



**Avaliação da Técnica de Fluorescência de Raios-X
Portátil e sua Aplicabilidade no Estudo de Meteoritos de Ferro**
An Evaluation of the Handheld X-Ray Fluorescence
Technique and Applications in the Study of Iron Meteorites

Acácio José Silva Araújo^{1*}; Débora Correia Rios¹;
Wilton Pinto de Carvalho^{1,2} & Cristine de Almeida Pereira¹

Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. Grupo de Pesquisa Laboratório de Petrologia Aplicada a Pesquisa Mineral (GPA). Programa de Pós-Graduação em Geologia. Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus Universitário de Ondina. 40.170-290, Salvador, Bahia – Brasil
Secretaria de Desenvolvimento Econômico do Estado da Bahia.

4ª Avenida, 415, Centro Administrativo da Bahia. 41.745-002, Salvador, Bahia – Brasil

E-mails: ajs.araujo@hotmail.com; dcrios@ufba.br;

debora.rios@pq.cnpq.br; wilton@atarde.com.br; cristinepereira1@gmail.com

Recebido em: 20/03/2018 Aprovado em: 12/11/2018

DOI: http://dx.doi.org/10.11137/2018_3_717_730

Resumo

O presente artigo traz uma proposta de metodologia analítica visando a aplicação da técnica de fluorescência de Raios-X portátil (FRX) nas análises litogeoquímicas para determinações qualitativas e quantitativas de elementos maiores, menores e alguns traços em meteoritos do tipo férreo. Testou-se a fluorescência de Raios-X portátil modelo S1 TITAN da marca BRUKER, um instrumento com peso total de 1,5 kg, cujo sistema é composto por um tubo de Raios-X, com anodo de Ródio (Rh) de 4W, 15-50kV, 5-100µA e um detector FAST SDD (Silicon Drift Detector) refrigerado a ar, e tem operação baseada no “Efeito Peltier”. A calibração de fábrica foi refinada para nossos propósitos a partir de análises de amostras de mão de meteoritos bem conhecidos e já analisados por outras metodologias. Os meteoritos selecionados para o estudo foram Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto, e Patos de Minas – da coleção Wilton Carvalho – atualmente sob a guarda do Museu Geológico da Bahia. O protocolo analítico desenvolvido permite o uso da fluorescência portátil na identificação de amostras desconhecidas e na classificação de meteoritos de ferro presentes em coleções de museus, universidades e particulares, bem como a quantificação de contaminações por processos sofridos na superfície terrestre. A técnica permite uma análise litoquímica que é necessária e suficiente ao encaminhamento do processo de classificação e registro destas amostras, permitindo determinar o agrupamento químico principal do meteorito de ferro utilizando conteúdos de Fe, Ni, e Co. Adicionalmente, traz informações mais precisas sobre Si, P e S, elementos menores neste tipo de meteoritos, e não analisados nas metodologias clássicas, e que agora poderão vir a ser utilizados para o refinamento destes agrupamentos pois estão relacionados aos conteúdos de minerais silicáticos e acessórios nestas amostras.

Palavras-chave Fluorescência de Raios-X Portátil; Litoquímica; Meteoritos Férreos

Abstract

This paper presents an evaluation of the portable X-Ray Fluorescence (XRF) technique and its impacts on qualitative and quantitative litochemical analyses of major, minor and some traces elements of iron meteorites. The instrument is a BRUKER S1 TITAN, weighting 1.5 kg, that consists of an X-ray tube, with Rhodium (Rh) anode of 4W, 15-50kV, 5-100µA and a Silicon Drift Detector (FAST SDD), based on the “Peltier Effect”. The manufacturer calibration was adjusted based on the analyses of well-known meteorites previously analysed by classical methodologies as ICP-MS and INAA. The studied meteorites were Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto and Patos de Minas – from the Wilton Carvalho collection – currently under the responsibility of the Bahia’s Geological Museum – MGB. The proposed analytical protocol shows that the handheld XRF is the ideal equipment for analyses of unknown samples and those belonging to museums, universities and private collections, where the application of sample destructive techniques is a problem. It allows to identify the material, to determine the contents of Fe, Ni and Co, thus providing enough data for classification and registry protocols, as well to evaluate and quantify terrestrial effects and/or contaminations. Also, its possible to verify the chemical grouping of the meteorite. Moreover, the precise determination of Si, P, and S, not previously analyzed by classical methods, will allow to evaluate the silicates and accessory minerals importance on the differentiation of these iron meteorites.

Keywords Handheld X-Ray Fluorescence; litogeochemical; iron meteorites

1 Introdução

Meteoritos são amostras de rochas e/ou ferro provenientes do espaço sideral que chegam à superfície terrestre após vagarem no espaço. São fragmentos de asteroides, mas também representam material oriundo da Lua, Marte, ou dos Trojans, e, ainda que questionado por alguns pesquisadores, do núcleo de cometas que se aproximaram da nossa atmosfera. Devido à sua origem extraterrestre estas rochas provêm importantes informações sobre a origem e composição do nosso Sistema Solar. No geral são disponíveis apenas em coleções de museus, de instituições oficiais e/ou de colecionadores particulares. As quantidades de amostras destinadas à pesquisa são bastante limitadas sendo necessário, portanto o desenvolvimento de técnicas não destrutivas que permitam melhor conhecer estes materiais e preservá-los ao mesmo tempo.

As pesquisas espaciais iniciadas na década de 60 levaram a NASA (National Aeronautics and Space Administration – Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço) e outros órgãos internacionais a investirem em tecnologia e inovação para capacitar as missões exploratórias tripuladas ou não à realização de análises remotas e caracterização dos materiais encontrados. Isto levou ao aprimoramento de técnicas analíticas em geoquímica e à considerável redução no tamanho e peso dos equipamentos, que hoje existem em versões portáteis, mas altamente eficientes em termos de precisão e acuracidade analítica.

A proposta deste trabalho está contextualizada ao ProMete – Programa de Recuperação, Identificação e Classificação de Meteoritos. Este artigo apresenta uma rotina analítica para análise de meteoritos de ferro através da técnica de Fluorescência Portátil de Raios-X (PFRX) e a avaliação do potencial desta técnica na meteorítica para a identificação e classificação de novos espécimes, facilitando a identificação de amostras de coleções privadas e em universidades e museus.

2 A Fluorescência de Raios-X Portátil – Estado da Arte

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica analítica multielementar, não destrutiva,

utilizada para determinação qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes de uma amostra. Em decorrência dos avanços na indústria eletrônica foi possível nos últimos anos reduzir de forma considerável o tamanho dos tubos de Raios-X e dos detectores FAST SDD (Silicon Drift Detector) – atualmente construídos com semicondutores de silício no estado sólido. Tais detectores atuam como pré-amplificadores termoeletrônicos possuindo taxas de contagem muito altas, tamanhos pequenos e baixo custo. Isto também permitiu a criação dos equipamentos de fluorescência de Raios-X portáteis (PFRX), hoje largamente aplicados aos trabalhos de campo, museus e em canteiros de obras (Ferretti, 2009).

Essa nova perspectiva metodológica – a PFRX – tem despertado o interesse de muitos pesquisadores nas mais diversas áreas. Os trabalhos pioneiros de aplicação da fluorescência na meteorítica datam de 1960-1970 (Reed, 1972). Apenas em 2011, pesquisadores do Instituto de Ciências Geológicas e Museu de História Natural da Suíça, apresentaram uma avaliação da utilidade da fluorescência de Raios-X portátil na meteorítica (Zurfluh et al., 2011). Utilizando uma PFRX modelo NITON XL3t-600 fabricada pela Thermo Fischer, este grupo de estudiosos buscou aplicar o rigor analítico para verificar a exatidão e precisão da técnica no estudo de meteoritos rochosos. Para realizar essa pesquisa os autores utilizaram padrões de referência e construíram curvas de calibração visando corrigir a calibração instalada de fábrica, comparando os resultados obtidos às análises por métodos clássicos e consagrados. Esse trabalho foi um passo essencial na aplicação da técnica em amostras de meteoritos, pois facilitou a construção de curvas de calibração e instruiu no preparo de amostras para análise. Contudo os autores não apresentaram o protocolo analítico, o que restringiu a aplicação da técnica.

No mesmo período, pesquisadores da Universidade de Pisa (Itália) avaliaram a performance de um outro modelo de PFRX da NITON, o XL3t Gold D+, e apresentaram uma metodologia analítica para aplicar esta análise a meteoritos de ferro, motivados pelas várias aplicações do equipamento na metalurgia. Estes estudos demonstraram a importância desta técnica na meteorítica ao permitir identificar a origem extraterrestre de artefatos arqueológicos (Buchner et

al., 2012) e realizar análises químicas preliminares de meteoritos de ferro (Gemelli et al., 2015) e acondriticos (Gemelli et al., 2017).

3 Meteoritos de Ferro

Os meteoritos são classificados basicamente pelo seu conteúdo da liga metálica ferro-níquel e de silicatos, que definem os três tipos principais: rochosos, metálicos (férreos) e mistos (compostos de silicatos e ligas de Fe-Ni). Posteriormente estes tipos são subdivididos em vários grupos a partir de uma classificação estrutural e a química.

Meteoritos de ferro são meteoritos não condriticos, diferenciados, que representam nossa única chance de amostrar o interior profundo de um corpo planetário diferenciado. São fragmentos de um grande número de asteróides que sofreram uma diferenciação significativa no Sistema Solar Primitivo, em processos similares aos que resultaram na formação do nosso Planeta (Haack & McCoy, 2005). Eles correspondem a aproximadamente 6% das quedas de meteoritos (Grady, 2000), mas tendem a predominar entre os achados, ocorrendo em porcentagens bem superiores na maioria das coleções, por serem de mais fácil identificação e por resistirem melhor aos processos intempéricos que ocorrem na superfície terrestre, podendo se passar muitos anos entre sua queda e seu achado.

Apesar de altamente evoluída, a química destas amostras guarda importantes informações sobre os processos que operaram na nebulosa solar. As características diversificadas em termos de química, mineralogia e estrutura dos meteoritos são evidências da evolução química complexa destas amostras. As variações dentro de um mesmo grupo para os conteúdos de elementos siderófilos voláteis (ex. Ga e Ge), por exemplo, demonstram as condições diversas de formação dos seus corpos parentais, indicando distinções nas fontes de material da nebulosa e nos processos geológicos que operaram durante suas evoluções (Haack & McCoy 2005).

As fases metálicas de muitos meteoritos de ferro apresentam uma textura chamada padrão de Widmanstätten, um intercrescimento orientado da liga

Fe-Ni. Isto resulta em lamelas/bandas de diferentes larguras ao longo dos planos octaédricos. Uma classificação estrutural foi proposta com base nesta liga metálica – permitindo que os meteoritos de ferro fossem originalmente subdivididos em oito (8) classes (Tabela 1).

Classe Estrutural	Textura	Banda de kamacita (mm)	Conteúdo de Níquel (%)
Hexaedrito (HEX)	Linhas de Neuman	>50	5,3 – 5,8
Octaedrito	Muito Grosso (Ogg)	>3,3	5,6 – 6,5
	Grosso (Og)	3,3 – 1,3	6,1 – 8,2
	Médio (Om)	1,3 – 0,5	7,1 – 10,6
	Fino (Of)	0,5 – 0,2	7,3 – 13,0
	Muito Fino (Off)	< 0,2	11,3 – 18,1
Ataxito (D)	Plessitico (Opl)	< 0,2 – fios	9,0 – 14,3
	Sem estrutura octaédrica macroscópica		15,8 – 60,8

Tabela 1 Classificação estrutural dos meteoritos de ferro.

O metal Fe-Ni forma uma solução sólida de taenita – um mineral cúbico de face centrada que ocorre em temperatura subsolidus >910°C se o conteúdo de Ni < 5,7%. Em condições de mais baixas temperaturas durante o resfriamento, o metal mais rico em níquel (Ni > 5,7%) permite a co-existência de duas fases sólidas, resultando na nucleação e crescimento de uma liga metálica mais pobre em níquel, a kamacita, que forma quatro conjuntos de lamelas paralelas aos planos octaédricos da taenita, formando a “textura de Widmanstätten”. Contudo, a nucleação da kamacita pode ser impedida se os teores de níquel forem > 16%wt. Ou seja, é o conteúdo de níquel e a taxa de resfriamento que determinará a estrutura dos meteoritos de ferro (Hutchison, 2004).

Como a classificação estrutural dos meteoritos de ferro é determinada primariamente pelo conteúdo de Ni, e secundariamente, pela história termal do corpo parental, meteoritos sem qualquer correlação genética podem apresentar a mesma estrutura. Por este motivo, a classificação química tem atualmente recebido mais importância que a estrutural. As classes químicas são determinadas com base nos conteúdos de Ni, Ga, Ge e Ir, e mais recentemente Au e As.

Diagramas binários de Ni versus um destes elementos (Wasson, 1985) permitem subdividir os férreos em doze (12) grupos químicos, que englobam 87% dos meteoritos conhecidos atualmente, cada qual com pelo menos 5 amostras catalogadas (Krot et al., 2005). Amostras que não se enquadram nestes grupos são classificadas na categoria “não-agrupadas”. Acredita-se que as diferenças químicas entre os grupos resultem da condensação da nébula ou volatilidade e variações dentro de um mesmo grupo são atribuídas a processos secundários, tais como a cristalização fracionada. Hutchinson, (2004) sumariza as principais propriedades e feições estruturais e mineralógicas diagnósticas destes grupos químicos de meteoritos de ferro.

4 Método

4.1 O Instrumento

Neste estudo foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de Raios-X portátil modelo S1 TITAN

LE da marca BRUKER (Figura 1). O instrumento possui um mini tubo de Raios-X com anodo de Ródio (15-50kV, 5-100 μ A,4W), associado a um detector FAST SDD (Strüder et al., 1999) refrigerado a ar, cuja operação é baseada no “Efeito Peltier” (Moura, 2010).

Esta PFRX possui capacidade para determinação de até 37 elementos incluindo elementos leves (Mg, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Y, Se, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Pb, Bi). Por operar com altas taxas de contagem, o detector SDD permite excelente precisão em medições em curtos tempos de análise. O equipamento conta ainda com temporização SMART Grade (System Monitored Automatic Run Time). Esta aplicação determina automaticamente as condições adequadas e os tempos de medição para cada liga/ amostra a ser medida; com geometria otimizada de Raios-X Sharp Beam; duas baterias de Li-Ion; um adaptador de corrente alternada; e uma base suporte, com peso total de 1,5 kg.

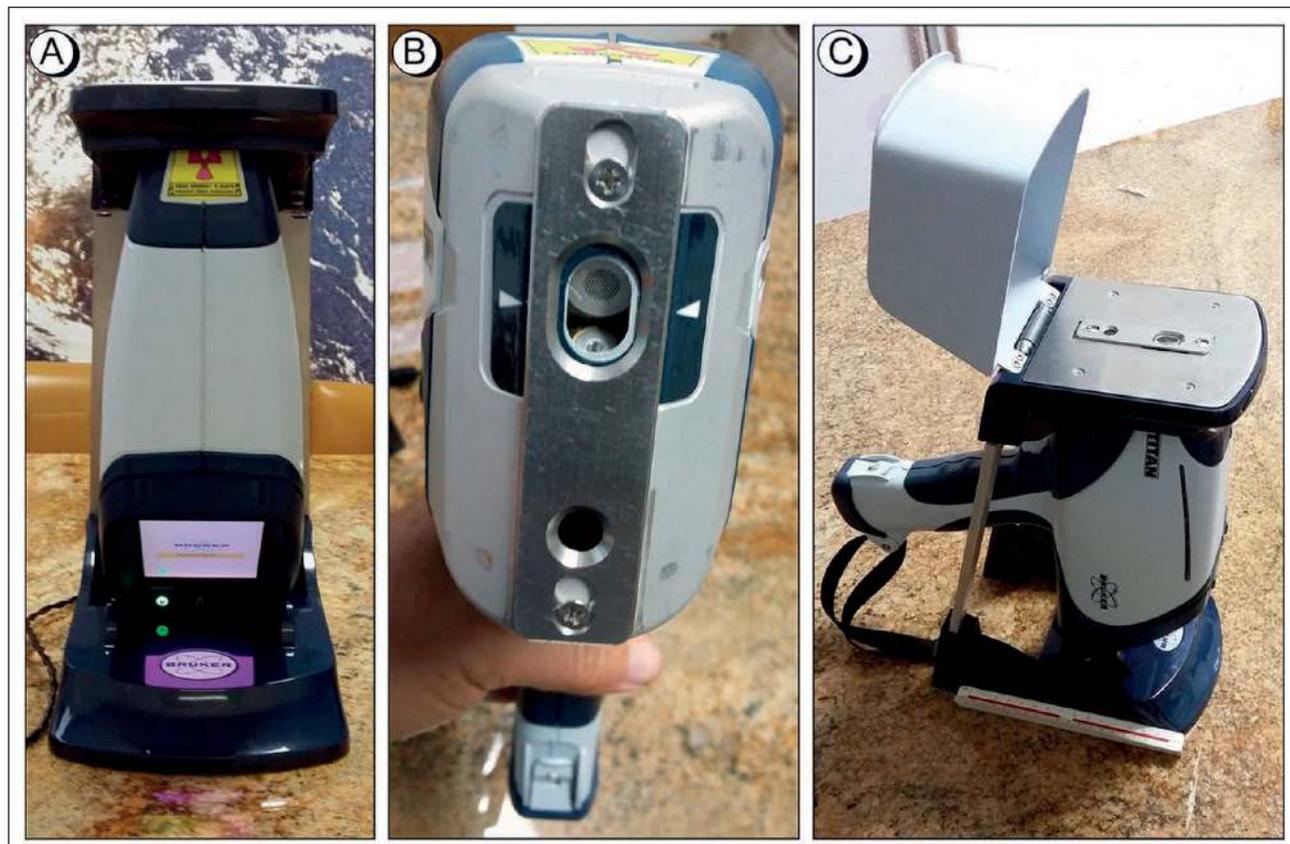


Figura 1 Equipamento de Fluorescência de Raios-X Portátil, da marca Bruker, modelo S1-Titan LE 600, utilizado neste estudo. (A) Visão frontal, apresentando o leitor. (B) Visão superior, apresentando a janela de leitura. (C) Visão lateral do equipamento montado no suporte de mesa com proteção contra a radiação.

4.2 Acuracidade, Precisão e Limites de Detecção

Na maioria das situações, podemos assumir que a grandeza experimental possui um único valor verdadeiro bem definido. O que consideramos estar limitada é a nossa capacidade de conhecê-lo exatamente, ainda que por meio de medições extremamente cuidadosas (Lima Jr. et al, 2012). Os conceitos de precisão e exatidão são melhores compreendidos quando percebemos que a precisão é a repetição dos resultados obtidos e a exatidão é o valor mais próximo possível de um parâmetro extremamente conhecido, ou seja, o valor verdadeiro. Porém, como todo processo de medição está sujeito a pequenas flutuações, os valores obtidos são aceitos com certo percentual de erro.

O equipamento utilizado neste estudo disponibiliza quatro calibrações padrões, capazes de analisar ligas metálicas, minerais, rochas ou solos. A FRX portátil Geologar inclui as calibrações para análises de metais (Ligas Metálicas TITAN LE) e rochas/minerais (Geochem LE; Bruker, 2014). Neste estudo utilizou-se exclusivamente o modo analítico para metais, por ser o mais adequado aos meteoritos de ferro. Este procedimento permitiu a detecção simultânea de mais de vinte diferentes elementos (Tabela 2), incluindo aqueles de interesse na análise de ferro meteorítico (Fe, Ni, Co, P, S, Cr, Cu, W e Mn).

As análises foram realizadas com o equipamento montado em um suporte de mesa, com tampa de

proteção radioativa. As amostras foram posicionadas acuradamente sobre o plano analítico, não sendo necessárias correções adicionais para o espaço de ar. Trabalhou-se com o diâmetro do feixe padrão do colimador, de ~5mm. Os espectros das medidas foram transferidos para um computador utilizando o software S1 Remote Ctrl (Bruker, 2014).

Uma etapa inicial foi realizada visando verificar a calibração desta PFRX. Para isso foram realizadas análises em padrões de referência (Figura 2) de cobre (Laudos; 0228561 emitido 26/11/2015 e denominado de PAD01), cedido ao projeto pelo grupo Paranapanema (antiga Caraíba Metais). Os laudos analíticos dos padrões foram realizados por ICP-OES (PERKIN ELMER, modelo OPT\MA 8300) e WDFRX (RIGAKU, modelo RIX2000). Posteriormente, os resultados das análises de PFRX foram processados aplicando-se métodos estatísticos.

Neste modo, o instrumento opera em condições específicas visando otimizar a análise. Os limites de detecção (LOD) de cada analito foram calculados automaticamente pelo programa, considerando-se duas vezes o desvio padrão das concentrações medidas nas amostras que não possuíam ou apresentavam apenas quantidades traços daquele analito.

5 Caracterização do Objeto de Estudo

5.1 Seleção das Amostras

As análises de PFRX em meteoritos, aqui designadas de ex-situ, são realizadas sobre material

	Gemelli et al., 2015	Este Trabalho
Marca e Modelo	NITON XL3t GOLDD	Bruker S1 Titan LE
Modo Operacional / Calibração	Geral – Metais	Ligas metálicas TITAN LE
	Principal (50 kV, 40 µA); Filtro: AlFe; Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, W	Opera com potência de 4 W e varia a tensão de 15-50kV, e corrente de 5-100µA automaticamente
	Baixa (15 kV, 133 IA); Filtro: Fe; Ti, V, Cr	Análise de Mg(12) - U(92) utilizando cinco filtros com troca automática
	Leves (8 kV, 200 IA); Sem filtro; Al, Si, P, S	-
Tempo / Contagem	Principal: 60 s	Tempo controlado por SMART Grade
	Baixa: 60 s	-
	Leve: 60 s	-
	Tempo total da leitura: 180 s	Tempo total de leitura: 30 s
Diâmetro*	Spot 8 mm	Spot 5mm

Tabela 2 Condições operacionais de Fluorescências de Raios-X Portátil utilizadas no estudo de meteoritos de Ferro. * Diâmetro do feixe colimador.

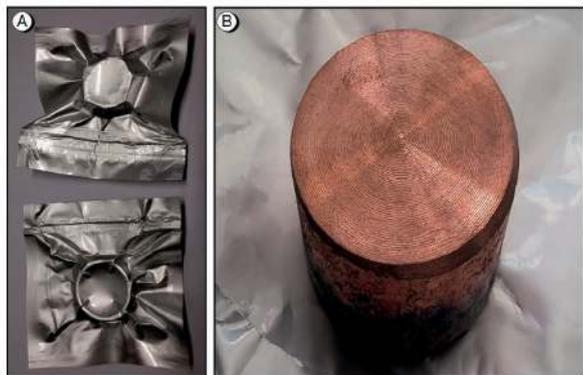


Figura 2 Padrões analíticos de Cu cedidos pela Paranapanema. (A) Espécimes recebidas. (B) Padrão de Cu.

recolhido no campo e preparadas em laboratório, e estão sob a guarda do MGB. Os critérios básicos na pré-seleção das amostras que viriam a constituir esta pesquisa foram:

- (i) Natureza férrea, e
- (ii) Já possuírem uma superfície plana, cortada e polida para a exposição.

Essa pré-seleção foi necessária para garantir que o equipamento estivesse operando nas condições de melhor desempenho analítico e para possibilitar o uso do suporte de mesa fornecido pelo fabricante,

visando evitar a oscilação das mãos durante o manuseio. Adicionalmente a estes critérios as amostras selecionadas para este estudo deveriam:

- (iii) Possuir registro junto à Meteoritical Society.
- (iv) Estar disponíveis para este estudo nas dependências do Museu Geológico da Bahia (MGB).
- (v) Dispor na literatura de análises geoquímicas utilizando os métodos instrumentais mais tradicionais na análise de meteoritos tais como a Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) ou Ativação Neutrônica (INAA).

Assim, dentre as amostras pré-selecionadas, foram escolhidas para esta pesquisa amostras de 4 (quatro) meteoritos férreos (Figura 3) – Bendegó, Vitória da Conquista, Palmas de Monte Alto e Patos de Minas – da coleção Wilton Carvalho.

5.2 Preparação da Amostra

O preparo de amostras nos métodos tradicionais de FRX consiste basicamente em homogeneizar o material por redução do tamanho (< 200#) e, a partir de uma massa de uma ou duas dezenas de gramas,

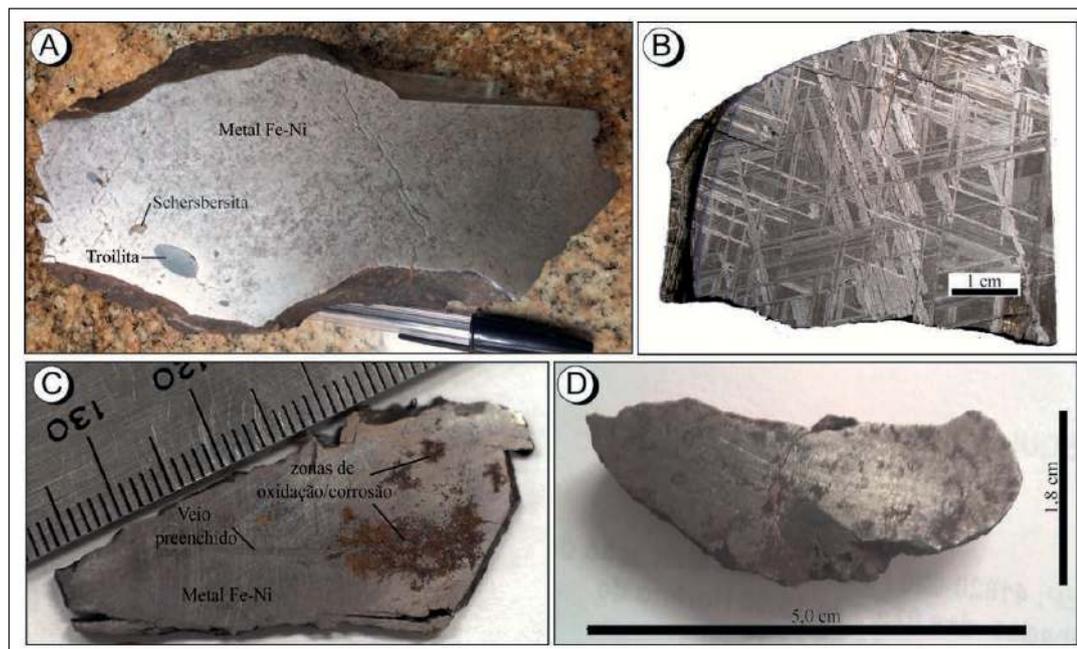


Figura 3 Meteoritos e suas superfícies polidas analisadas neste estudo. (A) Bendegó, (B) Vitória da Conquista com textura de Widmstätten revelada por ataque de ácido nítrico a 1% em álcool etílico (Nital 1%). (C) Palmas de Monte Alto, (D) Patos de Minas.

confeccionar uma pastilha prensada ou uma pérola fundida, onde essa pequena fração de amostra passa a representar a litogeoquímica de um todo (corpo). Na metodologia com a PFRX, porém, isto já não é necessário.

O PFRX foi projetado para uso em campo, diretamente sobre os afloramentos, sem exigir das amostras qualquer tipo de preparo. Contudo, seu uso pode ser bastante otimizado ao se criar uma superfície plana e polida, como é feito pelos rovers da NASA em Marte. Assim, basta um corte para criar uma superfície polida sem causar grandes danos ao objeto, e otimizar bastante a análise gerando resultados mais precisos e confiáveis.

Os meteoritos em museus geralmente já possuem esta superfície de corte polida, criada quando da negociação da amostra com ou para expor ao público aspectos do seu interior. As amostras selecionadas para este trabalho já possuíam esta superfície, sendo apenas necessário refazer o polimento fino para eliminar acúmulos de material oxidado freqüentes nesta superfície devido a sua exposição ao ar. Para avaliar esta interferência da oxidação as amostras foram analisadas com a PFRX antes e depois desta etapa e polimento.

5.3 Analítico para Meteoritos de Ferro

Apesar desta simplicidade no preparo da amostra, o método só funciona bem em amostras homogêneas. Visando solucionar este problema utilizou-se um princípio estatístico (Hall & Selinger, 1989). Estes autores sugerem ser necessário um mínimo de 30 dados para a obtenção de uma resposta confiável, ou seja, que permita obter a melhor precisão e exatidão.

A sequência de trabalho foi elaborada de forma sistemática, estabelecendo-se para cada amostra de meteorito estudada uma malha analítica com área de 1cm², considerando-se o diâmetro de leitura do feixe da PFRX Titan S1, o qual é de 5mm (Tabela 2). A amostra foi então posicionada sobre a área de leitura do equipamento no suporte de mesa (Figura 1) e, com auxílio de uma régua, deslocada centimetricamente, de acordo com um eixo XY estabelecido sobre o suporte. Após a definição destes parâmetros, cada ponto foi analisado repetidamente entre quatro a dez vezes com o intuito de verificar a calibração do instrumento e/ou possíveis variações nas análises devido ao aquecimento do equipamento ou oscilações de energia (Figura 4).

Devido ao posicionamento da janela de leitura do equipamento em relação à amostra, as áreas limítrofes (bordas) não podem ser analisadas.

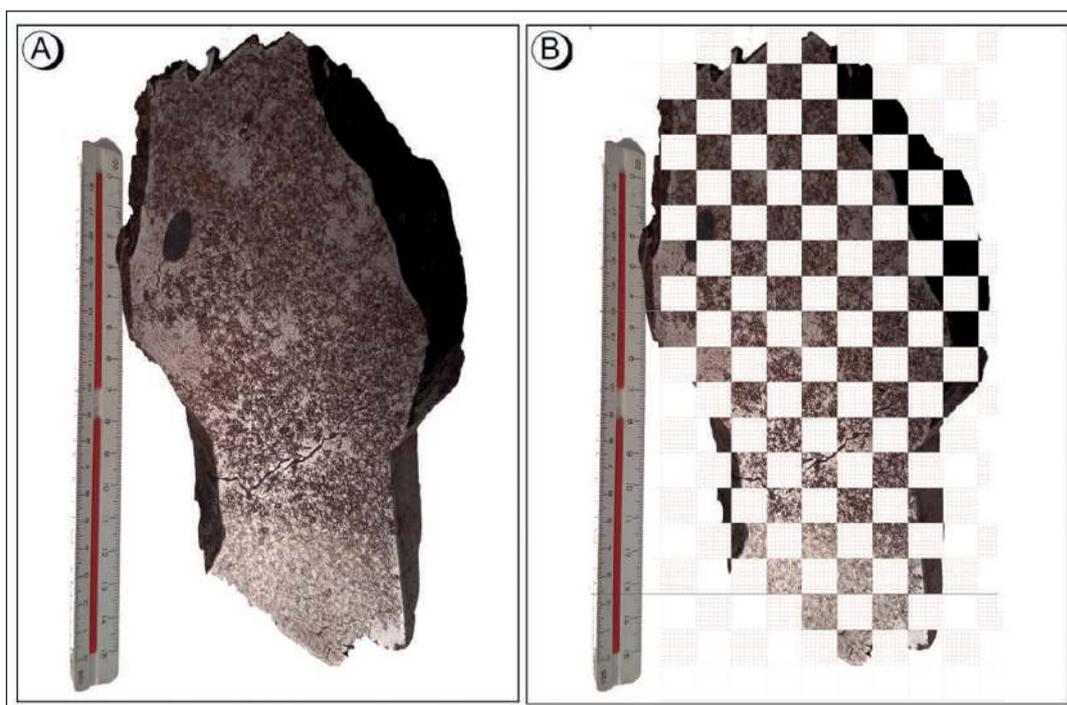


Figura 4 Fragmento analisado do Meteorito Bendegó. (A) Imagem da superfície polida a ser analisada, (B) Superfície a ser analisada sotoposta à malha analítica de 1cm². Cada orifício na malha equivale a um ponto a ser analisado por PFRX.

O número de pontos a ser analisado por amostra é função, unicamente, da dimensão original da amostra.

No protocolo analítico apresentado neste trabalho (Figura 5) para meteoritos além das ferramentas estatísticas foram utilizadas amostras previamente analisadas por outro(s) método(s). Este procedimento visou permitir a comparação entre os resultados e a criação de padrões analíticos de referência para os meteoritos de ferro na PFRX.

5.4 Validação da Metodologia

O bom desempenho de qualquer técnica analítica depende crucialmente de dois parâmetros: (i) a qualidade das medidas instrumentais e, (ii) a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento. Uma forma de assegurar a aplicabilidade e o alcance de um método durante as operações de rotina de um laboratório é estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito, em uma etapa conhecida como “validação”.

As figuras de mérito são, portanto, os indicadores quantitativos do escopo e do bom desempenho das técnicas, e são descritas na literatura especializada como (Ribeiro et al., 2008): seletividade; ajuste da curva

analítica e determinação da sua faixa de linearidade; sensibilidade do método, a qual é representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ); precisão / exatidão; e, robustez.

Para garantir que o método aqui proposto atenda às exigências das aplicações analíticas em meteorítica foi estabelecido um processo de validação que considerou as características de desempenho da PFRX (Tabela 2) em uso e o estudo interlaboratorial, utilizado para verificar como o método em desenvolvimento se comporta para uma determinada matriz – no caso os meteoritos de ferro – analisados em outros laboratórios com equipamentos e metodologias analíticas distintas, mas que apresentem uma correspondência aceitável na reprodutibilidade e na incerteza dos resultados produzidos. Para reforçar esse processo de validação, foi utilizada a amostra do meteorito Bendegó como referência, pois este é o mais conhecido e estudado dos meteoritos da coleção brasileira (Carvalho & Zucolotto 2010, Carvalho et al., 2011), e também a amostra de maior massa para análise.

6 Resultados Analíticos

O meteorito do Bendegó (Figura 3A) foi achado em 1784 próximo ao riacho do Bendegó, na região onde hoje se situam os municípios de Monte Santo

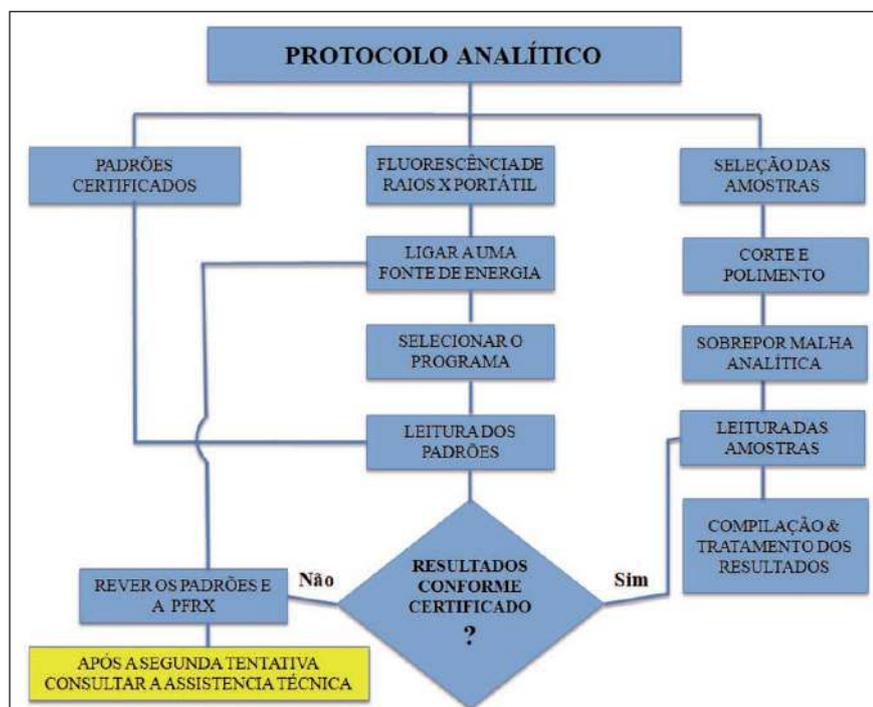


Figura 5 Protocolo analítico para análise por Fluorescência de Raios-X Portátil de amostras de meteoritos de ferro.

e Uauá, interior da Bahia. É o maior meteorito já encontrado em solo brasileiro, cuja massa foi calculada em 5360 kg, e suas dimensões são de 2,15 x 1,50 x 0,66 metros. Possui coloração exterior ocre; forma irregular; apresenta em sua superfície numerosas cavidades circulares ou elipsóides, de dimensões e profundidades variáveis, algumas com até 10cm de diâmetro, atribuídas a perdas do mineral troilita -FeS, (Carvalho et al., 2011). É constituído basicamente de ferro (92,70%) e níquel (6,52%) (Scott, 1977), contendo ainda traços menores de outros elementos químicos. Sua mineralogia principal inclui ex-solução em lamelas dos minerais kamacita e taenita – as ligas metálicas de Fe-Ni – e nódulos de troilita. Possui ainda como minerais acessórios os polimorfos schreibersita e rabdita $[P(Fe,Ni)_3]$, encontradas comumente associadas com coenita $[C(Fe,Ni,Co)_3]$ e cromita (FeCr₂O₄). O Bendegó foi inicialmente classificado no grupo dos meteoritos férreos. No ano de 1864 foi sua classe estrutural foi definida como octaedrito grosso e, análises químicas por INAA (Scott, 1977) permitiram detalhar sua composição através de correlações entre o teor de níquel e alguns elementos menores e traços, classificá-lo como um dos poucos meteoritos do grupo IC. Carvalho e colaboradores (2011) reavaliaram este espécime, aplicando análises por ICP-MS que confirmaram os conteúdos elementares já definidos.

O meteorito Vitória da Conquista foi encontrado em 2007 entre amostras da coleção de minerais do laboratório de geologia da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), localizada no município de Vitória da Conquista, interior da Bahia. Possui uma massa de 10,5 kg e medindo 25x14x13cm. No processo de classificação e registro da amostra (Weisberg et al., 2009, Carvalho & Zucolotto, 2010) são apresentadas análises preliminares por INAA, realizadas pelo Dr. Wasson, Universidade da Califórnia, permitindo classificá-lo como um octaedrito fino pertencente ao grupo IVA. Este meteorito contém lamelas do mineral kamacita, plessita, além de mineralogia acessória que inclui schreibersita, um fosfeto de ferro e níquel $[P(Fe,Ni)_3]$.

O meteorito Palmas de Monte Alto foi achado pelo lavrador Francisco da Cruz no topo da Serra de Monte Alto antes de 1955, no município de Palmas de Monte Alto, interior da Bahia. Trata-se de uma massa de 97kg, com formato irregular, medindo 49,5 cm de comprimento por 17,8 cm de altura. É composto de

ligas de ferro e níquel na forma dos minerais básicos kamacita e taenita e por fases acessórias que incluem cromita, minerais sulfetados e fosfatados e elementos nativos como Co e Cu. Possui uma crosta de fusão de cor marrom com sinais de intensa oxidação. O meteorito exibe numerosos regmalitos arredondados ou alongados, cujas dimensões variam de 20 a 100 mm de diâmetro. É classificado como um octaedrito médio, pertencente ao grupo IIIAB (Carvalho et al., 2018). Análises preliminares por INAA, realizadas pelo Dr. Wasson, Universidade da Califórnia, foram apresentadas quando do seu registro pela Meteoritical Society (Weisberg et al., 2009)

O meteorito Patos de Minas I (hexaedrito) foi achado em 1925 próximo ao córrego Areado, município de Patos de Minas, interior de Minas Gerais. Possui um formato alongado, que lembra o formato da cabeça de um pato muito grande. Sua massa original era de 32 kg e as dimensões de aproximadamente 21 x 12 cm. Possui na superfície várias depressões rasas medindo de 2-4 cm de diâmetro. É um meteorito férreo que apresenta nódulos angulares e arredondados de Cr-troilita (1-10 mm) e daubreelita, pequenas lentes de kamacita-coenita, além dos minerais acessórios schreibersita, cromita e rabdita, inclusões esféricas de silicatos ricos em Nb. Também foi relatada a presença de grafita, mas não foi confirmada em análises posteriores. O meteorito Patos de Minas foi classificado como hexaedrito pertencente ao grupo IIA (Guimarães 1958, Buchwald 1975) e como IIAB por Grady (2000). As análises químicas preliminares apresentadas quando do seu registro foram realizadas por Guimarães (1958). Recentemente foi objeto de estudos composicionais mineraloquímicos por Varela et al. (2009, 2015).

7 Discussões e Conclusões

Os resultados analíticos destes meteoritos, obtidos através de outras metodologias realizados por diversos autores em períodos distintos e os resultados obtidos com a PFRX neste estudo, foram agrupados visando à comparação dos resultados e a avaliação do desempenho analítico desta nova metodologia, bem como investigar a capacidade do S1 TITAN em detectar os elementos menores e traços presentes em meteoritos de ferro. Estes resultados estão agrupados na Tabela 3.

Avaliação da Técnica de Fluorescência de Raios-X Portátil e sua Aplicabilidade no Estudo de Meteoritos de Ferro
 Acácio José Silva Araújo; Débora Correia Rios; Wilton Pinto de Carvalho & Cristine de Almeida Pereira

Meteorito	Bendegó				Vitória da Conquista		Palmas de Monte Alto		Patos de Minas		
Classe Química	IC				IVA		IIIAB		IIAB		
Classe Estrutural	Octaedrito Grosso				Octaedrito Fino		Octaedrito Médio		Hexaedrito		
Referência	Scott, 1977	Carvalho et al., 2011		Este Trabalho	Weisberg et al., 2009; Carvalho & Zucolotto, 2010	Este Trabalho	Weisberg et al., 2009; Carvalho & Zucolotto, 2010	Este Trabalho	Guimarães, 1958	Varcia et al., 2015	Este Trabalho
Método Analítico	INAA	INAA	ICP-MS	PFRX	INAA	PFRX	INAA	PFRX	?	EPMA	PFRX
Número de análises (n#)	#1	#1	#1	#31	#1	#28	#1	#7	#1	#25	#29
Fe (%)	92,7			92,25		89,06		85,49	94,7	91,8	92,56
Ni (%)	6,39	6,14	6,85	6,31	9,4	9,14	9,4	9,25	5,29	5,19	6,09
S (%)		0,05		1,30		0,18			0,08		0,04
Sub-TOTAL	99,09	6,19	6,85	99,86	9,40	98,38	9,40	94,74	100,07	96,99	98,69
Co (%)	0,47	0,45	0,51	0,46	0,41	0,53	0,54	0,62	0,07	0,59	0,62
P (%)				0,32		0,13		4,34	0,06	0,11	0,63
Cr (%)				0,18		0,21					
Si (%)				0,18		1,01		0,18	0,06		0,12
TOTAL	99,56	6,64	7,36	101,00	9,81	100,26	9,94	99,88	100,26	97,69	100,06
Al (ppm)				153		126		100			100
As (ppm)	6,0	5,3			13		16				
Au (ppm)		0,693	0,8		2,37		1,7				
Cu (ppm)		157	144	467							150
Ga (ppm)	54	56	54,7		2,4		22				
Ge (ppm)	234		235								
Ir (ppm)		0,171	0,22		0,84		0,7				
Mo (ppm)		<14	7								100
Re (ppm)		<0,03	0,01								
Ru (ppm)		7,6	9,3								
Rh (ppm)		1,85	2,17								
Pd (ppm)		2,06	2,87								
Pt (ppm)		11	12,6								
Sb (ppm)		<0,3	0,08								
Sn (ppm)			0,53	118		100		100			100
Ti (ppm)				221		228		150			200
W (ppm)	2	7,2	2,31	596		1019		967			624

Tabela 3 Análises geoquímicas comparativas para os meteoritos de ferro analisados por PXRf neste estudo e por metodologias apresentadas na literatura.

A PFRX utilizada neste estudo assim como todos os equipamentos analíticos, contém restrições analíticas e requer cuidados no seu manuseio, pois, neste caso, envolve uma fonte de radiação. Diante disso foram tomadas todas as precauções necessárias para tornar o estudo mais seguro. A grande vantagem desta técnica é o fato de ser um método não destrutivo. Contudo, isto gera uma desvantagem. Como não exige a redução granulométrica da amostra, não se obtém uma boa homogeneidade e outros critérios precisam ser adotados visando a representatividade analítica.

Neste trabalho propõe-se o tratamento estatístico, com várias análises sequenciais em toda a área disponível de amostra para garantir a homogeneidade e representatividade analítica. Em outras técnicas o alto custo analítico inviabilizaria a adoção desta metodologia. Contudo, a PFRX TITAN S1 – como a maioria das PFRX disponíveis no mercado – utiliza uma fonte de energia elétrica de rede ou bateria, onde o seu consumo é de apenas quatro (4) Watts, ou seja, é mais econômico que uma lâmpada moderna de LED (6 Watts). Diante do exposto, este equipamento pode operar por muitas horas por dia analisando várias amostras, mesmo aquelas que possuam pouca massa, com repetições diversas e consecutivas, sem elevar os custos analíticos.

Os resultados obtidos através da PFRX neste estudo demonstram ser possível obter análises precisas, estáveis, e exatas em amostras metálicas, as quais são certificadas pela análise da PAD01, o padrão de Cobre (Figura 2B). Os resultados obtidos neste padrão apresentam um desvio padrão de 0,0967 e coeficiente de variação < 0.1%. Visando garantir a calibração do equipamento as leituras no padrão de cobre foram realizadas de forma aleatória e sistemática durante os quase 24 meses desta pesquisa. Estes resultados foram compilados na Tabela 4.

O resultado da análise estatística para o elemento cobre no padrão PAD01 implicou em um desvio mínimo ($\Sigma/(n-1) = 0.00936$) em relação ao valor tido como exato neste padrão (99.47, medido por ICP-OES pelo Grupo Paranapanema) e os valores analisados com a FRX portátil calibrada para a análise de metais. O desvio padrão (σ) a partir destas 35 análises ($\sigma = 0.0967$) e o coeficiente de variância

(CV) calculado ($CV = \sigma * 100 / \bar{X} = 0.0973$) demonstram o grau de precisão e exatidão desta calibração. As análises completas estão disponíveis em Araújo (2018).

Análise Química do PAD01	ICP-OES Paranapanema	FRX Portátil S1 Titan no MGB
Elementos	Certificado	Média (#35)
Cu	99.47	99.38
Si		0.17
Ag		0.05
Zn		0.03
Pb		0.03
Ni		0.14
As		0.11
Zr		0.02
S		0.01
Ti		0.01
Cr		0.03
Sb		
Bi		0.02
Co		0.02
Total	99.47	99.93

Tabela 4 Análise química do padrão de cobre por ICP-OES (Paranapanema) e FRX portátil (este estudo).

A geoquímica de elementos maiores em meteoritos de ferro é relativamente simples e uma das principais feições diagnósticas na sua identificação. Estas amostras geralmente possuem de 70-98% de ferro em suas composições. O níquel também é um elemento maior importante variando em teor. A técnica de PFRX dosa com alta precisão e exatidão os dois elementos sendo altamente efetiva no seu diagnóstico quando outras técnicas analíticas mais especializadas – e que permitam analisar elementos traços diagnósticos e razões isotópicas de oxigênio nos óxidos, fosfatos e silicatos – não estão disponíveis. As análises devem, contudo, ser precedidas por um preparo básico da amostra que inclui o corte, polimento, ataque ácido e, quando possível, uma descrição petrográfica microscópica básica.

As análises por PFRX realizadas neste trabalho (Tabela 3) permitiram dosar de nove a doze (9-12) elementos por meteorito, incluindo o ferro, que nos métodos clássicos adotados não podia ser dosado e era

calculado por diferença por se tratar de elemento maior e predominante. Ou seja, havia uma menor precisão na determinação do ferro que na análise da PFRX.

Além disto, por não necessitar destruir a amostra e ser possível repetir o processo, a PFRX permitiu obter resultados mais precisos e acurados para elementos menores e traços, presentes nos diferentes minerais, ao possibilitar uma análise mais representativa do meteorito como um todo. Infelizmente, a PFRX, por dispor de um detector do tipo EDX, não permitiu a análise de Ga, Ge e Ir, e por isto não permite um diagnóstico mais preciso do agrupamento químico utilizando estes elementos. Isto pode ser superado nos anos futuros quando fluorescências portáteis com detectores de comprimento de onda ou de reflexão total estiverem disponíveis no mercado.

Elementos menores geralmente não analisados pelas técnicas convencionais, tais como o Co, S, Si, P, e Cr foram dosados. Estes elementos estão geralmente representados nos silicatos presentes nestes meteoritos de ferro e, por seus teores menos representativos, são omitidos nas técnicas clássicas de análises as quais, por se tratar de métodos destrutivos, não são capazes de detectar seus teores de forma significativa quando só está disponível uma quantidade ínfima de amostra para diluição, o que não garante a homogeneidade destes elementos menores. Co, P e S mais recentemente vêm sendo utilizado em diagramas binários diagnósticos dos agrupamentos (ex. Gemelli et al., 2015, 2017). A PFRX possibilita o uso sistemático destes elementos na classificação e agrupamento de meteoritos nos próximos anos, fomentando uma melhor compreensão o comportamento, em especial, daqueles espécimes que hoje são ditos “não-agrupados” por não apresentarem um comportamento padrão nos critérios classificatórios convencionais.

Análises pontuais em fases minerais acessórias, mas de granulometria média a grossa, levaram a alguns pontos destoantes nas análises parciais. Estas análises representam a composição química do mineral e não da rocha como um todo. Contudo, aplicando-se o tratamento estatístico ao cálculo das médias, eliminasse o efeito destas análises individuais no conjunto e sua presença demonstra a diversidade mineralógica da

amostra, colaborando assim para um resultado global mais realístico para a amostra. O único problema com estas questões pontuais ocorreu na amostra de Palmas de Monte Alto (PMA) que, devido ao tamanho diminuto da amostra disponível no MGB e para este estudo, possibilitou a realização de apenas sete (7) pontos de análise, estatisticamente menos representativo do conjunto total. Contudo, o PMA é meteorito de grande tamanho e as negociações para analisá-lo na sua totalidade estão em progresso junto à Prefeitura de Palmas de Monte Alto, detentora da amostra principal. Com isto espera-se aprimorar a análise composicional de rocha total deste meteorito e descobrir a extensão da sua diversidade mineralógica.

Metodologias similares de aplicação da fluorescência de Raios-X na meteorítica foram apresentadas por Zurfluh et al. (2011) e Gemelli et al. (2015, 2017). Comparando-se os resultados aqui obtidos aos destes estudos percebe-se que o aprimoramento do protocolo analítico com um tratamento estatístico mais representativo foi significativo para a melhoria dos resultados. Zurfluh et al. (2011) limitam a repetibilidade analítica a 3 medidas, o que consideramos estatisticamente inadequado, em especial face ao diâmetro do feixe e às variações mineralógicas presentes nas amostras de meteoritos, mesmo nos férreos que são mais homogêneos.

Comparando-se os instrumentos utilizados nos trabalhos anteriores ao equipamento S1 Titan da Bruker, testado neste trabalho, observa-se a vantagem do S1 Titan por ser equipado com SDD, resultando em análises mais precisas e de mais elementos, com menores limites de detecção. Isto é função de sua maior resolução energética que produz uma melhor razão pico-background. Isto reduz o desvio padrão para a maioria dos elementos analisados. Associado ao tratamento estatístico este avanço tecnológico permitiu obter resultados mais precisos e exatos, que podem ser comparáveis aos obtidos com métodos clássicos destrutivos como o INAA e o ICP-MS.

É evidente, portanto o potencial e o impacto que o uso desta metodologia analítica simples e de baixo custo terá na pesquisa em meteorítica no Brasil e em outros países onde o acesso a laboratórios altamente especializados ainda é bastante limitado, os recursos

para aquisição de amostras por pesquisadores são restritos, e a quantidade e tamanho das amostras disponíveis nas coleções é geralmente pequeno. Adicionalmente, o baixo custo analítico e a facilidade das análises viabilizarão o rearranjo das coleções de meteoritos em museus e universidades, melhorando e ampliando o tipo e qualidade das informações disponíveis nas fichas de exposição ao público, corroborando para a popularização da meteorítica. Outro benefício indiscutível será a facilidade de prover ao leigo uma análise simples e rápida em amostras desconhecidas que permitirá reconhecer e catalogar amostras de meteoritos perdidas, recuperando-as e assim ampliando a coleção brasileira.

8 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Museu Geológico da Bahia – MGB, a oportunidade da execução desta pesquisa em suas dependências e a utilização do acervo de meteoritos. A aquisição do equipamento de Fluorescência de Raios-X portátil foi possível pelos aportes do projeto AstroMóvel financiado pela FAPESB (PES0062). Os autores agradecem ao Serviço Geológico do Brasil pela preparação das amostras. Ao grupo Paranapanema, por ter cedido gentilmente os padrões certificados com os referidos laudos analíticos. Este trabalho contou com recursos financeiros dos projetos GeoLogar: Ciências da Terra para a Sociedade (Processos 559013/2009-4 do CNPq e TO: PES 0056/2011 da FAPESB). Débora Rios (Bolsista Produtividade processo 307554/2015-5) e Cristine Pereira (Bolsista PIBIC) agradecem ao CNPq pelas bolsas de pesquisa. Este trabalho integra as atividades de mestrado de Acácio José Silva Araújo no Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia.

9 Referências

Araújo, A.J.S. 2018. *Metodologia para caracterização geoquímica de meteoritos de ferro utilizando a fluorescência de raios-X portátil*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 77p.

Bruker, 2014. *SI Titan Handheld XRF User Guide e Certificado de Aquisição*. Bruker. 25p.

Buchner E.; Schmieder M.; Kurat G.; Brandstaetter F.; Kra-mar U.; Ntaflou T. & Kroechert J. 2012. Buddha from

space – An ancient object of art made of a Chinga iron meteorite fragment. *Meteoritics and Planetary Science*, 47:1491–1501.

Buchwald, 1975. *Handbook of Iron Meteorites*. University of California Press, 3:965-966.

Carvalho, W.P.; Rios, D.C.; Conceição, H.; Zucolotto, M.E. & D’Orazio, M. 2011. O Meteorito Bendegó: história, mineralogia e classificação química. *Revista Brasileira de Geociências*, 41(1): 141-156.

Carvalho, W.P.; Rios, D.C.; Zucolotto, M.E.; Conceição, H. & Araújo, A.J.S. 2018. O Meteorito Palmas de Monte Alto: Aspectos Petrográficos e Mineraloquímicos. *Revista Geologia USP. Série Científica*, 18(3):1-25.

Carvalho, W. P. & Zucolotto, M.E. 2010. Dois novos meteoritos baianos aumentam a coleção brasileira para 57 exemplares. In: ENCONTRO NACIONAL DE ASTRONOMIA, 11. Anais... Maceió.

Ferretti, M. 2009. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. *Revista CPC*, 7:74-98.

Gemelli, M.; D’Orazio, M. & Folco, L. 2015. Chemical Analysis of Iron Meteorites Using a Hand-Held X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(1):55-69.

Gemelli, M.; Di Rocco, T.; Folco L. & D’Orazio M. 2017. Parentage Identification of Differentiated Achondritic Meteorites by Handheld Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(4):613-632.

Grady, M.M. 2000. *Catalogue of meteorites*. Cambridge: Cambridge University Press. 5th ed. 696 p.

Guimarães, D. 1958. Meteorito do Córrego de Areado, Patos, Minas Gerais. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 7(2):1-5.

Haack, H., & McCoy, T.J. 2005. Iron and stony-iron meteorites. In: Davis, A.M. (Ed.). *Treatise on Geochemistry. Meteorites, Comets and Planets*. Elsevier, Oxford, U.K. 1:325–345.

Hall, P. & Selinger, B. 1989. A statistical justification relating interlaboratory coefficients of variation with concentration levels. *Analytical Chemistry*, 61:1465-1466.

Hutchison, R. 2004. *Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis*. Cambridge University Press. 506 p.

Lima Jr, P.; Silva, M.T.X.; Silveira, F.L. & Veit, E.A. 2013. *Laboratório de mecânica: subsídios para o ensino de física experimental*. Publicação Interna. Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, RS, 1:1-33.

Moura, J.A.S. 2010. *Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por Sputtering e aplicações do efeito Peltier*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 124p.

Passos, E.A. 2011. *Métodos instrumentais de análise*. CE-SAD, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE. 289p.

Reed, S.J.B. 1972. Determination of Ni, Ga, and Ge in iron meteorites by X-Ray fluorescence analysis. *Journal of Meteoritics*, 7(3): 257–262.

Ribeiro, F.A.L.; Ferreira, M.M.C.; Morano, S.C.; Silva, L.R. & Schneider, R.P. 2008. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*,

- 31(1):164-171.
- Scott, E.R.D., 1977. Composition, Mineralogy and Origin of Group IC Iron Meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, 37:273-284.
- Strüder, L.; Meidinger, N.; Stoter, D.; Kemmer, J.; Lechner, P.; Leutenegger, P.; Soltau, H.; Eggert, F.; Rohde, M.; & Schüle, T. 1999. High-Resolution X-ray Spectroscopy Close to Room Temperature. L. *Microscopy and Microanalysis*, 4:622-631.
- Varela, M.E.; Zinner, E.; Zucolotto, M.E. & Kurat, G. 2009. SIMS Study of an unknown silicate phase from the Patos de Minas IIA Iron. In: ANNUAL METEORITICAL SOCIETY MEETING, 72, The University of Arizona, USA, p.5092-5092.
- Varela, M.E.; Sylvester, P.J.; Souders, K.A.; Saavedra, M. & Zucolotto, M.E. 2015. Patos de Minas: a Compositional Study of Sulfides, Schreibersite and Cohenite. In: 46th Lunar and Planetary Science Conference. USRA, Houston, UAS, p.1503-1503.
- Weisberg, M.K.; Smith, C.; Benedix, G.; Herd, C.K.; Righter, K.; Haack, H.; Yamaguchi, A.; Aoudjehane, H.C. & Grossman, J.N. 2009. The Meteoritical Bulletin, No. 96, September 2009, *Meteoritics & Planetary Science*, 44(9):1355-1397.
- Zurfluh, F.J.; Hofmann, B.A.; Gnos, E. & Eggenberger U. 2011. Evaluation of the utility of handheld XRF in meteoritics. *X-Ray Spectrometry*, 40:449-463.