

## CAPÍTULO V – DIAMANTES MONOCRISTALINOS

O diamante é uma das várias modificações cristalográficas do carbono, cujo nome provém do grego “adamas” (*αβαμας*), ou seja, “invencível”, refletindo sua excepcional dureza mecânica e resistência química (Orlov 1977).

Por suas características únicas, o diamante é um dos minerais com maior valorização econômica. São inúmeras as aplicações das propriedades dos diamantes para a indústria em geral e para o setor de gemas.

Do ponto de vista científico, diamantes constituem amostras diretas dos processos físico-químicos que atuaram no interior da Terra, sendo estáveis em condições de intemperismo.

### V.1 – Gênese

Diamantes ocorrem na superfície da Terra em diferentes tipos de rochas "primárias" (não-sedimentares): kimberlitos, lamproítos, lamprófiros e rochas ígneas correlatas (Mitchell 1991), komatiitos (Capdevilla *et al.* 1999), maciços ultramáficos obductados - ofiolitos (Gregory & Taylor 1981), rochas de médio grau metamórfico (piroxenitos, Wirth & Rocholl 2003), rochas de alto grau metamórfico (peridotitos (Kaminsky 1984), granada-biotita gnaisses (Chopin 1984) e eclogitos (Xu *et al.* 1992, Mposkos *et al.* 2001), xenólitos mantélicos - peridotitos e eclogitos (Gurney 1989), meteoritos (Russell *et al.* 1992) e impactitos (Janse 1991).

Contudo, destas ocorrências, somente alguns kimberlitos/lamproítos são viáveis economicamente para exploração de diamantes. São conhecidos em escala mundial, até o presente momento, mais de 5000 corpos kimberlíticos, dos quais cerca de 20 são lavrados (Helmstaedt 2002).

Kimberlitos são rochas ultrabásicas, potássicas e ricas em voláteis, cujas definições apresentam-se tão complexas quanto as variações composicionais da mineralogia de seus constituintes (Smith 1984). Mitchell (1995) subdividiu os kimberlitos da África do Sul entre kimberlitos do Grupo I (enriquecidos em olivina-monticellita-serpentina-calcita) e do Grupo II (kimberlitos micáceos ou orangeítos).

Kimberlitos do Grupo I constituem rochas híbridas, complexas e formadas por xenólitos do manto superior (principalmente peridotitos e eclogitos, alguns contendo diamantes), megacristais ou nódulos discretos (grãos anédricos e arredondados de ilmenita magnésiana, piropo titanífera pobre em Cr, olivina, clinopiroxênio pobre em Cr, flogopita, enstatita e cromita pobre em Ti), com fenocristais associados a um *mix* de minerais com textura muito fina que constituem a matriz (olivina, flogopita, perovskita, espinélio, monticellita, apatita, calcita, serpentina). Kimberlitos do Grupo II (ou orangeítos) são formados por macrocristais de olivina numa matriz de flogopita e diopsídio com espinélio, perovskita e calcita. A grande diversidade textural e mineralógica dos kimberlitos é função do ambiente em que cada um se formou (Mitchell 1995). Diamantes podem estar presentes ou não em kimberlitos, sendo considerados como acessórios raros destes magmatitos (Dawson 1980).

A exemplo dos kimberlitos, lamproítos são rochas híbridas, consistindo numa mistura de minerais originados diretamente da cristalização de um magma, juntamente com xenólitos e xenocristais do manto superior (Mitchell & Berman 1991). Kimberlitos e lamproítos são pobres em sílica e enriquecidos em MgO, FeO, K<sub>2</sub>O e voláteis, relativo à composição de basaltos. Contudo, lamproítos são peralcalinos e

ultrapotássicos (6 a 8% de K<sub>2</sub>O) e muito mais enriquecidos em elementos traços que os kimberlitos (Zr, Nb, Sr, Ba e Rb). Possuem uma mineralogia comum aos kimberlitos (olivina, diopsídio, flogopita, apatita, perovskita, ilmenita e espeinólio), mas apresentam uma grande variedade composicional que os difere daqueles, principalmente pela presença de richterita, leucita, sanidina, wadeíta e priderita. Vidro vulcânico e um conteúdo relativamente baixo de calcita também são característicos de lamproítos.

A lei empírica de Clifford (1966) estabelece que kimberlitos com potencial econômico para diamantes ocorrem somente em *Archons*, ou seja, regiões cratônicas com embasamento Arqueano. *Prótons* são cinturões móveis adjacentes aos *Archons*, onde ocorrem intrusões lamproíticas mineralizadas em diamante (Janse & Shehan 1995). O posicionamento e a morfologia destes corpos são bastante complexos, controlados por uma série de fatores geotectônicos (Helmstaedt & Gumey 1995).

De uma forma geral, o estudo da origem de macrodiamantes se deve a partir da caracterização destas rochas, de afinidade mantélica. Cromo espinélio, ilmenita magnesiânica, granada piropo e cromo diopsídio constituem alguns dos minerais acessórios mais característicos associados a diamantes (Fipke *et al.* 1989).

Meyer (1985) atribuiu para formação e crescimento dos diamantes, temperaturas entre 950°C a 1300°C e pressões entre 45 a 65kbars. O ambiente de equilíbrio dos diamantes situaria-se na parte da astenosfera marcada pelo máximo termal definido por Anderson (1980).

Gurney & Switzer (1973) e Harte *et al.* (1980) postularam que diamantes são fenocristais nos estágios iniciais de cristalização do magma kimberlítico, no manto superior.

Meyer & Tsai (1976), Robinson (1978) e Meyer (1985), por outro lado, suportaram a idéia de que diamantes são xenocristais, ou seja, ocorrem como inclusões minerais no kimberlito. Corroborando esta última hipótese, Richardson *et al.* (1984) determinou idades de 3.5 a 3.2Ga para inclusões de granada piropo em diamantes da África do Sul, inclusos em kimberlitos datados em 1710 e 90Ma. Desta forma, foi comprovado que kimberlitos/lamproítos são apenas mecanismos de transporte dos diamantes até a litosfera.

O reconhecimento de duas associações petrogenéticas características do manto superior, a partir do desenvolvimento do estudo das inclusões minerais nos diamantes, permitiu a individualização de dois tipos: diamantes com afinidade peridotítica (tipo P) e diamantes do tipo E, eclogítica (Bulanova 1995).

Peridotitos (*sensu lato*) são rochas ultramáficas formadas por olivina com proporções variáveis de orto e clinopiroxênio, com algumas fases aluminosas acessórias (Streckeisen 1976). Dependendo da pressão de formação, as fases aluminosas podem ser plagioclásio, espinélio ou granada (Meyer 1987). Harzburgito refere-se a peridotitos depletados em cálcio, constituídos por olivina e ortopiroxênio. Lherzolito é um peridotito basicamente composto por olivina e ortopiroxênio, mas com uma pequena quantidade de clinopiroxênio e minerais aluminosos. Ainda que peridotitos constituam a maior parte das inclusões em diamantes, xenólitos diamantíferos peridotíticos são extremamente raros em kimberlitos e lamproítos (Janse 1991).

Eclogitos (*sensu lato*) são rochas ultramáficas de composição basáltica, constituídas por clinopiroxênio (omphacita) e granada (almandina-piropo), subordinadamente rutilo, cianita, coríndon e coesita (Streckeisen 1976). Os xenólitos eclogíticos encontrados em kimberlitos possivelmente originados a partir de *i) melts* cumuláticos de granada-peridotitos, *ii) fragmentos* de crosta oceânica subductados

(clinopiroxenitos metamorfisados), *iii*) pela combinação dos dois modelos anteriores, a partir da transformação de granada-piroxenitos subcontinentais pelo metassomatismo sódico de fluidos derivados de lascas tectônicas subductadas e *iv*) através da subducção e fusão parcial de uma placa oceânica. A relação genética entre eclogitos e minerais inclusos em diamantes é corroborada pelo elevado conteúdo de Na e K em granadas e clinopiroxênios, respectivamente (McCandless & Gurney 1989).

Richardson *et al.* (1984) determinou idades entre 3.3 a 3.0Ga para inclusões nos diamantes do tipo P, enquanto os do tipo E situaram-se entre 1670 a 990Ma (Richardson *et al.* 1990).

Baseado no estudo das inclusões peridotíticas (olivina, enstatita, diopsídio, piropo cromífero, flogopita, espinélio cromífero, picroilmenita, zircão, sulfetos e diamante, Meyer 1985), postulou-se que tais diamantes teriam crescido em condições subsólidas (Boyd & Finnerty 1980, Hervig *et al.* 1980).

Inclusões de granada-ortopiroxênio e olivina-ortopiroxênio-granada em diamantes do tipo P foram usadas por Simakov (1998) para estabelecer as condições de P-T- $fO_2$  e composições do fluido magmático. Estes dados permitiram ao referido autor postular a existência de um zonamento no manto superior, com litosfera relativamente mais oxidada e astenosfera mais redutora. As inclusões mineralicas nos diamantes teriam se formado em equilíbrio com fluidos ricos em  $CH_4N$ , correspondentes à existência de *melts* de silicatos com metais. Os diamantes deste tipo se cristalizariam em equilíbrio com fluidos ricos em  $CO_2$  e os peridotitos se equilibrariam com fluidos ricos em  $CO_2-H_2O$ .

A caracterização das inclusões eclogíticas (onfacita, piropo-almandina, cianita, coesita, rutilo, rubi, ilmenita, cromita, sulfetos, diamante (Meyer 1985)) produziram resultados enigmáticos (Sobolev *et al.* 1998). As altas temperaturas de equilíbrio das inclusões eclogíticas, comparadas com as peridotíticas, e o fato de que existe um zonamento verificado por múltiplas inclusões eclogíticas determinadas num único cristal, sugerem um *trend* de fracionamento ígneo, da borda para o centro, a partir da cristalização direta de um magma (Bulanova 1995).

Por outro lado, Taylor *et al.* (1998), estudando diamantes da região kimberlítica de Yakutia (Rússia), observou que, da borda para o centro do mineral, ocorrem camadas sucessivas de inclusões eclogíticas, interpretadas como estágios distintos de formação e nucleação de diamantes do tipo E, devido ao decréscimo de temperatura e influência de fluidos metassomáticos posteriores à cristalização do núcleo.

Os avanços relativos ao estudo das inclusões presentes nos diamantes indicam que o crescimento destes minerais ocorreram sob condições bastante distintas (*e.g.* Haggerty 1986, Griffin *et al.* 1988, Sobolev *et al.* 1998, Taylor *et al.* 1998), podendo ser intermitentes por longos períodos de tempo (Richardson *et al.* 1984, 1993, Taylor *et al.* 1998, Pearson *et al.* 1999).

As composições químicas das inclusões podem ser totalmente diferentes dentro de um mesmo cristal de diamante (Griffin *et al.* 1988, Sobolev *et al.* 1998), e entre diferentes diamantes contidos num mesmo xenólito mantélico (Taylor *et al.* 2000). Estas heterogeneidades também são refletidas nos padrões isotópicos das inclusões do tipo P e do tipo E, as quais produziram isócronas únicas (Richardson *et al.* 1984, 1990, Richardson 1986).

Em geral, postula-se que o crescimento do diamante esteja relacionado a eventos de metassomatismo no manto, a partir da percolação de fluidos enriquecidos em carbono, evidenciado pela presença de inclusões

de magnesita (Bulanova 1995) e calcita (Sobolev *et al.* 1997) em diamantes. O crescimento, a partir de fluidos metassomáticos, parece estar relacionado a mudanças rápidas nas condições de cristalização do mineral (*e.g.* Taylor *et al.* 1988, Rudnick *et al.* 1993, Leost *et al.* 2003), o que poderia explicar também a fonte de carbono para a formação deste mineral (*e.g.* Deines & Harris 1994, Spetsius & Griffin 1998). Estudos experimentais corroboram esta hipótese (Chepukrov *et al.* 1997, Pal'yanov *et al.* 2002, Arima *et al.* 2002).

## V.2 – Caracterização das propriedades físicas e químicas dos diamantes da bacia do rio Macaúbas

Conforme exposto no subitem I.6 (metodologia), a caracterização de alguma das propriedades físicas dos diamantes da bacia do rio Macaúbas foi realizada através dos parâmetros contidos na Tabela 1, acrescida de análises em laboratório de alguns exemplares, adquiridos diretamente nos serviços de garimpagem.

A distribuição dos dados estatísticos não é uniforme na região de amostragem. O principal motivo refere-se ao método de garimpagem utilizado nos pontos onde foram recuperados diamantes (e carbonados). A utilização de garimpagem semi-mecanizada, obviamente, favorece a recuperação de diamantes em escala muito maior se comparada com o método de extração manual.

Na Tabela 13 são discriminados a localização dos serviços exploratórios relativos *i*) a quantidade de diamantes analisados *in situ*, *ii*) ao número de diamantes adquiridos para análises de laboratório, cuja descrição individual de cada mineral é apresentada em anexo .

Tabela 13 – Serviços exploratórios e diamantes analisados *in situ* e adquiridos para estudo analítico.

Ponto de serviço exploratório	Nº de diamantes analisados <i>in situ</i>	Nº de diamantes adquiridos <i>in situ</i>
P2 (A5) - Ribeirão do Onça	10	6
P4 (B7) - Ribeirão do Onça	2	-
P5 (B7) - Córrego dos Barcos	2	2
P6 (B7) - Ribeirão do Onça	2	-
P7 (B7) - Ribeirão do Onça	4	2
P11 (C8) - Rio Macaúbas	2	2
P17 (F11) - Rio Macaúbas	68	1
P19 (F11) - Rio Macaúbas	348	59
P20 (G12) - Rio Macaúbas	42	38
P21 (G12) - Rio Macaúbas	8	-
P23 (G13) - Rio Macaúbas	5	-
P22 (F12) - Ribeirão da Ilha	3	2
Total	496	112

Ressalta-se que no ponto designado como P24 (C6), apesar de estar representado no mapa de prospecção como local de recuperação de diamantes e carbonados, não puderam ser caracterizados os parâmetros contidos na Tabela 1 para diamantes (à exceção de um carbonado), pelo fato de que o serviço de garimpagem semi-mecanizada ter entrado em operação somente a partir do segundo semestre de 2005, não

restando tempo hábil para que fosse realizado levantamento estatístico de diamantes neste ponto. Contudo, confirmou-se a presença de diamantes e carbonados nesta área juntamente com o Prof. Vitaly Petrovsky, durante a excursão de reconhecimento geológico regional da bacia do rio Macaúbas, por ocasião do IV Simpósio Brasileiro de Geologia do Diamante (setembro de 2005).

Com base nos dados da tabela acima, fica claro que a distribuição estatística dos dados está concentrada na porção meridional do rio Macaúbas, principalmente nos pontos P17, P19 e P20, onde a recuperação de diamantes ocorreu por meio de garimpagem semi-mecanizada e por um tempo contínuo, no período compreendido entre maio de 2001 a março de 2005. Desta forma, os dados obtidos através da Tabela 1 serão analisados em conjunto.

Um aspecto que merece registro com relação às dificuldades encontradas para obtenção de dados sobre populações de diamantes, refere-se a falta de orientação adequada dos órgãos governamentais para as atividades de extração de diamantes na região centro-norte de Minas Gerais. Todos os serviços garimpeiros visitados, incluindo aqueles que usavam a garimpagem pelo método manual, são considerados ilegais, aumentando ainda mais o declínio da atividade garimpeira na região, e influenciando direta e negativamente na economia de subsistência da população local.

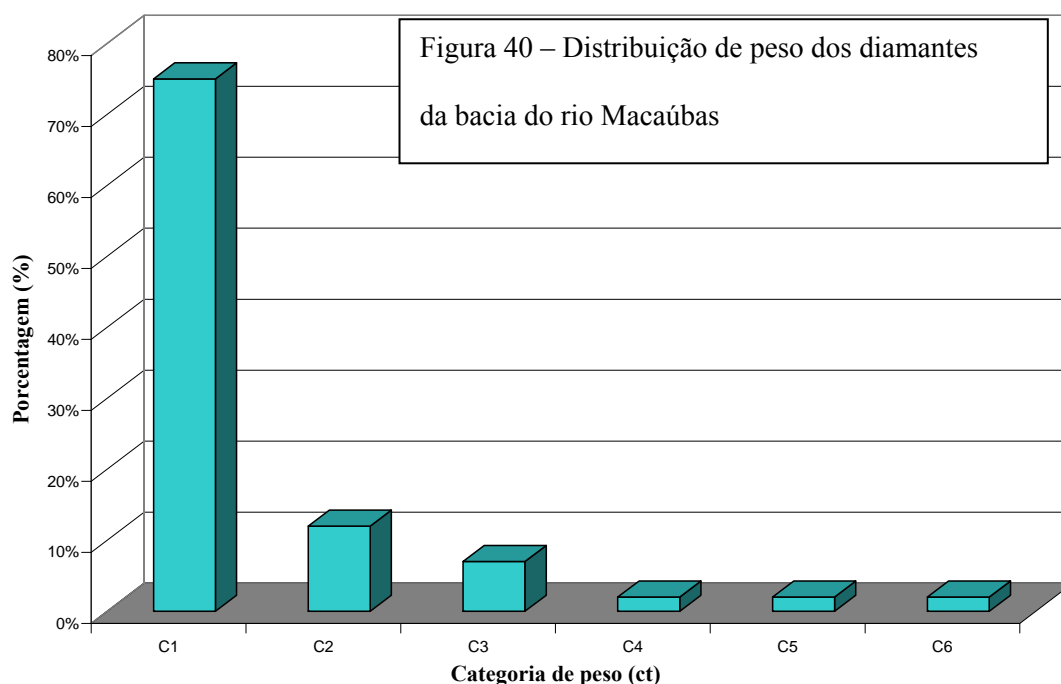
### 1. Peso

A caracterização do peso dos diamantes do rio Macaúbas adquire especial significado, uma vez que os trabalhos de Haralyi *et al.* (1991) e Campos & Gonzaga (1999) advogam que a partir da desembocadura do rio Macaúbas com o rio Jequitinhonha, ocorrem aumentos bruscos no peso mediano dos diamantes recuperados nos aluviões do curso principal (rio Jequitinhonha). Segundo estes autores, o rio Macaúbas, dentre outros, constitui um dos pontos marcantes de entrada de novos diamantes no rio Jequitinhonha a partir dos metadiamictitos do grupo homônimo.

A Tabela 14 e a Figura 40 evidenciam que grande parte dos diamantes estudados situam-se na faixa de peso entre 0.01 a 0.20ct e são conhecidos comercialmente na região como “fazenda fina”. O maior diamante registrado pesou 3.52ct e foi recuperado no ponto P19 (F11).

Tabela 14 – Distribuição dos diamantes segundo o agrupamento em categorias de peso (ct)

<b>Categoria de peso (ct)</b>	<b>Número de pedras analisadas</b>	<b>(%)</b>	<b>(%) Acumulado</b>
<b>1</b> – 0.01 a 0.20 ct	375	75	75
<b>2</b> – 0.21 a 0.40 ct	58	12	87
<b>3</b> – 0.41 a 0.60 ct	34	7	94
<b>4</b> – 0.61 a 0.80 ct	10	2	96
<b>5</b> – 0.81 a 1.00 ct	10	2	98
<b>6</b> - > 1.01 ct	9	2	100
<b>Total</b>	496		100



Karfunkel *et al.* (2001) postularam que o predomínio de diamantes pequenos nesta bacia, pelo menos em parte, deve-se ao longo período de extração de diamantes nesta região (com mais de 200 anos de registro de atividade garimpeira, Moraes 1934), onde os maiores diamantes já teriam sido recuperados.

Garimpeiros e moradores da região reportaram descobertas isoladas de “grandes” pedras há alguns anos atrás (Tabela 9, Capítulo IV). A validade destas informações é de difícil comprovação e não foram consideradas nos levantamentos estatísticos.

## 2. Qualidade gemológica

Avaliações geológicas de depósitos diamantíferos secundários e dos processos sedimentológicos envolvidos são baseados, em parte, na graduação gemológica das pedras (relação entre diamantes do tipo gema e indústria, qualidade média da população, etc.), às quais tem uma importante implicação comercial. Pequenos diamantes de excelente qualidade são geologicamente “interessantes”, mas do ponto de vista comercial, quase não tem aceitação no mercado (*e.g.* o menor brilhante lapidado tem um peso de 0.000102ct, demonstrando possibilidades tecnológicas sem utilização comercial (Malzahn 2000)). Estatísticas referentes a “feições gemológicas” dos depósitos diamantíferos podem conter algum grau de imperfeição e no presente estudo foram considerados todos os tamanhos reportados.

Os parâmetros levantados para a determinação da “qualidade gemológica” referem-se a cor e a pureza. Diamantes naturais podem apresentar capeamento superficial, inviabilizando determinações precisas destes parâmetros. Desta forma, optou-se por agrupar estes parâmetros em categorias similares para efeito de descrição.

Segundo o *Gemological Institute of America* (GIA), a graduação das cores dos diamantes é representada por letras maiúsculas, variando de **D** a **Z**, segundo o “toque amarelado” da pedra.

O agrupamento das cores foi feita com relação ao aspecto do diamante da seguinte forma:

Intervalo de Cor	Aspecto da pedra
1. D-H	Branca
2. I-L	Toque levemente amarelado
3. M-P	Toque amarelado
4. Q ou graduação menor	Toque amarelado forte
5. Fancies	Diamantes coloridos

Tabela 15 – Graduação da cor dos diamantes

A graduação da pureza também foi realizado através de um padrão internacional (CIBJO, *Confédération Internationale de la Bijouterie, Joaillerie, Orfèvrerie, de Diamants, Peroles et Pierres*), mas adaptado para os parâmetros dos diamantes da região do rio Macaúbas caracterizados por Karfunkel *et al.* (2001). Oito categorias de pureza foram agrupadas em quatro classes no presente estudo:

Tabela 16 - Classificação de pureza dos diamantes adaptado segundo CIBJO e Karfunkel <i>et al.</i> (2001)							
Límpido (C1)		Límpido a olho nu (C2)		Inclusão visível a olho nu (C3)			Tipo indústria (C4)
<i>IF</i>	<i>VVS</i>	<i>VS</i>	<i>SI</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>IN</i>

Onde:

**IF** (*Internally Flawless*) - totalmente livres de inclusões;

**VVS** (*Very Very Small inclusion*) – inclusões muito pequenas, muito difíceis de encontrar com lupa;

**VS** (*Very Small inclusion*) – inclusões pequenas, difíceis de encontrar com lupa;

**SI** (*Small Inclusion*) – inclusões pequenas, facilmente encontradas com lupa;

**P1** (*Piqué 1*) - inclusões evidentes com lupa, porém difíceis de serem vistas a olho nu;

**P2** (*Piqué 2*) – inclusões grandes e/ou freqüentes, facilmente visíveis a olho nu;

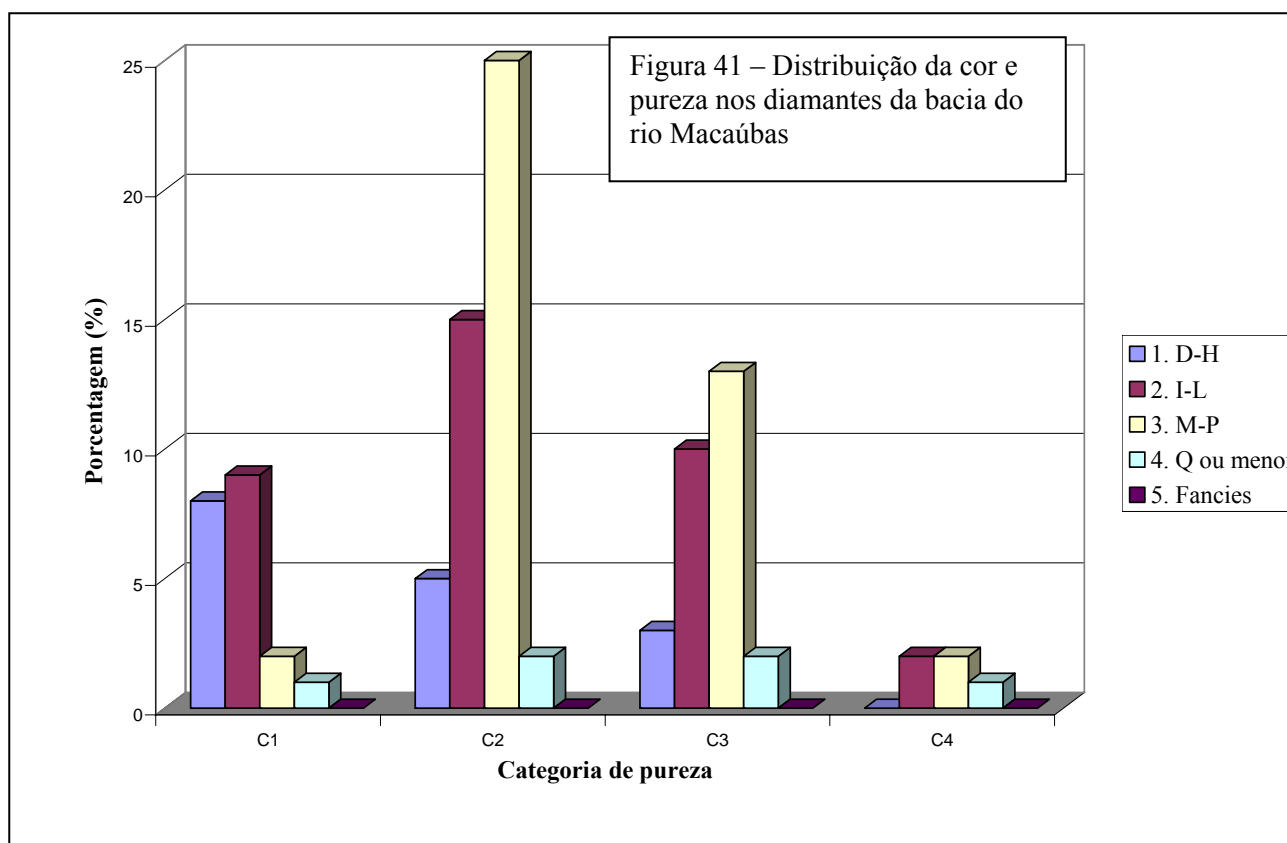
**P3** (*Piqué 3*) – inclusões grandes e/ou freqüentes, muito fáceis de serem vistas a olho nu, e que reduzem o brilho da pedra;

**IN** – cristais com muitos defeitos, tais como inclusões, jaças, etc., que não se enquadram na classe de gemas e por isso não possuem equivalentes na escala do CIBJO.

A Tabela 17 e a Figura 41 apresentam a distribuição dos diamantes segundo a pureza x cor.

Tabela 17 – Relação entre cor e pureza segundo as categorias de agrupamento

	PUREZA							
	C1		C2		C3		C4	
COR	Nº	%	Nº	%	Nº	%	Nº	%
1. D-H	40	8	25	5	15	3	-	-
2. I-L	45	9	74	15	50	10	10	2
3. M-P	10	2	124	25	64	13	10	2
4. Q ou menor	5	1	10	2	10	2	4	1
5. Fancies	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	100	20	233	47	139	28	24	5



O gráfico acima evidencia o fato de que a maior parte das pedras apresenta um grau de pureza intermediário (C2) a inferior (C3), com predomínio de cores com toque amarelado. Para as pedras com grau de pureza boa qualidade (C1), as cores também são relativamente melhores, com predomínio das classes 1 e 2. Poucos diamantes industriais foram observados, sendo as cores variáveis entre as classes 2 e 3, e em menor proporção, 4. Não foi registrada a ocorrência de diamantes coloridos (fancies).

### 3. Aparência

O brilho adamantino, característico dos diamantes, em muitos casos ocorre obliterado por uma superfície fosca, denominada na literatura como *frosting surface*. A presença e a intensidade desta superfície determinam a aparência do diamante, sendo um dos aspectos mais importantes para avaliação comercial da gema.

Meyer & McCallum (1993) atribuíram a presença de diamantes com *frosted surface* como um dos critérios para o reconhecimento da intensidade dos ciclos de redistribuição sedimentar de depósitos secundários.

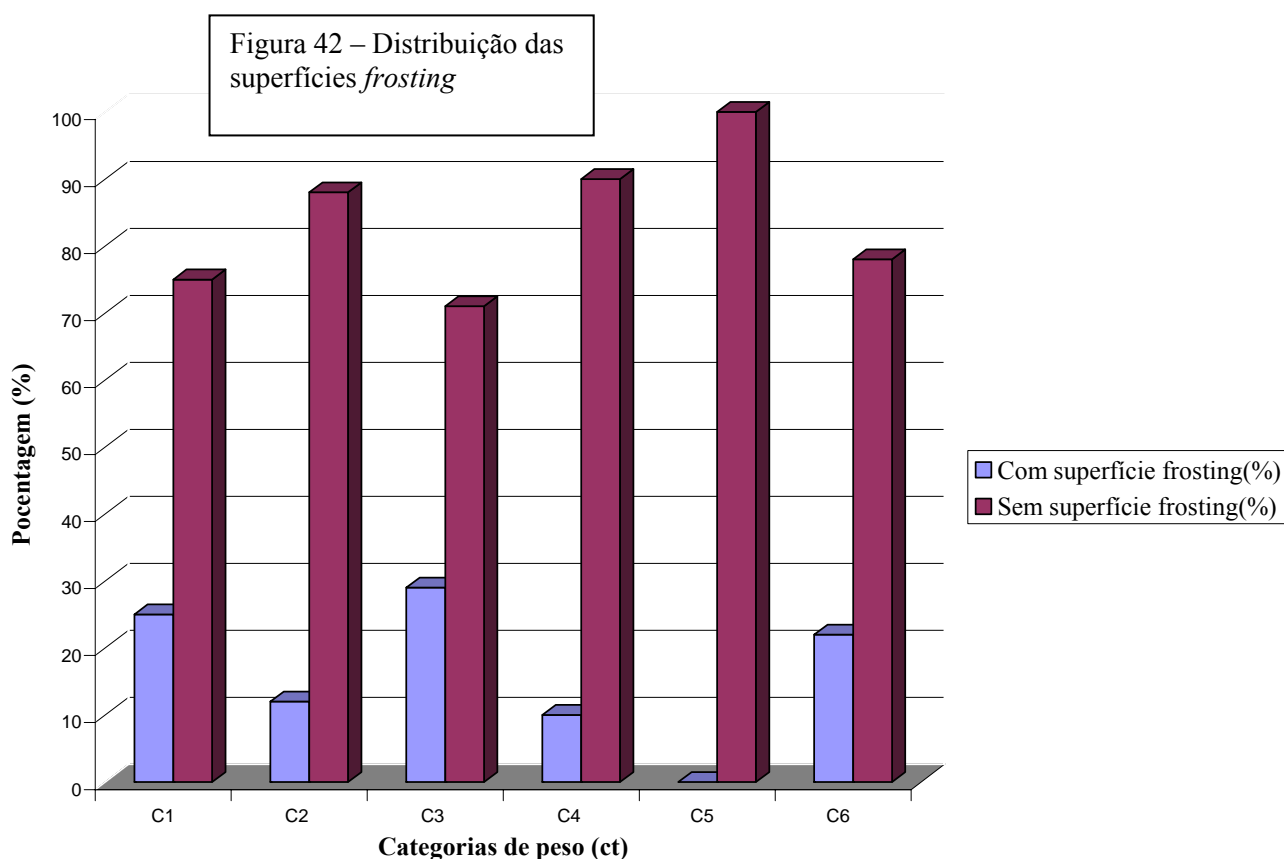
Contudo, McCallum *et al.* (1994) e Meyer *et al.* (1997) atribuíram a origem desta superfície como resultado não dos processos de abrasão no meio sedimentar, mas devido ao ataque químico de voláteis durante a ascensão de kimberlitos/lamproítos. McCallum *et al.* (1994) classificaram esta superfície em grossa, média, fina e muito fina, relacionando-a como feição magmática tardia nos diamantes. Segundo Robinson (1980), a formação de *frosting* grosso necessitaria de temperaturas maiores que 950 °C (condições não oxidantes), ao passo que *frosting* fino poderia se formar em temperaturas intermediárias entre os processos de corrosão de alta e baixa temperatura.



Devido às limitações de equipamento, não foi possível dividir os diamantes estudados nas classes sugeridas por McCallum *et al.* (1994), ainda que tenham sido observadas superfícies com diferentes intensidades texturais. Optou-se agrupar a aparência dos diamantes com relação ao peso:

Tabela 18 - Distribuição das superfícies *frosting* segundo o agrupamento em categorias de peso (ct)

		Diamantes		Diamantes	
		Com superfície frosting		Sem superfície frosting	
Categoria de peso (ct)	Nº de pedras	Nº de pedras	(%)	Nº de pedras	(%)
1 – 0.01 a 0.20 ct	375	94	25	281	75
2 – 0.21 a 0.40 ct	58	7	12	51	88
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	10	29	24	71
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	1	10	9	90
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	0	0	10	100
6 - > 1.01 ct	9	2	22	7	78
<b>Total</b>	496	114	23	382	77



De um modo geral, predominam os diamantes sem a presença de superfícies foscas em todas as classes de peso (Figura 42), o que representa uma qualificação melhor em termos de valor econômico.

#### 4. Pontos de radiação

Pontos de radiação ou *radiation spots*, similares a superfícies “pontuais coloridas”, são o resultado de ambientes radioativos (Vance *et al.* 1973). Da mesma forma, Raal & Robinson (1980, *In*: Helmstaedt 2002) consideraram que a presença destes *spots* deve-se a emissão de radiação  $\alpha$  a partir de minerais de U, Th ou K presentes nos sítios de sedimentação, uma vez que kimberlitos, lamproítos, eclogitos, peridotitos e demais rochas ígneas/metamórficas “hospedeiras” do diamante são pobres em minerais que contenham estes elementos.

As colorações mais comuns destes “pontos” são o esverdeado (escuro ou claro), amarelado, alaranjado, avermelhado e amarronzado. A coloração esverdeada escura seria o resultado do contato prolongado entre a superfície do diamante com algum mineral que contenha elementos radioativos (Vance *et al.* 1973). As colorações amarelada, alaranjada e avermelhada constituiriam estágios intermediários durante a transição da coloração esverdeada para amarronzada, causada por aquecimento térmico em torno de 600°C.

Contudo, nos metaconglomerados arqueanos auro-uraníferos de Witwatersrand (África do Sul), alguns diamantes nele extraídos apresentam uma grande combinação de colorações, ainda que tenham sido metamorfisados no fácies xisto verde alto (ou seja, atingindo o pico térmico de 550°C). Tais pontos são constituídos por grafita, formados pela conversão da radiação de partículas  $\alpha$  (emitidas pelos minerais de U) em energia térmica, sendo a coloração esverdeada ou amarronzada consequência da concentração inicial e do tempo de exposição à radiação  $\alpha$  emitidas por estes minerais radioativos (Tom McCandless 2001, relatório inédito).

Em princípio, a caracterização da forma e da frequência com que ocorrem os *radiation spots* pode servir como guia para o reconhecimento da intensidade dos ciclos de redistribuição sedimentar de depósitos secundários (Meyer & McCallum 1993).

Um número expressivo de diamantes da bacia do rio Macaúbas (65%) apresenta *radiation spots*, de diferentes colorações e intensidades. Para efeito de levantamento estatístico, considerou-se somente a coloração característica destes parâmetros (Tabela 19 e figuras 43 e 44):

Tabela 19 – Distribuição de *radiation spots* segundo o agrupamento em categorias de peso (ct).

Categoria de peso	Com <i>radiation spots</i>										Sem <i>radiation spots</i>	
	Preta		Verde		Amarela		Vermelha		Laranja		N°	(%)
	N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)		
1 – 0.01 a 0.20 ct	90	24	98	26	37	10	19	5	8	2	124	33
2 – 0.21 a 0.40 ct	12	21	15	25	7	12	2	3	2	3	21	36
3 – 0.41 a 0.60 ct	7	20	7	20	3	10	-	-	1	2	16	48
4 – 0.61 a 0.80 ct	1	10	2	20	1	10	-	-	-	-	6	60
5 – 0.81 a 1.00 ct	2	20	2	20	2	20	-	-	-	-	-	40
6 - > 1.01 ct	2	22	2	22	-	-	-	-	1	11	4	45
<b>Total</b>	114	23	127	26	52	10	21	4	11	2	171	35

Figura 43 – Distribuição dos *radiation spots* segundo o agrupamento em peso (ct)

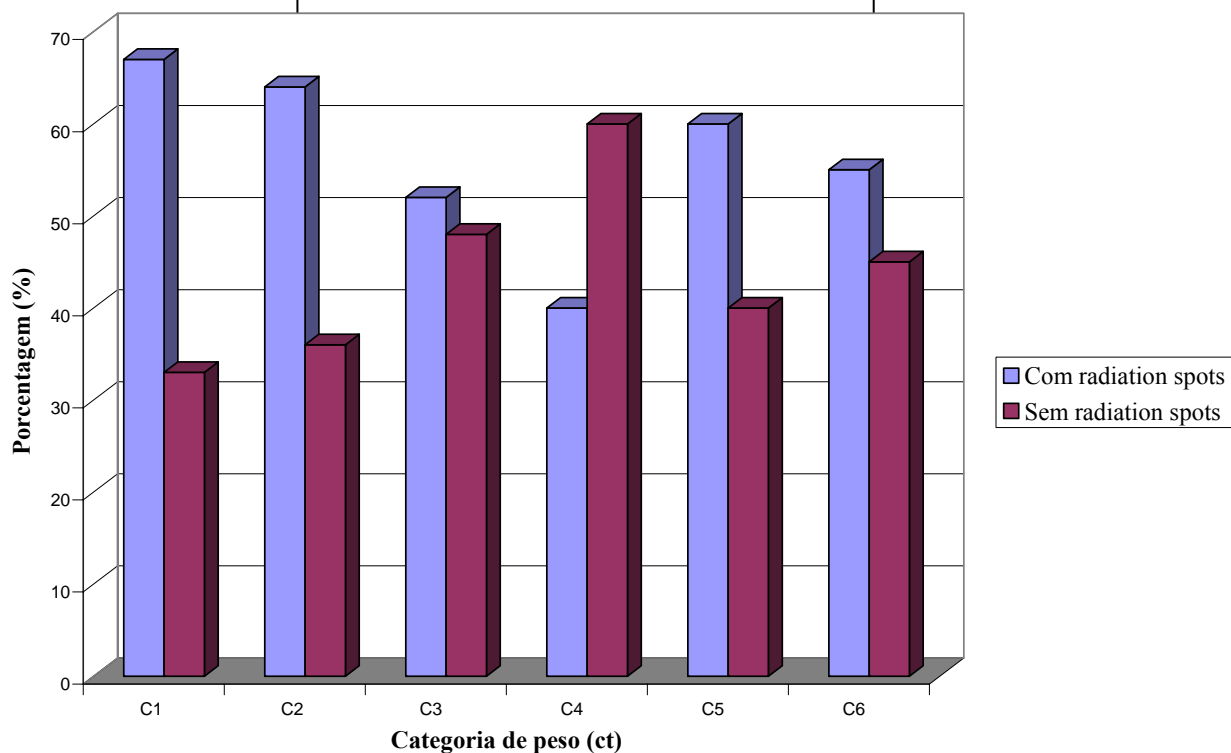
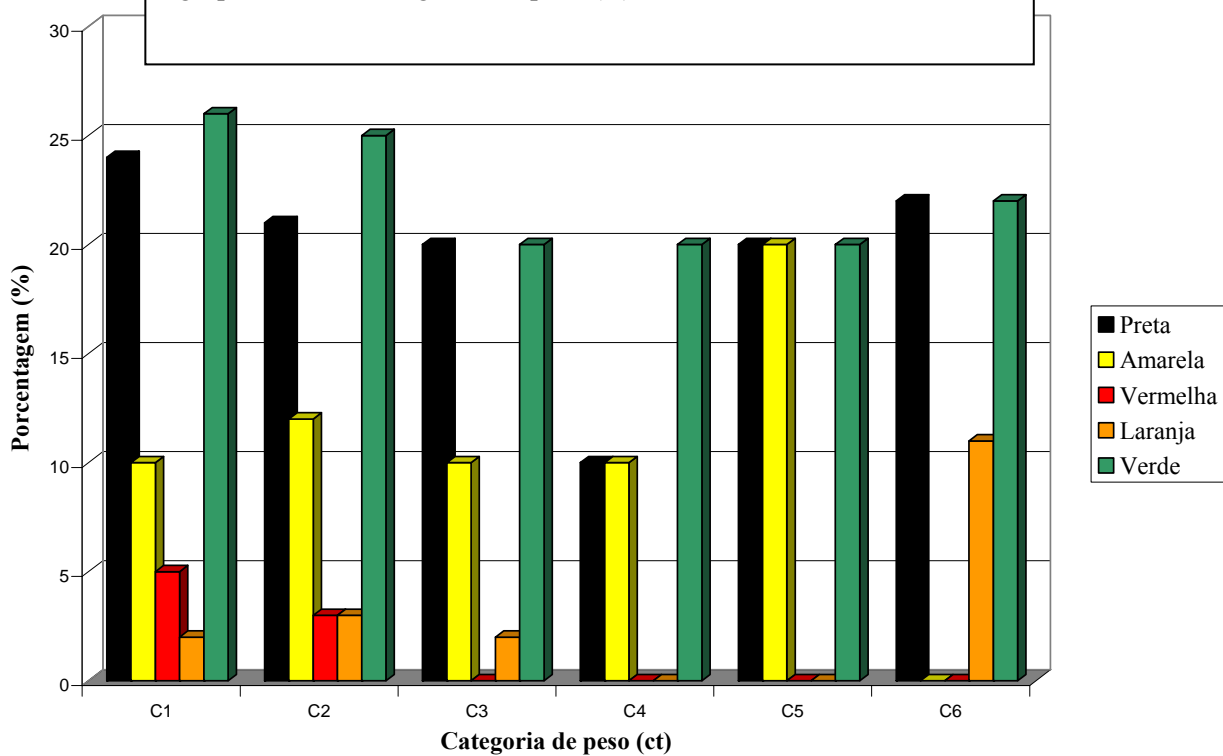


Figura 44 – Distribuição das cores dos *radiation spots* segundo o agrupamento em categorias de peso (ct)



De uma forma geral, os *radiation spots* estão presentes em mais da metade dos diamantes do rio Macaúbas, predominando as colorações verde e preta (figuras 43 e 44).

## 5. Capa

A capa nos diamantes constitui uma feição superficial, sendo retirada durante o processo de lapidação. As colorações mais comuns de capeamento nos diamantes da Cordilheira do Espinhaço são: esverdeada (densa ou transparente), amarronzada (quando intensa, usa-se a denominação popular marrom “coca-cola”) e amarelada. A frequência média em que são encontrados diamantes com capara verde no Espinhaço situa-se ao redor de 25%, mas podem atingir até 90% dos diamantes (Chaves *et al.* 1996).

Três hipóteses são advogadas para explicar a origem dos capeamentos nos diamantes da Serra do Espinhaço, com atenção especial para a capa verde: *i*) a irradiação de raios  $\gamma$  diretamente nos depósitos “primários” (kimberlitos/lamproitos *in situ*), a partir de minerais radioativos (*e.g.* Chaves *et al.* 1996); *ii*) a presença de certos elementos cromóforos na parte mais externa destes minerais (*e.g.* Chaves *et al.* 2001); *iii*) percolação de fluidos radioativos na fonte “primária” ou secundária dos diamantes da Serra do Espinhaço seriam os responsáveis pela emissão de raios  $\gamma$ , produzindo a cobertura superficial da gema (Banko & Karfunkel 1998).

No presente estudo, considerou-se não só a coloração da capa, mas também sua distribuição no diamante, homogênea ou em regiões específicas do cristal (*mottled*). Apenas 10 diamantes analisados apresentaram capeamento homogêneo, e 13 possuíam algum tipo de capeamento reliquiar (Tabela 20). Um número extremamente baixo se comparado com os distritos diamantíferos da Serra do Espinhaço, com especial atenção para a região de Grão Mogol, província diamantífera do Espinhaço mais próxima à da região da bacia do rio Macaúbas, situada no prolongamento oriental da cordilheira (Chaves *et al.* 2001).

Tabela 20 – Distribuição dos diamantes encapados segundo o agrupamento em categorias de peso (ct).

		Diamantes com capa						Diamantes sem capa	
		Verde		Amarela		Marrom			
Categoria de peso	Nº de pedras	Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)	Nº	(%)
1 – 0.01 a 0.20 ct	374	7 <sup>a</sup>	2	1 <sup>b</sup>	0.3	1	0.3	365	97.4
2 – 0.21 a 0.40 ct	57	4 <sup>c</sup>	9	-	-	-	-	53	91
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	4 <sup>d</sup>	12	1	3	-	-	29	85
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	3 <sup>e</sup>	30	1	-	-	-	7	70
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	1 <sup>f</sup>	10	-	-	-	-	9	90
6 - > 1.01 ct	9	-	-	-	-	-	-	9	100
Total	496	19	4	3	0.6	1	0.2	463	94

Diamantes que apresentam capeamento não-homogêneo

- a) 5 diamantes;
- b) 1 diamante;
- c) 3 diamantes;
- d) 2 diamantes;
- e) 3 diamantes;
- f) 1 diamante.

## 6. Jaças

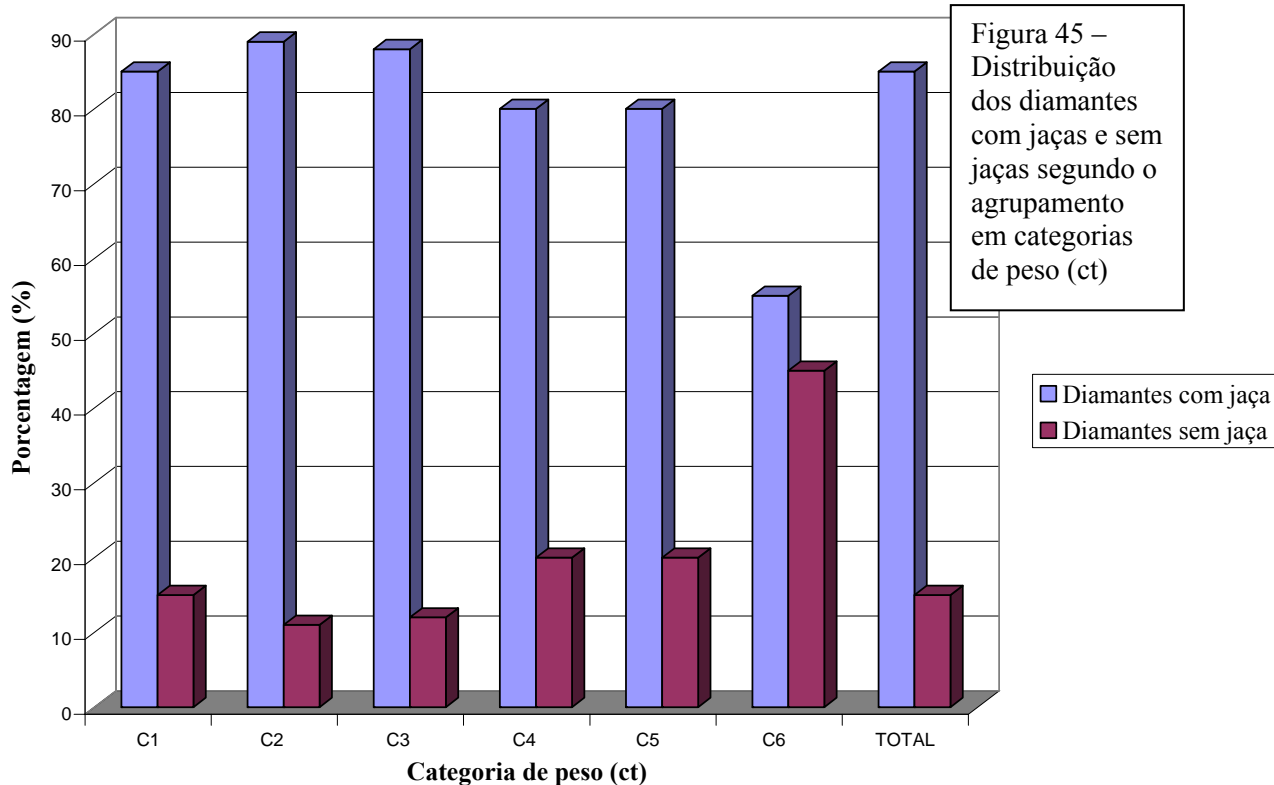
Jaças são interpretadas como fraturas internas no diamante devido a variações de volume (expansão/contração) provocada por variações de pressão e, principalmente na temperatura do manto e/ou da crosta durante ou após a formação do diamante (Orlov 1977).

Para que seja realizada a correta caracterização deste parâmetro, é necessário que seja feito o estudo detalhado sobre o formato, a espessura, a extensão, o aspecto e se existe algum tipo de material associada interna ou externamente à fratura (Field 1997).

Devido às limitações de equipamento e condições de trabalho, as jaças foram caracterizadas somente em termos da presença ou da ausência nos diamantes (Tabela 21 e Figura 45).

Tabela 21 – Distribuição de diamantes com e sem jaças segundo o agrupamento em categorias de peso (ct).

Categoria de peso	Nº de pedras	Diamantes com jaça		Diamantes sem jaça	
		Nº de pedras	(%)	Nº de pedras	(%)
1 – 0.01 a 0.20 ct	375	319	85	56	15
2 – 0.21 a 0.40 ct	58	52	89	6	11
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	30	88	4	12
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	8	80	2	20
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	8	80	2	20
6 - > 1.01 ct	9	5	55	4	45
<b>Total</b>	<b>496</b>	<b>422</b>	<b>85</b>	<b>74</b>	<b>15</b>



Um número significativo de jaças ocorrem nos diamantes analisados (em torno de 85%).

## 7. Morfologia externa, dissolução e figuras de superfície

O diamante cristaliza-se no sistema isométrico, no grupo espacial  $Fd3m$  ( $a=3.57^\circ A$ ).

As formas mais comuns resultantes da cristalização do diamante são: *i*) octaedro  $\{111\}$ , *ii*) cubo  $\{100\}$ , *iii*) formas combinadas (octaedro+dodecaedro+cubo) ou *iv*) geminações segundo a rotação em torno de um eixo de simetria (comumente a geminação desenvolvida segundo a lei do espinélio). Outras formas são o rombododecaedro  $\{110\}$ , icositetraedro (24 faces trapezoidais), trioctaedro (24 faces triangulares) e hexaocatedro (48 faces). Todas estas formas são caracterizadas por superfícies planas, com desenvolvimento de estruturas em degraus positivos na face octaédrica e arestas retilíneas (Kukharenko 1954).

Contudo, um número expressivo de diamantes exibem morfologia externa abaulada (*rounded diamonds*), cujo desenvolvimento possivelmente estaria relacionado aos processos de dissolução química do cristal ocorridos concomitantemente com os estágios de formação do diamante e/ou posteriores a este. Estes processos resultariam na modificação das superfícies planas de crescimento das faces cúbicas, octaédricas ou dodecaédricas para formas intermediárias a estáveis de dissolução, com perda da simetria dos planos de crescimento através da modificação progressiva da morfologia externa, iniciando da borda para o centro da face. Outras evidências deste fenômeno estariam relacionados a formação de feições na superfície dos diamantes, oriundos dos processos de dissolução química (Kukharenko 1954, Orlov 1964).

As relações entre a morfologia externa dos cristais de diamante (incluindo as feições de superfície) e as condições de formação tem sido objeto de estudos por mais de dois séculos.

Kukharenko (1954) reconheceu a influência dos processos de crescimento e dissolução nos diamantes como oscilações nas condições dinâmicas presentes no manto e/ou na crosta terrestre, cujo sentido de deslocamento da reação crescimento $\leftrightarrow$ dissolução é função do equilíbrio físico-químico característico para determinados processos. Kukharenko (1954) em detalhe as relações goniométricas de mais de 200 cristais de diamantes oriundos da região dos Montes Urais (Rússia), aos quais foram relacionadas às seguintes condições genéticas:

- formas de crescimento:

1) octaedros com textura lamelar, octaedros agrupados, cristais com forma esquelética: evidenciam uma cristalização rápida a partir de um meio altamente supersaturado em carbono;

2) octaedros regulares: baixo grau de supersaturação em carbono;

3) formas combinadas: processo lento de cristalização sob condições saturadas de carbono.

- formas de dissolução:

4) *octahedroids*: formas remanescentes de dissolução lenta em meio subsaturado em carbono;

5) *dodecahedroids*: forma estável de dissolução próximos às condições de equilíbrio de sistemas subsaturados;

6) trisoctaedros com arestas curvas e relevo alto: relacionadas à dissolução rápida seguida de combustão (queima);

7) formas irregulares com cavidades irregulares: originadas a partir da corrosão e dissolução contínua seguida de queima;

8) formas de regeneração: cristais arredondados tais como *dodecahedroids* com fragmentos tabulares de relevo alto (positivo) nas faces, caracteristicamente perto das arestas.

Orlov (1977) apresenta detalhadamente a evolução da morfologia externa dos diamantes, corroborando os estudos pioneiros de Shafranovskii (1948) e Kukharenko (1954) para a origem dos diamantes de aspecto abaulado e com arestas curvas. Seguindo a nomenclatura utilizada por Kukharenko (1954), Orlov (1977) empregou o sufixo *id* para designar as formas cristalográficas de crescimento que sofreram os efeitos da dissolução (em maior ou menor grau): *dodecahedroid*, *octahedroid*, *cuboid*, *tetrahedroid* e formas indeterminadas ou geminações que apresentem morfologia externa abaulada. A exemplo dos trabalhos anteriores, o *dodecahedroid* é reconhecido como a forma estável de dissolução de octaedros e cubos, enquanto a dissolução em formas combinadas dependerão do arranjo cristalográfico das superfícies de crescimento.

A reabsorção dos diamantes ocorre principalmente devido ao aumento da  $fO_2$ , causando arredondamento do diamante, impressão de figuras de dissolução na sua superfície do cristal, e/ou consumo total do diamante. Este processo pode ocorrer no manto ou durante o transporte do diamante à superfície, quando o mesmo entra em contato com o líquido transportador cujo conteúdo de voláteis e condições mais oxidantes promovem sua reabsorção e corrosão (Robinson *et al.* 1989).

Salvo sob condições oxidantes (corrosivas), os processos de dissolução podem ser divididos naqueles que ocorrem sob temperaturas baixas,  $< 950^\circ\text{C}$ , e altas (Robinson 1980, *In*: Araújo 2002). A reabsorção a temperaturas elevadas promove a impressão de figuras de superfície e o desgaste das arestas de cristais cúbicos e octaédricos. A reabsorção a alta temperatura pode ocorrer no magma, entre 80 e 100 km de profundidade, por ação de  $\text{CO}_2$  e vapor antes da cristalização da matriz. Diamantes inclusos em xenólitos mantélicos são preservados da reabsorção (McCandless *et al.* 1994). Aqueles parcialmente expostos podem ser em parte reabsorvidos e corroídos e são denominados pseudo-hemimorfos. Texturas como figuras de corrosão negativas foram consideradas típicas para a reabsorção a altas temperaturas e hexágonos, esculturas de corrosão, superfícies quimicamente polidas e *frosting* grosso também necessitariam de temperaturas maiores que  $950^\circ\text{C}$  (condições não oxidantes).

Sob temperaturas mais baixas (não oxidantes), texturas como figuras de corrosão positivas são formadas. Entretanto, essas texturas não são comuns, atestando a raridade de reabsorção a baixas temperaturas.

Além das condições do magma favoráveis ou não à reabsorção durante o transporte, dois fatores são relevantes neste processo (Robinson 1980): 1) a profundidade em que o diamante é liberado do xenólito e 2) o tamanho do diamante. Neste sentido, uma pedra grande terá mais chances de alcançar a superfície (na forma reabsorvida) se comparada a uma menor quando liberadas na mesma profundidade devido à relação entre área superficial e volume. Em geral, a proporção de diamantes reabsorvidos aumenta com o decréscimo do tamanho das pedras em uma população. Apesar da taxa de reabsorção independer do tamanho da pedra, o baixo índice de preservação das pedras menores deve-se à elevada razão área superficial/massa.

Baseando-se em Robinson (1980) e Otter & Gurney (1989), McCallum *et al.* (1994) propuseram um esquema de classificação da morfologia externa de diamantes de acordo com o grau de preservação do cristal

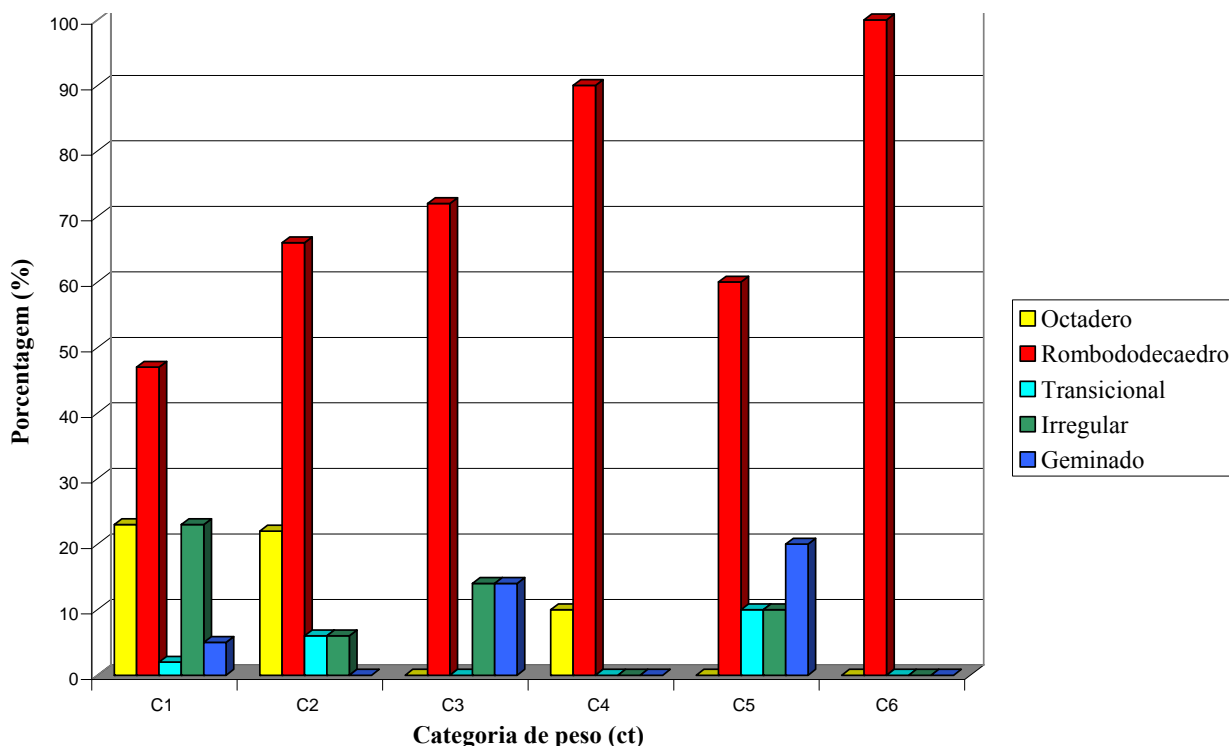
pela dissolução. Foram definidas seis classes de classificação entre cristais que apresentam pouca ou nenhuma evidência de dissolução (octaedros, cubo-octaedros ou cubos), até cristais com modificação completa da forma por estes processos, sendo o *tetrahexahedroid* designado como forma estável de reabsorção. Contudo, as relações goniométricas anteriormente realizadas por Kukharenko (1954) e Orlov (1977) para as faces do *tetrahexahedroid*, atestam que esta forma constitui uma forma intermediária entre planos de crescimento de pseudo-tetraedros e *dodecahedroids*.

As tabelas 22 e 23 e as figuras 46 a 53 resumem as principais características morfológicas e de feições de superfície observadas nos diamantes da bacia do rio Macaúbas, levantadas diretamente nos locais de extração com auxílio de lupa binocular (parcialmente baseadas em Orlov (1977) e no esquema proposto por McCallum *et al.* (1994)).

Tabela 22 – Distribuição da morfologia externa segundo o agrupamento em categorias de peso (ct).

		Formas cristalográficas observadas nos diamantes									
		Octaedro		Rombododecaedro		Transicional		Irregular		Geminado	
Categoria de peso	Nº de pedras	Nº	%	Nº	%	Nº	(%)	Nº	%	Nº	%
1 – 0.01 a 0.20 ct	375	86	23	176	47	8	2	86	23	19	5
2 – 0.21 a 0.40 ct	58	13	22	37	66	4	6	4	6	-	-
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	-	-	24	72	-	-	5	14	5	14
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	1	10	9	90	-	-	-	-	-	-
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	-	-	6	60	1	10	1	10	2	20
6 - > 1.01 ct	9	-	-	9	100	-	-	-	-	-	-
<b>Total</b>	496	100	20	261	53	13	3	96	19	26	5

Figura 46 – Distribuição da morfologia externa dos diamantes segundo o agrupamento em categorias de peso (ct)





Categoria de peso	N° de pedras	LL		Trigons		Hillock - BL		Hillock - Py	
		N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)
1 – 0.01 a 0.20 ct	375	288	76.9	144	38.5	173	46.1	245	65.4
2 – 0.21 a 0.40 ct	58	49	85	20	35	17	30	23	40
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	29	85.7	14	42.9	10	28.6	19	57.1
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	7	70	3	30	2	20	4	40
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	8	80	3	30	3	30	3	30
6 - > 1.01 ct	9	6	66.7	3	33.3	4	44.4	5	55.6
<b>TOTAL</b>	496	387	78.0	187	37.7	209	42.1	299	60.3

Tabela 23 – Distribuição das figuras de superfície segundo o agrupamento em categorias de peso (ct).

LL – Lamination lines;

Hillock – BL: Hillocks em bloco;

Hillock – Py: Hillocks em pirâmide.

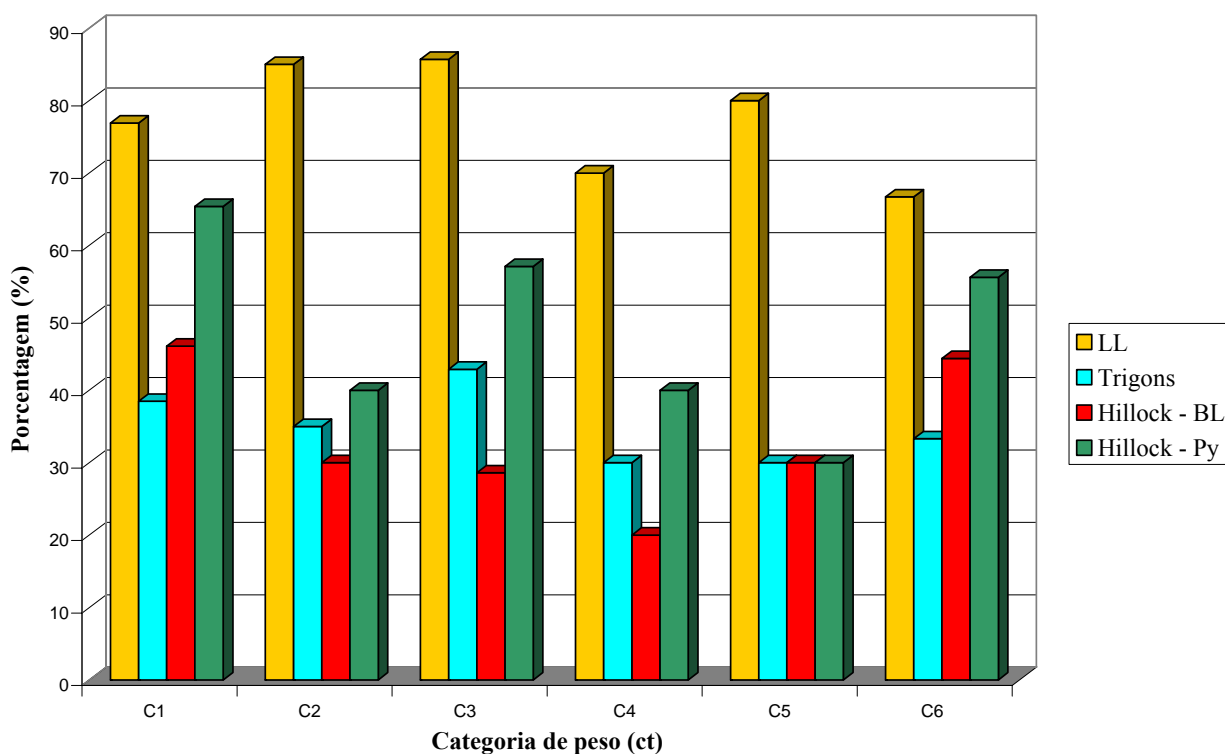
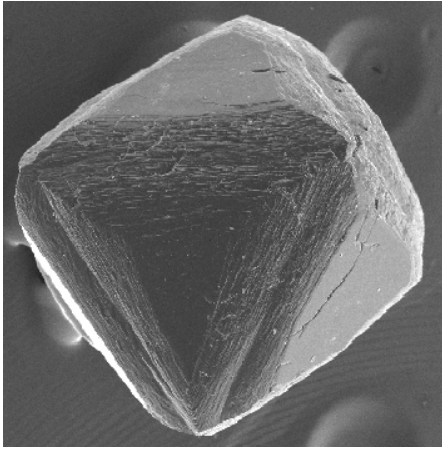
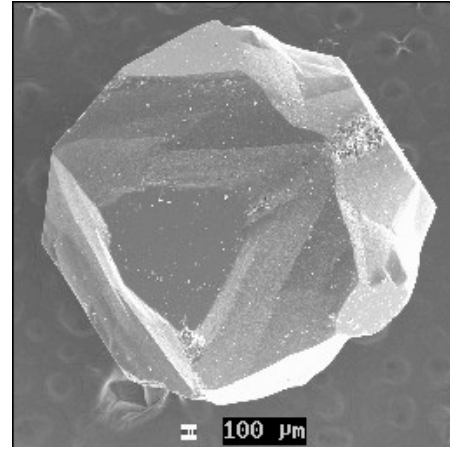


Figura 47 – Distribuição das figuras de superfície nos diamantes segundo o agrupamento em categorias de peso (ct)

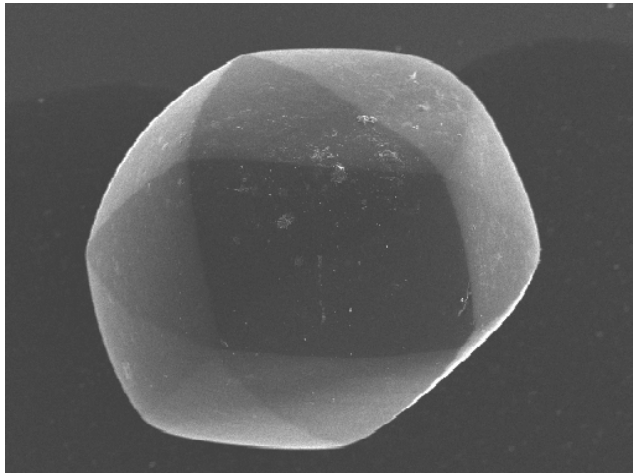


(A)

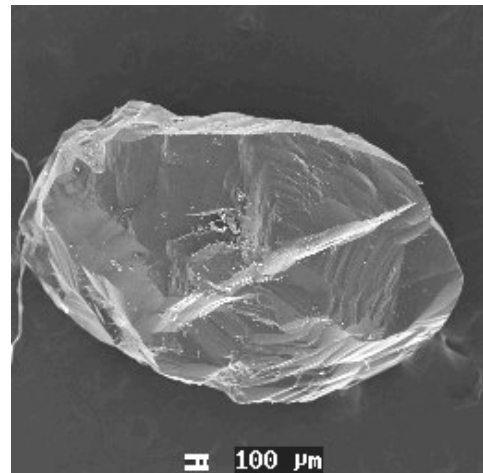


(B)

Figura 48 – A) Octaedro com simetria preservada e (B) transicional.

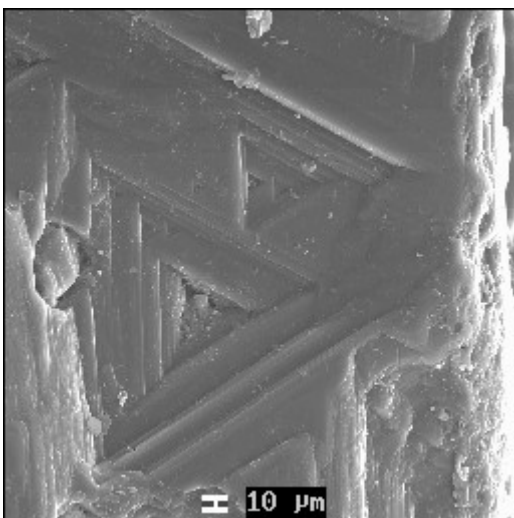


(A)

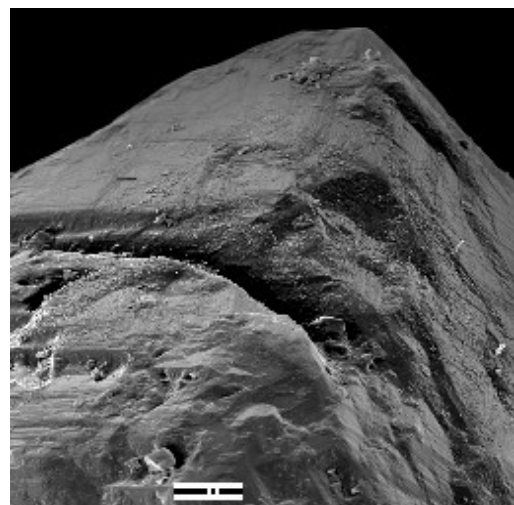


(B)

Figura 49 – Rombododecaedro de faces lisas e arestas abauladas (A); cristal irregular (B).

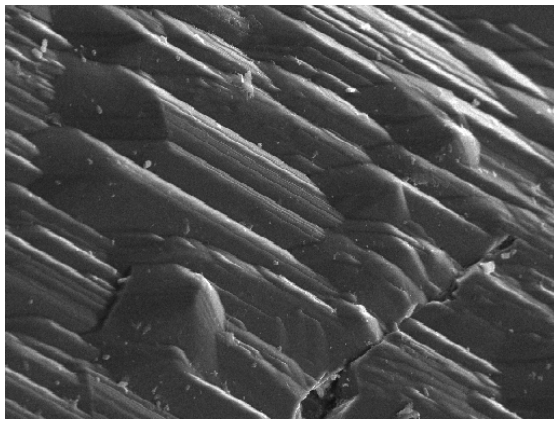


(A)

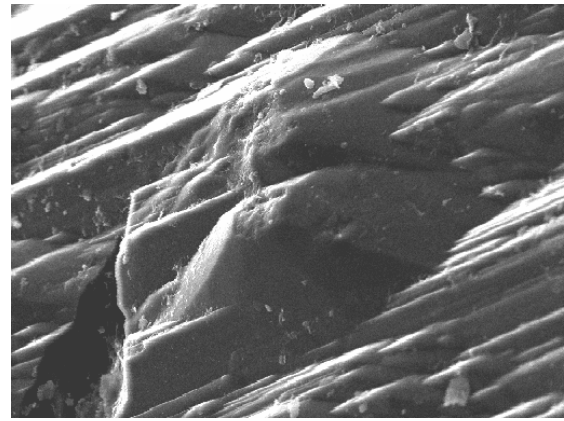


(B)

Figura 50 – Sistemas de *trigons* com relevo negativo numa superfície clivada (A); canal de corrosão (B).

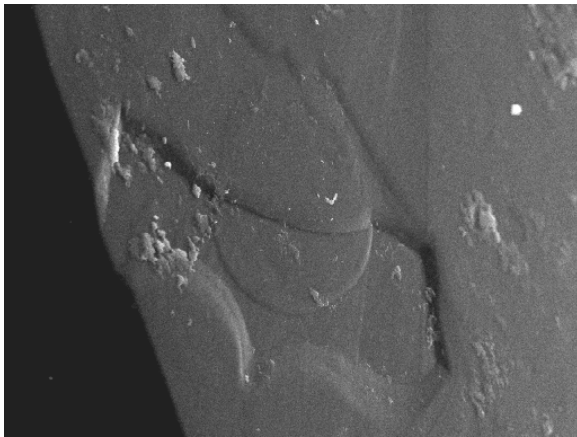


(A)

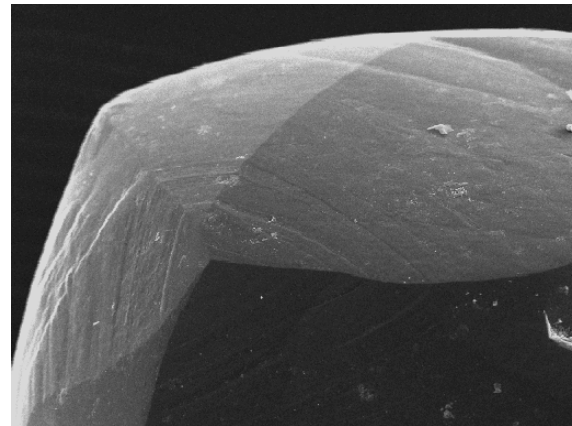


(B)

Figura 51 – *Hillocks*: A) em blocos e B), em pirâmide.

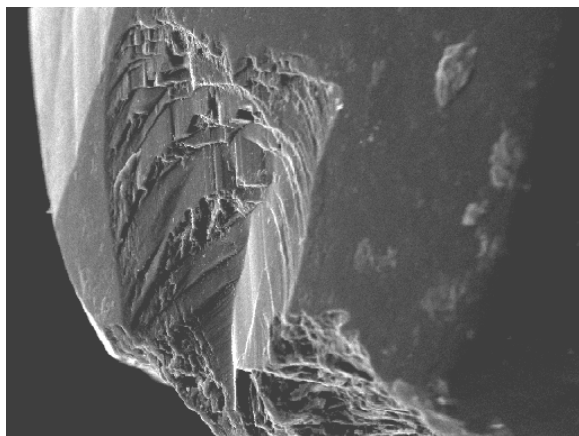


(A)

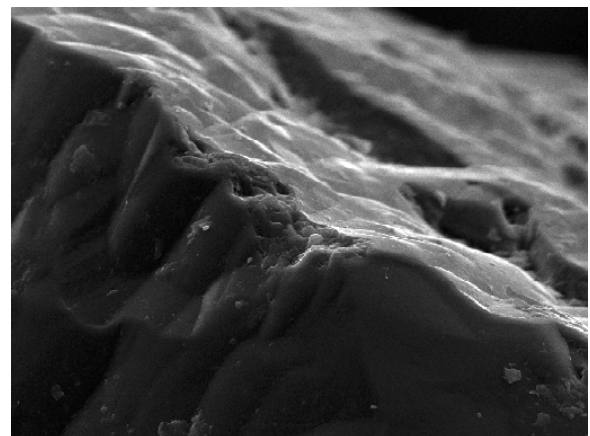


(B)

Figura 52 – Estrutura em disco A); *Lamination lines* (B), relevo baixo.



(A)



(B)

Figura 53 – Superfície de clivagem “secundária” (A), aresta apresentando desgaste por abrasão mecânica (B).

Analisando a morfologia externa e as feições de superfície de diamantes da região de Yakutia (Rússia), Evdokimov *et al.* (2001) reconheceram que mais de um processo de crescimento e dissolução podem ocorrer num mesmo cristal, exibindo exatamente as mesmas feições de superfície, que podem representar estágios superpostos de crescimento e/ou dissolução. Assim, estruturas do tipo *hillocks*, *trigons*, e *lamination lines* não podem ser consideradas isoladamente como feições típicas de dissolução e/ou crescimento. Baseando-se nos trabalhos de Kukharenko (1954), Uruovskaya & Orlov (1964) e Orlov (1977), Evdokimov *et al.* (2001) advogam que a correta determinação da morfologia externa dos diamantes e das figuras de superfície oriundas dos processos de crescimento e/ou dissolução, só é possível através das projeções goniométricas das superfícies dos cristais.

Com este propósito, foram realizados estudos sobre os padrões de reflexão na superfície de 47 diamantes da bacia do rio Macaúbas (D-1 a D-46), através do método da fotogoniometria (Rakin *et al.* 2004).

Levando-se em consideração a locação dos átomos de carbono na célula elementar, a estrutura de simetria do diamante é definida pelo grupo  $\bar{4}3m$ . Contudo, pela morfologia, as faces de formas simples  $\{111\}$  e  $\{11\bar{1}\}$  não diferem uma da outra. Os coeficientes de tensão das faces octaédricas como propriedades física dos diamantes indicam um alto grau de simetria  $m\bar{3}m$ , incluindo, pelo Princípio de Nairman, o grupo  $43m$ . Desta forma, de acordo com o a morfologia, a simetria do cristal crescendo num meio isotrópico, pode ser considerado como  $m\bar{3}m$ , mas a dissolução atuando isotropicamente no cristal não poderia decrescer com simetria externa  $m\bar{3}m$ . Através dos resultados de reflexão de diamantes naturais por goniômetro parabólico, estabeleceu-se que os complexos arranjos de reflexão se superfícies curvas podem ser divididos em três pontos (segundo os grupos  $4/m$ ,  $2/m$  e  $\bar{6}$ , Kukharenko 1954).

Pelo Princípio de Curie, o decréscimo inicial do grupo de simetria cristalográfico  $m\bar{3}m$  para  $4/m$ ,  $2/m$  e  $\bar{6}$  pode ser explicado pela rotação do cristal num ambiente homogêneo não-saturado. Supondo, para o caso mais simples, que a dissolução do cristal ocorre ao mesmo tempo que a rotação do cristal ao redor dos eixos de rotação, então o eixo de rotação coincidirá com os eixos de simetria de 4ª ordem e o grupo de simetria decrescerá até para  $4/m$ . Entre os 3 eixos de simetria de L4, apenas um permanecerá, coincidindo com o eixo de rotação, enquanto os outros eixos de simetria se degenerarão em planos de simetria. Quando o eixo de rotação do cristal coincidir com os eixos de 2ª ordem da estrutura, a simetria decrescerá a  $2/m$ , e a rotação ao redor do eixo de 3ª ordem resultará no decréscimo da simetria externa até  $\bar{6}$ , correspondentemente.

Como resultado do cálculo dos limites das projeções parabólicas pelo Algoritmo de Varoney, controlado pelos eixos de 4ª, 3ª e 2ª ordens, os valores correspondentes para a frequência de ocorrência são 28%, 28% e 44%. Desta forma, a probabilidade de identificar os reflexos de superfícies curvas em cristais dissolvidos através de projeções cristalográficas é de 0.28 para o grupo  $4/m$ , 0.28 para o grupo  $\bar{6}$  e de 0.44 para o grupo  $2/m$ .

Para a descrição das faces curvas dos cristais, primeiramente é determinada a morfologia dos cristais, sendo as feições de superfícies classificadas com maior detalhe.

De acordo com Orlov (1977), os valores das distâncias angulares entre as figuras de reflexão conservam as formas características para cristais arredondados pela dissolução devido às formas triangulares de reflexão a partir das superfícies elementares de cristais de arestas e superfícies curvas. De acordo com os

resultados dos cristais estudados por dois goniômetros circulares, 3 feições particulares podem ser correlacionadas aquelas determinadas por Shafranovsky (1948, *In Orlov 1977*): *dodecahedroid*, *octahedroid* e *cuboid* (Tabela 24, Figura 54).

Contudo, os valores dos ângulos de reflexão em projeção esterográfica não podem ser indistintamente associados a superfícies curvas com suas formas, correspondentemente.

Tabela 24: Parâmetros de reflexão de diamantes com superfície curva. Dados retirados de Orlov (1977).

<i>Dodecahedroid</i>		<i>Octahedroid</i>		<i>Cuboid</i>	
Distância	Ângulo (°)	Distância	Ângulo (°)	Distância	Ângulo (°)
AB	36.07	AB	62.43	AB	25.30
D'C'	13.15	D'C'	—	D'C'	—
D'D''	13.15	D'D''	6.39	D'D''	—
C'C''	39.37	C'C''	47.29	C'C''	61.05

A principal necessidade de se determinar a aparência dos cristais com nenhuma ou pouca dissolução deve-se à localização dos máximos de intensidade no campo das reflexões das projeções cristalográficas. Três pontos próximos ao centro goniométrico de reflexão determinam cristais dodecaédricos (110), octaédricos (111) e tetrahexaédricos (210). Desta forma, é assumido o seguinte pressuposto: quanto maior a área de reflexão em projeção goniométrica de uma superfície curva (Figura 55), maior dissolvido e arredondado será o cristal.

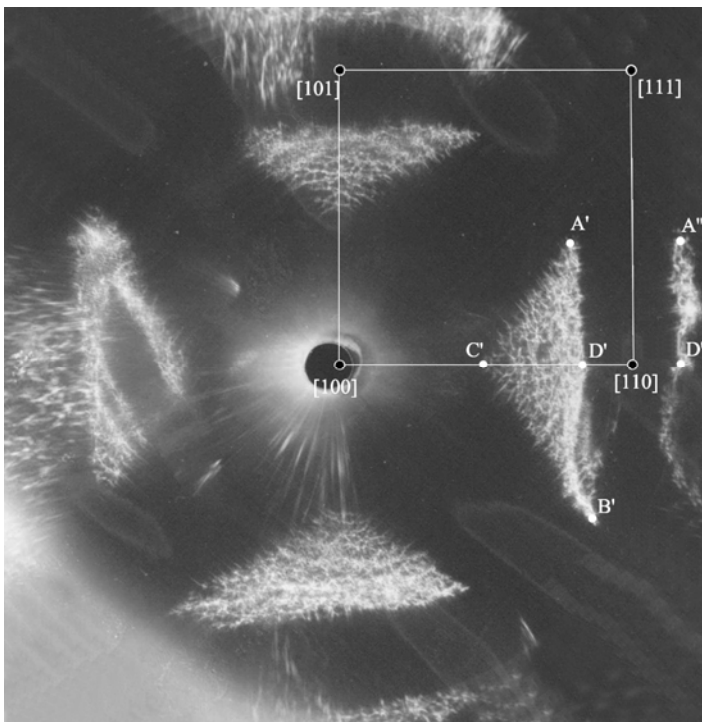
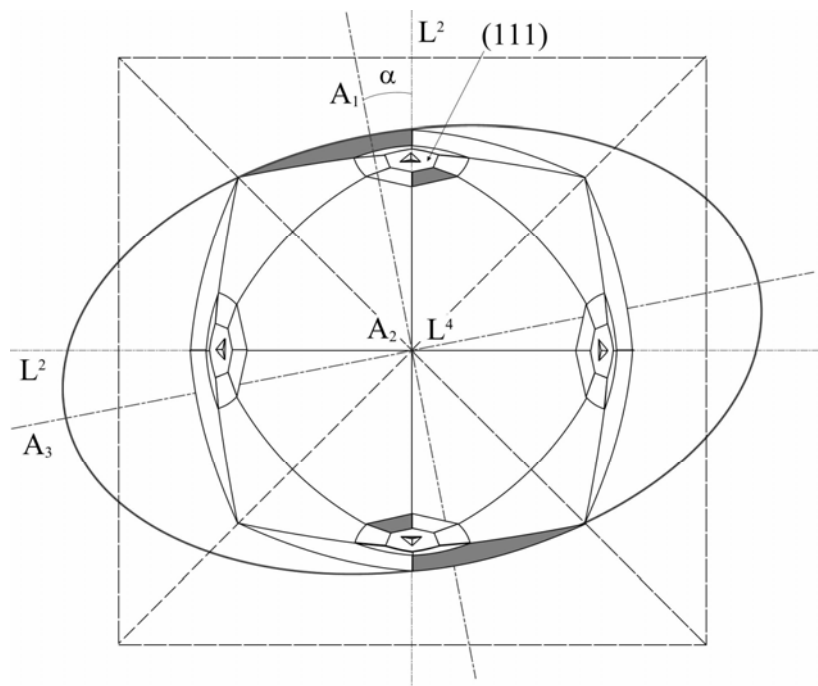


Figura 54 – Fotogonômograma de um diamante do tipo *dodecahedroid* orientado ao longo de L4, evidenciando a perda de planos de simetria paralelos aos eixos, com decréscimo da forma de simetria do cristal até 4/m. Pontos característicos de reflexão são distinguidos.

Figura 55 – Forma elipsoidal de um cristal arredondado, inicialmente octaédrico (linhas pontilhadas). As superfícies pertencentes ao elipsóide são marcadas por cores escuras.



Como resultado do estudo das formas dos diamantes no goniômetro parabólico, estabeleceu-se que a superfície curva nos *dodecahedroids* podem ser descritas pelos 3 eixos elipsoidais regularmente posicionados em relação à estrutura do cristal e multiplicados pelo grupo de simetria  $m\bar{3}m$  até 12 (Figura 55). O elipsóide com semi-eixos  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  (numerados em ordem crescente), está situada com relação à estrutura do cristal. Desta forma, o semi-eixo  $A_2$  estará sempre orientado ao longo do eixo  $L_4$ , enquanto os outros dois semi-eixos estarão associados ao eixo  $L_2$ , perpendicular ao eixo de 4ª ordem e de menor ângulo ( $\alpha$ , Figura 55). Como resultado da interseção de superfícies simétricas no elipsóide de projeção, o padrão de reflexão resultante será uma superfície caracterizada pela reflexão triangular dos parâmetros ABC (Figura 45). Pequenas superfícies não-simétricas são estipuladas pela direção de rotação do cristal como descrito anteriormente. O total de superfícies curvas limitando o *dodecahedroid* é igual a 24.

A forma da superfície do diamante relacionado ao elipsóide de projeção evidencia o caráter dinâmico da estabilidade do mineral frente aos processos de dissolução e de abrasão mecânica. Dois entre quatro eixos de simetria do eixo  $L_3$  são paralelos ao semi-eixo  $A_1$ , quase sempre normal à superfície do elipsóide e que registram formas reliquias dos estágio iniciais de dissolução. É muito importante que tais formas estejam localizadas nos centros das faces de octaedros perfeitos, coincidindo com as seis superfícies adjacentes ao elipsóide. Esta é a razão pela qual a face de um octaedro possui grande estabilidade frente à dissolução, podendo ser encontrado em forma reliquiar. Em tais situações, aparecerão pontos de aquecimento térmico nas faces octaédricas. Estes pontos registram um processo lento de dissolução difusa características para superfícies curvas iguais a zero ou negativas.

Com a presença de faces reliquias octaédricas em um cristal, podem ser encontrados ao redor de seis fragmentos de superfícies pertencentes ao elipsóide (Figura 54). Dois reflexos característicos no gonomograma (Figura 48), delimitados pelos vértices  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$  foram interpretados anteriormente como duas formas diferentes por pesquisadores: *dodecahedroid* (com *face-seam*) e *trigohexahedroid*. Contudo, por este ponto de vista, as formas de um elipsóide são reproduzidas por elementos de simetria. Esta

é a razão para explicar o seguinte fato observado: as superfícies do *trigohexahedroid* são preservadas somente se existirem faces reliquiárias adjacentes ao octaedro (Figura 57). Considerando-se as faces octaédricas reliquiárias e a razão entre os semi-eixos  $A_2/A_1$ , pode-se observar mais de oitenta superfícies planas e convexas separadas por arestas vivas.

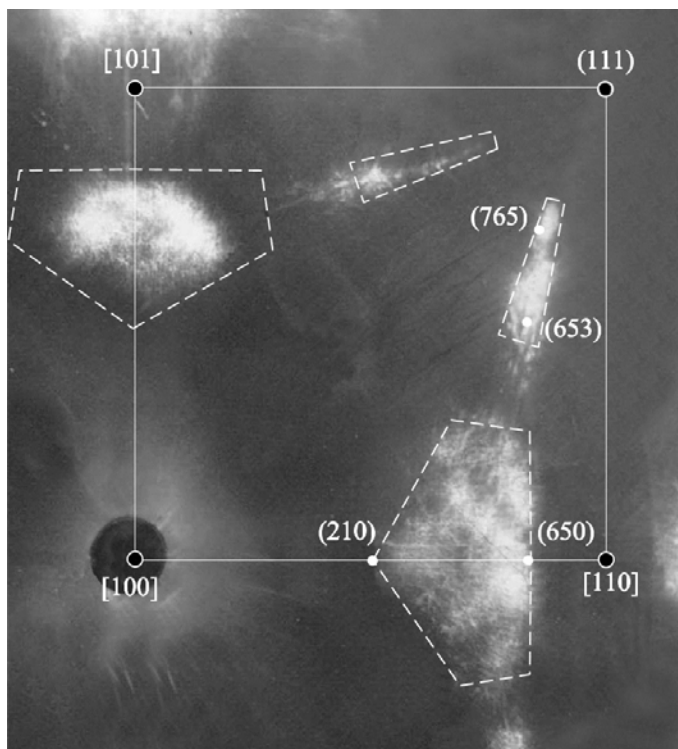


Figura 56 – Fotogrametria de um diamante com superfícies convexas do *dodecahedroid* e *trigohexahedroid* (distinguido pelas linhas tracejadas) pertencendo ao elipsóide simétrico por um conjunto de parâmetros.

Figura 57 – Superfície de dissolução com fragmento reliquiário da face octaédrica “decorada” por “pontos” de aquecimento térmico orientados anti-paralelos à face, *dodecahedroid* e *trigohexahedroid* separados por arestas.



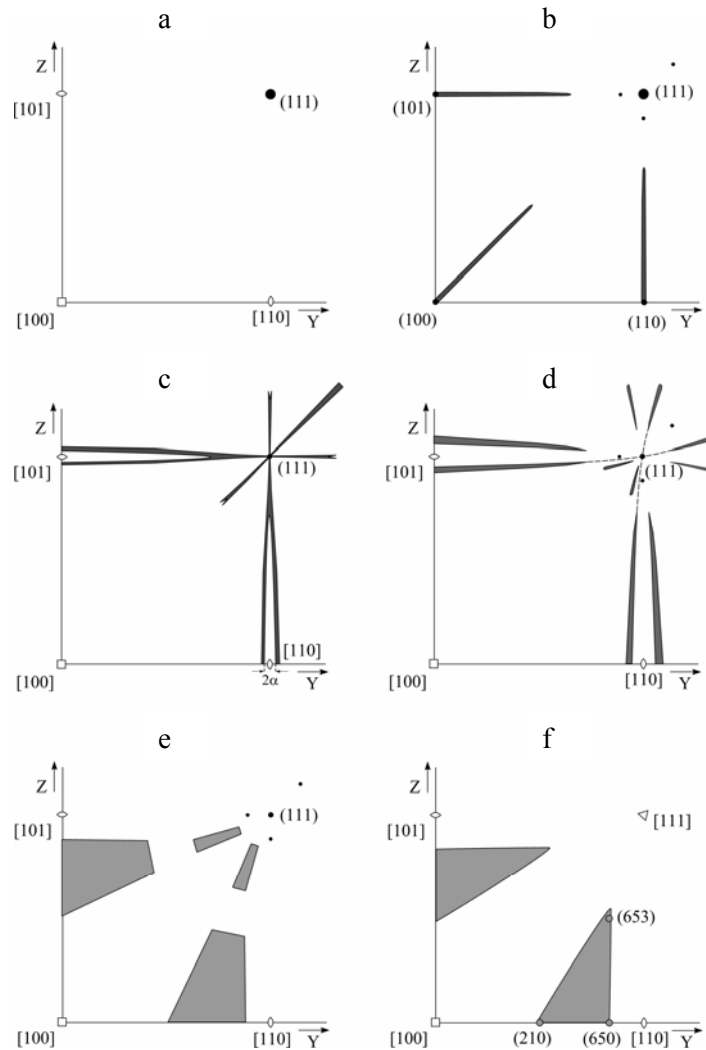


Figura 58 – Evolução da dissolução no diamante: a) estágio inicial – octaedro perfeito; b) início da dissolução – formação de um cilindro elíptico; c) formação da *face-seam*; d) início da formação das superfícies do *trigohexahedroid*; e) desenvolvimento das superfícies convexas do *dodecahedroid* (com *face-seam*) e *trigohexahedroid*; f) forma limite de um *dodecahedroid* com *face-seam*. Gonomogramas sumarizados das superfícies do primeiro quadrante. Superfícies atuais marcadas a cores, símbolos das direções são marcadas por polígonos vazios.

De acordo com as reflexões do cristal (Figura 54), pôde-se determinar os parâmetros que podem definir a forma do elipsóide ( $A_1, A_2, A_3$ ) e os valores angulares usando as seguintes fórmulas:

$$A_1 = d/2,$$

$$A_2 = A_1 \sqrt{\text{tg} \delta / \text{tg} \beta},$$

$$A_3 = \sqrt{\text{tg}(\varepsilon - \alpha) / \text{tg} \gamma},$$

onde  $d$  = diâmetro do cristal na direção do semi-eixo  $A_1$ ,  $\delta = 35.26^\circ$  (ângulo entre as direções  $[111]$  e  $[110]$ );  $\varepsilon = 45^\circ$  (ângulo entre as direções  $[100]$  e  $[110]$ ),  $\gamma$  = ângulo entre os pontos C e D.

As fórmulas apresentadas acima são calculadas considerando-se os menores ângulos, as fórmulas aproximadas e idealizadas do *dodecahedroid* com *face-seam* (sem faces reliquias dodecaédricas). Na prática, é mais usado os valores dos comprimentos dos semi-eixos relacionados ao semi-eixo  $A_1$  (menor dos

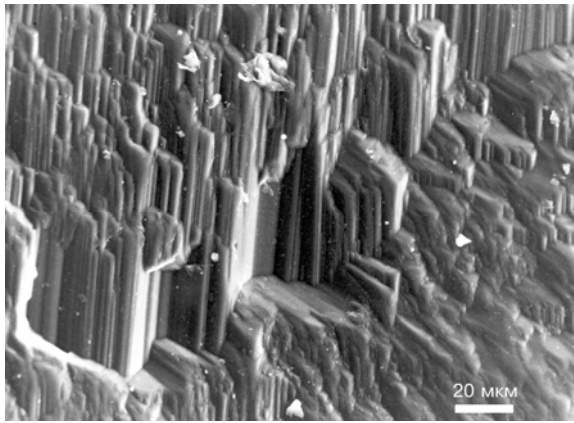


semi-eixos). Usando-se as projeções da dissolução no elipsóide, é possível descrever o desenvolvimento da forma do cristal desde o octaedro original e todas as modificações ocorridas durante o processo de dissolução. Os números de dissoluções observadas podem ser graficamente representada pelas projeções goniométricas normais à superfície do cristal (Figura 58).

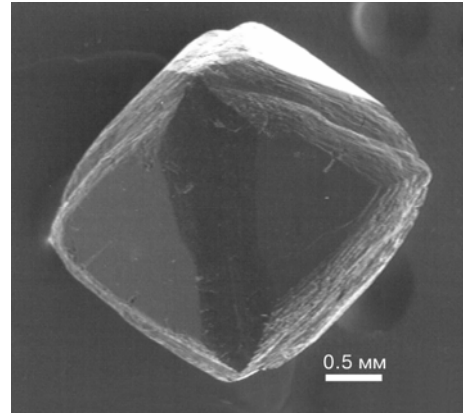
O início da dissolução pode resultar na formação de superfícies cilindro-elípticas (elipsóide com parâmetros  $A1/A1$ ,  $A2/A1$ ,  $A3/A1$ ,  $\alpha=1, 1.4, \infty, 0^\circ$ ) (Figura 58B). Nas faces do octaedro, pontos de aquecimento térmico desenvolvem-se, aos quais possuem subfaces paralelas ao cilindro-elíptico. Esta é a explicação para a orientação inversa (anti-paralela) dos pontos de aquecimento térmico ao lado das superfícies que são marcadas por três pontos na projeção goniométrica ao redor dos refluxos da face octaédrica (111). Posteriormente, durante a evolução do processo de dissolução, a *face-seam* aumenta progressivamente, indicando a inversão do cilindro elíptico em dois elipsóides simétricos com ângulo de rotação  $\alpha$  (Figura 58C). De acordo com as medidas realizadas neste trabalho e dos valores obtidos por Orlov (1977), este ângulo atinge  $7^\circ$  no limite próximo as arestas do cristal que ainda possuem forma octaédrica concomitantemente com o aparecimento de superfícies de *trigohexahedroids* ao redor das faces do octaedro. As superfícies do elipsóide, juntamente com as do *trigohexahedroid*, geram as superfícies orientadas do elipsóide, marcadas por linhas pelas linhas pontilhadas (Figura 58D). Durante a dissolução posterior, fragmentos das superfícies do *dodecahedroid* e do *trigohexahedroid* tornam-se mais convexas (Figura 58E). A dissolução progressiva implica no desaparecimento das faces do octaedro e do *trigohexahedroid* e somente as superfícies do *dodecahedroid* com *face-seam* preservam-se, produzindo os reflexos característicos nas projeções goniométricas (Figura 58F).

Durante a dissolução, os parâmetros dos semi-eixos do elipsóide das superfícies do cristal tornam-se menores, ao mesmo tempo que as superfícies preservadas dos pontos de aquecimento térmico nas faces octaédricas reliquiárias mostram padrões de reflexão no elipsóide, característico para os estágios iniciais do processo. Isto é explicado pelo lento mecanismo de difusão da dissolução em superfícies com curvatura igual a zero ou negativa, diferente do mecanismo “abrasivo” sobre superfícies complexas. Quatro faces com pontos de aquecimento apresentam-se sempre regulares, formadas pelas superfícies do cilindro elíptico nas superfícies dos cristais arredondados, localizados próximos nas extremidades dos eixos de 4ª ordem. Todos os 47 diamantes da bacia do rio Macaúbas apresentam uma história de dissolução prolongada, caracterizados por *dodecahedroids* com os seguintes parâmetros do elipsóide:  $1^\circ$ ,  $1.23^\circ$ ,  $1.41^\circ$  e  $6.3^\circ$ .

É interessante notar que mesmo insignificantes fenômenos de regeneração nos diamantes (Figura 59) praticamente mudam o padrão de reflexão das superfícies parabólicas goniométricas, evidenciado pelo desaparecimento de grandes áreas claras e pelo aparecimento de pontos luminosos nas posições octaédricas (111). Desta forma, é fácil o estabelecimento de feições de regeneração nos diamantes: cristais com qualquer forma produzem uma combinação polar de octaedros perfeitos com superfícies de regeneração na tela de projeção goniométrica.



(A)



(B)

Figura 59 – Regeneração das superfícies do diamante com diferentes estágios: A) pequeno tempo de regeneração; B) longo tempo de regeneração de um cristal arredondado pela dissolução.



Figura 60 – *Hillocks* de regeneração na superfície de um diamante *dodecahedroid*.

Múltiplas feições de regeneração são estabelecidas nos cristais arredondados (figuras 59 e 60). É evidente que sucessivos processos de crescimento e regeneração nos diamantes ocorrem em condições mantélicas.

De uma forma geral, depois do estágio de regeneração, um próximo estágio de dissolução poderá ocorrer e a superfície do cristal apresentará uma estrutura complexa com *hillock* e textura *shagreen* paralelas a feições de dissolução. Também a presença de formas rasas dos pontos de aquecimento térmico paralelos à orientação das faces octaédricas é um indício de significantes processos de regeneração nos cristais, assim como faces octaédricas com buracos no lugar das arestas  $\langle 110 \rangle$  (Figura 59B). Tais cristais crescem por um longo período de regeneração a partir de diamantes curvos com recobrimento incompleto de todo octaedro neo-formado.

Flutuações nos parâmetros termo-dinâmicos são os responsáveis pela longa história de formação/dissolução dos diamantes no manto superior (Bulanova 1995). Assumindo que peridotitos e

eclogitos são rochas cogenéticas com o diamante, as primeiras oscilações de pressão são responsáveis pela transição do sistema diamante-fluido mantélico através do ponto de equilíbrio entre áreas de supersaturação e não-saturadas em carbono.

A dissolução é um processo não-singenético com o crescimento do diamante, devido, especialmente, às modificações morfológicas e o significativo desvio da cinética de equilíbrio (Orlov 1977). A dissolução das arestas no limite do equilíbrio dissolução/crescimento torna-se menor e susceptível a variações reversas de pequena amplitude. Isto é evidenciado pelos curtos estágios de dissolução e crescimento.

O início dos processos tectono-magmáticos da formação de kimberlitos resultam em grandes oscilações nos parâmetros termodinâmicos, com um primeiro estágio de elevação da pressão no manto superior. As oscilações da pressão resultam na mudança da composição do fluido e do campo de tensões das rochas hospedeiras. Em tais ambientes, os cristais de diamante são dissolvidos, provavelmente ao mesmo tempo rotacionados no fluido magmático sob influência da temperatura.

### 8. Estado cristalino

Um dos aspectos mais importantes observados nos diamantes da bacia do rio Macaúbas, diz respeito a uma grande quantidade de cristais com algum tipo de clivagem. Baseado na seqüência de eventos magmáticos proposta por Robinson *et al.* (1989) e McCandless *et al.* (1994), classificou-se a natureza das clivagens como primária ou secundária.

Clivagens do tipo “primária” apresentam figuras de superfície típicas para os processos que ocorrem no interior da Terra (*e.g. trigons, hillocks, lamination lines, etc.*). Ainda que seja difícil a classificação quanto à natureza das *etch figures*, não restam dúvidas que as mesmas foram produzidas pelos processos que ocorrem no manto e/ou durante a ascensão dos diamantes a subsuperfície através da rocha magmática hospedeira.

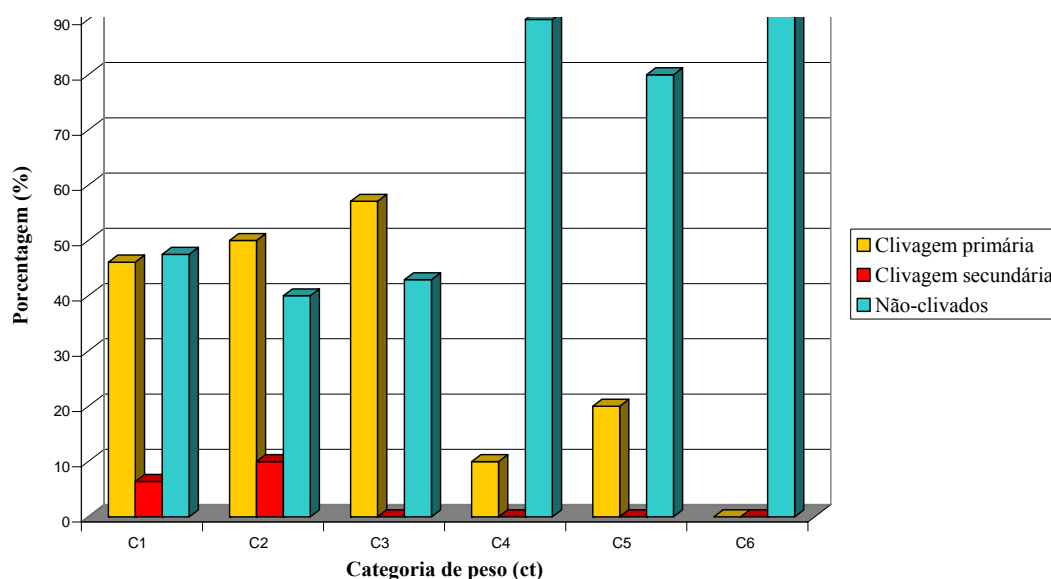
Clivagens “secundárias” são relacionadas ao transporte sedimentar em superfície, apresentando aspecto liso ou planos de clivagem sem qualquer tipo de *etch figures*. O quadro abaixo sumariza as relações entre diamantes clivados (primária e secundária) e diamantes não-clivados.

Categoria de peso	N° de pedras	Clivagem primária		Clivagem secundaria		Não clivados	
		N°	(%)	N°	(%)	N°	(%)
1 – 0.01 a 0.20 ct	375	173	46.1	24	6.4	178	47.5
2 – 0.21 a 0.40 ct	58	29	50	6	10	23	40
3 – 0.41 a 0.60 ct	34	19	57.1	-	-	15	42.9
4 – 0.61 a 0.80 ct	10	1	10	-	-	9	90
5 – 0.81 a 1.00 ct	10	2	20	-	-	8	80
6 - > 1.01 ct	9	-	-	-	-	9	100
<b>TOTAL</b>	496	224	45.2	30	6	242	48.8

Tabela 25 – Distribuição dos diamantes com clivagens primárias e secundárias e diamantes não clivados de acordo com o agrupamento em categorias de peso (ct).

Os diamantes do rio Macaúbas apresentam percentual significativo de diamantes com clivagem “primária”, ou seja, formadas no manto ou durante ascensão de kimberlitos/lamproítos para a superfície da Terra.

Figura 61 – Distribuição dos diamantes com clivagens primárias e secundárias e diamantes não clivados de acordo com o agrupamento em categorias de peso (ct)



## 9. Nitrogênio nos diamantes

O nitrogênio é a principal impureza química nos diamantes, cuja concentração registrada varia de 0 a 3000 ppm (Harris 1992), sendo que cerca de 98% dos diamantes contém nitrogênio (Evans 1992, Kaminsky *et al.* 2001). O nitrogênio substitui o carbono no diamante e pode ser detectado por meio de absorções características no infravermelho, ultra-violeta e na região do visível, o que deu origem a um complexo sistema de classificação espectral dos diamantes (Robertson *et al.* 1934, Orlov 1977, Mendelssohn & Milledge 1995). A forma como o nitrogênio ocorre na estrutura cristalina do diamante evidencia o estado de agregação, cujos mecanismos de cinética e difusão têm sido investigados (Orlov 1977, Bursill & Glaisher 1985, Evans 1992).

### 9.1 Infravermelho (*Infra Red* – IR)

O espectro de absorção do infravermelho (IR) dos diamantes é obtido por meio de incidência de radiação infravermelha (IR) no retículo do cristal, o que causa vibração dos grupos moleculares. As vibrações de grupos distintos são registradas de acordo com suas absorções IR características, sendo reconhecidos três intervalos: *phonon-3* (4000 a 2800 $\text{cm}^{-1}$ ); *phonon-2* (2800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) e *phonon-1* (1500 a 500 $\text{cm}^{-1}$ ). A absorção intrínseca ao retículo cristalino do diamante é registrada na região *phonon-2*. Impurezas contidas nos diamantes alteram a simetria local do retículo e produzem absorção (Sutherland *et al.* 1954).

Robertson *et al.* (1934) foram os primeiros a registrar absorção IR na região *phonon-1* em diamantes, relacionada à presença de nitrogênio em posições de substituição (Kaiser e Bond 1959). Foram classificados

como tipo I, ou "imperfeitos", uma vez que possuem estrutura simétrica, os diamantes não deveriam apresentar absorção neste intervalo do espectro. Os cristais que não exibiram absorção neste intervalo foram classificados como Tipo II, ou "perfeitos", onde se observou uma correlação linear entre o conteúdo de N, a absorção ótica a  $7.8\mu\text{m}$  ( $1282\text{cm}^{-1}$ ) e mudanças no parâmetro "a" do retículo (aumento de 0,01% no parâmetro "a" para um incremento de 0,2% de nitrogênio).

Absorções que ocorram nas demais regiões são atribuídas à presença de impurezas no mineral. Hidrogênio pode causar forte absorção em  $3107\text{cm}^{-1}$  (Woods & Collins 1983), o que levou a denominação do intervalo *phonon-3* como região do H.

De acordo com a forma (agregação) em que ocorre a substituição do carbono por nitrogênio ( $\text{N}^{5+} \leftrightarrow \text{C}^{4+}$ ), há geração de defeitos que são relacionados a absorções características no espectro IR. Os diamantes tipo I são subdivididos em Ia e Ib. Diamantes Ib apresentam átomos de nitrogênio paramagnéticos em substituição simples e aleatória por átomos de carbono (Dyer *et al.* 1965), deixando uma ligação insaturada (Bursill e Glaisher 1985). Constituem o defeito C (ou centro N), que causa absorção IR em  $1130\text{cm}^{-1}$ .

Sutherland *et al.* (1954) observaram dois espectros de absorção IR para os diamantes do Tipo Ia, denominando-os sistemas de bandas A e B, e os atribuíram a impurezas químicas ou átomos de carbono em estado anormal. Esses espectros foram posteriormente relacionados aos defeitos, ou centros óticos, A e B (Kaiser e Bond 1959). Defeitos A correspondem a substituição de 2 átomos de carbono por nitrogênio em sítios adjacentes. Todas as ligações são saturadas. Diamantes deste tipo causam absorção IR em  $1282\text{cm}^{-1}$  e são denominados tipo IaA.

Defeitos B ocorrem quando 4 átomos de nitrogênio substituem carbono, resultando em simetria tetraédrica em torno de um sítio vacante de carbono (Bursill e Glaisher 1985). Causam absorção em  $1175\text{cm}^{-1}$  (Figura 1.12) e são classificados como IaB. Cristais com proporção variada dos dois defeitos classificam-se como IaAB e apresentam ambas absorções características ( $1282$  e  $1175\text{cm}^{-1}$ ).

O nitrogênio pode ocorrer nos diamantes tipo I como defeitos planares (*platelets*) nos planos cúbicos  $\{100\}$  com dimensões de aproximadamente  $8\text{nm}$  a alguns  $\mu\text{m}$  (Berger e Pennycook 1982). Referem-se ao defeito D no espectro IR e causam absorção em  $1370\text{cm}^{-1}$ . Uma das hipóteses para explicar esses defeitos é que eles ocorram como pares de átomos de nitrogênio não-paramagnéticos (N-intersticial; *split-N-intersticial*) direcionados ao longo de  $[100]$ , alinhados no plano  $\{100\}$  (Bursill e Glaisher 1985). A ocorrência de *platelets* está fortemente associada ao defeito B e o seu pico de absorção torna-se mais proeminente à medida que a proporção do componente B aumenta em relação ao A (Evans 1992).

Os diamantes tipo II, que não conduzem eletricidade, são designados tipo IIa e podem conter até 20 ppm de nitrogênio. Aqueles condutores elétricos são denominados IIb e podem conter boro como impureza, em concentração de poucas partes por milhão, ou menos (Fritsch e Scarratt 1992).

O nitrogênio pode constituir defeitos cristalinos em diamantes que não são identificados por absorção ótica. Esses defeitos são denominados vazios (*voidites*) e foram primeiramente descritos por Evans (19781 *In*: Evans 1992) e Stephenson (19782 *In*: Evans 1992). Os vazios são inclusões facetadas octaédricas (1 a  $10\text{nm}$  de diâmetro) que ocorrem nos planos octaédricos dos diamantes (Bruley e Brown 1989). Bruley e

Brown (1989) descreveram vazios com 2 a 5nm e sugeriram que os mesmos se formam por precipitação descontínua de nitrogênio em deslocamentos. Hirsch *et al.* (1986) detectaram nitrogênio nos vazios e por meio de difração eletrônica e micro-análise de raios X sugeriram que os vazios constituem-se de NH<sub>3</sub> sólido.

Tabela 26 – Tipos de defeitos estruturais associados a nitrogênio e sua absorção no IR.

Tipo de defeito	Características	Notação	Absorção no IR (cm <sup>-1</sup> )
Iia	Até 200 ppm de N	-	-
Iib	Contém B	-	-
Ib	Substituição simples de N	Tipo C	1130
IaA	Substituição de 2 N	Tipo A	1282
IaB	Substituição de 4 N	Tipo B	1175
IaAB	IaA + IaB	Tipos A e B	1282 e 1175
Plaquetas	Defeitos planares; ligações saturadas	Tipo D	1370
Vazios	Inclusões com N	-	-

A cinética de agregação de nitrogênio nos diamantes ocorre em dois estágios consecutivos (Evans 1992): *i*) o primeiro estágio de agregação é completado num intervalo geológico de tempo relativamente curto (formação do Tipo Ia), ao qual agrega aproximadamente 99% do nitrogênio disperso para formar o centro A (diamantes do tipo IaA), sob diferentes temperaturas; *ii*) o segundo estágio de agregação é extremamente complexo, no qual são formados o centro B e as plaquetas de nitrogênio. Imagina-se que os centros A migram para formar os centros B, com cinética de reação controlada por equações de segunda ordem. Somente quando o processo estiver em estágio avançado, isto é, os centros A se convertendo para centros B e as plaquetas de nitrogênio sendo trapeadas no corpo do cristal para diminuir a concentração de centros A, é que a cinética de reação passa a ser dominada por equações de primeira ordem.

A equação teórica que controla o processo de segunda ordem é dada por (Taylor *et al.* 1985):

$$kt = 1/C - 1/Co \text{ (eq. 1)}$$

(integral de  $-d[C]/dt = k[C]^2$ ; Chrenko *et al.* 1997), onde

**k** = constante de segunda ordem (ppm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>);

**t** = tempo gasto para a conversão (s);

**Co** = concentração inicial de nitrogênio e

**C** = concentração final de nitrogênio.

A equação de segunda ordem é sugerida por que os passos para chegar à constante k envolvem duas variáveis, que são os dois tipos de defeitos (Taylor *et al.* 1990). O efeito da temperatura na constante k é expressa pela equação de Arrhenius (Chrenko *et al.* 1997):

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \text{ (eq. 2)}$$

onde:

**R** = constante dos gases (8,314Jk<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>);

**E** = energia de ativação;

**A** = constante de Arrhenius (fator pré-exponencial) e

T = temperatura (K).

A cinética da conversão do defeito tipo IaA para IaB é pouco compreendida. Se a conversão também for regida por cinética de segunda ordem, a equação será a mesma aplicada acima para a transformação Ib para IaA, de forma que Taylor *et al.* (1990) obtiveram valor igual a 7,03eV. A maior energia de ativação necessária para a conversão IaA para IaB, em relação a Ib para IaA, é confirmada nos experimentos de Evans e Qi (1982), onde o tempo decorrido e as temperaturas utilizadas para a primeira conversão são maiores.

Para investigar a relação tempo-temperatura da agregação do N no diamante, relaciona-se a equação de Arrhenius ( $k = A \cdot e^{-E/RT}$ ) com a equação de segunda ordem da agregação de N ( $kt = 1/C - 1/C_0$ ) por meio da constante de segunda ordem (k). A equação resultante, utilizando-se temperatura em °C é:

$$T(^{\circ}\text{C}) = -E/R \cdot \left\{ \ln \left[ \frac{(C_0/C) - 1}{C_0 \cdot t \cdot A} \right] \right\}^{-1} - 273,15 \text{ (eq. 3)}$$

As variáveis estão discriminadas nas equações 1 e 2. Esta equação relaciona as proporções relativas dos defeitos, temperatura, tempo de residência no manto e conteúdo de N (Taylor *et al.* 1990).

Desta forma, são feitas estimativas de idade e temperatura para cristais com história mantélica conhecida por meio do estudo da agregação do nitrogênio, relacionando-os com aspectos geológicos (Woods *et al.* 1990, Taylor *et al.* 1990, Evans 1992, Mendelssohn & Milledge 1995).

Temperatura (°C)	Tempo (anos) *	Temperatura (°C)	Tempo (anos) **
1200	34	1200	2.7 x 10 <sup>3</sup>
1100	610	1100	4.8 x 10 <sup>4</sup>
1000	1.7 x 10 <sup>4</sup>	1000	1.36 x 10 <sup>6</sup>
900	8.25 x 10 <sup>5</sup>	900	6.6 x 10 <sup>7</sup>
800	7.5 x 10 <sup>7</sup>	-	-
700	2 x 10 <sup>10</sup> (>idade da Terra)	-	-

Tabela 27 - Tempo decorrido a diferentes temperaturas para produzir: \* 20 e \*\* 99% de nitrogênio diamantes do tipo Ib (segundo Evans 1992).

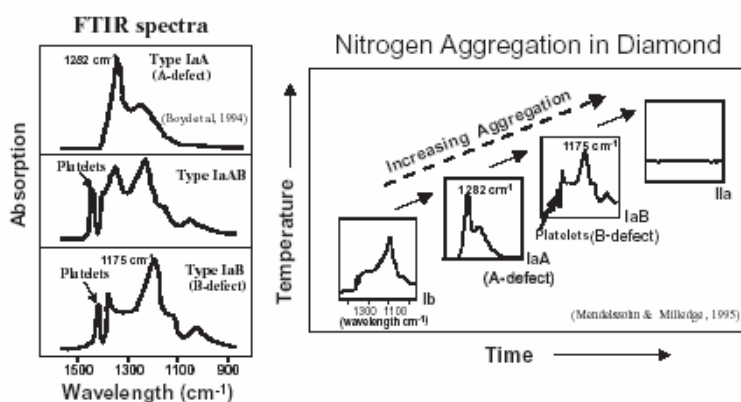


Figura 62 – Diagramas de Infravermelho ilustrando os diferentes tipos de agregação de nitrogênio pela estrutura do diamante. O desenvolvimento do tipos e do grau de agregação de nitrogênio é função do tempo e da temperatura (Mendelssohn & Milledge 1995).

Para os diamantes da bacia do rio Macaúbas, foram analisados os conteúdos e as formas de agregação de nitrogênio de um lote de 32 diamantes provenientes do ponto P20 (D-75 a D-106).

Tabela 28 - conteúdo e a forma de agregação de nitrogênio nos diamantes da bacia do rio Macaúbas.

Amostra	u.a. 1282* (A)	u.a. 1175* (B)	u.a. 1365* (D)	B/A	N (A) ppm	N (B) ppm	N total ppm	%IaB	Classificação espectral
D-75	3,041	1,479	0,600	0,486	486,613	0,000	486,613	0,000	IaA
D-76	0,084	0,167	0,000	1,988	13,440	37,500	50,940	74,405	IaAB
D-77	5,643	2,754	0,156	0,488	902,934	0,000	902,934	0,000	IaA
D-78	0,178	0,282	0,195	1,582	28,549	57,920	86,468	54,101	IaAB
D-79	0,209	0,157	0,127	0,749	33,466	15,636	49,102	12,459	IaAB
D-80	1,066	1,536	2,092	1,441	170,549	300,908	471,456	47,049	IaAB
D-81	3,201	1,509	0,377	0,471	512,133	0,000	512,133	0,000	IaA
D-82	1,942	0,992	0,483	0,511	310,666	6,276	316,942	0,539	IaAB
D-83	0,392	0,186	0,052	0,474	62,646	0,000	62,646	0,000	IaA
D-84	1,619	1,039	0,773	0,642	259,040	68,850	327,890	7,088	IaAB
D-85	1,362	0,993	0,628	0,729	217,875	93,531	311,406	11,448	IaAB
D-86	2,689	1,664	1,071	0,619	430,315	95,798	526,113	5,937	IaAB
D-87	0,960	0,448	0,029	0,467	153,530	0,000	153,530	0,000	IaA
D-88	1,076	1,273	1,465	1,183	172,229	220,583	392,811	34,153	IaAB
D-89	1,302	0,660	0,310	0,507	208,358	2,763	211,121	0,354	IaAB
D-90	0,928	0,951	1,056	1,025	148,419	146,232	294,651	26,274	IaAB
D-91	1,424	0,697	0,390	0,489	227,840	0,000	227,840	0,000	IaA
D-92	3,408	2,176	1,427	0,639	545,237	141,755	686,991	6,933	IaAB
D-93	2,430	1,940	2,030	0,798	388,800	217,500	606,300	14,918	IaAB
D-94	0,508	0,406	0,335	0,799	81,230	45,503	126,733	14,938	IaAB
D-95	5,475	2,207	0,136	0,403	876,024	0,000	876,024	0,000	IaA
D-96	0,346	0,310	0,261	0,897	55,307	41,144	96,451	19,838	IaAB
D-97	1,346	1,880	2,692	1,397	215,360	362,100	577,460	44,837	IaAB
D-98	1,395	0,790	0,177	0,566	223,200	27,750	250,950	3,315	IaAB
D-99	1,674	2,255	2,042	1,347	267,813	425,381	693,193	42,356	IaAB
D-100	1,523	1,230	1,155	0,808	243,683	140,559	384,242	15,382	IaAB
D-101	5,474	3,219	0,827	0,588	875,818	144,693	1.020,511	4,406	IaAB
D-102	0,556	0,448	0,224	0,805	88,963	50,925	139,888	15,265	IaAB
D-103	0,166	0,200	0,236	1,203	26,598	35,073	61,671	35,163	IaAB
D-104	0,872	0,632	0,561	0,724	139,517	58,671	198,188	11,214	IaAB
D-105	2,575	1,365	0,321	0,530	412,026	23,253	435,279	1,505	IaAB
D-106	0,109	0,096	0,064	0,881	17,456	12,480	29,936	19,065	IaAB

\*  $\text{cm}^{-1}$

Onde:

u.a. – unidade atômica;

NA – centros do tipo A;

NB – centros do tipo B;

NT – conteúdo total de nitrogênio;

%IaB – porcentagem de centros relacionados ao defeito B;

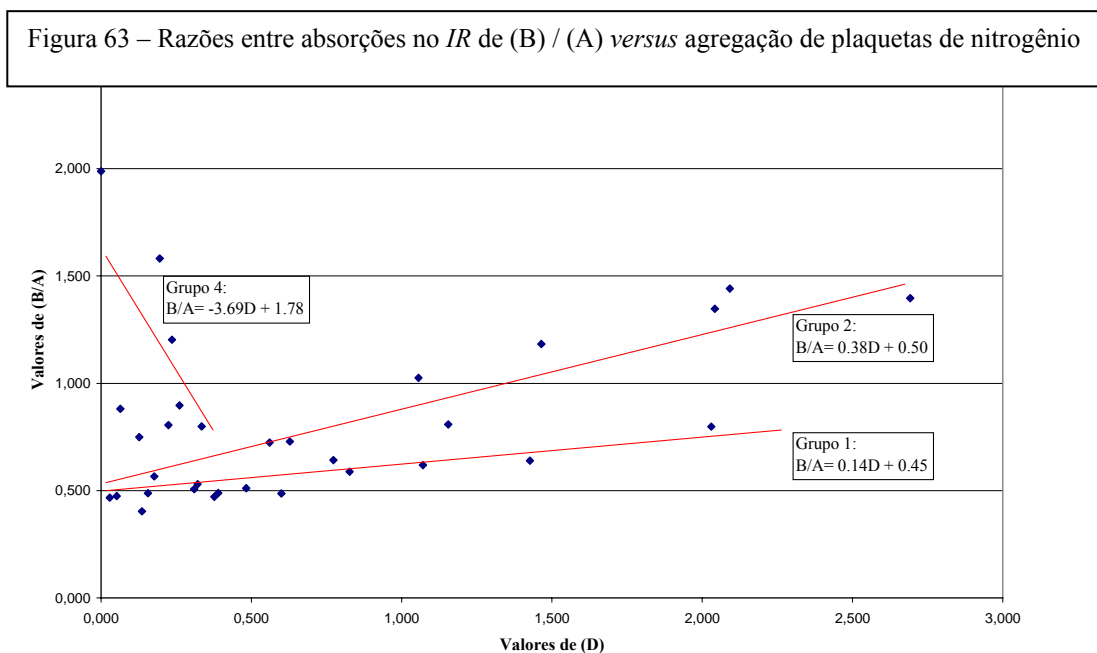
Classificação espectral segundo Mendelsohn & Milledge (1995).

Baseando-se nas relações entre os conteúdos e a forma de agregação de nitrogênio em diamantes de diferentes partes de Minas Gerais, Chaves *et al.* (2005) reconheceram quatro grupos distintos (Figura 63). As relações entre os estados de agregação entre os centros B e A (B/A) *versus* o conteúdo de plaquetas (D) dos diamantes do rio Macaúbas, são correlacionados aos grupos 1, 2 e 4 de Chaves *et al.* (2005a).



O Grupo 1 se caracterizaria pelo baixo estado de agregação de centros B, provavelmente relacionados geneticamente a condições mantélicas próximas ao limite do campo de estabilidade grafite/diamante, em torno de 150 km de profundidade.

As condições de formação dos grupos 2 e 4 certamente foram a profundidades maiores, requerendo gradientes de temperaturas e pressões também maiores. Nestas condições, as plaquetas de nitrogênio foram parcialmente destruídas e são ausentes nos estados característicos de alta agregação de nitrogênio (centro IaB). Este fato pode ser evidenciado pelo decréscimo ou mesmo desaparecimento de nitrogênio com o aumento progressivo do estado de agregação do Grupo 4.



Taylor *et al.* (1990) aplicaram a equação 3 para construir diagramas que correlacionam conteúdo de N, percentagem de defeitos A, geotermas e tempo de residência. Este tipo de abordagem é feito quando algumas variáveis são conhecidas por meio do estudo de outros elementos de uma população, como por exemplo, idade e temperatura acessadas por meio do estudo de inclusões e xenólitos associados. Os autores mostraram três ensaios para populações de diamantes com conteúdo de N entre 0 e 1250 ppm e residência no manto por períodos de 3.2Ga, 1.6Ga e 0.4Ga. As idades de 3.2 e 0.4Ga são baseadas nas idades conhecidas dos diamantes peridotíticos de Finsch, África do Sul (Richardson *et al.* 1984) e nos diamantes eclogíticos de Argyle, Austrália (Richardson 1986), respectivamente.

Efetuiu-se à comparação dos valores do conteúdo de nitrogênio nos diamantes do rio Macaúbas com os modelos de agregação cinéticos propostos por Taylor *et al.* (1990), segundo o tempo de residência (Figura 64).

Os dados obtidos evidenciam o fato de que a quase totalidade destes diamantes provavelmente remontam a um longo tempo de residência mantélica, com temperaturas de formação superiores a 1050 °C. As isotermas indicam a extensão da conversão A para B em função da concentração total de N. Com o aumento da temperatura, a forma das isotermas muda de linear para logarítmica, o que reflete os termos da equação de Arrhenius a altas temperaturas.

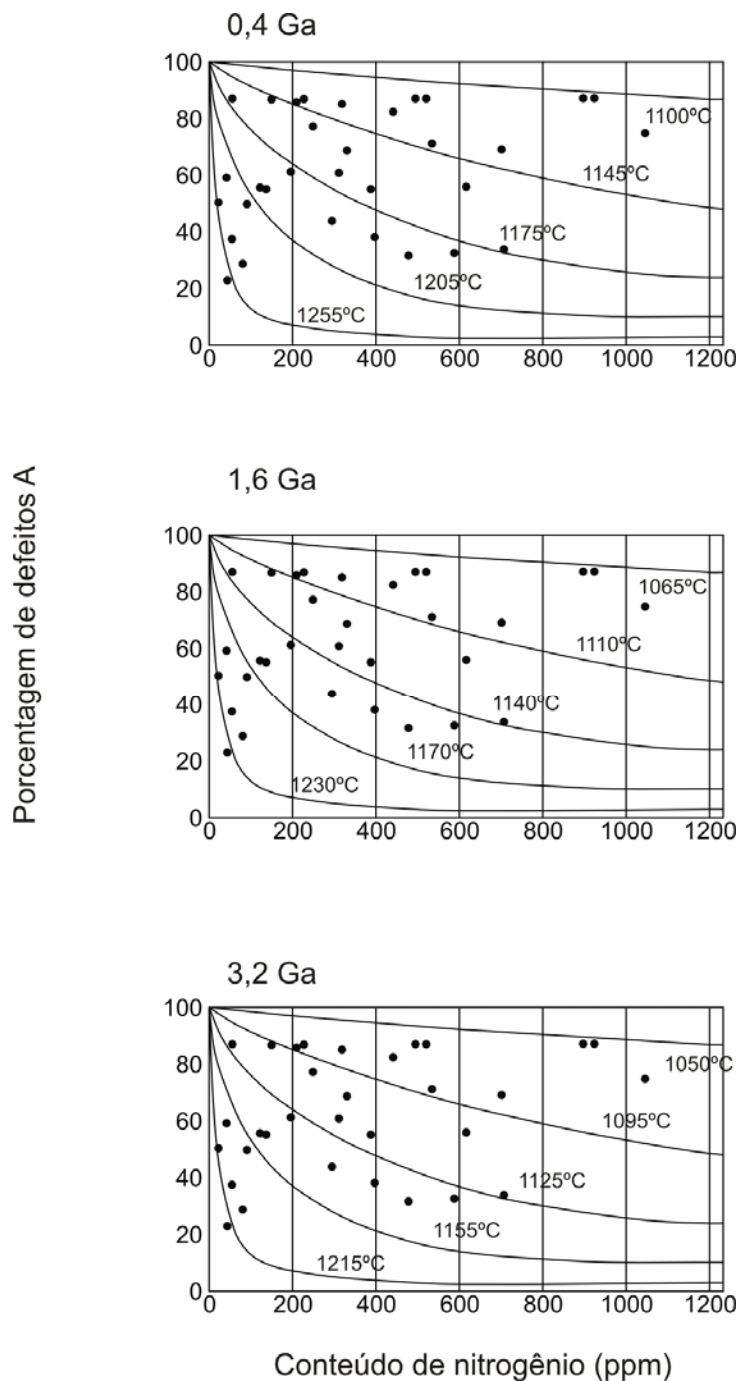


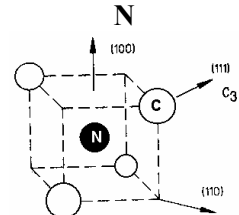
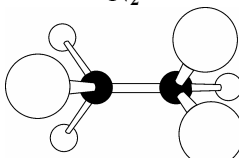
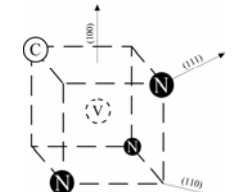
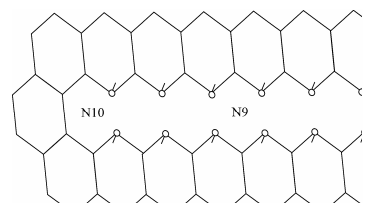
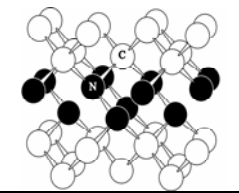
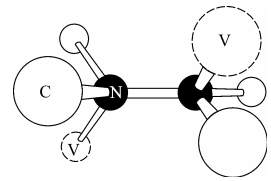
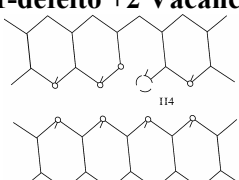
Figura 64 – Resultados do modelo cinético da reação de agregação de  $A \rightarrow B$  dos diamantes estudados em uma série de isotermas em gráficos de % de defeitos de A x conteúdo de nitrogênio para tempos de residência no manto de 0.4Ga, 1.6Ga e 3.2Ga (adaptado de Taylor *et al.* 1990).

## 9.2 Luminescência

A luminescência nos diamantes é causada por vários tipos de centros óticos, cujos elétrons emitem radiação característica (cor da luminescência) ao serem excitados. É referida como fotoluminescência se gerada por incidência de luz visível, ultravioleta e raios X (Wilks & Wilks 1995).

Afora a cor da luminescência/fotoluminescência dos diamantes, registram-se também os espectros de absorção característicos para cada diamante, cujo significado é sumarizado pela Tabela 29.

Tabela 29 - conteúdo e a forma de agregação de nitrogênio nos espectros de luminescência.

Centro	Defeito estrutural	Características
C	<p>N</p> 	<p>P1- centro ESR                      Absorção: 270nm,                      Ultravioleta (UV): 1350-1100cm<sup>-1</sup>  <math>C_N = 10^{14} - 2 \times 10^{-9} \text{cm}^{-3}</math></p>
A	<p>N<sub>2</sub></p> 	<p>Absorção: 306.5nm, UV: 1282cm<sup>-1</sup>  <math>C_N = 10^{17} - 2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}</math></p>
N3	<p>N3V</p> 	<p>P2- centro ESR                      Absorção: Linha de background 415.2, 478, 444nm                      Luminescência: Linha de background 415.2nm  <math>C_N = 10^{14} - 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}</math></p>
B1	<p>Loops de deslocamento em (111)</p> 	<p>Absorção: Sistemas N9, N10                      (236, 230.8, 240, 248nm), UV: 1175cm<sup>-1</sup>                      Banda-A de luminescência azul (440nm)  <math>C_N = 10^{17} - 4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}</math></p>
B2	<p>Segregação de plaquetas de nitrogênio em (100)</p> 	<p>Absorção: 263.2, 266.8, 280, 283.4nm,                      UV: 1370cm<sup>-1</sup>                      Luminescência amarela em 460-700nm, com                      valor máximo em 520nm  <math>C_N = \text{acima } 1.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}</math></p>
H3	<p>VN2V                      A-defeito+2 Vacâncias</p> 	<p>Absorção: Linha de background 503nm                      Luminescência: Linha de background 503nm                      Aquecimento depois de irradiação (por                      nêutrons ou elétrons), seguido por novo                      aquecimento a T &gt; 800°C, ou como resultado                      de deformação plástica somente em cristais                      com centros do tipo A.</p>
H4	<p>VN2V                      B1-defeito +2 Vacâncias</p> 	<p>Absorção: Linha de background 496nm                      Luminescência: Linha de background 496nm                      Aquecimento depois de irradiação (por                      nêutrons ou elétrons), seguido por novo                      aquecimento a T &gt; 800°C, ou como resultado                      de deformação plástica somente em cristais                      com centros do tipo B1.</p>

Centro	Defeito estrutural	Características
S1	N - V	Luminescência: Linha <i>de background</i> 496nm, fracamente em 510.7nm. Defeito paramagnético. Observado somente por fotoluminescência de diamantes Ia+Ib. Concentração deste defeito decresce com o aumento da concentração de centros do tipo A. Característico para diamantes extraídos diretamente de corpos “primários”.
S2	N - V - N	Luminescência em três bandas, com linhas de <i>background</i> em 523.2, 489.1 e 477.6nm. Cristais que contém defeito S2 obrigatoriamente contém centros do tipo B1.
440 nm	NV <sub>2</sub>	Defeito paramagnético. Divacância capturada por um nitrogênio.

Estágios de transformação dos defeitos de nitrogênio no diamante:

I. Paragenético (manto superior, aproximadamente 100Ma)

C ⇒ A, N3

A ⇒ B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>

II. Epigenético (subsuperfície): irradiação, deformação plástica, aquecimento (N+V)

A ⇒ H3

B<sub>1</sub> ⇒ H4

Foram caracterizados 70 diamantes da bacia do rio Macaúbas (D-1 a D-69), cujas características são apresentadas a seguir:

Tabela 30 – Principais defeitos estruturais obtidos por luminescência e fotoluminescência.

Número de diamantes	Defeitos estruturais obtidos por luminescência e fotoluminescência (%)			
	N3	H3	H4	S1
70	96	83	50	3

A Tabela 31 e as figuras 65 e 66 apresentam algumas das características dos espectros de emissão de luminescência e fotoluminescência exemplificados por 10 diamantes:

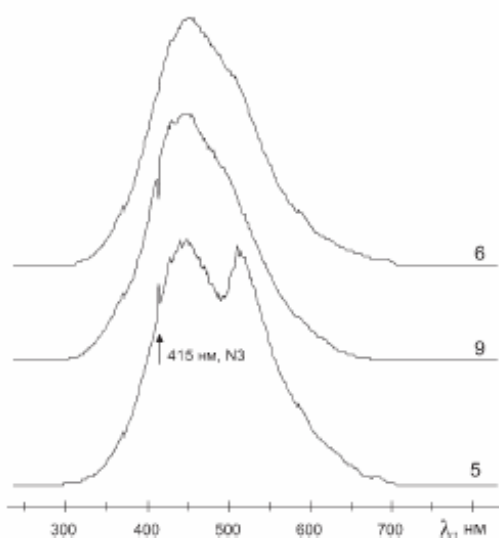


Figura 65 – Espectros de luminescência dos diamantes D-5, D-6 e D-9.

Amostra	Luminescência		Fotoluminescência				
	Intensidade da banda A	Sistema	Cor do espectro	Sistema	Intensidade das linhas		
					N3 415µm	H3 503µm	H4 496µm
D-1	100	Não observado	Verde	N3, H3, H4	3	8	1
D-2	30	N3, reabsorção intensa	Vermelho	N3 550-700µm	-	-	-
D-3	150	N3, reabsorção	Azul	N3	3	-	-
D-4	150	Não observado	Verde	N3, H3, H4	6	6	3
D-5	100	N3, 500-520µm	Verde-amarelado	N3, H3	4	7	-
D-6	500	Não observado	Azul	N3, H3, H4, 490µm	4	3	3
D-7	100	N3, reabsorção	Azul	N3, H3, H4	3	5	3
D-8	150	N3, reabsorção	Azul, verde nas fraturas	N3, H3, H4	5	4	3
D-9	150	N3, reabsorção	Azul	N3, H3, H4	3	2	2
D-10	-	-	Azul	N3, H3, H4	3	1	1

Tabela 31 – característica dos espectros de luminescência/fotoluminescência.

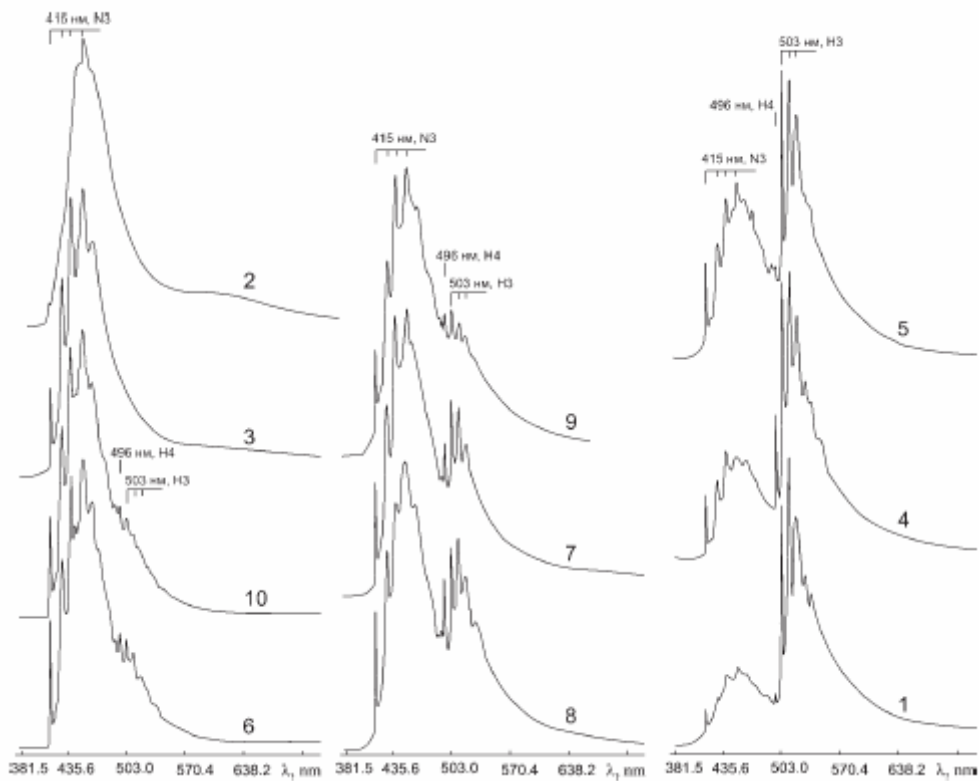


Figura 66 - Espectros de fotoluminescência dos diamantes D-1 a D-10.

Nos espectros de luminescência dos diamantes é notável a emissão da banda A através da recombinação das cores do espectro com máximo em 450nm (Figura 65), com intensidades variáveis de luminescência (Tabela 31). Estes espectros são relacionados à segregação de nitrogênio nos diamantes, na forma de radicais insaturados por três átomos de nitrogênio (N3). Por vezes, são observados espectros superpostos de emissão e absorção de radiação infravermelho (ondas curtas). O diamante D-5 ilustra este fato, com emissão de luminescência verde-amarelada, evidenciada pela recombinação de espectros na região compreendida entre 500-520nm.

Nos espectros de fotoluminescência (medidos a temperatura de 80°K), praticamente todos os diamantes apresentam duas bandas de emissão, nas regiões entre 400 - 490nm e 490 - 570nm. As bandas espectrais formadas por emissão de ondas curtas possuem um componente característico (*phonon-less* em 415.5±0.3nm) e pela repetição de *phonons* em 428.7±0.7, 438.8±0.5, 451±0.5nm e outros), relacionados ao defeito N3 (Figura 66).

As bandas espectrais geradas por emissão de ondas longas são formadas pela superposição das linhas características dos defeitos H3 e H4. O defeito H4 é diagnosticado pelo *phonon-less* em 496nm, enquanto o tipo H3 é caracterizado pela linha 503.2nm e uma série de repetições em 512.3, 520.1nm e outras linhas menos persistentes.

Observa-se um grande predomínio dos defeitos N3, H3 e H4 para os diamantes do rio Macaúbas. O defeito N3 pode ser interpretado como característico das condições mantélicas de formação do cristal, ao passo que os defeitos H3 e H4 registram os processos de subsuperfície de irradiação e/ou aquecimento a que foram submetidos. Interessante notar que uma fração muito pequena dos diamantes apresentaram defeitos do tipo S1, característico para diamantes extraídos diretamente de corpos kimberlíticos (aos exemplos de Yakutia e Arkhangelsk, Rússia) e destruídos ao longo do transporte sedimentar (Lutov *et al.* 2000).

## 10 – Inclusões

As inclusões minerais nos diamantes foram originalmente divididas em dois grupos: epigenéticas e singenéticas (Orlov 1977).

As inclusões epigenéticas são constituídas por minerais secundários, tipicamente associadas aos processos crustais que ocorreram durante a ascensão dos diamantes à superfície, preenchendo discontinuidades nos diamantes. Estes minerais foram considerados incompatíveis com os xenólitos mantélicos que ocorrem nos kimberlitos. Todas as outras inclusões foram denominadas de singenéticas, ou seja, formadas simultaneamente com o diamante e são usadas como indicadores diretos da composição, temperatura e pressão de formação deste mineral (Orlov 1977).

Meyer (1987) sugeriu uma terceira classe para inclusões formadas antes de serem trapeadas pelo corpo do diamante, designada de protogenética. A distinção entre inclusões singenéticas e protogenéticas só é possível através de métodos analíticos sofisticados.

A Tabela 32 resume as principais inclusões minerais presentes nos diamantes:

Tabela 32 – Classificação das inclusões minerais nos diamantes (modificado de Meyer 1987, Helmstaedt 2002 e Taylor & Arnand 2004).

Proto e/ou singenética		Epigenética	Outras	Fases do manto inferior (b)
Peridotítica	Eclogítica			
Forsterita	Onfacita	Serpentina	Quartzo	<i>TAPP</i> <sup>e</sup>
Enstatita	Piropo-almandina	Calcita	Biotita	CaSiO <sub>3</sub>
Diopsídio	Cianita	Grafita	Flogopita <sup>d</sup>	MgSiO <sub>3</sub>
Cr-piropo	Sanidina	Hematita	Biotita <sup>d</sup>	Ferropériclásio
Cr-espinélio	Coesita	Caolinita	Muscovita <sup>d</sup>	Majorita
Mg-ilmenita	Rutilo	Acmita	Anfibólio <sup>d</sup>	Stishovita
Sulfetos	Rubi	Richterita	Magnetita <sup>d</sup>	
Zircão	Ilmenita	Perovskita	Apatita <sup>d</sup>	
Diamante	Cromita	Mn-ilmenita	Gás (CO <sub>2</sub> )/líquido <sup>e</sup>	
Ferro nativo	Sulfetos	Espinélio	Topázio <sup>e</sup>	
Sílica <i>carbide</i> <sup>f</sup>	Diamante	Xenotímio	Restos orgânicos <sup>e</sup>	
		Goetita	Ouro <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> Minerais identificados por difração de raios X e microsonda eletrônica.

<sup>b</sup> Stachel (2001).

<sup>c</sup> *Tetragonal almandine pyrope phase*.

<sup>d</sup> Paragênese incerta.

<sup>e</sup> Provavelmente identificado.

<sup>f</sup> Leung *et al.* (1996).

<sup>g</sup> Helmstaedt (2002).

As inclusões protogenéticas e singenéticas mais comuns nos diamantes possuem as mesmas paragêneses encontradas nos xenólitos que os contém, sendo classificadas em duas classes (Meyer 1987): *i*) peridotítica ou ultramáfica, *ii*) eclogítica. Os diamantes do tipo P (afinidade peridotítica) são caracterizados principalmente pela olivina, cromita, ortopiroxênio, granada e diopsídio, ao passo que os diamantes de afinidade eclogítica (tipo E) são representados pelas granadas da série piropo-almandina e onfacita.

Adicionalmente, estudos desenvolvidos nos últimos anos postulam a existência de outra classe de inclusões minerais singenéticas, de afinidade sublitosférica, cujos minerais teriam sido derivados da zona de transição e do manto inferior, tais como majorita, moissanita, ferro-periclásio e Mg-perovskita (Harte & Harris 1994, Harte *et al.* 1999). Os diamantes que contém tais inclusões foram designados como *deep diamonds* (e.g. Kaminsky *et al.* 2001). Minerais com paragêneses não compatíveis com a formação de diamantes e xenólitos mantélicos não possuem classificação formal e constituem fonte de especulação (Taylor & Arnand 2004).

De acordo com Meyer (1987) e Gurney (1989), em escala mundial, diamantes do tipo P parecem ser mais comuns que os do tipo E, ainda que haja exceções a esta tendência (diamantes dos kimberlitos africanos

de Orapa e Botswana, Sloan, no Colorado (EUA) e no lamproíte de Argyle, Austrália). Contudo, não existe uma associação direta entre a predominância de um determinado tipo de inclusão nos diamantes (peridotítica, eclogítica ou do manto inferior) com os xenólitos agregados pelo mesmo corpo mantélico que os contém (Helmstaedt 2002).

Foram caracterizadas as inclusões de cinco diamantes provenientes da bacia do rio Macaúbas. Os resultados possuem apenas valor qualitativo e, do ponto de vista estatístico, são analisados com ressalvas:

Tabela 33 – Inclusões determinadas nos diamantes do rio Macaúbas.

Diamante	Inclusões			
	Proto-singenética		Epigenética	Outras
	Peridotítica	Eclogítica		
D-10 <sup>a</sup>	Olivina, zircão	-	Barita, jagowerita	Quartzo, ouro
D-11 <sup>a</sup>	-	Rutilo	-	Quartzo
D-12 <sup>a</sup>	-	-	Churchita	Quartzo, clorita
D-40 <sup>b</sup>	Olivina + F	-	-	-
D-82 <sup>c</sup>	Olivina	-	-	-

<sup>a</sup>Determinada através de microsonda eletrônica com sistema de dispersão de energia (*EDS*) acoplado, Instituto de Geologia de Komi – Syktyvkar, Rússia.

<sup>b</sup>Determinada através de foco iônico focado (*FIB*), com sistema de dispersão de energia (*EDS*) acoplado ao microscópio de transmissão eletrônica (*TEM*), GeoForschungsZentrum – Potsdam, Alemanha.

<sup>c</sup>Determinada através de microscopia eletrônica Raman, Instituto de Física, Icx/UFMG (Chaves *et al.* 2005a).

Para efeito prático, as inclusões presentes nas classes “epigenética” e “outras” podem ser consideradas como sendo geradas pelos mesmos processos e posteriores à formação do diamante, uma vez que preenchem fraturas nos diamantes estudados e são incompatíveis com as paragêneses mantélicas.

A Figura 67 mostra cinco inclusões de olivina presentes no diamante D-40, dispostas no plano do octaedro (111). Um dos cristais de olivina foi retirado (*foil*) para observação detalhada do contato entre a inclusão com a matriz de diamante, através do microscópio de transmissão eletrônica (*TEM*). Ao longo da interface olivina-diamante, ocorre uma zona amorfa preenchida por flúor. O mapa químico desta região, obtido através do dispositivo de perda de energia (*EDS*), mostra enriquecimento de flúor ao longo da borda, cujo traço regular sugere uma descontinuidade penecontemporânea com a formação do cristal no qual o flúor foi trapeado no corpo do diamante.

Estimativas de pressão e temperatura sugerem valores em torno de 4.8GPa e 1100°C, respectivamente (comunicação verbal, Dr. Ofra Klein Ben David, Instituto Geológico de Jerusalém, Israel). Ainda segundo este pesquisador, o flúor é raro como inclusão em diamantes e as implicações decorrentes de sua presença não são bem estabelecidas.



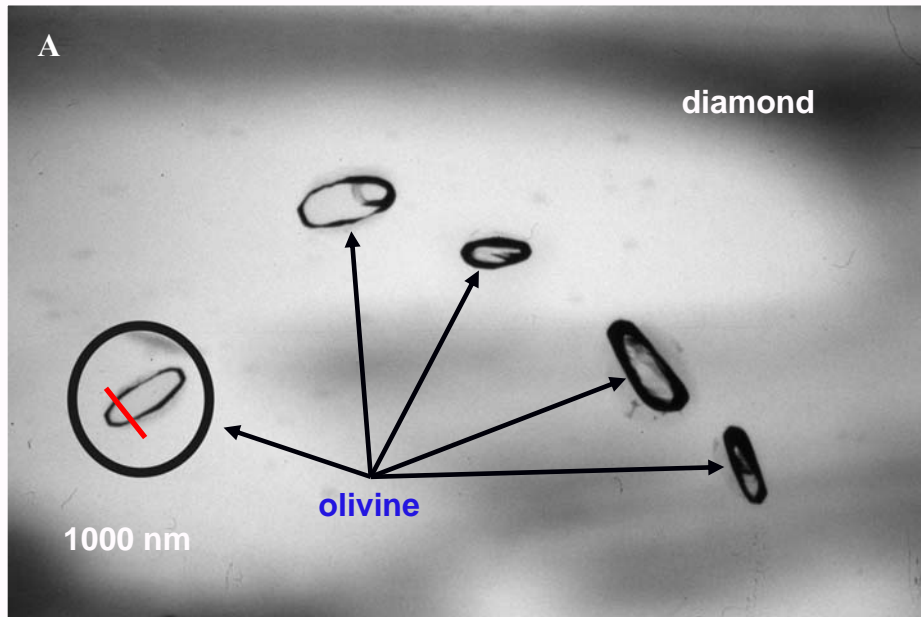


Figura 67 – A) Inclusões de olivina dispostas no plano octaédrico. B) região de contato inclusão-diamante. C) mapa químico (EDS) da olivina (linhas espectrais  $K\alpha$  Mg,  $K\alpha$  Fe,  $K\alpha$  Si).

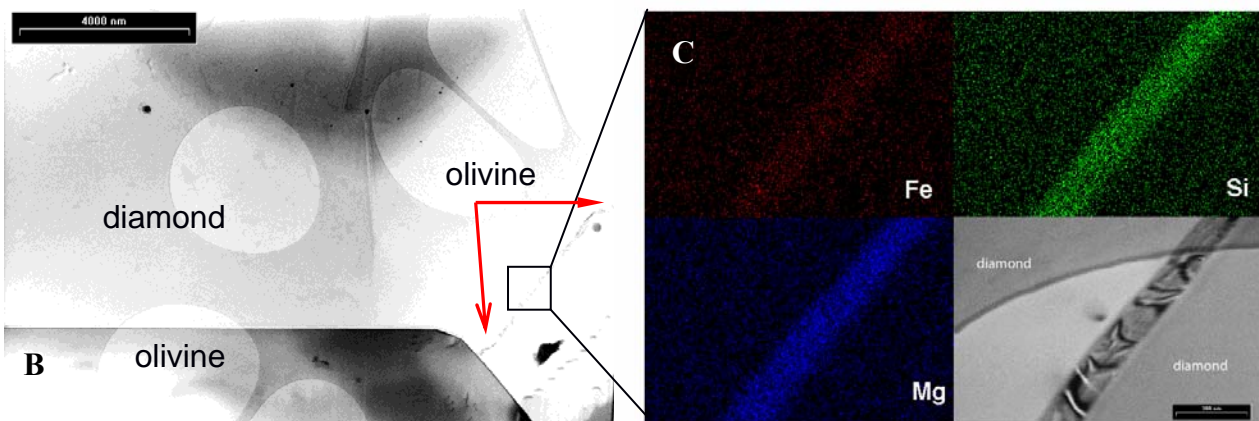
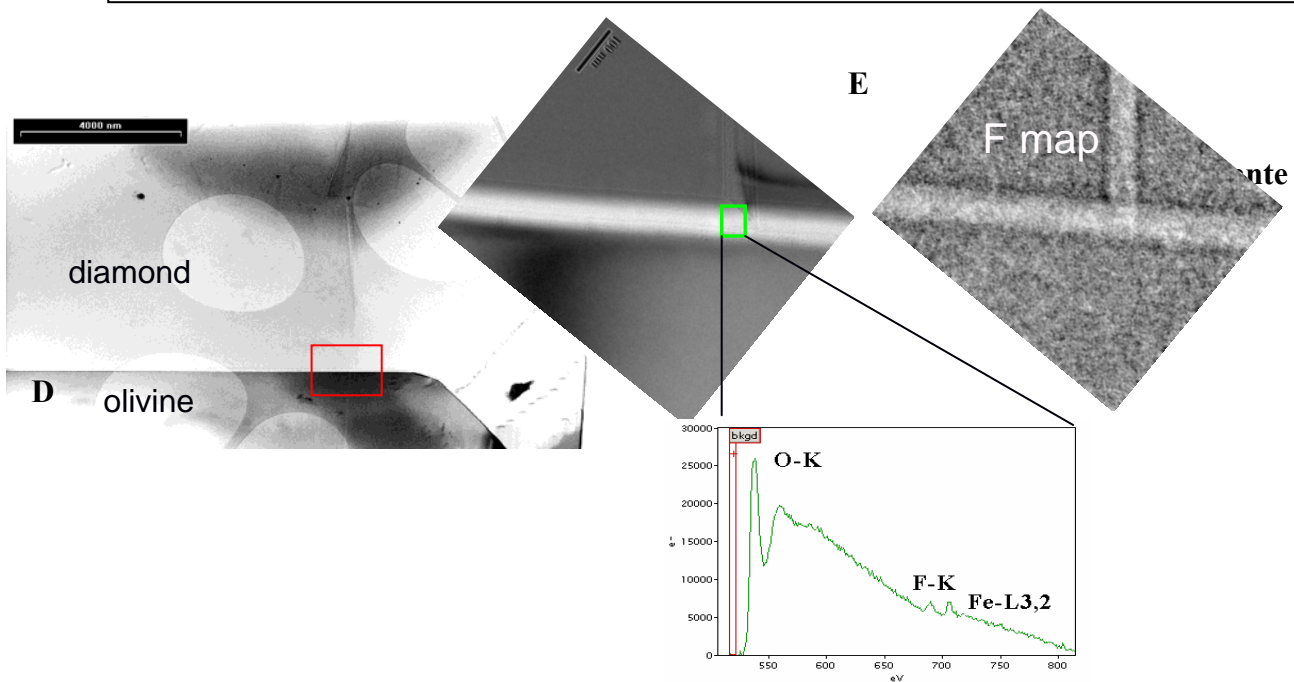


Figura 67 - D) detalhe do contato, acrescida de uma inclusão de KCl, E) mapa químico mostrando a existência de flúor (F) entre a olivina e o diamante.



## 11 – Isótopos de carbono<sup>1</sup>

A composição de  $\delta^{13}\text{C}$  dos diamantes encontra-se entre + 3 e - 35‰, com predominância de análises em torno de - 5‰, correspondente à assinatura isotópica atribuída ao manto primordial (Figura 68). A distribuição de  $\delta^{13}\text{C}$  é correlacionada à paragênese dos diamantes onde associações eclogíticas abrangem todo o espectro de variação enquanto diamantes peridotíticos concentram-se entre 0 e -10‰ (Cartigny *et al.* 1999). A distribuição de  $\delta^{13}\text{C}$  para diamantes é comparada com a de meteoritos, carbonatos e matéria orgânica na Figura 60. A comparação com sedimentos é comumente feita para relacionar a assinatura leve de  $\delta^{13}\text{C}$  encontrada em diamantes eclogíticos com sedimentos subductados. Outros modelos para explicar a variação isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  dos diamantes são heterogeneidade mantélica; fracionamento isotópico e associação mineralógica peridotítica ou eclogítica (Kirkley *et al.* (1991), Navon (1999), Deines *et al.* (2001) e Cartigny *et al.* (1998b e 2001):

### 1) Carbono reciclado

Argumentos favoráveis ao modelo de subducção de carbono para explicar a assinatura leve de  $\delta^{13}\text{C}$  nos diamantes eclogíticos são i) similaridade entre a composição isotópica destes diamantes e a de sedimentos e matéria orgânica (Figura 60), ii) correlação entre formação de eclogitos e placas oceânicas subductadas (Kesson e Ringwood 1989, Kirkley *et al.* 1991, Eldridge *et al.* 1991, Jacob *et al.* 1994, Nisbet *et al.* 1994) e iii) assinatura isotópica de nitrogênio positiva (afinidade sedimentar) para diamantes com baixo  $\delta^{13}\text{C}$  (-19.4 a -9.5‰; Boyd e Pillinger 1994). Argumentos contrários a este modelo são: i) formação de eclogitos por outros processos além da subducção de placas oceânicas (Snyder *et al.* 1997) e ii) ausência de assinatura isotópica sedimentar de nitrogênio em alguns diamantes eclogíticos com  $\delta^{13}\text{C}$  leve (Cartigny *et al.* 1998a e 2001).

### 2) Heterogeneidade mantélica

A variação isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  é atribuída à heterogeneidade mantélica devido à similaridade entre o intervalo isotópico de carbono de diamantes e de meteoritos (Deines 1980 e Deines *et al.* 1987). Em estudo recente dos diamantes peridotíticos de Venetia (África do Sul), cuja composição isotópica de C encontra-se entre -2.23 e -18‰, Deines *et al.* (2001) reafirmam este modelo e alegam ser improvável que a grande variação composicional isotópica do material que formou a Terra tenha sido homogeneizada em pequena escala espacial.

Cartigny *et al.* (1998) argumentam contra este modelo baseados na pequena variação de  $\delta^{15}\text{N}$  em diamantes cuja variação isotópica de carbono é ampla. Considerando que meteoritos (rocha total) apresentam intervalo de  $\delta^{15}\text{N}$  de mais de 100 ‰ e porque o nitrogênio é menos abundante que o carbono no manto, esses autores sugerem que os isótopos de N deveriam ser mais sensíveis à heterogeneidade primordial do manto se comparados ao carbono.

---

<sup>1</sup> Parcialmente baseado em Araújo (2002).

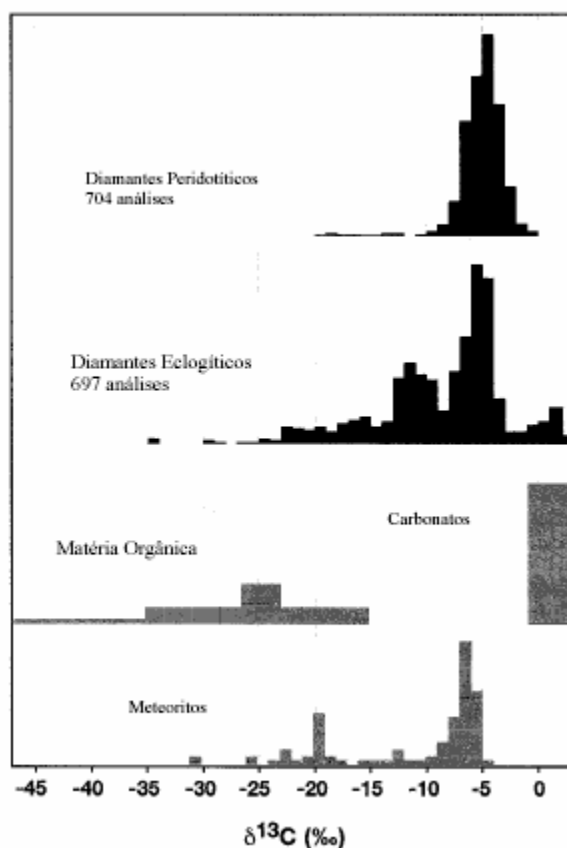


Figura 68 – Variação de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para diamantes peridotíticos e eclogíticos, sedimentos (matéria orgânica e carbonatos) e meteoritos (Cartigny *et al.* 1999).

### 3) Fracionamento isotópico

O modelo de fracionamento isotópico de carbono sob alta temperatura é baseado na evolução de um sistema C-H-O com extração contínua de líquido ou fluido. Este processo é denominado destilação Rayleigh (Javoy *et al.* 1986, Galimov 1991).

Cartigny *et al.* (1998a) adotam o fracionamento isotópico e a desgaseificação de  $\text{CO}_2$  para explicar a distribuição isotópica de carbono de diamantes eclogíticos e peridotíticos. Os autores consideram que a cristalização do diamante na litosfera ocorre a partir de líquidos carbonatíticos ascendentes derivados da astenosfera, que são submetidos a condições mais redutoras, entre os tampões WM e IW. A evolução de  $\delta^{13}\text{C}$  no reservatório de carbono ocorreria devido ao escape de  $\text{CO}_2$  e não à precipitação de diamante.

A assinatura isotópica de carbono de diamantes eclogíticos e peridotíticos é explicada pelo comportamento distinto de líquidos carbonatíticos em ambas paragêneses. Para um peridotito, a olivina reage com  $\text{CO}_2$  produzido a partir de carbonatos ( $2\text{CO}_2 + 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + \text{MgCO}_3$ ) para formar carbonato novamente. O carbono oxidado permanece estável apenas como carbonato e nenhum efeito isotópico ocorre no reservatório antes da precipitação do diamante. Para eclogitos, a ausência da olivina possibilita a existência de carbonatos e fluidos contendo  $\text{CO}_2$ . Neste caso, a evolução do líquido carbonatítico pela perda de  $\text{CO}_2$  resulta num resíduo empobrecido em  $^{13}\text{C}$ , produzindo a assinatura mais leve de  $\delta^{13}\text{C}$ .

Deines *et al.* (2001) alegam que o efeito da perda de CO<sub>2</sub> pelo sistema provocaria um espectro contínuo de variação de  $\delta^{13}\text{C}$ . Suítes de diamantes com larga, mas descontínua variação isotópica de carbono, não poderiam ser explicadas por este processo.

O fracionamento isotópico envolvendo equilíbrio (*batch equilibrium*; onde o CO<sub>2</sub> é produzido e perdido por etapas) sob alta temperatura é pequeno e deve ser responsável por um fracionamento máximo de 3 a 5 ‰ (Galimov 1991). Este deve ser o fracionamento esperado para a precipitação do diamante, cujo sistema isotópico irá evoluir de acordo com o composto de carbono do sistema. Toma-se como exemplo a precipitação de diamante a partir de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O diamante é mais enriquecido em <sup>13</sup>C do que o CH<sub>4</sub> e mais empobrecido do que o CO<sub>2</sub>. A precipitação de diamante a partir de CH<sub>4</sub> provoca a diminuição de <sup>13</sup>C no resíduo e com a evolução da precipitação espera-se que composição isotópica do diamante torne-se cada vez mais leve. Já para a precipitação a partir do CO<sub>2</sub>, espera-se o efeito oposto. O intervalo de temperatura experimentado por Craig (1953), entretanto, é restrito (273 e 600°K), e o fracionamento isotópico tende a diminuir com o aumento da temperatura. É importante notar que diversos fatores são envolvidos no fracionamento isotópico como o fator de fracionamento entre as fases envolvidas, a proporção entre as fases, a possível transformação do carbono entre uma fase e outra (efeito reservatório), pressão, a composição isotópica do reservatório e a fugacidade de oxigênio (Deines 1980). Todas essas variáveis tornam difícil o modelamento isotópico da precipitação do diamante.

#### 4) Associação mineralógica

Uma alternativa ainda em formulação para a assinatura isotópica distinta entre diamantes peridotíticos e eclogíticos está relacionada à capacidade de fases minerais silicáticas incorporarem carbono (Deines *et al.* 2001). O piroxênio seria capaz de dissolver mais carbono em relação à olivina, provocando uma dependência entre a paragênese em que o diamante está precipitando e a sua distribuição isotópica (Deines *et al.* 2001).

Foram caracterizados apenas dois diamantes com relação à composição isotópica de carbono. Ainda que estes dados não possuam valor estatístico, tomou-se o cuidado de analisar diamantes com paragêneses conhecidas, efetuando-se a repetição das análises em diferentes setores do mesmo cristal:

Tabela 34 – Distribuição de isótopos de carbono nos diamantes D-10 e D-11

Diamante <sup>a</sup>	Paragênese	Valores de isótopos de carbono ( $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ ) <sub>PDB</sub>
D-10	Peridotítica	-6.25
D-10	Peridotítica	-6.23
D-11	Eclogítica	-26.99
D-11	Eclogítica	-17.7
D-11	Eclogítica	-8.1
D-11	Eclogítica	-8.0

<sup>a</sup>Análises realizadas na Universidade Estatal de Moscow, Rússia.

O diamante D-10, de afinidade peridotítica, apresentou o mesmo conteúdo isotópico de carbono, em acordo com o fracionamento isotópico proposto por Cartigny (1998a), segundo a qual a olivina reage com CO<sub>2</sub> produzido a partir de carbonatos para formar carbonato novamente. O carbono oxidado permanece estável apenas como carbonato e nenhum efeito isotópico ocorre no reservatório antes da precipitação do diamante.

Contudo, o diamante D-11, de afinidade eclogítica, mostrou uma grande variação no padrão isotópico (-8.0 a -26.99  $\delta^{13}\text{C}\%$ ). Várias interpretações são dadas para este fenômeno, incluindo o efeito cinético durante o crescimento do diamante sob diferentes condições (e.g. Cartigny *et al.* 1999, Deines *et al.* 2001) ou mudanças rápidas na fonte do fluido durante a formação do cristal (e.g. Deines 2002, Bulanova *et al.* 2002, Hauri *et al.* 2002).

### V.3 – Resumo geral sobre os levantamentos realizados nos diamantes da bacia do rio Macaúbas:

A) Através dos parâmetros contidos na Tabela 1, 496 diamantes foram estudados diretamente nos sítios de extração com auxílio de lupa binocular (até 60 X aumento) e microscópio petrográfico, apresentando as seguintes características:

1 – peso: predominam largamente (75%) pedras de pequena quilatagem (até 0.20ct);

2 – qualidade gemológica: segundo o agrupamento em categorias de cor e pureza, grande parte dos diamantes estudados podem ser considerados como sendo de qualidade intermediária a inferior. Estes dados diferem dos diamantes oriundos do Supergrupo Espinhaço (e.g. Karfunkel *et al.* 1996, Chaves *et al.* 1997);

3 – aparência: admite-se que a formação de superfície *frosting* em diamantes deve estar relacionada a processos de corrosão, representando uma feição magmática tardia (e.g. McCallum *et al.* 1994, Meyer *et al.* 1997). Grande parte dos diamantes da bacia do rio Macaúbas (77%) não apresentam esta feição;

4 – *radiation spots*: representam o resultado da emissão de radiação  $\alpha$  a partir de minerais de U, Th ou K presentes nos sítios de sedimentação (Vance *et al.* 1973). Aproximadamente 65% dos diamantes da bacia do rio Macaúbas apresentam *radiation spots* de diferentes colorações e formas, predominando os de coloração preta (23%) e esverdeados (26%);

5 – capa: até o presente, a origem de capeamento nos diamantes não é bem estabelecida (e.g. Chaves *et al.* 1996). Apenas 23 do montante de diamantes caracterizados (representando aproximadamente 5% do total), apresentaram algum tipo de capa, um número extremamente baixo se comparado aos diamantes atribuídos ao Supergrupo Espinhaço (Chaves *et al.* 2001);

6 – jaças: interpretadas como fraturas internas devido a expansão/contração volumétrica provocadas por variações de pressão e temperatura durante ou após a formação do diamante (Orlov 1977). Aproximadamente 85% dos diamantes caracterizados possuem algum tipo de jaça;

7a – morfologia externa, dissolução e figuras de superfície: a metodologia adotada para a descrição *in situ* da morfologia externa e das figuras de superfície presentes nos diamantes da bacia do rio Macaúbas, seguiram, principalmente, os elementos apresentados em Orlov (1977), aos quais foram parcialmente adaptados para o esquema proposto por McCallum *et al.* (1994). Observou-se que um número significativo de pedras possuem forma romobododecaédrica (em torno de 53%), seguido por octaedros (20%), cristais sem forma definida (ou

irregulares, 19%), geminados (5%) e de hábitos transicionais (3%). Dentre as figuras de superfície mais comuns, *lamination lines* estão presentes em 78% dos diamantes, *trigons* em aproximadamente 38% dos cristais, *hillocks* em bloco e em forma de pirâmide foram observados em 42% e 60% das pedras, respectivamente. Num primeiro momento, todas estas feições foram consideradas como produtos da dissolução natural que ocorrem nos diamantes;

8 – estado cristalino: em torno de 51% dos diamantes da bacia do rio Macaúbas apresentam-se clivados. Deste percentual, aproximadamente 88% exibem algum tipo de figura de superfície no plano de clivagem, denominada de clivagem primária, conforme a seqüência de eventos magmáticos proposta por Robinson *et al.* (1989) e McCandless *et al.* (1994). O estado cristalino dos diamantes da bacia do rio Macaúbas difere significativamente dos diamantes do Supergrupo Espinhaço (*e.g.* Karfunkel *et al.* 1996);

B) Os estudos de laboratório se basearam na qualificação e na quantificação dos seguintes parâmetros:

7b - morfologia externa, dissolução e figuras de dissolução: estudos recentes (*e.g.* Evdokimov *et al.* 2001) atestam que estágios superpostos de crescimento e dissolução podem ocorrer num mesmo cristal de diamante, exibindo exatamente as mesmas figuras de superfície determinadas como feições típicas de dissolução por trabalhos anteriores (*e.g.* Kukharenko 1954, Uruovskaya & Orlov 1964, Orlov 1977). A correta determinação da morfologia externa dos diamantes e das figuras de superfície só é possível segundo o método das projeções goniométricas das superfícies dos cristais. Todos os 47 diamantes analisados neste estudo apresentam longa história de residência no manto, evidenciado pelas modificações morfológicas devido ao significativo desvio da cinética de equilíbrio crescimento↔dissolução;

9 – nitrogênio: é o principal elemento que substitui o carbono na estrutura do diamante, cuja forma de ocorrência evidencia o estado de agregação, podendo ser relacionada a parâmetros geológicos, tais como tempo de residência mantélica e temperatura. Dois métodos foram usados para caracterizar o conteúdo de nitrogênio nos diamantes:

9.1 – Infravermelho (*IR*): as relações entre os estados de agregação entre os centros B e A (B/A) *versus* o conteúdo de plaquetas (D) dos diamantes do rio Macaúbas, foram correlacionados aos grupos 1, 2 e 4 de Chaves *et al.* (2005). O Grupo 1 se caracterizaria pelo baixo estado de agregação de centros B, provavelmente relacionado a condições mantélicas próximas ao limite do campo de estabilidade grafite/diamante, em torno de 150km de profundidade. As condições de formação dos grupos 2 e 4 certamente foram a profundidades maiores, requerendo gradientes de temperaturas e pressões também maiores.

Os dados obtidos através da comparação entre o conteúdo de nitrogênio nos diamantes do rio Macaúbas com os modelos de agregação cinéticos propostos por Taylor *et al.* (1990), evidenciam que a quase totalidade destes diamantes provavelmente remontam a um longo tempo de residência mantélica, com temperaturas de formação superiores a 1050°C. As isotermas indicam a extensão da conversão A para B em função da concentração total de nitrogênio. Com o aumento da temperatura, a forma das isotermas muda de linear para logarítmica, o que reflete os termos da equação de Arrhenius a altas temperaturas.

9.2 – Luminescência/fotoluminescência: para grande parte dos diamantes estudados, predominam os defeitos N3, H3 e H4. O defeito N3 pode ser interpretado como característico das condições mantélicas de formação do cristal, ao passo que os defeitos H3 e H4 registram os processos de subsuperfície de irradiação e/ou aquecimento a que foram submetidos. Apenas três diamantes apresentaram defeito do tipo S1, característico para diamantes extraídos diretamente de corpos kimberlíticos (aos exemplos de Yakutia e Arkhangelsk, Rússia), sendo destruídos ao longo do transporte sedimentar.

10 – inclusões: foram caracterizadas as inclusões de apenas cinco diamantes da bacia do rio Macaúbas, cujos resultados possuem somente valor qualitativo. Três diamantes apresentaram paragênese peridotítica, um cristal possui afinidade eclogítica e em um cristal não foi possível de se determinar inclusões do tipo proto-singenéticas. As inclusões presentes nas classes “epigenética” e “outras” foram consideradas como sendo geradas por processos posteriores à formação do diamante, uma vez que preenchem fraturas nos diamantes estudados e são incompatíveis com as paragêneses mantélicas.

O diamante D-40 apresentou cinco inclusões de olivina dispostas no plano do octaedro (111), sendo examinado um destes cristais através do método *FIB-TEM*. O mapa químico na região de contato diamante-olivina mostra enriquecimento de flúor ao longo desta borda, cujo traço regular sugere uma descontinuidade penecontemporânea com a formação do cristal, na qual o flúor foi trapeado no corpo do diamante. Estimativas de pressão e temperatura sugerem, respectivamente, valores em torno de 4.8GPa e 1100°C, cujas implicações decorrentes da presença de flúor não são ainda bem estabelecidas (comunicação verbal, Dr. Ofra Klein Ben David, Instituto Geológico de Jerusalém, Israel);

11 – isótopos de carbono: apenas dois diamantes foram analisados com relação à composição isotópica de carbono e não possuem valor estatístico. O diamante D-10, de afinidade peridotítica (inclusão de olivina), não apresentou variações significativas no conteúdo isotópico de carbono. Segundo o modelo de fracionamento isotópico proposto por Cartigny (1998a), a olivina funcionaria como um regulador isotópico de carbono através da reação com carbonatos, não sendo verificado nenhum efeito sobre o reservatório antes da precipitação do diamante.

O diamante D-11, por outro lado, possui paragênese eclogítica, apresentando uma grande variação no padrão isotópico (-8.0 a -26.99‰<sup>13</sup>C). Este fenômeno não é totalmente estabelecido, existindo diferentes hipóteses para sua ocorrência: *i*) efeito cinético durante o crescimento do diamante sob diferentes condições (e.g. Cartigny *et al.* 1999, Deines *et al.* 2001), ou *ii*) mudanças rápidas na fonte do fluido durante a formação do cristal (e.g. Deines 2002, Bulanova *et al.* 2002, Hauri *et al.* 2002).