperados e listados com **REORG ARQUI**. Constam desta

listagem os valores obtidos para constantes de regressão linear para as variações do número de contagens por elemento em função de variações das correntes amostras, especificações do material analisado (padrões, amostras), títulos para padrões e/ou códigos de "pontos" analisados em cada amostra, o número de contagens obtido para cada um destes elementos e respectivas correntes de amostra. O número do registro de dados em que cada grupo de informações está armazenado também é fornecido para facilitar o manuseio com estes arquivos. Os mesmos dados, porém com formato distinto, podem ser listados diretamente a partir de **ANLS ROTINA**.

No Apêndice 2 apresentam-se os dados convertidos para óxidos (em primeira aproximação) após correção para radiação de fundo e deriva e transformação para porcentagens em peso dos óxidos por comparação com os padrões acima mencionados. No caso apresentado, foi selecionada a opção 2 do programa **CORR DRIFT**. Resultados finais para o anfibólio ANFI 238-A (hornblenda), considerando-se - além de FeO, MnO e MgO - SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O e K₂O, conjuntamente corrigidos para os efeitos de matriz com o programa **CORREC BETA**, são apresentados no Apêndice 3. Após três iterações, listam-se os resultados finais expressos em porcentagens em peso de óxidos, proporções moleculares e de oxigênio e respectivos números catiônicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de programas apresentado é de grande auxílio para o procedimento microanalítico do Laboratório e, apesar das limitações do "hardware" instalado, que torna os programas algo vagarosos no tratamento de arquivos longos, o tempo médio gasto, quando comparado ao procedimento tradicional, é muito menor. Para materiais em que o fator fluorescência secundária é predominante dentre os efeitos de matriz e, portanto, a "correção beta" é pouco adequada, existe a possibilidade de utilização da correção ZAF (cf. GOLDSTEIN et al., 1981), instalada no sistema EDS-LINK do Laboratório; porém, face às incompatibilidades de "hardware", os dados devem ser fornecidos manualmente. Felizmente, não é o caso da grande maioria dos materiais lá analisados.

AGRADECIMENTOS

São devidos ao Dr. G.Amaral, pelas "dicas" fornecidas na área de Informática, à Srta. I.Sonoki, pela colaboração dedicada ao programa **CORREC BETA** e ao Dr. E.Ruberti, pela leitura crítica do manuscrito. Este trabalho foi em parte realizado com auxílio FINEP/USP (nº 4.2.86.0491.00, beneficiário H.Ulbrich).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBEE, A.L. & RAY, L. (1970) Correction factors for electron-probe microanalysis of silicates, oxides, carbonates, phosphates and sulphates. **Analytical Chemistry**, **42**: 1408-1414.
- BENCE, A.E. & ALBEE, A.L. (1968) Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. **Journal of Geology**, **76**:382-403.
- GOLDSTEIN, J.I. ; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; FIORI, C. & LIFCHIN, E. (1981) **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologist, materials scientist and geologists**. New York, Plenum Press. 673 p.
- GOMES, C.B. (1984) **Microsonda eletrônica: princípios e aplicações na geologia**. In : GOMES. C.B. (ed.). **Técnicas analíticas aplicadas à geologia**. São Paulo, Edgar Blücher/Pró-Minério. p.159-208.
- HEINRICH, K.F.J. (1981) **Electron beam X-ray microanalysis**. New York, Van Nostrand Reinhold Company.
- KEIL, K. (1967) The electron microprobe X-ray analyser and its application in mineralogy. **Fortschritte Mineralogie**, **44**(1):4-66.
- VLACH, S.R.F. (1988) **ESPERTO**. Manual do usuário. 24 p. (inédito).
- ZIEBOLD, T.O. & OGILVIE, R.E. (1964) An empirical method for electron microanalysis. **Analytical Chemistry**, **36**:322-327.

Apêndice 1 - Listagens de dados "crus" obtidos no procedimento de aquisição de dados para os elementos Fe, Mn e Mg em anfibólios, através do programa ANLS ROTINA (v. texto).

[ESP<<>> REG(1) : 99GRAN MORUNGABA 01/02/90SILVIO VLACH]

[ESP<<>> REG(2) : 99FEMNMG10. CA12]

CR	AMOSTRA	COD/LOC	COTG(Fe)	COTG(Mn)	COTG(Mg)	CORRENTE	REG
	CORRENTEFEWILBER	CA.9910266-626.368.2338789		[3]			
	CORRENTEMGKAKANUI	CA.9990823-317.854.3312971		[4]			
	CORRENTEMNAEGIRI	CA.988674513.47740.0726521		[5]			
			[6]				
			[7]				
01	BACKGR	WILBER	00106	00139	00145	26066	8
01	BACKGR	KAKANUI	00097	00126	00145	26188	9
01	BACKGR	AEGIRI	00107	00152	00146	26220	10
01	BACKGR	ANFI	00103	00135	00152	26217	11
00	BAKGR	ANFI	00093	00171	00257	26195	12
00	BAKGR	AEGIRI	00096	00178	00227	26406	13
00	BACKGR	KAKANUI	00082	00152	00243	26323	14
00	BACKGR	WILBER	00101	00173	00261	26457	15
10	PADRAO	AEGIRI	06991	01683	00821	26212	16
10	PADRAO	KAKANUI	02710	00197	08296	26229	17
10	PADRAO	WILBER	05610	00542	05249	26117	18
11	A-238-A	ANFI5B2	04432	00581	07571	26317	19
11	A-238-A	ANDFI5B1	03505	00626	09871	26300	20
11	A-238-A	ANFI5B3	04668	00739	06994	26122	21
11	A-238-A	ANFI5B4	04589	00636	07131	26148	22
11	A-238-A	ANFI5B5	04516	00646	06920	26110	23
11	A-238-A	ANFI5N1	04146	00664	08059	26116	24
11	A-238-A	ANFI5N2	03839	00615	08794	25980	25
11	A-238-A	ANFI5N2	03485	00645	09726	26320	26
11	A-238-A	ANFI5N3	03902	00651	08869	26256	27
11	A-238-A	ANFI4B1	04484	00618	07408	26303	28
11	A-238-A	ANFI4B2	04684	00587	06851	26147	29
11	A-238-A	ANFI4B2	04667	00621	06781	26086	30
11	A-238-A	ANFI4B3	04531	00592	07226	26140	31
11	A-238-A	ANFI4B4	04516	00607	07189	26125	32
11	A-238-A	ANFI4N1	04425	00589	07251	26139	33
11	A-238-A	ANFI4N2	04441	00587	07349	26126	34
11	A-238-A	ANFI4N3	04494	00581	07312	26138	35
.
.
.

Apêndice 2 - Listagens de dados corrigidos em primeira aproximação a partir dos valores "crus" apresentados no Apêndice 1 (v. texto).

99GRAN MORUNGABA 01/02/90SILVIO VLACH
99FEMNMG10. CA12

CORREÇÃO DE DRIFT ### METODO: 2

AMOSTRA	COD/LOC	OX(FE)	OX(MN)	OX(MG)
A-238-A	ANFI5B2	16.42	1.204	11.44
A-238-A	ANFI5B1	12.92	1.332	15.03
A-238-A	ANFI5B3	17.46	1.667	10.63
A-238-A	ANFI5B4	17.14	1.372	10.83
A-238-A	ANFI5B5	16.89	1.403	10.52
A-238-A	ANFI5N1	15.47	1.454	12.30
A-238-A	ANFI5N2	14.38	1.325	13.53
A-238-A	ANFI5N2	12.83	1.384	14.79
A-238-A	ANFI5N3	14.45	1.351	13.49
A-238-A	ANFI4B1	16.63	1.309	11.20
A-238-A	ANFI4B2	17.50	1.233	10.40
A-238-A	ANFI4B2	17.48	1.334	10.31
A-238-A	ANFI4B3	16.92	1.248	10.99
A-238-A	ANFI4B4	16.88	1.291	10.93
A-238-A	ANFI4N1	16.52	1.239	11.02
A-238-A	ANFI4N2	16.59	1.234	11.18
A-238-A	ANFI4N3	16.78	1.216	11.12
A-238-A	ANFI3I1	19.29	.7303	10.77
A-238-A	ANFI3I2	18.87	.7331	11.05
A-238-A	ANFI2B1	17.13	1.610	11.10
A-238-A	ANFI2B1	17.02	1.394	10.61
A-238-A	ANFI3B2	17.38	1.684	10.67
A-238-A	ANFI3B3	17.12	1.512	19.68
A-238-A	ANFI3B4	17.09	1.470	10.96
A-238-A	ANFI3N1	16.42	1.454	10.86
A-238-A	ANFI3N2	16.80	1.477	10.79
A-238-A	ANFI1B2	16.70	1.652	11.04
A-238-A	ANFI1B1	17.25	1.665	10.66
A-238-A	ANFI1N1	16.26	1.635	11.40
A-238-A	ANFI1N2	16.68	1.810	11.52
.
.
.

Apêndice 3 - Listagens dos resultados finais para SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O e K₂O do anfibólio ANFN1238-A, após as correções para o efeito matriz (v. texto).

TITULO: ANFIN3238-A

OPC SELEC: 3 NUM OXG: 23
PADRAO : WILKAK

DADOS :	OXDS	=		FATRS BETA
	SiO ₂	=	48.82	1.1411
	TiO ₂	=	0.45	1.0882
	Al ₂ O ₃	=	6.42	1.1854
	FeO	=	14.45	1.1090
	MnO	=	1.35	1.0977
	MgO	=	13.49	1.1963
	CaO	=	12.16	1.0460
	Na ₂ O	=	0.75	1.5003
	K ₂ O	=	0.45	1.0796

TOTAL = 98.34

OXIDS / FATRS BETA / 100		=	
SiO ₂	=	0.4278	
TiO ₂	=	0.0041	
Al ₂ O ₃	=	0.0542	
FeO	=	0.1303	
MnO	=	0.0123	
MgO	=	0.1128	
CaO	=	0.1163	
Na ₂ O	=	0.0050	
K ₂ O	=	0.0042	

RESULTADS FINIS APOS 0 ITERACS:	OXIDO	OXIDS % OX/PROP	BETA
	1> SiO ₂	0.4278	1.1231
	2> TiO ₂	0.0041	1.0850
	3> Al ₂ O ₃	0.0542	1.1967
	4> FeO	0.1303	1.1196
	5> MnO	0.0123	1.1279
	6> MgO	0.1128	1.2131
	7> CaO	0.1163	1.0420
	8> Na ₂ O	0.0050	1.5660
	9> K ₂ O	0.0042	1.0784
SOMA = 0.86691			

RESULTADS FINIS APOS 1 ITERACS:	OXIDO	OXIDS % OX/PROP	BETA
	1> SiO ₂	0.4805	1.1281
	2> TiO ₂	0.0045	1.0845
	3> Al ₂ O ₃	0.0648	1.2014
	4> FeO	0.1459	1.1199
	5> MnO	0.0139	1.1281
	6> MgO	0.1368	1.2109
	7> CaO	0.1211	1.0429
	8> Na ₂ O	0.0078	1.5582
	9> K ₂ O	0.0045	1.0798
SOMA = 0.97979			

RESULTADS FINIS APOS 2 ITERACS:	OXIDO	OXIDS % OX/PROP	BETA
	1 > SiO ₂	0.4827	1.1279
	2 > TiO ₂	0.0045	1.0846
	3 > Al ₂ O ₃	0.0651	1.2009
	4 > FeO	0.1459	1.1199
	5 > MnO	0.0139	1.1281
	6 > MgO	0.1365	1.2106
	7 > CaO	0.1212	1.0430
	8 > Na ₂ O	0.0078	1.5578
	9 > K ₂ O	0.0045	1.0799
SOMA = 0.98208			

RESULTADS FINIS APOS 3 ITERACS:	OXIDO	OXIDS % OX/PROP	BETA
	1 > SiO ₂	0.4825	1.1279
	2 > TiO ₂	0.0045	1.0846
	3 > Al ₂ O ₃	0.0650	1.2009
	4 > FeO	0.1459	1.1199
	5 > MnO	0.0139	1.1281
	6 > MgO	0.1365	1.2107
	7 > CaO	0.1212	1.0430
	8 > Na ₂ O	0.0078	1.5579
	9 > K ₂ O	0.0045	1.0799
SOMA = 0.98191			

OXIDS	% PESO	PROPORC. MOLECULAR	PROPORC. OXIGENIO	NUMERO CATIONICO
SiO ₂	48.2536	0.80309	1.60618	7.09429
TiO ₂	0.4485	0.00561	0.01123	0.04959
Al ₂ O ₃	6.5039	0.06379	0.19136	1.12698
FeO	14.5924	0.20311	0.20311	1.79420
MnO	1.3874	0.01956	0.01956	0.17278
MgO	13.6517	0.33866	0.33866	2.99163
CaO	12.1249	0.21621	0.21621	1.90995
Na ₂ O	0.7787	0.01256	0.01256	0.22199
K ₂ O	0.4501	0.00478	0.00478	0.08442

FATOR P/ CONVERS. OXG -> 23 / 8.83376 : 2.60365