

CAPÍTULO VI – CARBONADO

O diamante ocorre também sob diferentes formas policristalinas, sendo conhecidas as variedades *stewartita*, *framesita*, *ballas*, *bort* e *carbonado* (Collinson 1998). Estas variedades são geralmente porosas, de cores escuras e formas irregulares a subédricas (Trueb & Buttermann 1969, Jaynes 1978).

O carbonado caracteriza-se por ser um agregado de microdiamantes, cujos microcristais variam de diâmetro, de 20 a maiores que 500µm (De *et al.* 1998). Distribuem-se aleatoriamente no corpo do mineral, resultando numa dureza relativa maior do que a do diamante monocristalino (Orlov 1977).

O primeiro relato científico sobre o carbonado como uma variedade do diamante é atribuída ao francês Dumas des Cloizeaux 1855: “...uma substância proveniente de Borné, de coloração negra e mais dura que o diamante, foi levada à Academia de Ciências de Paris para que fosse submetida a testes ópticos. Após 24 horas de trabalho contínuo, não conseguiu-se polir uma única das pontas. Esta espécie foi denominada de “diamante de natura” por M. Dumas, antigo nome dado pelos comerciantes aos diamantes que não são susceptíveis ao polimento nem à clivagem, e que são reservados para fazer pó de diamante.”

A descoberta de carbonado no Brasil remonta ao ano de 1843, em aluviões próximos à cidade de Sincorá (BA), localizada na região da Chapada Diamantina (Leonardos 1937). Segundo este autor, em algumas localidades desta área observou-se que mais de 50% da produção era constituída por carbonado, sendo a região da Chapada Diamantina a maior produtora mundial de carbonado desde longa data, com destaque para a descoberta da maior amostra policristalina de diamante encontrada até hoje, o “Carbonado do Sérgio”, que pesou 3150ct de Lisboa ou 3227.4ct métricos (Prof. F. Renger, comunicação verbal).

De acordo com Moraes (1934), provavelmente a segunda área mais importante na produção de carbonado no Brasil é a região abrangida pelo curso médio do rio Jequitinhonha e seus afluentes, em Minas Gerais: rios Macaúbas, Congonhas e Itacambirucu. Outras ocorrências foram registradas por Moraes (1934) nos rios Abaeté e Acari (região do Alto Paranaíba), assim como na Lavra do Deodato (Grão Mogol) e nas serras da Tropa (Cristália) e de São Romão (região da bacia do rio São Francisco). Abreu (1965) reporta a recuperação de um carbonado no rio Abaeté pesando 827.5ct. Outras ocorrências são reportadas na região de Juína (MT), rio Tibagi (PR) e em Roraima.

Em escala mundial, as maiores ocorrência de carbonado situam-se na região da Chapada Diamantina e na porção central do continente africano (Ubangi), com registros de descobertas localizadas na Venezuela (região de Gran Sabana) e no leste da Austrália (Kaminsky 1987).

VI.1 – Gênese

Em termos genéticos, o carbonado é distinto de todas as demais variedades policristalinas do diamante, cuja formação possivelmente deve estar relacionada a alguma fonte independente de carbono cristalizada sob condições muito específicas (Orlov 1977). Ao contrário das variedades *stewartita* e *framesita*, encontradas em

corpos kimberlíticos (De *et al.* 1998), o carbonado ocorre estritamente associado a diamantes monocristalinos, em aluviões antigos e recentes (*e.g.* Moraes 1934, Leonardos 1937, Trueb & Wys 1971).

O carbonado particulariza-se por ser um agregado policristalino de coloração escura, com forma irregular, poroso (razão pela qual possui densidade inferior à dos diamantes monocristalinos), cujas características físicas e químicas o tornam único dentre as variedades policristalinas do diamante:

- apresenta extrema dureza e alta condutividade termal se comparado aos diamantes monocristalinos. Devido à falta de orientação cristalográfica dos microcristais de diamante que o compõem, o carbonado é mais resistente à propagação de clivagens e fraturas e tende a se desgastar de forma mais uniforme do que os monocristais (Wentfort *et al.* 1980);

- a composição dos minerais inclusos na matriz e nos poros do carbonado é muito diferente daqueles encontrados em diamantes monocristalinos e é classificada em dois tipos (Gorshkov *et al.* 1997a, De *et al.* 2001): *i*) fases minerais altamente redutoras dentro dos microdiamantes, representadas, dentre outras, por ferro nativo, SiC e ligas metálicas de Ni-Pt, sendo relacionados aos processos primários de formação do carbonado, *ii*) florencita, ortoclásio, quartzo, e caolinita, que preenchem os espaços inter-poros e são considerados como minerais de origem secundária;

- as razões entre isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) do carbonado situam-se entre -23‰ a -30‰ (relativo ao padrão PDB), e correspondem ao mesmo intervalo isotópico da matéria orgânica, sendo também mais leve que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para diamantes monocristalinos (*e.g.* Orlov 1977, Vinogradov *et al.* 1996);

- as concentrações dos gases nobres Xe, Kr, Ne e ^4He nos carbonados são similares às da atmosfera atual e muito superiores aos valores encontrados em diamantes monocristalinos e xenólitos mantélicos, o que poderia ser indicativo de uma fonte crustal para o carbono que os originou. Em geral, observa-se também uma concentração muito alta de elementos radiogênicos associados ao carbonado, sugerindo uma associação com ambientes ricos em U e Th durante sua formação (Ozima *et al.* 1991).

Devido a estas propriedades, uma série de especulações sobre a gênese do carbonado tem sido levantada ao longo dos anos. Alguns autores sugerem que o carbonado teria se originado pela transformação de matéria orgânica carregada para o manto superior através de zonas de subducção, o que explicaria a assinatura isotópica leve de carbono e a grande concentração de gases nobres (*e.g.* Frantsesson & Kaminsky 1975, Robinson 1978, Kagi *et al.* 1994, Milledge *et al.* 1996). Argumentos contrários a este modelo baseiam-se no fato de que se o carbonado é realmente um produto da transformação de matéria orgânica em zona de subducção, deveria apresentar alguma(s) característica(s) semelhante(s) aos diamantes do tipo E, o que não se verifica (De *et al.* 1998). As evidências apontam para uma discrepância entre as paragêneses minerais presentes no carbonado e em diamantes eclogíticos (*e.g.* Kirkley 1998), ausência de carbonado em zonas de subducção antigas e atuais e a incompatibilidade entre o elevado grau de porosidade exibida por esta variedade e as altas pressões envolvidas nos processos de subducção (De *et al.* 2001).

Um modelo alternativo considera a possibilidade da cristalização de microcristais de diamante a partir da fissão radiogênica de U e Th numa matriz rica em carbono (*e.g.* Kaminsky 1987, Ozima *et al.* 1991, Chaves *et*

al. 2005b). Contudo, esta hipótese também tem sido questionada. Daulton & Ozima (1996) examinaram material proterozóico (em torno de 1.8 Ga), carbonoso e extremamente rico em urânio (ao redor de 5% em peso de UO_2). Mesmo sob estas circunstâncias, consideradas ideais para a formação de carbonado, os diamantes produzidos pela fissão nuclear de urânio não ultrapassaram 50nm de diâmetro, dimensão inferior aquela observada nos microdiamantes que constituem o carbonado.

Uma outra explicação controversa advoga impactos de meteoro na formação do carbonado (e.g. Smith & Dawson 1985, Yezerskiy 1986). Neste cenário, matéria orgânica ou grafita, presentes na superfície terrestre, seriam convertidos em diamantes pelo metamorfismo de choque com os corpos extra-terrestres, talvez a partir de microdiamantes contidos no próprio meteoro que serviram como centros de nucleação para o desenvolvimento de outros microcristais (Haggerty 1996). Este modelo explicaria não só a assinatura isotópica leve de carbono, mas também as inclusões minerais tipicamente crustais observados nos poros do carbonado. Diamantes gerados pelo metamorfismo de choque entre meteoros e a superfície terrestre (impactitos) são bem determinados no Cânion do Diabo (EUA) e em Popigai (Rússia), sendo os impactitos menores e menos coesos do que o carbonado (De *et al.* 1998). Adicionalmente, os impactitos são constituídos por lonsdaleíta, polimorfo do carbono com estrutura hexagonal, raros no carbonado (e.g. Shibata *et al.* 1993).

Os modelos atuais para a formação de diamantes naturais (mono ou policristalinos) baseiam-se no conjunto de informações mineralógicas, geoquímicas e petrológicas (e.g. Bulanova 1995). Com o desenvolvimento tecnológico dos processos de síntese de diamantes em laboratório, a partir da década de 1950, pôde-se qualificar e quantificar as condições de pressão, temperatura e composição do meio para a formação de diamantes (Burns & Davies 1997). Levando-se em consideração que diamantes naturais não se formam somente a partir de fusões silicatadas (e.g. Gorshkov *et al.* 1997b, Makeev & Filippov 1999), supõe-se que os mecanismos e condições de formação de diamantes naturais possuam muitas similaridades com os processos de síntese deste mineral a partir da influência de metais como catalisadores das reações de nucleação de diamantes em laboratório (e.g. Bulanova & Spetsius 1991, Samoilovich *et al.* 2000, Petrovsky *et al.* 2004, Sukharev *et al.* 2005).

As primeiras idéias sobre as condições de formação do carbonado em laboratório foram apresentadas por Wentfort & Bovenkerk (1961), referindo-se à ocorrência de diamantes policristalinos formados a altas pressões (130kbar) e temperaturas (1700°C) na presença de um catalisador de Fe-Ni. Nessas condições, substancialmente acima da curva de equilíbrio diamante-grafita, no diagrama de fases do carbono, a razão de nucleação é muito alta, tendo como resultado a formação de um grande número de cristais pequenos e imperfeitos. Os referidos autores notaram a presença destes “carbonados sintéticos” oclusos no catalisador metálico e na grafita. Com base nestas observações, Wentfort & Bovenkerk (1961) concluíram que o carbonado natural deveria se formar por processos de resfriamento rápido a altas pressões, ou então por um aumento súbito na pressão a temperaturas moderadamente altas, em um ambiente plutônico favorável.

Gorshkov *et al.* (1997a) encontraram goyazita, anatásio, brookita e rutilo em carbonados da Chapada Diamantina. O rutilo foi considerado singenético com o carbonado, enquanto que os demais minerais seriam

epigenéticos. A goyazita representaria o produto da alteração da apatita e do antásio no kimberlito, concentrando grande parte dos Elementos Terras Raras (ETR).

Os resultados obtidos em carbonados da Chapada Diamantina por Makeev *et al.* (2001) e Iwanuch *et al.* (2005a), vão de encontro às assertivas de Gorshkov *et al.* (1997b) e Gorshkov *et al.* (1998), segundo as quais o carbonado teria se formado em condições de pressão e temperatura inferiores à do diamante natural, durante o processo de intrusão do fluidizado kimberlítico.

Agregados policristalinos com microestrutura e propriedades mecânicas similares às do carbonado natural foram sintetizados na antiga União Soviética, remontando a 1969 o ano da primeira síntese de “carbonado sintético”, usando o sistema metal-catalisador (Petrovsky *et al.* 2004). Desde então, uma série de pesquisas têm sido realizadas nesta direção, objetivando entender os mecanismos que atuaram na gênese de carbonados naturais e sintéticos, os quais envolvem interesses das ciências geológicas e da engenharia de materiais.

Desde o início deste projeto de doutoramento, foram realizados estudos comparativos entre carbonados sintéticos e naturais provenientes do rio Macaúbas e das regiões da Chapada Diamantina e de Juína, acrescidos dos diamantes com películas metálicas da região dos Montes Urais (Instituto de Geologia de Komi, Syktyvkar-Rússia). Os resultados destas pesquisas foram publicados em diversos trabalhos (*e.g.* Petrovsky *et al.* 2002, 2003, 2004, 2005, Martins *et al.* 2003, 2004, Silaev *et al.* 2005) e, juntamente com os dados obtidos no GeoForschungsZentrum–Potsdam, Alemanha (inéditos), constituem o corpo principal dos resultados apresentadas a seguir.

VI.2 – Carbonados dos rios Macaúbas e Jequitinhonha

Durante as campanhas de prospecção aluvionar no rio Macaúbas, foram recuperados 17 carbonados, distribuídos entre os pontos P44 (A3), P2 (A5), P5, P7 (B7), P24 (C6), P17, P19 (F11) e P22 (F12), totalizando 56.97ct em peso. A recuperação destes minerais se deu em diferentes períodos durante a realização da tese, de forma que não foi possível viabilizar tempo hábil para que todos os carbonados pudessem ser caracterizados através de métodos analíticos (*e.g.* carbonados MGC15 e MGC16).

Adicionalmente, por ocasião do “II South American Symposium on Diamond Geology”, Diamantina (MG) - 2005, foram adquiridos quatro carbonados provenientes do rio Jequitinhonha (MGC17 a MGC20) durante a excursão de campo na região do rio Macaúbas e em torno, próximo ao distrito de Terra Branca, com peso total de 9.20ct.

A Tabela 35 resume as principais características dos carbonados recuperados e adquiridos para estudo analítico:

Tabela 35 – Descrição, localização e principais feições dos carbonados estudados.

Carbonado	Localização	Peso ct	Forma	Densidade (g/cm ³)	Principais características externas
MGC0 ^(a)	P44. C. Pastinho	5.40	Irregular	3.51	Superfície de coloração cinza-marrom, parcialmente polida e com textura <i>shagreen</i> .
MGC1 ^(a)	P4. Rib. Onça	0.41	Irregular	3.51	Coloração cinza metálica, com superfície parcialmente polida.
MGC2 ^(a)	P4. Rib. Onça	1.06	Irregular	3.49	Coloração heterogênea, variando de um cinza metálico, com superfície polida, a amarelo-pardo escuro, com superfície irregular.
MGC3 ^(a)	P5. Cor. Barcos	4.52	Irregular	3.51	Uma faceta apresenta-se plana. A coloração é cinza metálica.
MGC4 ^(a)	P24 R. Macaúbas	1.89	Irregular	3.51	Coloração cinza escura e superfície polida.
MGC5 ^(a)	P22. Rib. Ilha	1.25	Irregular	3.54	Superfície polida apresentando coloração cinza escura e superfície irregular apresentando coloração cinza metálica.
MGC6 ^(a)	P17 R. Macaúbas	3.42	Irregular	3.44	Coloração cinza escura.
MGC7 ^(a)	P19 R. Macaúbas	4.47	Irregular	3.57	Superfície fosca e coloração cinza escura.
MGC8 ^(a)	P24 R. Macaúbas	4.51	Irregular	3.62	Coloração cinza metálica.
MGC9 ^(a)	P7. Rib. Onça	4.87	Irregular	3.75	Superfície fosca e coloração cinza escura.
MGC10 ^(a)	P24 R. Macaúbas	4.69	Irregular	3.47	Coloração cinza-marrom “terrosa”, parda e fosca.
MGC11 ^(b)	P24 R. Macaúbas	3.06	Irregular	3.55	Superfície polida apresentando coloração cinza escura e superfície irregular, coloração cinza metálica.
MGC12 ^(b)	P24 R. Macaúbas	2.32	Irregular	4.07	Coloração cinza escura e superfície polida.
MGC13 ^(b)	P24 R. Macaúbas	2.09	Irregular	3.70	Superfície fosca e coloração cinza escura.
MGC14 ^(b)	P24 R. Macaúbas	2.01	Irregular	3.51	Coloração cinza escura e superfície polida.
MGC15	P24 R. Macaúbas	8.25	Irregular	N.D.	Coloração cinza metálica, com superfície parcialmente polida.
MGC16	P24 R. Macaúbas	2.75	Irregular	N.D.	Superfície fosca e coloração cinza escura.
MGC17	R. Jequitinhonha Terra Branca	3.98	Irregular	N.D.	Coloração cinza escura e superfície polida.
MGC18	R. Jequitinhonha Terra Branca	2.23	Irregular	N.D.	Superfície polida apresentando coloração cinza escura, com superfície irregular, coloração cinza metálica.
MGC19	R. Jequitinhonha Terra Branca	2.27	Octaedro	N.D.	Superfície irregular, porosa, parcialmente polida, predominando aspecto fosco. Coloração cinza escura, canais profundos.
MGC20	R. Jequitinhonha Terra Branca	0.72	Irregular	N.D.	Superfície fosca e coloração cinza escura.

^(a) Carbonados caracterizados nos institutos de Geologia de Moscow e de Syktykar, Rússia.

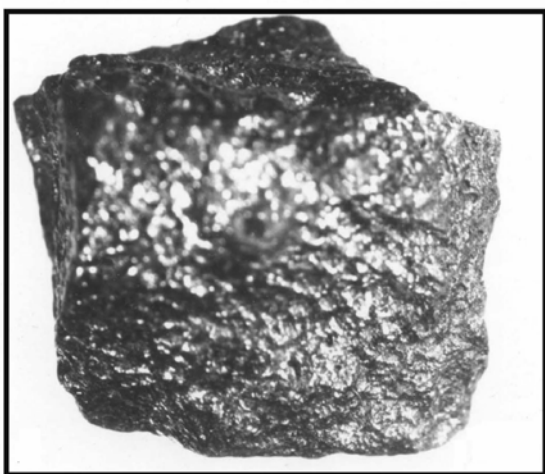
^(b) Carbonados caracterizados através de feixe iônico focado (FIB), GeoForschungsZentrum-Potsdam, Alemanha.

N.D. – Não determinado.

A morfologia externa dos carbonados, de um modo geral, é bastante irregular. Todos os carbonados da bacia do rio Macaúbas e do rio Jequitinhonha não possuem forma cristalográfica definida, à exceção do carbonado MGC19, que possui forma octaédrica (Figura 69).

O brilho é função do aspecto da superfície, podendo ser sub-metálico a adamantino em superfícies frescas, ou de aspecto fosco em superfícies opacas.

A textura superficial é rugosa e áspera ao tato. Por vezes, pode ser plana e polida, com desenvolvimento de textura *shagreen* e canais profundos.



A)



B)

Figura 69 - Carbonado MGC4 (1.06ct), morfologia irregular e brilho adamantino a metálico (A). Carbonado MGC19 (2.27ct), forma octaédrica e superfície fosca, com destaque para os canais profundos na superfície (B). Imagem obtida por MEV, modo de elétrons secundários.

Para as descrições analíticas, considerar-se-ão em separado os resultados obtidos nos institutos de Geologia de Komi / Moscow (Rússia) e no GeoForschungsZentrum-Potsdam (GFZ, Alemanha). Justifica-se esta separação por dois motivos: *i*) o feixe iônico focado (*FIB*) é uma técnica de alta resolução, sendo utilizada pela primeira vez no estudo do carbonado (Dr. Richard Wirth, comunicação verbal); *ii*) diferentes exemplares de carbonado foram investigadas por diferentes métodos: *FIB*-GFZ e pela metodologia baseada na análise total da amostra (Rússia).

Estes resultados, num primeiro momento, não podem ser considerados complementares e foram analisados separadamente.

VI. 3 – Resultados obtidos através da análise total da amostra (Rússia)

De acordo com a metodologia empregada no Instituto de Geologia de Komi, o primeiro passo no estudo dos carbonados consistiu na obtenção dos principais padrões de reflexão de raios X para posterior seleção das amostras a serem analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Foram selecionados para análises detalhadas as amostras MGC0 a MGC4.

VI.3.1 Características gerais

Os carbonados em questão são caracterizados pela morfologia irregular e por apresentarem uma grande quantidade de poros preenchidos por outros elementos que não sejam microdiamantes (Figura 70).

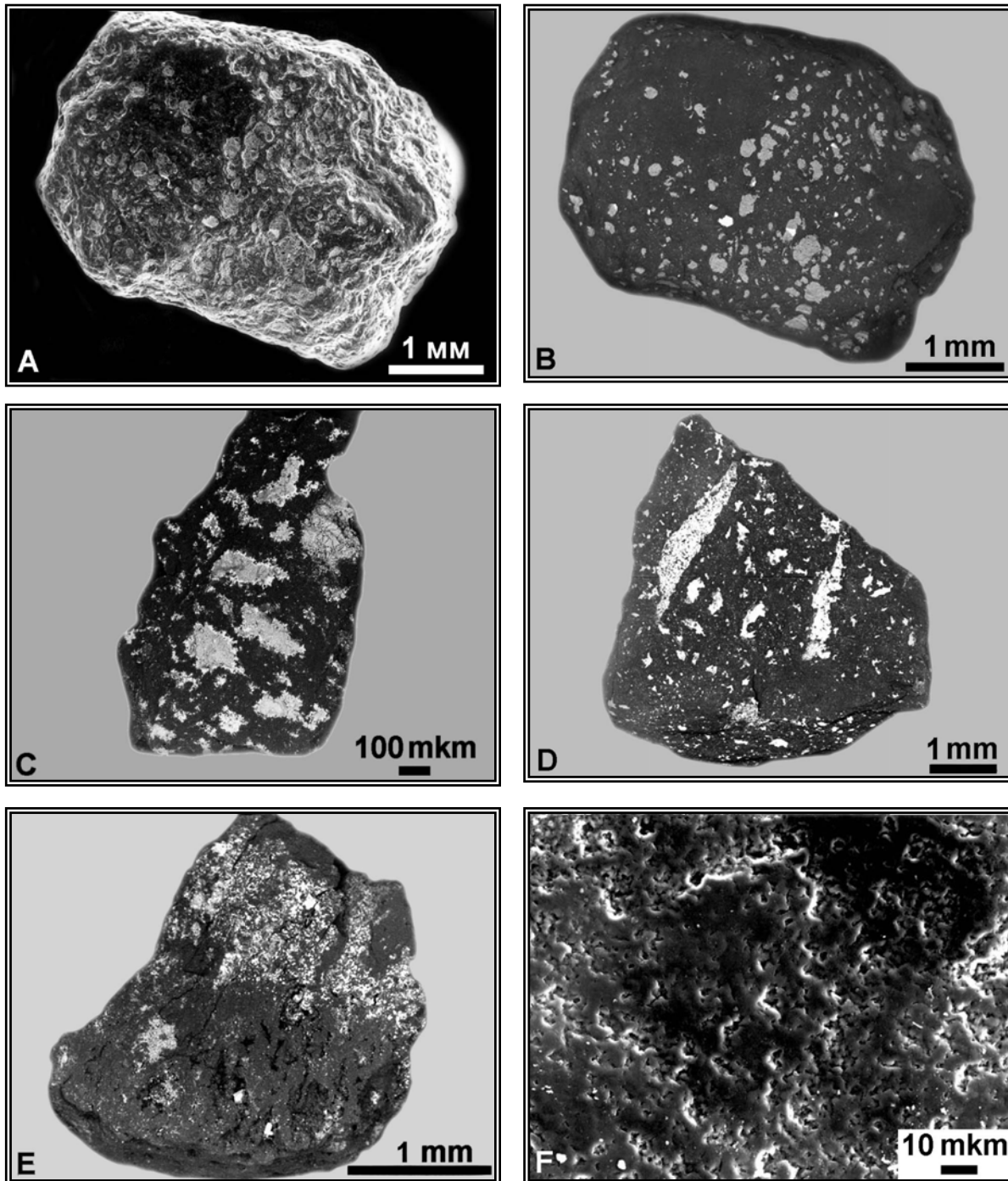


Figura 70 - Morfologia externa dos carbonados MGC0 (A, B), MGC2 (C), MGC1 (D) e MGC3 (E), este último com detalhe da superfície rugosa (F). Todas as figuras foram obtidas por MEV, modo Campo; as partes escuras das figuras de B a F, representam a porção formada por diamantes, enquanto as partes claras correspondem a “impurezas”.

VI.3.2 – Estrutura interna

A matriz dos carbonados é composta por grãos micrométricos de diamante, ocorrendo como cristais únicos ou como uma associação de microcristais.

Os grãos individuais são representados por octaedros com faces planas, variando de 1 a 3 microns de dimensão (Figura 71 A-D), chegando a atingir, excepcionalmente, 35 a 40 microns. As faces octaédricas apresentam indícios de mais de um período de crescimento e/ou dissolução, evidenciado pelo desenvolvimento de estruturas escalonadas (Figura 71 A-C). Os planos destas *steps* são paralelos às faces octaédricas, orientadas segundo os planos cristalográficos {hhl} em {221} ou {232}. Adicionalmente, os microcristais de diamante exibem vários planos de clivagens, provavelmente devido à influência dos processos de abrasão mecânica (Figura 71C).

Quando ocorrem associados, os microcristais agurpam-se em blocos e possuem textura granular, formando microcristais que variam de 10 a 30 microns de dimensão (Figura 71 E-F). Alguns destes apresentam deformação incipiente e evidências de dissolução, representadas por sistemas de *hillocks* piramidais da ordem de 100 a 200nm de extensão. Os sítios de acumulação desses *hillocks* variam entre 5 a 15 microns.

De acordo com os padrões de reflexões obtidos por difração de raios X, todas as cinco amostras são formadas por agregados policristalinos de diamante, sem orientação preferencial, à exceção de um carbonado, MGC0, que apresentou um certo ordenamento interno.

Foram realizadas 25 medidas de difração de raios X nas amostras em questão, das quais 18 situam-se no intervalo angular 2θ entre 35 a 142°. Em sua grande maioria, as reflexões são características para a célula do diamante, destacando-se as seguintes reflexões (com o plano medido correspondente entre parênteses): 2.058Å (111), 1.266 Å (220), 1.076-1.079Å (311), 0.892Å (400), 0.818Å (331). A partir destes dados, pôde-se calcular os parâmetros da célula elementar do diamante (Deer *et al.* 1966) como $a_0=3.566\pm 0.007\text{Å}$, $V_0=45.35\pm 0.09\text{Å}^3$.

Os parâmetros 4.45-4.181-3.028Å referem-se às reflexões da chaoíta, um polimorfo do carbono, com estrutura hexagonal e hibridização do tipo *sp* (α -carbono, Shumilova 2004).

Lonsdaleíta foi encontrada somente no carbonado MGC0 e foi determinada através de espectroscopia Raman, depois da lixiviação química desta amostra por solução ácida. Ocorre como pequenas estruturas semi-esféricas (Figura 72 A-B). A exemplo da chaoíta, a lonsdaleíta possui estrutura hexagonal, mas apresenta estado de hibridização em *sp*³ (Shumilova 2004).

A descoberta de chaoíta e de lonsdaleíta em carbonado é de especial importância, uma vez que ambos são encontrados em impactitos (*e.g.* Goresy & Donney 1968, Smith & Dawson 1985) e, no caso específico da chaoíta, descrita recentemente também em rochas metamórficas de alto grau (alta pressão) na Província de Kola, Rússia (Shumilova 2003).

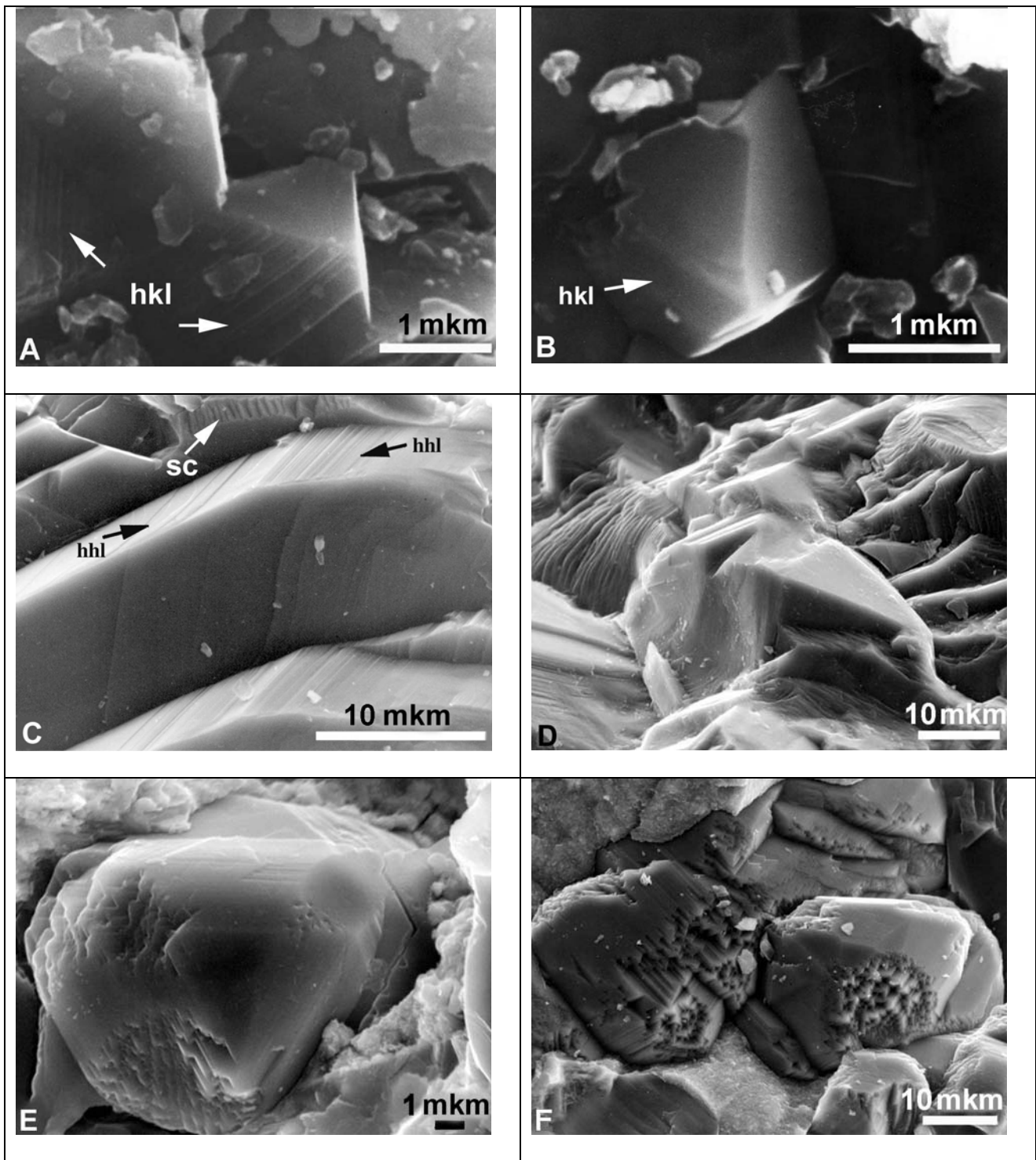


Figura 71 – Microcristais individuais de diamante que compõem a matriz do carbonado (A-D) e agregados de microcristais que formam um grão único (E-F). As setas a partir de “hkl” e “hhl” mostram superfícies com evidências de crescimento e/ou dissolução, ao passo que a seta em “sc” mostra estrutura provavelmente desenvolvida por abrasão mecânica. Imagens obtidas por MEV, modo de elétrons secundários. A, B) MGC0, C) MGC2, D), MGC1, E, F) MGC4.

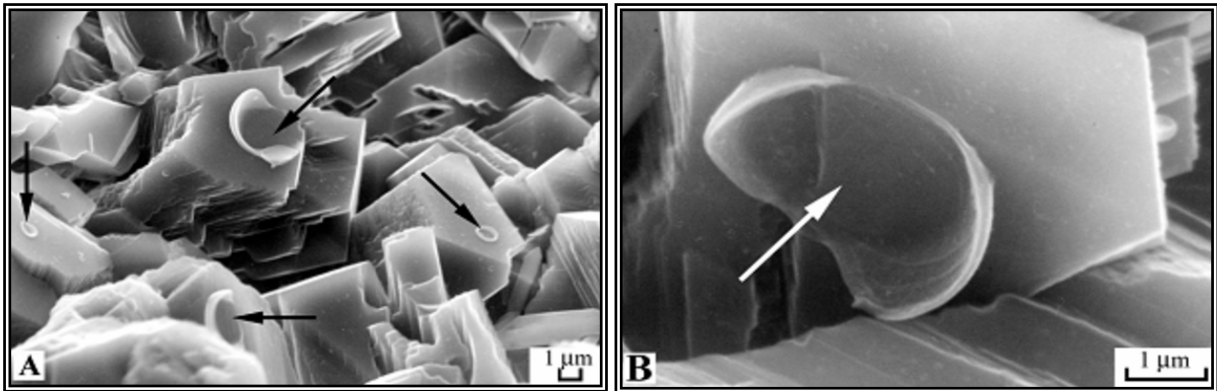


Figura 72. Lonsdaleíta ocorrendo na forma de estruturas semi-circulares na matriz dos microdiamantes que compõem o carbonado MGC0 (A, B). Imagem obtida por MEV, elétrons secundários, posterior ao ataque químico.

VI.3.3 – Minerais e associações de fases minerais nos carbonados

Os estudos dos minerais e das fases minerais associadas aos carbonados foram realizados através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, associada com fluorescência de raios X e espectroscopia Raman. Como resultado, foram identificados 82 espécies, das quais 27 constituem-se de ligas metálicas, 9 de sulfetos, 3 pertencem ao grupo dos halitos, 16 aos grupos dos óxidos e hidróxidos, 12 silicatos e aluminossilicatos e 15 sais (Tabela 36).

Amostra	Fases minerais: metálicas e não-metálicas	Óxidos	Principais minerais e fases associadas
MGC0	Diamante, grafita, quartzo (?), Al, Fe, Cu, Ag, Fe-Zr, Fe-Cr, Fe-Cr-Ti, Ti-Cu-Zn, Cu-Pb-Zn, Fe-Cu-Zn, Cu-Zn	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Xenotímio, barita, Na-clorita, K-clorita, fase sílica, hematita, rutilo, zircão, calcita, magnetita, pirita, wurtzita, esfalerita, caolinita, argentita, galena, alumino-fosfato, perovskita, florencita, monazita, thorianita, feldspato
MGC1	Diamante, quartzo (?), Zr-Ti (?)	-	Xenotímio, caolinita, aluminossilicato, plumbogummita.
MGC2	Diamante, quartzo	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Zn-clorita, xenotímio, zircão, rutilo, hematita, pirita, plumbogummita, caolinita, galena, argentita, moschellandsbergita, florencita, perovskita
MGC3	Diamante, grafita, Fe-Ni, Fe, Zn, Fe-Zn, Cu-Zn-Ni, Zn-Fe	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Fosfato (não determinado), rutilo, zircão, brookita, hematita, xenotímio, caolinita, glauconita
MGC4	Diamante, grafita	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Pirita, hematita, aluminossilicato, plumbogummita, caolinita

Tabela 36 – Composição dos principais minerais e fases minerais presentes nos carbonados.

As ligas metálicas estão presentes nos carbonados MGC0, MGC1 e MGC3 como películas nas superfícies dos microcristais de diamantes, ocorrendo também nos espaços intersticiais e preenchendo cavidades (Figura 73). Considerações exatas a respeito das dimensões destas ligas metálicas são dificultadas pelas limitações dos equipamentos analíticos, mas foram preliminarmente consideradas como pequenas ou grandes (em relação a área de abrangência). As de pequena área de distribuição variam de 1 x 1 a 2 x 10 microns. As ligas metálicas consideradas como de grande área de ocorrência, variam de 10 x 15 a 20 x 55 microns.

As ligas metálicas formam soluções sólidas entre si, raramente ocorrendo como metais nativos. Pela proporção em que estão presentes, os principais metais contidos nos carbonados são o ferro (frequência aproximada de 30%), cobre (18%), níquel e cromo (11%).

Através dos resultados obtidos por microsonda eletrônica e fluorescência de raios X, efetuou-se o cálculo estequiométrico das fórmulas empíricas destas fases minerais (Silaev *et al.* 2005):



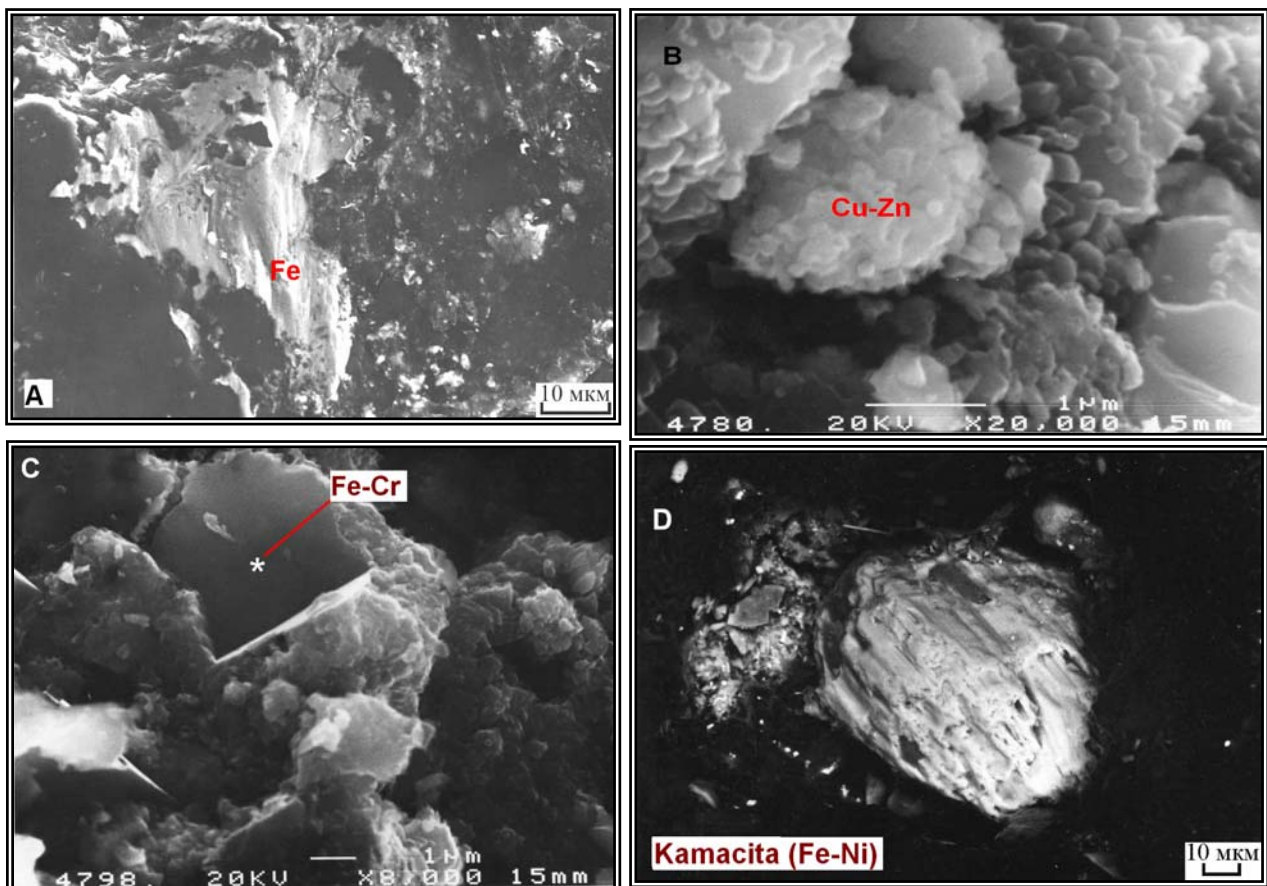


Figura 73 - Fase metálica de ferro nativo (A), liga de Cu-Zn (B), liga de Fe-Cr (C) - carbonado MGC0, e liga de Fe-Ni (kamacita) no carbonado MGC3 (D).

Dentro do sistema Fe-Ni-Cr, consideraram-se os cálculos estequiométricos acima para a confecção do diagrama ternário de fases envolvendo os três elementos. Para efeito de comparação, plotaram-se no mesmo digrama os dados relativos aos cálculos estequiométricos de minerais das soluções sólidas de um carbonado da região de Juína, de dois carbonados da Chapada Diamantina e de três diamantes com películas metálicas da região dos Montes Urais (Silaev *et al.* 2005, Petrovsky *et al.* 2005) (Figura 74).

O digrama ternário evidencia as seguintes relações em termos da abundância relativa das soluções sólidas, expressas pelas fórmulas empíricas: Fe-Ni > Fe-Cr >> Fe-Ni-Cr > Ni-Cr.

O fato de que a maioria absoluta das relações entre as soluções sólidas do sistema Fe-Ni-Cr caem na linha que une dois membros opostos (constituindo, portanto, um sistema binário), corrobora as observações realizadas por microscopia eletrônica de que a formação das fases metálicas se deu em condições adversas de cristalização, sem arranjo estrutural definido.

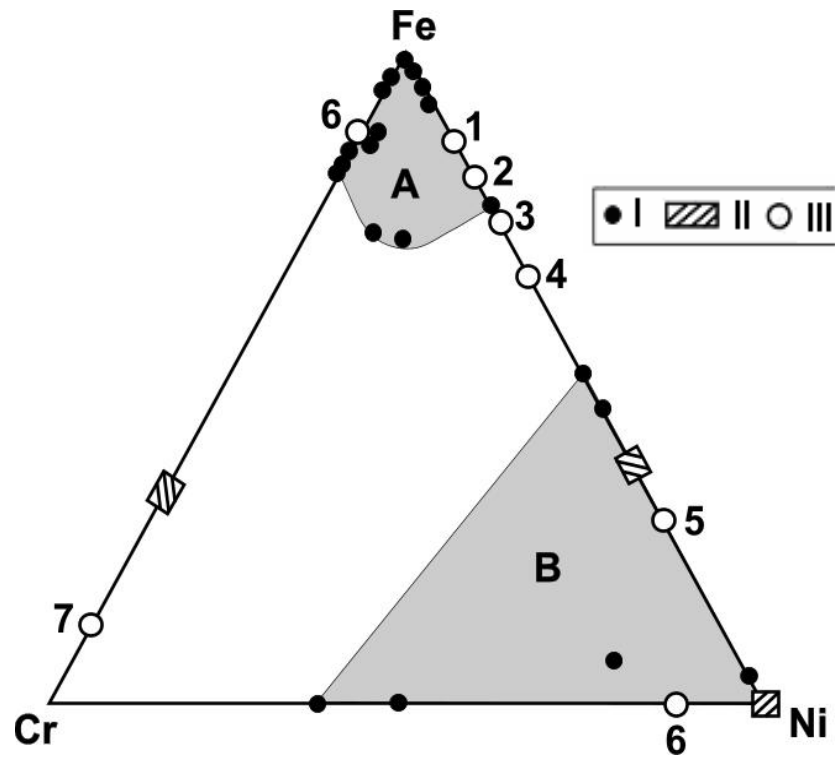
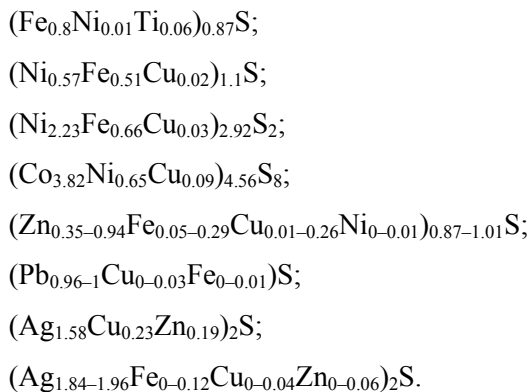


Figura 74 – Diagrama ternário envolvendo as fórmulas empíricas calculadas para o sistema Fe-Ni-Cr (retirado de Silaev *et al.* 2005). I – Carbonados, II – diamantes dos Montes Urais com películas metálicas, III – minerais com composição intermediária entre os *end members*: 1: kamacita, 2: metataenita, 3: ortotaenita, 4: tetrataenita, 5: awaruita, 6: cromoferrida, 7: ferrocromida. Áreas preenchidas por tons em cinza: A – região característica para os carbonados do rio Macaúbas e de Juína; B – região característica para os carbonados da Chapada Diamantina.

Os sulfetos presentes nos carbonados variam em área de 0.5 x 1.5 a 5 x 9 microns. Grande parte destes minerais são formados por cristais de forma irregular, à exceção de alguns pouco cristais de esfalerita com hábito tetraédrico. A composição dos sulfetos apresenta uma grande variação entre o conteúdo de Fe, Ni, Cu, Pb e Ag. As fórmulas gerais aproximadas para estes minerais são dadas por $Me_{1-x}S$, MeS , $Me_{1+x}S$, Me_2S_2 , Me_9S_8 , Me_3S_2 , Me_2S , cujo cálculo estequiométrico possibilitou as seguintes composições empíricas:



Óxidos e hidróxidos são representados por um grande número de espécies minerais altamente complexas, formando soluções sólidas.

Dentre óxidos e hidróxidos, a goethita constitui o mineral mais comum, preenchendo os espaços intersticiais, variando de 2 x 7 a 9 x 25 microns. As ocorrências de goethita, em sua maioria, formam acumulados botroidais ou lamelares, com até 600 nm de extensão. Os difratogramas de raios X mostram que 63 a 98% molar das goethitas estudadas são formadas por FeOOH, sendo que os demais compostos constituem-se de (em ordem decrescente): SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, Cr₂O₃ e Cl (Figura 75).

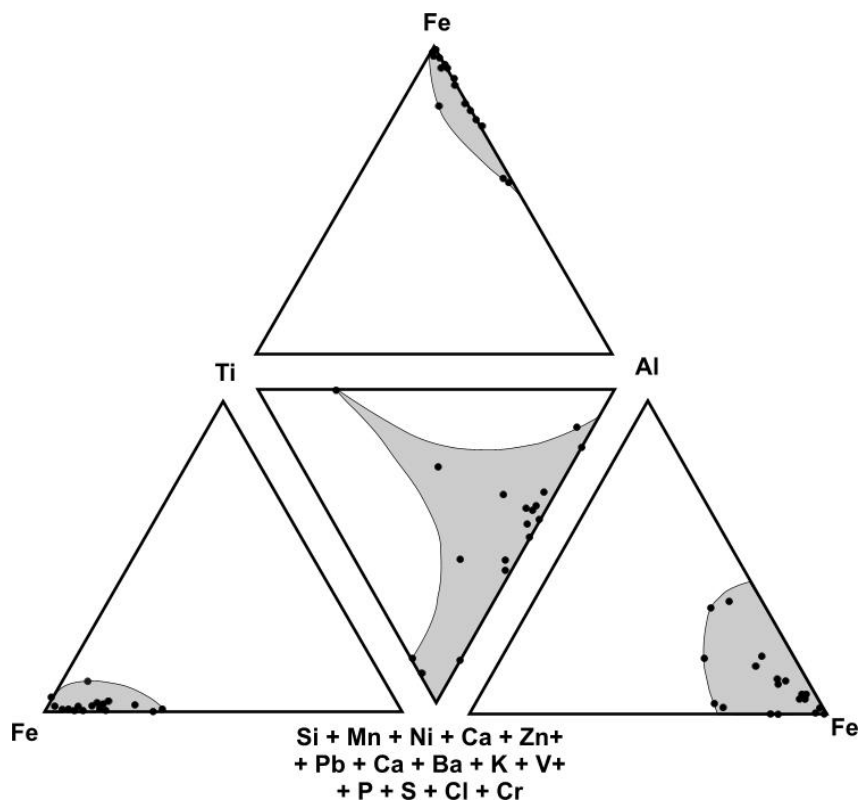


Figura 75 – Quimismo das goethitas presentes nos carbonados do rio Macaúbas (retirado de Silaev *et al.* 2005).

O segundo mineral que se destaca neste grupo é o óxido de titânio, principalmente pela ocorrência de rutilo. Possui hábito bipiramidal {111} e pinacoidal {0001} prismático, apresentando idiomorfismo colunar ou acicular. As dimensões destes cristais variam de 1.5 x 4 a 12 x 45 microns, com espessura variando em torno de 2 a 7 microns. Em algumas cavidades, cristais prismáticos de rutilo são recobertos por uma película de goethita, enquanto em outros casos ambos ocorrem associados na forma de glóbulos. Espectros Raman detectaram poucas ocorrências de brookita associados a rutilo.

As impurezas presentes no rutilo são formadas por SiO₂, Al₂O₃, FeO, V₂O₅ e uma grande quantidade de outros metais que formam soluções sólidas com o titânio. A quantidade total destes componentes varia de 2 a

27% em moles, atingindo excepcionalmente 50% molar do mineral. Entre as “impurezas” mais importantes, destaca-se o ferro, ocorrendo como elemento traço até atingir uma quantidade suficiente para formar nigrina.

Outros minerais e fases associadas a óxidos, possuem composição que foram consideradas como pertencentes ao grupo dos espinélios. As fórmulas empíricas calculadas $[(\text{Fe}_{0.96-1}\text{Zn}_{0-0.04})(\text{Al}_{0.41-1.24}\text{Fe}_{0.69-1.01}\text{Cr}_{0-0.32}\text{Ti}_{0.07-0.26})_2\text{O}_4]$ são interpretadas como soluções sólidas entre quatro *end members* principais (em % molar): magnetita (37.19 a 39.68), cromita (20.78 a 48.49), gahnita (0 a 3.53) e ulvoespinélio (8.3 a 26.14). Outra série sólida observada situa-se entre struverita-ilmenorutilo, com fórmula empírica dada por $(\text{Fe}_{0.51-0.58}\text{Ti}_{1.44-1.49}\text{Nb}_{0.19-0.25}\text{Ta}_{0.73-0.78}\text{V}_{0-0.05})_3\text{O}_6$, cujas proporções são dadas por (em % molar): struverita (75.35 a 80.78) e ilmenorutilo (19.22 a 24.65). Grãos de cerianita com a composição dada por $(\text{Ce}_{0.62-0.64}\text{La}_{0.14-0.19}\text{Nd}_{0.13-0.14}\text{Y}_{0.06-0.08})\text{O}_2$ e óxido de antimônio composto por $(\text{Cu}_{1.63}\text{Pb}_{0.06}\text{Fe}_{0.04})_{1.73}(\text{Sb}_{1.95}\text{S}_{0.05})_2\text{O}_6$ ocorrem raramente nos carbonados do rio Macaúbas.

Os aluminossilicatos são formados por minerais do grupo das micas (muscovita-celadonita) e outras fases minerais, principalmente caolinita e allophana. Estes minerais ocorrem preenchendo cavidades ou como lamelas individuais localizadas nos interstícios de agregados de diamantes. O tamanho individual das micas varia entre 1 x 3 microns a 6 x 10 microns, atingindo raramente até 25 x 60 microns. A maioria dos minerais do grupo das micas apresenta um enriquecimento relativo em ferro, sem perda na razão Al/Si, sugerindo absorção tardia deste elemento (Figura 76).

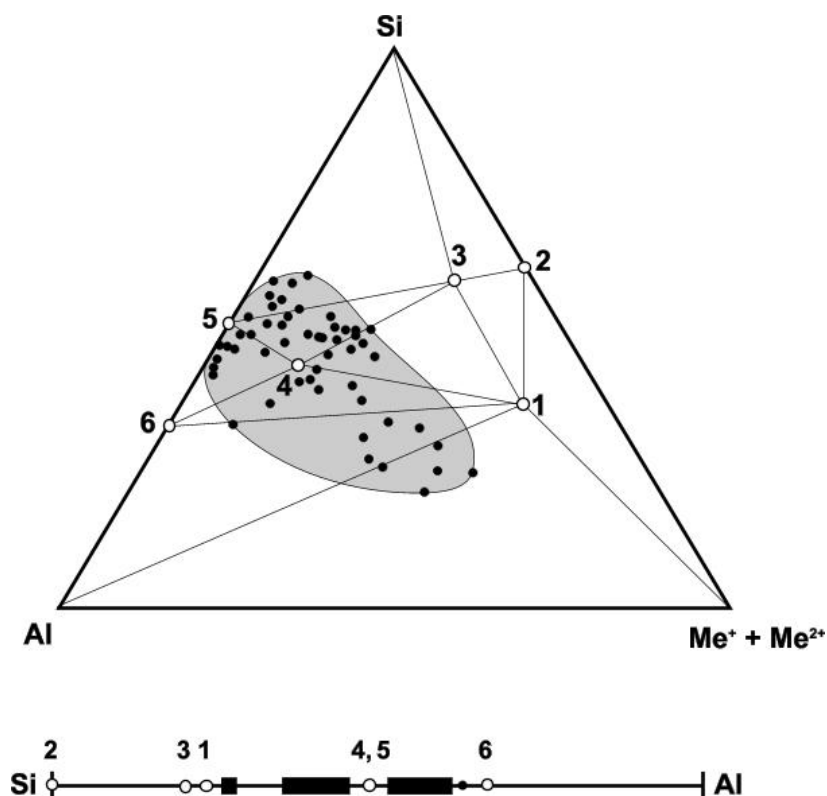


Figura 76 – Diagrama ternário Al-Si-Me⁺+Me²⁺(metais) mostrando o quimismo entre os minerais do grupo das micas-caolinita-allophana. Espécies minerais: 1 – biotita, 2 – celadonita, 3 – alumoceladonita, 4 – muscovita, 5 – caolinita, 6 – allophana. Dados referentes aos carbonados do rio Macaúbas (retirado de Silaev *et al.* 2005).

O zircão adquire especial significado no estudo dos carbonados, pela diversidade de forma e abundância com que ocorre e pelo significativo número de solução sólida que forma com outros minerais.

Cristais idiomórficos de zircão estão presentes na matriz dos carbonados, atingindo 50 x 170 microns, ou preenchendo interstícios (1 x 3 a 5 x 8 microns de extensão). Ocorrem também como agregados subsféricos de hábito botrioidal, atingindo de 100 a 200nm de espessura, com grãos individuais da ordem de 2 a 6 microns.

Foram determinados 18 componentes oriundos de soluções sólidas observadas nos zircões, as quais se baseiam nas relações entre quatro *end members*: zircão, baddeleyita, rutilo e westita (Figura 77). O conteúdo relativo destes minerais são dados por (em % molar): zircão (66.37 ± 20.28), baddeleyita (4 ± 1.46), rutilo (4.18 ± 1.03), westita (6.67 ± 1.3) e demais “fases minerais” (18.52 ± 10.22).

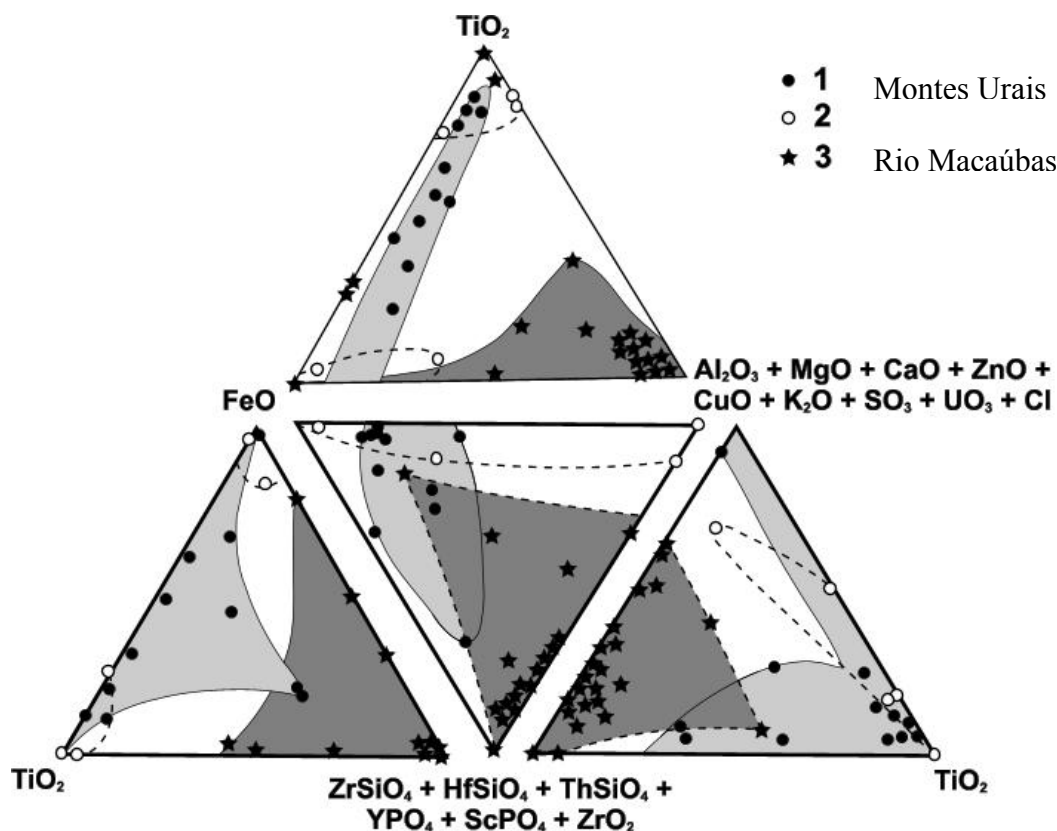


Figura 77 – Diagramas ternários mostrando as relações entre os óxidos de Ti-Fe-Si-Zr-Al em soluções sólidas presentes em zircões inclusos em diamantes monocristalinos dos Montes Urais (1 e 2) e (3) de zircões presentes em carbonados do rio Macaúbas (retirado de Silaev *et al.* 2005).

Os fosfatos apresentam um complexo desenvolvimento de soluções sólidas entre diferentes *end members*, predominando a xenotímio sobre os demais membros da série. Além da presença de ítrio, ocorrem outros Elementos Terras Raras (ETR) neste mineral, cuja fórmula estequiométrica geral é dada pela seguinte composição: $(Y_{0.75-0.87}Gd_{0.02-0.05}Dy_{0.05-0.08}Er_{0.03-0.06}Ho_{0-0.03}Yb_{0-0.07})[PO_4]$.

De ocorrência mais restrita, se comparada ao xenotímio, monazita é encontrada não só preenchendo interstícios entre agregados de diamante, mas também recobrando paredes de algumas cavidades, as quais estão associadas a micas e particularmente formando soluções sólidas com aluminofosfatos. Neste último caso, a composição das monazitas é bastante diversificada, sendo dada pela fórmula geral $(\text{Ce}_{0.43-0.82}\text{La}_{0.06-0.66}\text{Nd}_{0.05-0.2}\text{Pr}_{0-0.05}\text{Sm}_{0-0.03}\text{Ca}_{0-0.04}\text{Fe}_{0-0.02}\text{Th}_{0-0.04})[\text{PO}_4]$.

Verificou-se que as composições químicas das soluções sólidas formadas entre os fosfatos e os aluminofosfatos baseiam-se principalmente nas relações entre xenotímio-florencita, monazita-florencita, monazita-aluminofosfatos de Ca-Ba-Sr-Pb, florencita-aluminofosfatos de Ca-Ba-Sr-Pb (determinados por difração de raios X). Pela pequena quantidade de enxofre e da presença significativa de bário, grande parte das soluções sólidas contendo aluminofosfatos de Ca-Ba-Sr-Pb não representam soluções sólidas entre sulfatos-fosfatos da série svanbergita, mas aluminofosfatos da série da plumbogummita. Desta forma, foram plotadas em diagramas ternários as composições estequiométricas representadas pelos *end members* das séries da crandallita-gorceixita (Ca-Ba) e goyazita-plumbogummita (Sr-Pb) (Figura 78).

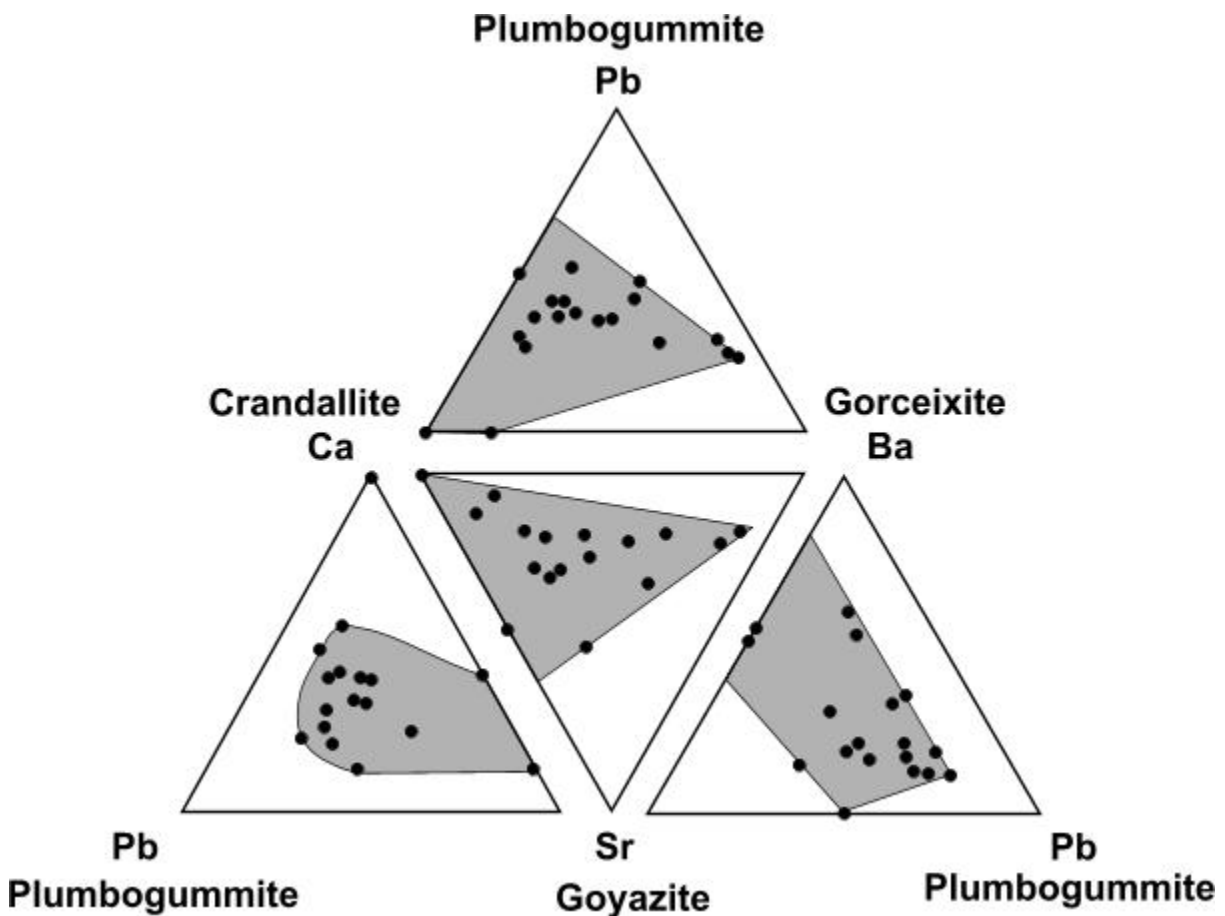


Figura 78 – Composição normativa dos aluminofosfatos que formam soluções sólidas com fosfatos. Dados referentes a carbonados da bacia do rio Macaúbas (retirado de Silaev *et al.* 2005).

A presença de HSrPO_4 foi observada apenas em um exemplar da Chapada Diamantina. O cálculo estequiométrico apresentou a seguinte fórmula geral: $\text{H}(\text{Sr}_{0.93-1}\text{Fe}_{0-0.06}\text{Ba}_{0-0.01})\text{PO}_4$.

Para efeito de comparação, efetuou-se a plotagem da frequência de distribuição dos fosfatos e aluminofosfatos observados em todos os carbonados analisados, assim como na distribuição geral de todos os tipos de minerais e fases minerais presentes em todos os carbonados (figuras 79, 80 e 81).

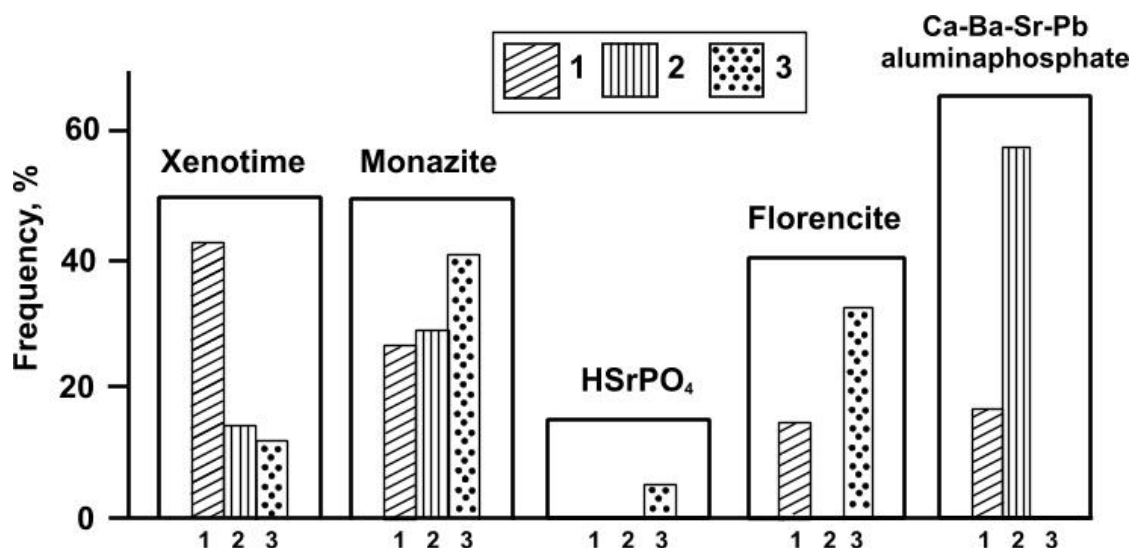


Figura 79 – Frequência de distribuição de fosfatos e aluminofosfatos em carbonados 1) rio Macaúbas, 2) Chapada Diamantina, 3) Juína. Retirado de Silaev *et al.* 2005.

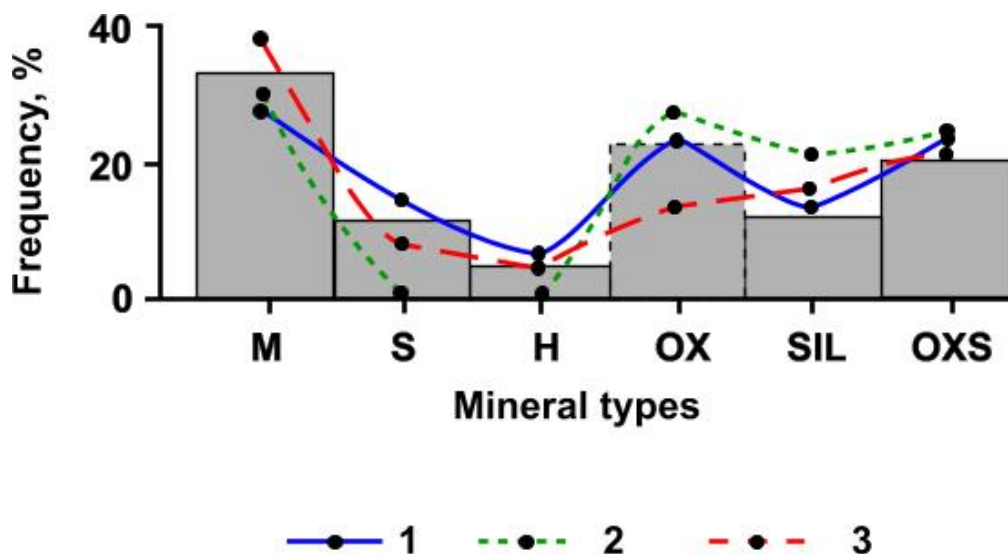


Figura 80 – Frequência de distribuição comparativa entre os minerais e fases minerais observados em todos os carbonados estudados: 1) bacia do rio Macaúbas, 2) Chapada Diamantina, 3) Juína.

M: metais nativos, S: sulfetos, H: halitos, OX: óxidos, SIL: silicatos, OXS: fosfatos e aluminofosfatos. Retirado de Silaev *et al.* 2005.

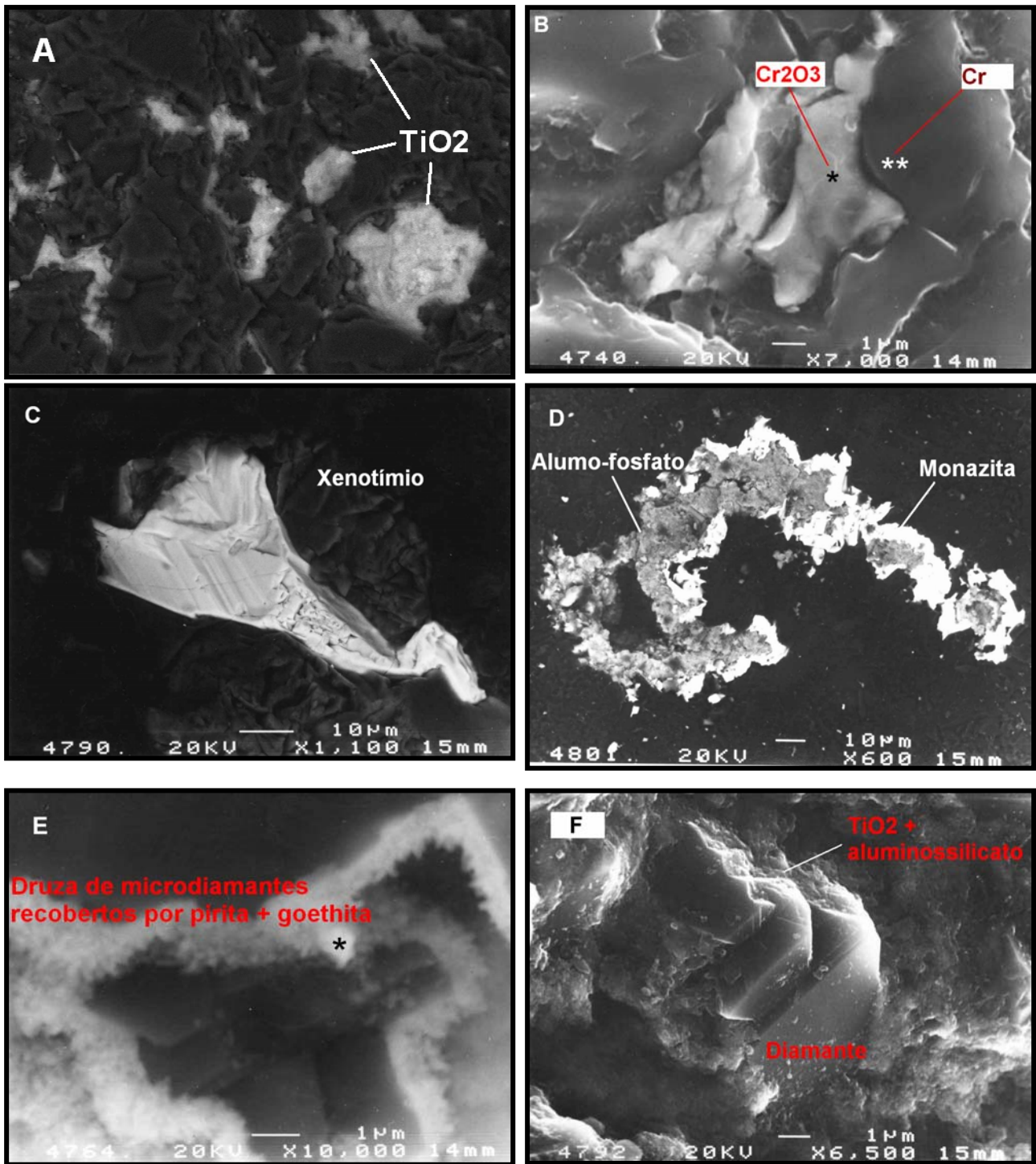


Figura 81 – A) TiO_2 na matriz do carbonado, B) inclusões de Cr metálico e oxidado (Cr_2O_3), C) inclusão de xenotímio, D) “zonamento” entre soluções sólidas de monazita e aluminofosfato, E) cavidade preenchida por hematita com inclusões de pirita. As cavidades frequentemente apresentam druzas de diamante com microcristais de faces planas e bem desenvolvidas, F) sobrecrecimento de cristais de diamante recobertos película metálica de TiO_2 , estando por sua vez recoberta por fase mineral aluminossilicatada.

VI.3.4 – Elementos Terras Raras (ETR)

De acordo com pesquisas anteriores, o carbonado é extremamente enriquecido em ETR, relacionados principalmente, aos minerais do grupo dos fosfatos e de zircões que preenchem os espaços inter-poros (e.g. Shibata *et al.* 1993, Kagi *et al.* 1994, Gorshkov *et al.* 1997a). Segundo Kagi *et al.* (1994) e Silaev *et al.* (2005), o padrão de distribuição de ETR nos carbonados é similar aos determinados em kimberlitos e diamantes monocristalinos, porém multiplicado por fatores que variam de 100 a 10.000 vezes.

O padrão de distribuição de ETR nos carbonados da bacia do rio Macaúbas (MGC0 a MGC4) foi comparado aos dados obtidos no carbonado MGC6, acrescidos dos carbonados ChDC2 (Chapada Diamantina) e MtGrC2 (Juína, Mato Grosso), normalizados segundo os valores de condritos (Petrovsky *et al.* 2004), (Tabela 37, Figura 82).

Tabela 37 – Distribuição dos ETR nos carbonados.

Amostra	Elementos Terra Raras
MGC0 - Rio Macaúbas	La, Sc, Y, Ce, Nd, Pr, Eu, Yb, Lu, Sm, Gd, Tb
MGC1 - Rio Macaúbas	Nd, Sm, Gd, Ho, Dy, Er, Sc, Yb
MGC2 - Rio Macaúbas	La, Ce, Sc, Nd
MGC3 - Rio Macaúbas	Y, Id, Dy, Ho, Er, Yb
MGC4 - Rio Macaúbas	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tm, Gd, Tb, Yb, Lu
MGC6/6 - Rio Macaúbas	La, Ce, Lu, Tm, Yb, Tb, Gd, Eu,
MGC6/7 - Rio Macaúbas	La, Sc, Y, Ce, Nd, Pr, Eu, Yb, Lu, Sm, Gd, Tb
ChDC2 – Chapada Diamantina	La, Sc, Y, Gd, Tb Ce, Pr, Eu, Yb
MtGrC2 - Juína	La, Ce, Pr, Sm, Eu, Tm, Gd, Tb, Yb, Lu

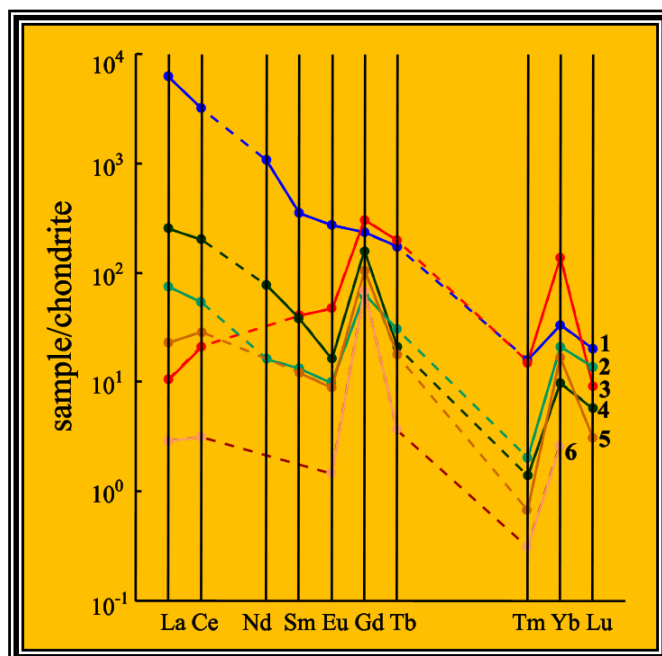


Figura 82 - Padrão de distribuição de ETR nos carbonados do rio Macaúbas (MGC0, MGC4, MGC6/6 e MGC6/7), Chapada Diamantina (ChDC2) e Juína (MtGrC2). Normalizados segundo os condritos (retirado de Petrovsky *et al.* 2004).

- 1 – MGC4;
- 2 – MtGrC2;
- 3 – MGC6/6;
- 4 – MGC0;
- 5 – MGC6/7;
- 6 – ChDC2.

VI.3.5 – Nitrogênio nos carbonados

Estudos realizados através de microscopia ótica e de catodoluminescência, mostraram que os microdiamantes que compõem os carbonados possuem duas texturas diferentes (Magee & Taylor 1998): *i*) agregados microcristalinos anédricos, variando de 10 a 20 μm , de diâmetro *ii*) microcristais cúbicos de 25 a 100 μm de diâmetro. Segundo estes autores, estas texturas sugerem dois estágios de crescimento para o carbonado: 1) um primeiro estágio de cristalização lenta durante o qual se deu a agregação das principais “impurezas” de nitrogênio no carbonado, formando cristalitos anédricos, 2) seguido de um período de crescimento rápido, no qual a “matriz fina e anédrica” foi recoberta por cristalitos maiores e bem formados. A causa da transição nas razões de crescimento não está bem estabelecida, mas implica numa significativa mudança na fonte de carbono.

Os cristalitos cúbicos que compõem o carbonado exibem um zonamento com relação aos espectros de luminescência/fotoluminescência (*e.g.* Milledge *et al.* 1998, Magee & Taylor 1999). Os espectros de luminescência exibem picos característicos em 520, 580 e 665 nm (Magee & Taylor 1999). Kagi *et al.* (1994) classificaram os carbonados de acordo com a classificação espectral em carbonados do Grupo A (forte luminescência em 504 nm), carbonados do Grupo B (pico principal em 575 nm) e tipos intermediários. Milledge *et al.* (1999) atribuíram a emissão do pico 575 nm a presença de centros do tipo N-V (nitrogênio-vacância). Kagi *et al.* (1994) e Magee & Taylor (1999) interpretaram a banda 504 nm como sendo defeitos do tipo H3 (vide subitem 9.2).

Os espectros de luminescência e fotoluminescência dos carbonados do rio Macaúbas exibem uma diferença marcante com relação aos diamantes da mesma bacia (Lutoev *et al.* 2003): a presença dos centros estruturais do tipo T, formadas pela associação entre nitrogênio e uma vacância (N-V), característica do pico espectral em 575 nm. A amostra MGC2 apresentou absorção característica na região espectral compreendida entre 500 a 520 nm (Figura 83). A Tabela 38 resume as principais informações obtidas nos carbonados.

Tabela 38 – Características dos espectros de luminescência e fotoluminescência nos carbonados.

Amostra	Luminescência		Fotoluminescência				
	Intensidade da banda T	Sistema	Cor do espectro	Sistema	Intensidade das linhas		
					N3 415 μm	H3 503 μm	H4 496 μm
MGC0	50	T1	Laranja-avermelhado	T1	-	-	-
MGC1	300	T1, N3	Laranja-avermelhado	T1, N3	3	-	-
MGC2	0	N3, 500-520 μm	Verde-amarelada	N3, H3, H4	3	8	6
MGC3	1300	T1	Laranja-avermelhado	T1, H3, H4	-	6	3
MGC4	10	T1, N3	Verde	T1, N3	2	-	-

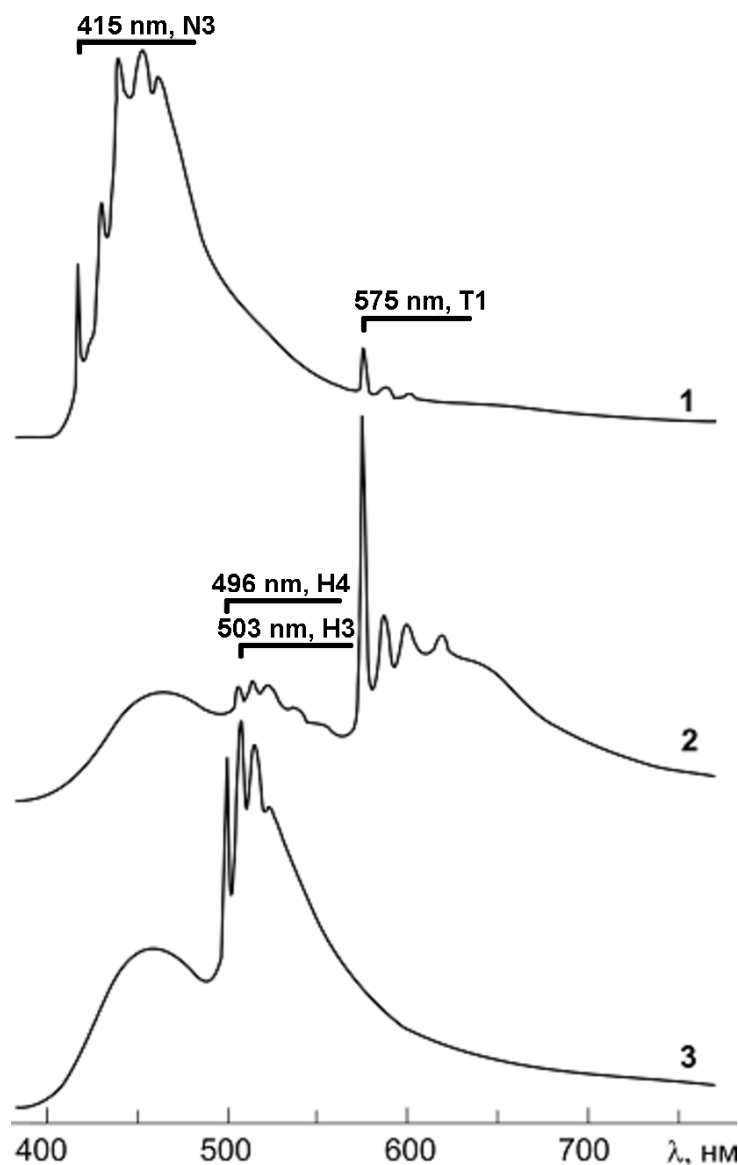


Figura 83 – Espectrogramas de fotoluminescência dos carbonados MGC1, MGC2 e MGC3.

Os estudos desenvolvidos através de espectroscopia por ressonância paramagnética (*EPR*) e de *spin* (*ESR*), comprovam que as amostras que contém o defeito designado como centro P1, são equivalente ao centro T1 nos espectros obtidos por luminescência e fotoluminescência (Lutoev *et al.* 2004).

De acordo com os dados obtidos por luminescência/fotoluminescência, corroborados por *EPR* e *ESR* (figuras 84 e 85 e tabelas 39 e 40), os carbonados do rio Macaúbas podem ser divididos em dois grupos. O primeiro, compreende os carbonados MGC2 e MGC4, os quais são enriquecidos em nitrogênio. O segundo grupo agrega os carbonados MGC0, MGC1 e MGC3, que possuem um conteúdo relativamente baixo de nitrogênio. A concentração dos centros P1 nas amostras do primeiro grupo é aproximadamente 10 vezes maior que nos carbonados empobrecidos em nitrogênio.

Tabela 39 - Características dos espectros de *EPR* nos carbonados.

Amostra	EPR						Intensidade das linhas em 575 μm	
	Parâmetros de <i>EPR</i> , centros P-1				Concentração		77°K	300°K
	g	$A_{\parallel \text{ mT}}$	$A_{\perp \text{ mT}}$	$\Delta B, \text{ mT}$	P-1	2.0		
MGC0	2.0021	4.064	2.908	0.05	$4.4 \cdot 10^{-3}$	0.4	50	1
MGC1	2.0021	4.053	2.910	0.06	$3.2 \cdot 10^{-2}$	0.2	300	2
MGC2	2.0023	4.060	2.910	0.14	$4.2 \cdot 10^{-1}$	4.0	-	-
MGC3	2.0022	4.062	2.909	0.03	$5.4 \cdot 10^{-3}$	0.1	1300	5
MGC4	2.0021	4.060	2.910	0.11	$3.5 \cdot 10^{-1}$	1.7	10	1

Onde:

$g=2.00$ equivale à superposição dos centros P1, correspondendo ao zero de projeção na zona dos *spins* do nitrogênio e de outros sinais indeterminados;

$A_{\parallel \text{ mT}}$ = energia do campo magnético com vibração paralela aos *spins*;

$A_{\perp \text{ mT}}$ = energia do campo magnético com vibração perpendicular aos *spins*;

$\Delta B, \text{ mT}$ = campo magnético total.

Tabela 40 - Características dos espectros de *ESR* nos carbonados.

Amostra	ESR		S_{P1}	S_{PC}
	P1, teórico	P1, obtido		
	I_{+1}/I_0	I_{+1}/I_0		
MGC0	0.172	0.0006	0.004	0.4
MGC1	0.190	0.04	0.03	0.2
MGC2	0.290	0.13	0.4	4
MGC3	0.135	0.002	0.006	0.1
MGC4	0.257	0.14	0.35	1.7

Onde:

I_{+1}/I_0 : relação entre a intensidade da energia de recebida (I_{+1}) e a energia emitida (I_0), calculada pela equação:

$$I_{+1}/I_0 = -4.594 \cdot \Delta B_{(M)T}^2 + 2.178 \cdot \Delta B_{(M)T} + 0.075.$$

S_{P1} : energia de hibridização para centros P1;

S_{pc} : energia de hibridização da amostra.

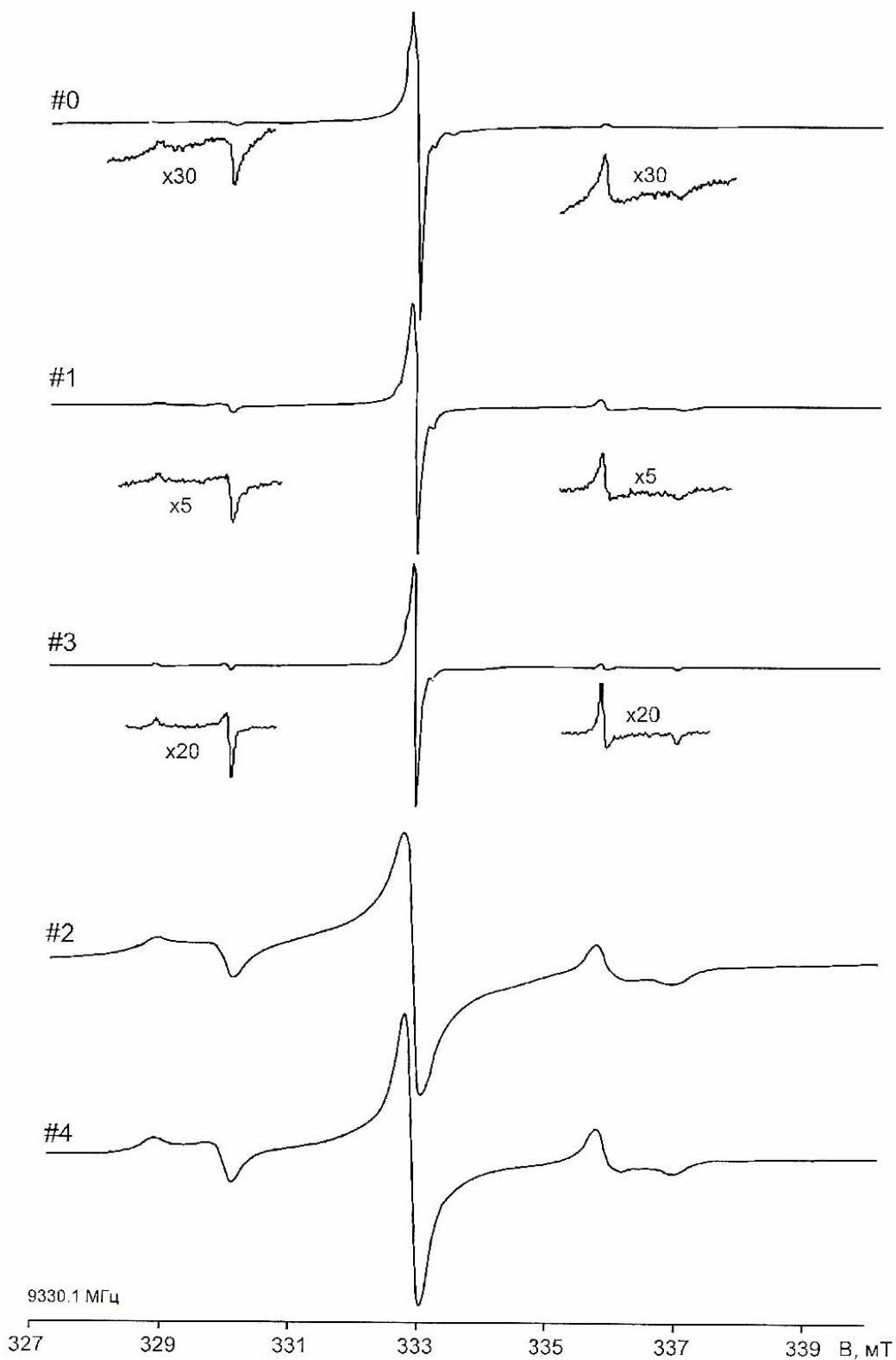


Figura 84 – Espectros de *EPR* dos carbonados MGC0 a MGC4. As amostras MGC2 e MGC4 caracterizam-se por conter um alto conteúdo em nitrogênio, ocorrendo o inverso para as amostras MGC0, MGC1 e MGC3 (verificado pelas “janelas” espectrais adjacentes ao eixo central paramagnético).

Os dados obtidos por fotoluminescência de baixa temperatura confirmam as investigações realizadas através de *ESR* (Figura 77). Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em temperaturas onde o nitrogênio é líquido (77 °K). Somente centros do tipo T foram detectados nos espectros, com forte luminescência nas amostras que contém baixo conteúdo em nitrogênio e muito baixa nos carbonados MGC2 e MGC4 (praticamente inexistente). Estes dados foram confirmados também por espectroscopia do tipo *ESR* nesta mesma temperatura.

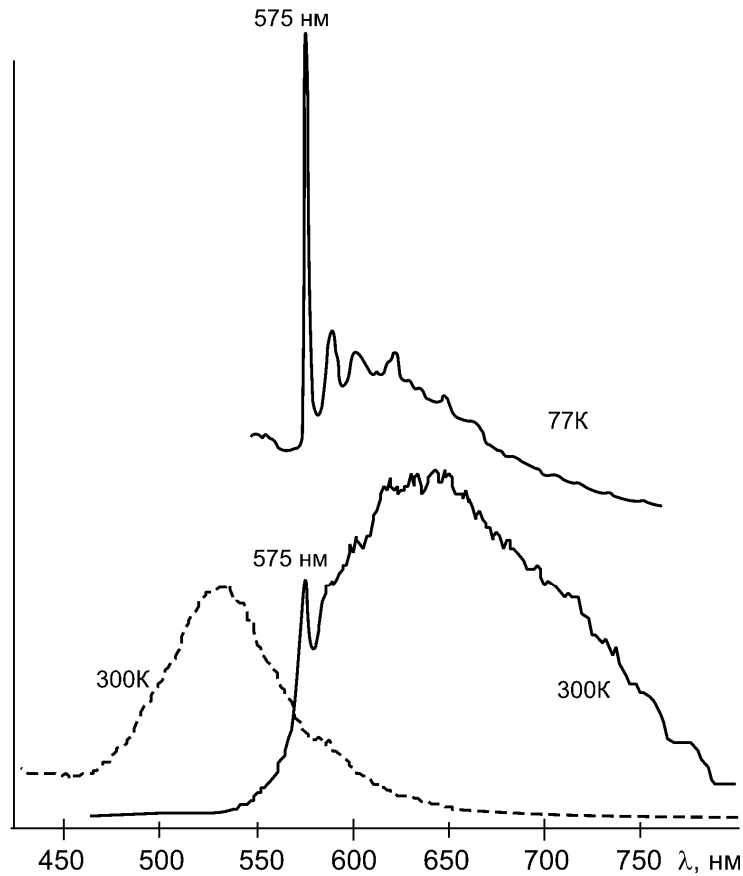


Figura 85 – Espectros de fotoluminescência dos carbonados MGC3 (linhas contínuas) e MGC2 (linha tracejada) nas temperaturas de 300 e 77 °K. Não foi plotado o espectro da amostra MGC2 (menor temperatura) pelo fato de que o pico do defeito T1 é praticamente inexistente.

VI.3.6 – Isótopos de carbono

Uma das características mais controversas para a origem dos carbonados relaciona-se a assinatura isotópica leve em carbono. A composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) é um registro fidedigno da fonte e dos processos de fracionamento (Kirkley 1998).

O padrão de distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ para carbonados diferem substancialmente com relação aos valores obtidos em diamantes monocristalinos e impactitos (*e.g.* Haggerty 1999) (Figura 86).

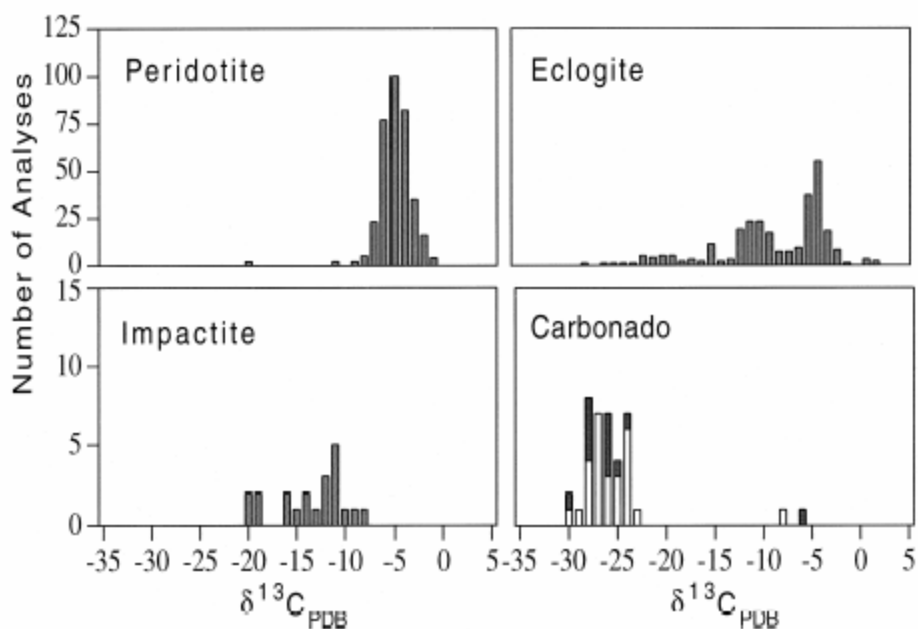


Figura 86 – Padrão de distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ para carbonados, impactitos e diamantes monocristalinos (paragênese peridotítica e eclogítica). Para o campo dos carbonados, coluna preta corresponde a carbonados da África Central, coluna branca corresponde a carbonados do Brasil. Retirado de De *et al.* (2001).

No presente estudo, foram determinadas as composições isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) em vários carbonados do rio Macaúbas, aos quais foram comparados com exemplares de Juína. Em algumas amostras, foram realizadas medições em diferentes partes, numa forma de se verificar variações pontuais (Figura 87 e Tabela 41).

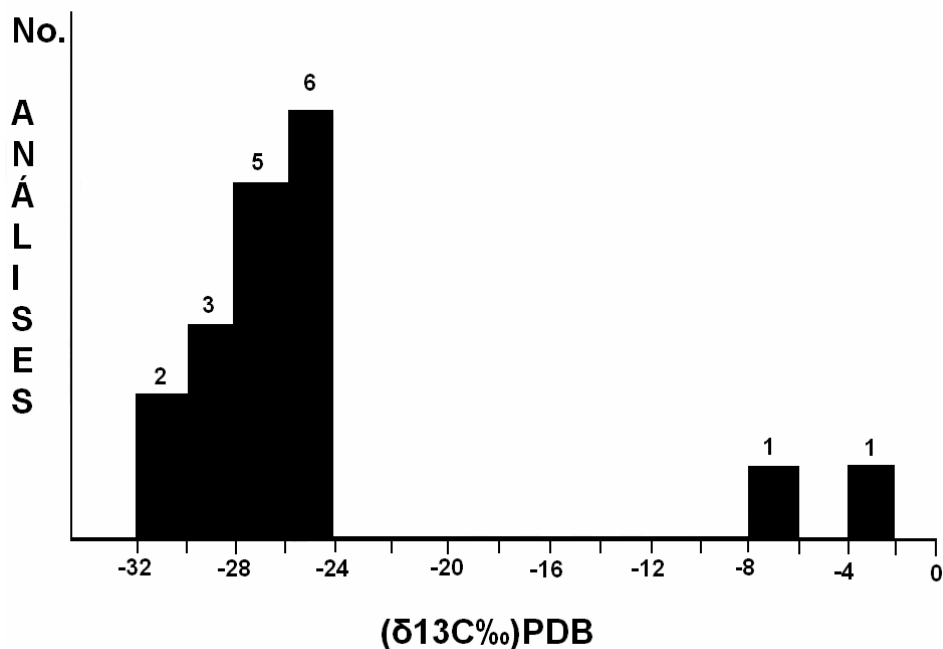


Figura 87 – Histogramas de distribuição dos isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) nos carbonados do rio Macaúbas.

Tabela 41 - Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)_{PDB} nos carbonados do rio Macaúbas e de Juína.

Amostra Rio Macaúbas	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$) _{PDB}	Amostra - Juína	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$) _{PDB}
MGC0-1	-25.1	MtGrC1-1	-23.9
MGC0-2	-24.4	MtGrC1-2	-25.6
MGC0-3	-25.2	MtGrC1-3	-31.8
MGC0-4	-24.9	MtGrC1-4	-26.8
MGC0-5	-25.2	MtGrC2	-29.7
MGC0-6	-27.6	MtGrC3	-28.7
MGC0-7	-27.7	MtGrC5	-23.0
MGC0-8	-28.5	-	-
MGC4-1	-30.1	-	-
MGC4-2	-31.1	-	-
MGC5-2	-26.2	-	-
MGC-6/2-1	-2.6	-	-
MGC-6/2-2	-6.2	-	-
MGC6/3	-24.6	-	-
MGC6/5	-26.6	-	-
MGC7/1	-28.4	-	-
MGC7/2	-28.0	-	-
MGC7/4	-28.7	-	-

A maioria absoluta dos carbonados do rio Macaúbas e de Juína possuem assinatura isotópica leve de carbono, variando de -23.9 a -31.1 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)_{PDB}. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos por vários trabalhos anteriores (e.g. Vinogradov *et al.* 1966, Orlov 1977, Galimov *et al.* 1985, Kagi *et al.* 1994, Milledge *et al.* 1996, Shelkov *et al.* 1997, De *et al.* 1998, 2001).

O carbonado MGC6 apresentou uma significativa variação isotópica em diferentes pontos da amostra, com valores extremos variando de -2.6 a -26.6 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)_{PDB}. Este dados indicam que a distribuição isotópica de carbono no carbonado MGC6 não é homogênea, sendo considerado evidência de flutuações no reservatório de carbono durante sua formação.

Para se verificar a validade na distribuição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$) dos carbonados e para o cálculo de temperatura de formação dos carbonados, algumas das amostras foram quebradas em fragmentos menores para análises pontuais de partes do centro e da periferia do mineral. A decomposição isotópica pirolítica baseia-se no fato de que durante a gênese dos diamantes (mono ou policristalinos), a temperatura de formação dos cristais

(independente da escala de grandeza) é um dos principais fatores responsáveis pelo fracionamento isotópico de carbono (Deines 2002).

O carbonado designado como MGCO foi quebrado em oito pequenas partes, sendo selecionado um grupo de seis destes fragmentos para análises isotópicas submetidas a diferentes ensaios termoquímicos.

- *Experimento 1: aquecimento das amostras a ~ 600°C (a seco)*. Análises comparativas foram realizadas aquecendo-se as amostras em diferentes intervalos de tempo, a partir das quais foram determinados os valores de distribuição isotópica. Os resultados são apresentados nas tabelas 42 a 44.

Tabela 42 - 1.5 horas de aquecimento

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento	Depois do aquecimento
MGC0-2	-24.4	-24.9
MGC0-5	-25.2	-24.5

Tabela 43 - 3 horas de aquecimento

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento	Depois do aquecimento
MGC0-2	-24.4	-23.7
MGC0-3	-25.2	-25.1
MGC0-5	-25.2	-25.7

Tabela 44 - 6 horas de aquecimento

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento	Depois do aquecimento
MGC0-6	-27.6	-26.3

- *Experimento 2: aquecimento das amostras a ~ 600°C (a seco) e tratamento com solução de KOH*. O ataque químico do carbonado pela solução de KOH visa a retirada de “impurezas” presentes nos espaços inter-poros que possam influenciar de alguma forma o padrão isotópico da amostra. Neste experimento, I) procedeu-se ao aquecimento das amostras, II) posterior ataque químico com solução normal a 4 moles de KOH e III) determinação dos valores de isótopos (tabelas 45 a 47).

Tabela 45 - 3 horas de aquecimento + 1.5 horas de ataque pela solução de KOH

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento / ataque por KOH	Depois do aquecimento/ ataque por KOH
MGC0-2	-24.4	-25.3

Tabela 46 - 3 horas de aquecimento + 3 horas de ataque pela solução de KOH

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento / ataque por KOH	Depois do aquecimento/ ataque por KOH
MGC0-3	-25.2	-25.3
MGC0-5	-25.2	-25.3

Tabela 47 - 6 horas de aquecimento + 4 horas de ataque pela solução de KOH

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}	
	Antes do aquecimento / ataque por KOH	Depois do aquecimento/ ataque por KOH
MGC0-6	-27.6	-27.9

- *Experimento 3: aquecimento escalonado em ambiente a vácuo, na presença de CuO.* A solução oxidante CuO visa a retirada de CO₂ da amostra, de forma que este gás não interfira no padrão isotópico do carbonado. Apenas a amostra MGC0-6 foi submetida a este teste (Tabela 48).

Tabela 48 - aquecimento escalonado (700 a 1000°C) em ambiente a vácuo, na presença de CuO.

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}				
	Antes do aquecimento na presença de CuO	Depois do aquecimento na presença de CuO			
		700°C	800°C	900°C	1000°C
MGC0-6	-27.6	-25.3	-27.5	-27.7	-27.5

- *Experimento 4: aquecimento escalonado no vácuo.* Foram observadas variações significativas no padrão isotópico dos carbonados MGC0-1, MGC0-4 e MGC0-6 devido à liberação de CO₂ durante os ensaios térmicos. Para averiguar tal efeito, determinou-se o padrão isotópico destas amostras a 600 e 900°C no vácuo (Tabela 49).

Tabela 49 - aquecimento escalonado no vácuo (600 a 900°C)

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\%$) _{PDB}			
	Método padrão	600°C sem vácuo	600°C com vácuo	900°C com vácuo
MGC0-1	-25.1	-23.8	-20.5	-20.6
MGC0-4	-24.9	-22.5	-	-20.5
MGC0-6	-27.6	-26.2	-25.3	-

- *Estimativas da temperatura de cristalização dos carbonados.* Pode-se estimar as temperaturas de cristalização dos carbonados através dos isótopos de carbono e CO₂ presentes nos carbonados (Mayer 1985), segundo a relação $1000 \ln \alpha = \delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) - \delta^{13}\text{C}(\text{C}_{\text{diamante}})$.

Nas amostras MGC0-1 e MGC0-4, os dados de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ e $\delta^{13}\text{C}(\text{C}_{\text{diamante}})$ foram determinados a 900°C , onde ocorre a perda total de CO_2 . Desta forma, pode-se calcular as temperaturas de cristalização do carbonado usando a equação citada anteriormente (Tabela 50).

Tabela 50 – Temperatura de cristalização do carbonado a partir de dados isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$.

Amostra	Valores de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$) _{PDB}		Relação de fracionamento (α)	Temperatura de cristalização ($^\circ\text{C}$)
	Padrão	No vácuo, a 900°C		
MGC0-1	-25.1	-20.6	1.0045	1050
MGC0-4	-24.9	-20.5	1.0044	1070

VI.3.7 – Inclusões fluido-gasosas

Inclusões fluido-gasosas são indicadoras diretas da composição química dos voláteis envolvidos na cristalização dos diamantes (Bulanova 1995). Por ser um campo pouco explorado no estudo do carbonado, até o presente não existe um procedimento padrão para análises desta natureza (*e.g.* Melton & Giardini 1974, Navon *et al.* 1998, Izraeli *et al.* 2001).

Melton & Giardini (1974) determinaram inclusões fluido-gasosas em diamantes brasileiros e africanos através de ensaios térmicos, seguido da identificação das fases gasosas usando espectrometria de massa. Segundo estes autores, os principais gases detectados foram H_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , O_2 , Ar e hidrocarbonetos C_1 - C_3 , cujas proporções variam de acordo com o tamanho, a morfologia e a cor dos diamantes. Cristais maiores seriam saturados em hidrogênio (com relação ao nitrogênio), ocorrendo o inverso para diamantes menores. Além disso, consideram a relação $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ como regulador das atividades entre fases silicatadas e metálicas no manto (principalmente ferro).

Experimentos similares foram realizados por Takaoka & Ozima (1978), comprovando que quase todos os gases inertes estiveram presentes na formação dos diamantes, cujas concentrações são similares a dos condritos e kimberlitos. Diamantes com inclusões de grafita possuem concentrações muito maiores destes gases.

Bartoshinsky *et al.* (1978a, b) estudaram as inclusões fluidas de alguns diamantes da Rússia, determinando estatisticamente as concentrações das fases gasosas $\text{N}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2 > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$, atribuindo as relações entre CO / CO_2 como fator principal para os processos de cristalização dos diamantes.

Navon *et al.* (1988), Schrauder & Navon (1994) e Izraeli *et al.* (2001) determinaram através de microsonda elerônica, que os componentes voláteis presentes nas inclusões contidas nos diamantes de pipes kimberlíticos africanos são muito similares àquelas determinadas anteriormente por Melton & Giardini (1974).

No âmbito desta tese, foram determinadas as inclusões fluido-gasosas de 12 amostras de carbonados do rio Macaúbas (MGC0-1 a MGC0-8 e MGC4-1). As composições dos gases presentes nos carbonados foram determinadas através espectrometria de massa, obtidas durante a realização de dois ensaios térmicos: *i)*

aquecimento em dois estágios (20-500 e 500-1000°C) e *ii*) aquecimento seqüenciado (20-300°C). Pelo fato de que os dois métodos apresentaram os mesmos resultados, os dados referentes a estes ensaios serão considerados em conjunto.

Os experimentos mostraram uma distribuição heterogênea dos carbonados com relação à liberação de gases durante os ensaios térmicos, mantendo padrões de distribuição similares aos observados em diamantes monocristalinos (*e.g.* Bartoshinsky *et al.* 1987a, b). A liberação de gases pelos carbonados possui uma temperatura limite a 600°C, ocorrendo um rápido decréscimo a partir desta. (Figura 88).

A quantidade total de gases liberados pelos carbonados varia de 1720 a 30.500 mg/g, o que corresponde a um volume de 25 a 400 vezes maior se comparados a diamantes monocristalinos (segundo as determinações de Bartoshinsky *et al.* 1987a, b).

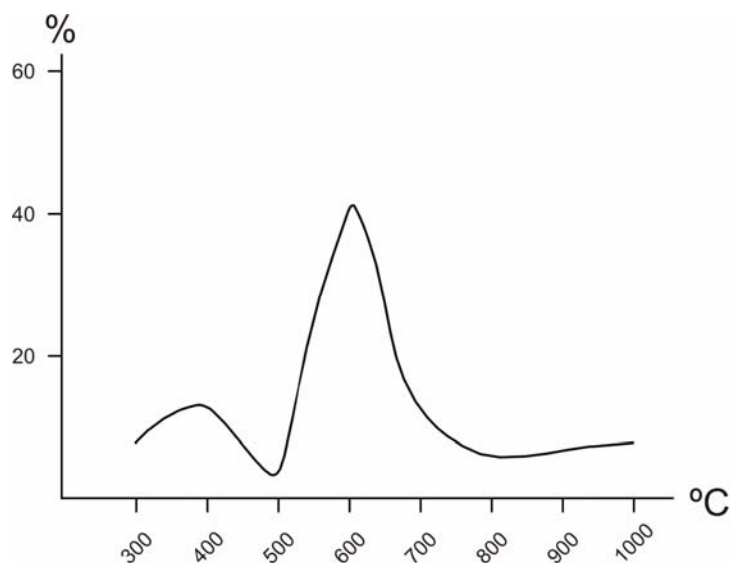


Figura 88 – Dinâmica de liberação de gases nos carbonados a partir do ensaio de aquecimento 20-1000°C.

De acordo com a abundância relativa em que ocorrem, as fases fluido-gasosas foram agrupadas em três subgrupos, dadas pelas seguintes relações: $[H_2O > CO_2 > CO] \gg [N_2, H_2] > [CH_4 > (C_2H_4 + C_2H_6) > (C_3H_6 + C_3H_8) > (C_4H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10})]$. O subgrupo H_2O-CO_2-CO compõem 96 a 99% do total de gases liberados.

Observou-se a predominância de CO_2 sobre CO em baixas temperaturas, ocorrendo o inverso para temperaturas superiores a 500°C, sendo detectadas concentrações anômalas de CO . O nitrogênio (N_2) predomina sobre H_2 , estando de acordo com os resultados de Melton & Giardini (1974) para pequenos cristais de diamante

Gases do subgrupo dos hidrocarbonetos (designados como $C_1 = CH_4$, $C_2 = C_2H_6 + C_2H_4$, $C_3 = C_3H_6 + C_3H_8$ e $C_4 = C_4H_8 + iC_4H_{10} + nC_4H_{10}$) apresentam uma predominância de isobutanos sobre n-butanos, cuja distribuição é considerada atípica para carbonos de origem orgânica (Rogozina 1983, Galimov *et al.* 1985).

Todas as fases gasosas presentes, à exceção do nitrogênio, possuem uma correlação direta entre si, sugerindo que são fases penecontemporâneas (Tabela 51).

N ₂	1												
H ₂	0	1											
CO	0	0.43	1										
CO ₂	0	0.87	0.54	1									
H ₂ O	0	0.66	0.36	0.89	1								
CH ₄	0	0.84	0.43	0.97	0.94	1							
C ₂ H ₄	0	0.41	0	0.72	0.90	0.82	1						
C ₂ H ₆	0	0.43	0	0.73	0.91	0.83	0.97	1					
C ₃	0	0.37	0	0.68	0.88	0.79	0.97	0.99	1				
C ₄ H ₈	0	0.41	0	0.69	0.87	0.80	0.97	0.99	0.99	1			
iC ₄ H ₈	0	0.38	0	0.71	0.90	0.80	0.96	0.98	0.98	0.97	1		
nC ₄ H ₈	0	0.31	0.31	0.62	0.91	0.72	0.95	0.88	0.88	0.90	0.91	1	

Tabela 51 – Razões de correlação entre as fases gasosas observadas no intervalo de 500-100°C.

Os dados referentes às fases gasosas dos subgrupos H₂O-CO₂-CO e C₁-C₂-C₃+C₄ obtidos nos carbonados foram plotados em diagramas ternários para comparação com gases determinados em diferentes tipos de rochas (segundo Pusharev 1997 e Pusharev *et al.* 2001). De acordo com as análises destes gráficos, os componentes gasosos que constituem os carbonados possivelmente são penecontemporâneos entre si (às exceções de uma certa quantidade de H₂O e de N₂) e saturados em CO (Figura 89 A-C)

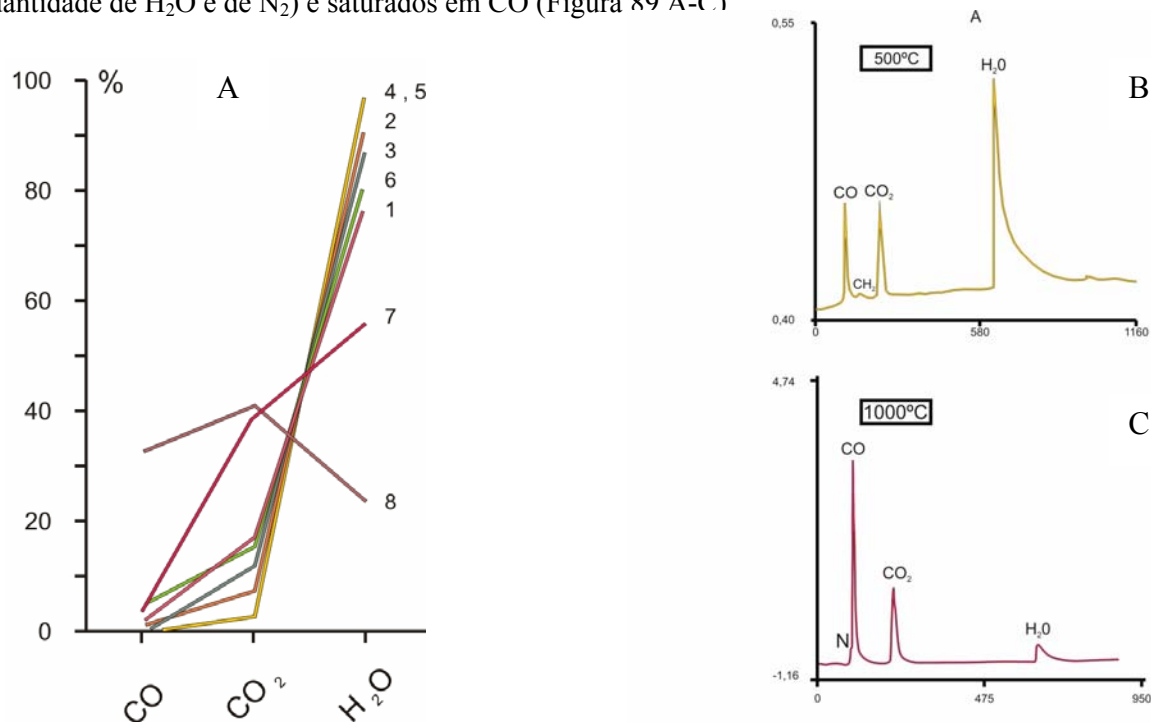


Figura 89 - Dinâmica de liberação de gases nos carbonados a partir do ensaio de aquecimento (A): 1 - 20 a 300°C, 2 - 300 a 400°C, 3 - 400 a 500°C, 4 - 500 a 600°C, 5 - 600 a 700°C, 6 - 700 a 800°C, 7 - 800 a 900°C, 8 - 900 a 1000°C. B e C: pirocromatogramas de dois estágios de aquecimento: 20 a 500°C e 500 a 1000°C.

De acordo com as temperaturas obtidas para liberação de monóxido de carbono, a formação dos carbonados se daria em temperaturas em torno de 1000°C, em condições mantélicas.

Segundo os dados de Rogozina (1983) e Galimov *et al.* (1985), a predominância de isobutanos sobre n-butanos sugerem uma fonte não-orgânica para o reservatório de carbono que foi cristalizado como carbonado (figuras 90 a 93).

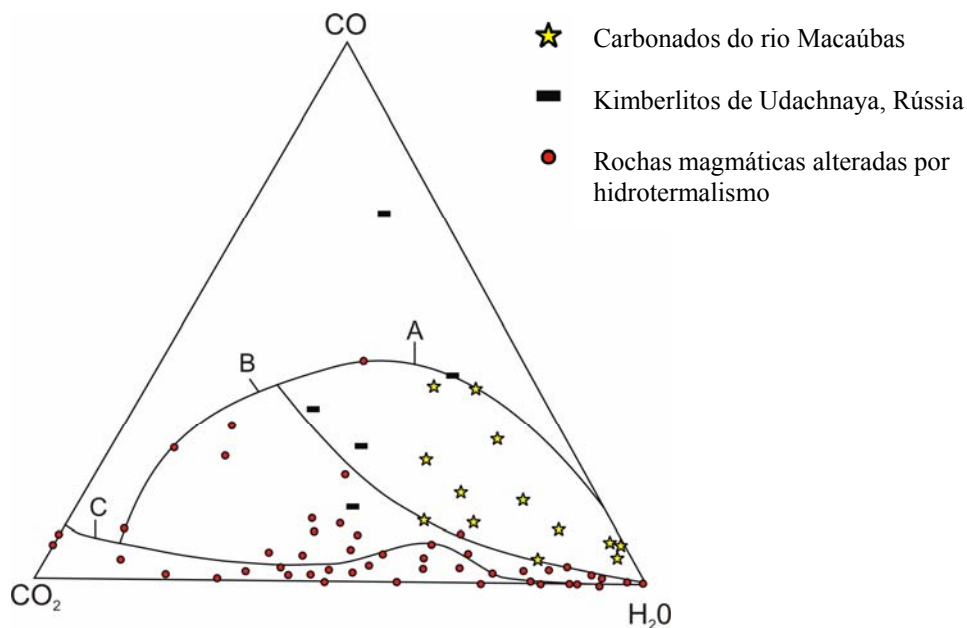


Figura 90 – Diagrama ternário CO₂-H₂O-CO onde foram plotados as concentrações destes gases em carbonados e demais rochas a partir de ensaios de aquecimento a 1000°C. A – rochas mantélicas, B – produtos da interação crosta-manto, C – rochas crustais (retirado e adaptado de Bartoshinsky *et al.* 1987a).

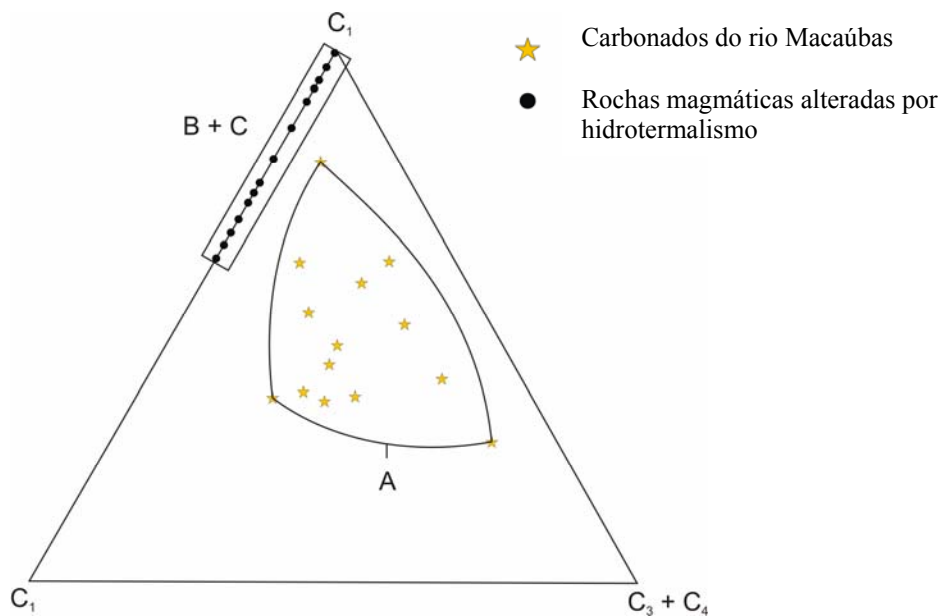


Figura 91 - Diagrama ternário do subgrupo dos hidrocarbonetos C₁-C₂-C₃₊₄. Concentrações destes gases em carbonados e magmatitos a partir de ensaios de aquecimento a 1000°C. A – rochas mantélicas, B – produtos da interação crosta-manto, C – rochas crustais (adaptado de Bartoshinsky *et al.* 1987a).

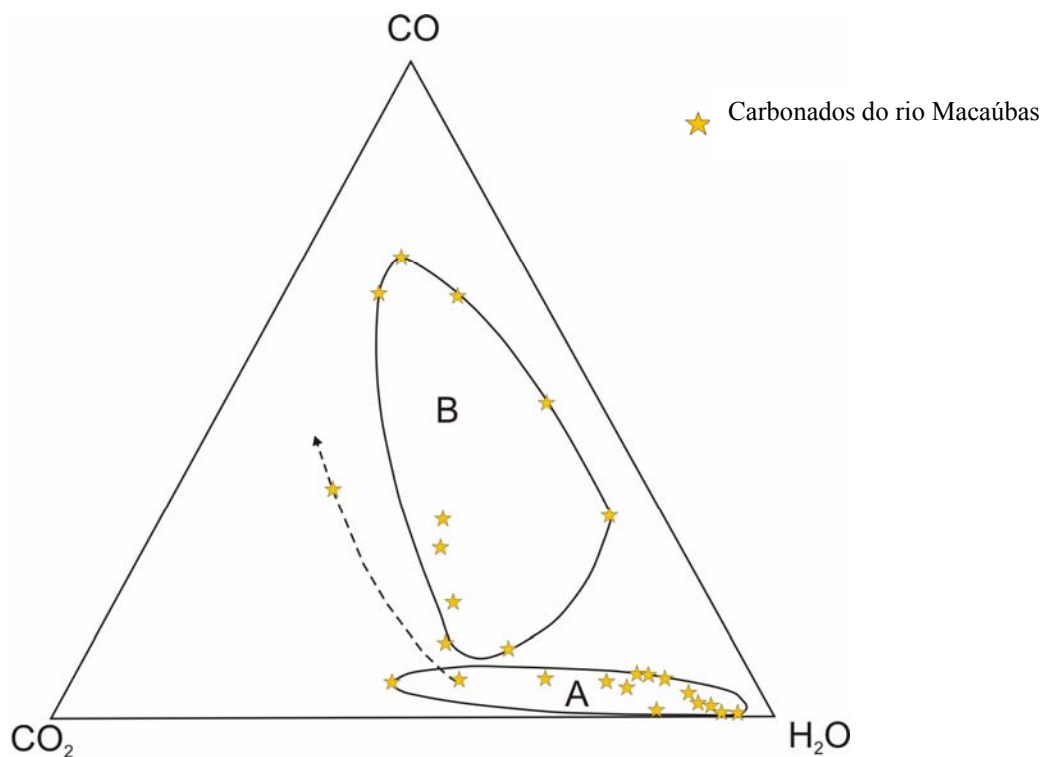


Figura 92 – Diagrama ternário CO₂-H₂O-CO onde foram plotados as concentrações destes gases em carbonados a partir de dois ensaios de aquecimento: A – 20 a 500°C e B – 500 a 1000°C (retirado e adaptado de Bartoshinsky *et al.* 1987a).

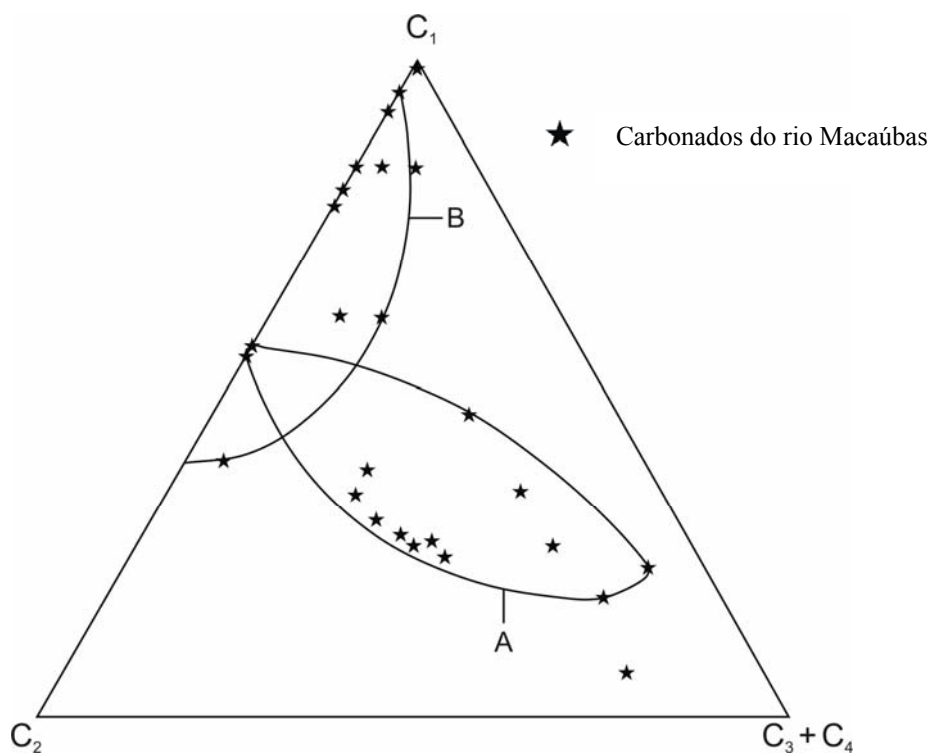


Figura 93 - Diagrama ternário do subgrupo dos hidrocarbonetos C₁-C₂-C₃₊₄ onde foram plotados as concentrações destes gases em carbonados a partir de dois ensaios de aquecimento: A – 20 a 500°C e B – 500 a 1000°C (retirado e adaptado de Bartoshinsky *et al.* 1987a).

VI.4 – Resultados obtidos por *FIB-TEM*

VI.4.1 – Introdução ao método

Desde sua criação, os métodos convencionais de análise por microscopia de transmissão eletrônica (*TEM*) foram limitados pela dureza dos materiais a serem investigados, requerendo o desenvolvimento de métodos de preparação especiais, que inviabilizavam a utilização desta técnica. Este fator limitou por um longo tempo as condições necessárias para análises usando *TEM* (Wirth 2004).

O feixe iônico de gálio (Ga) focado, ou simplesmente feixe iônico focado (*FIB*), foi desenvolvido na década de 1970 por pesquisadores da Universidade de Chicago e do Instituto de Graduação de Oregon (EUA), para retirada de seções muito finas do material a ser analisado (*foil*), independentemente da dureza da amostra. Esta técnica foi usada exclusivamente pela indústria de semi-condutores e pelo ramo da ciência dos materiais até o ano de 2002, quando foi adquirido um equipamento desta natureza para realização de análises voltadas para as geociências no GeoForschungsZentrum-Potsdam (Alemanha).

As informações obtidas através do método *FIB-TEM* possuem um alto valor qualitativo e quantitativo, uma vez que a resolução das imagens obtidas, devidamente acompanhadas de análises químicas, atingem até escalas atômicas. Para o caso específico de diamantes mono e policristalinos, este método permite a reconstrução de parte do ambiente e dos processos de formação destes minerais com base na obtenção de informações da estrutura, composição e paragéneses originais (Wirth 2005).

No presente estudo, quatro carbonados foram investigados usando *FIB-TEM*. As figuras 94 e 95 ilustram as etapas de preparação requeridas para este método.

A primeira etapa consiste no corte de uma parte da amostra por laser e no polimento desta superfície para observação no microscópio eletrônico de varredura (*SEM*). De acordo com as características preliminares levantadas pelo *SEM*, são selecionadas as regiões para a retirada do *foil* (Figura 94).

A região onde será extraído o *foil* é “protegida” da ação do feixe iônico focado (*FIB*) através de uma faixa de platina metalizada sobre a superfície plana da amostra. Dois cortes por *FIB* são feitos na parte anterior e posterior do *foil*, de forma a delimitar e a permitir a retirada do *foil* (Figura 95).

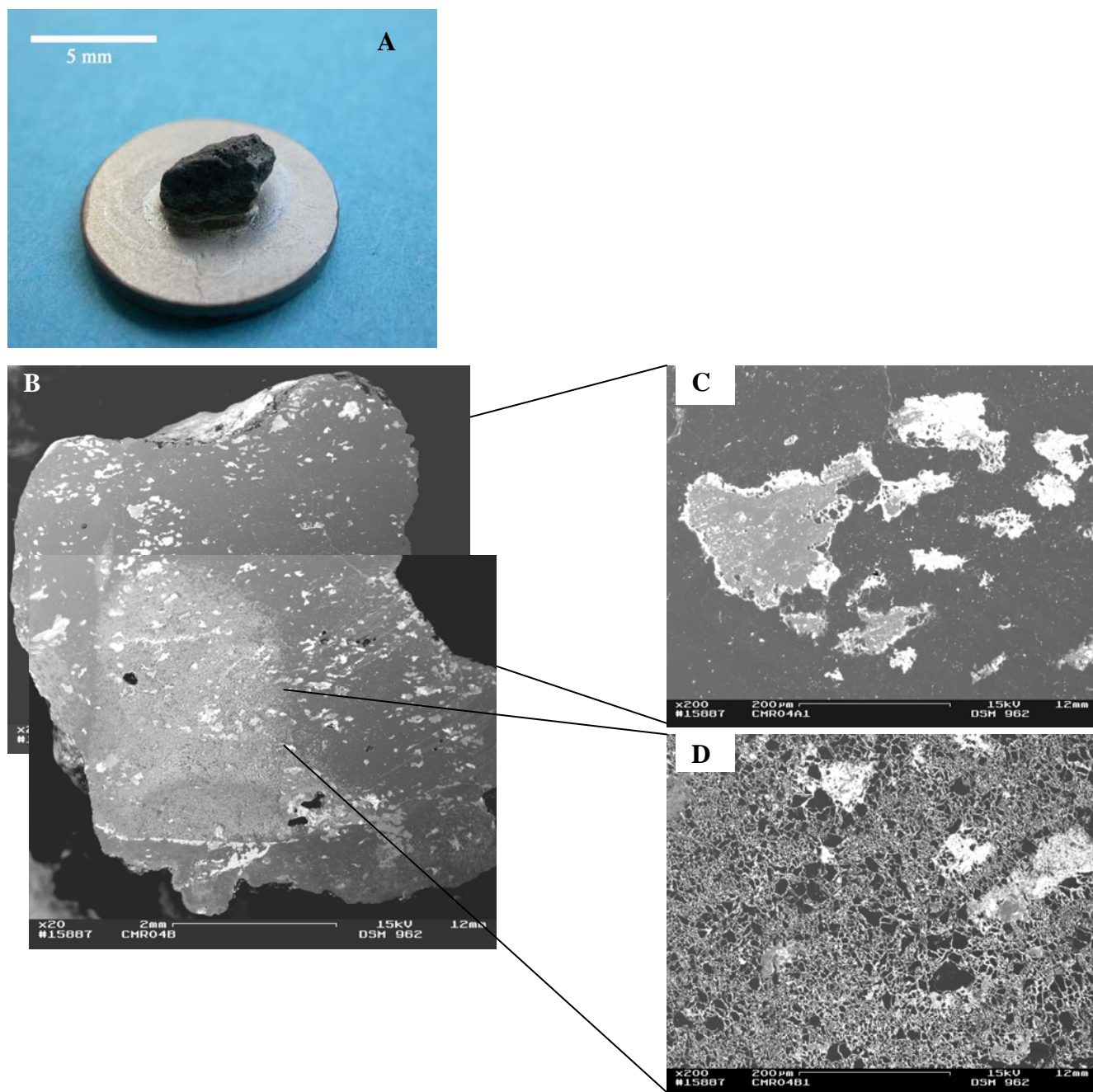


Figura 94 – Carbonado MGC12 cortado por laser (A) e posteriormente polido para observação no *SEM* (B). No modo de elétrons secundários (C e D), resalta-se a presença de inclusões dada pela diferença de coloração entre as porções claras (inclusões) e escuras (matriz do carbonado). As imagens obtidas por *SEM* serviram como suporte para a seleção das partes onde seriam retirados os *foils* (método *FIB*), para investigação detalhada utilizando *TEM*.

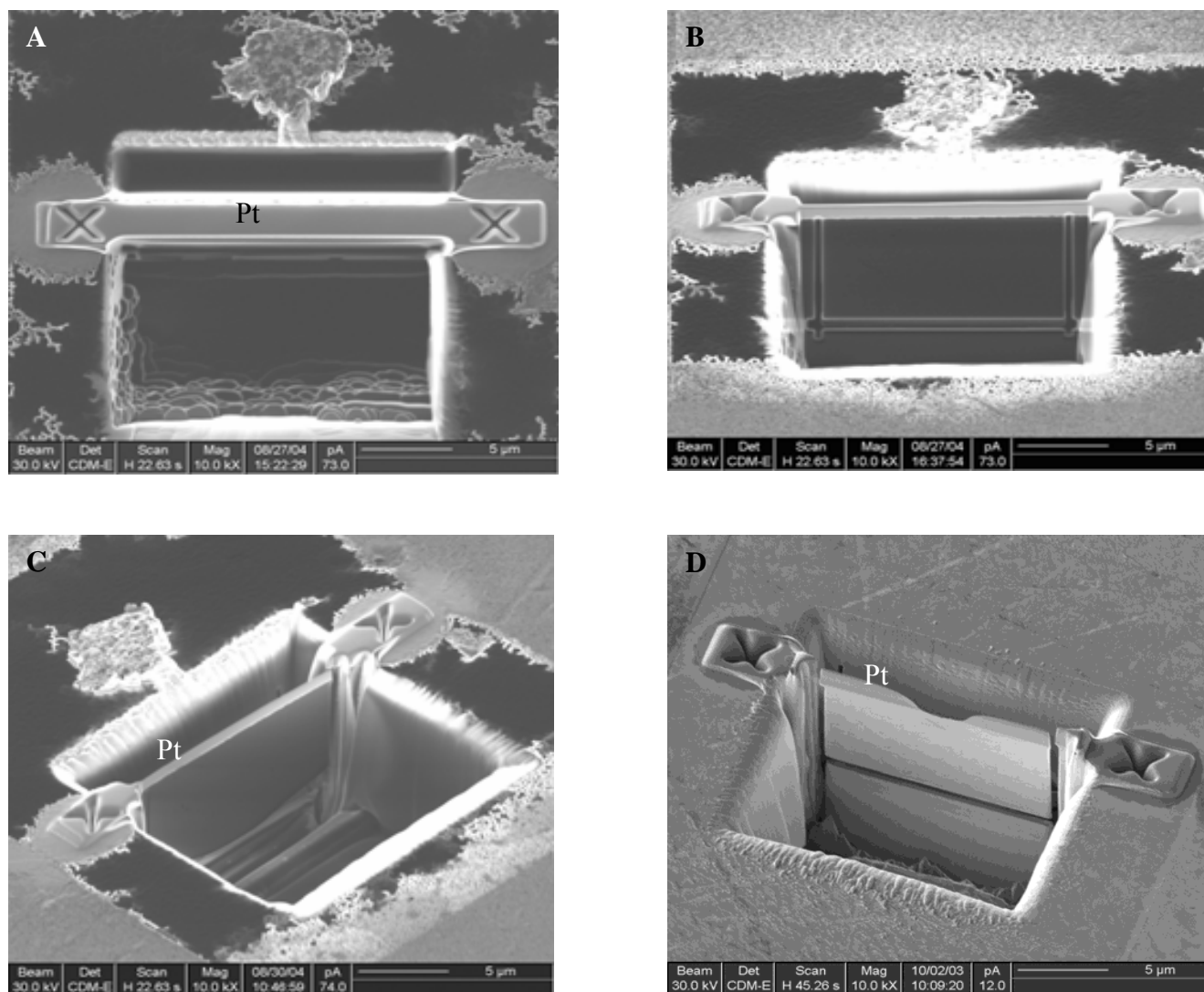


Figura 95 – Imagens de elétrons secundários (*SEM*) mostrando as etapas do processo de preparação e extração do *foil* (segundo Wirth 2004, 2005). A – deposição da película de platina na superfície onde será retirado o *foil*. A cobertura de platina serve para proteger a superfície da ação do *FIB*. Corrente de gálio de alta amperagem (2700 pA) aplicada na parte anterior e posterior da superfície coberta por platina delimitam a região do *foil*. B – forte contraste superficial devido a redeposição de diversos materiais. C – a amostra é inclinada de 45° com relação ao feixe de íons para desgaste até atingir a espessura de 500 nm. As bordas são perfuradas de modo a permitir a retirada do *foil*. D – polimento final do *foil* a 120 nm. Nesta etapa, o fragmento está completamente livre para ser pinçado com auxílio de um microscópio ótico. A preparação final para análises no *TEM* compreende a cobertura do *foil* com uma película de carbono.

VI.4.2 – Textura, estrutura interna, inclusões e paragêneses

Foram estudados quatro carbonados pelo método *FIB-TEM*, através de dez *foils*. Os resultados são sumarizados nas tabelas 52 e 53.

Amostra	Foil	Características principais	Inclusões determinadas numa mesma cavidade:
MGC11	# 769	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da superfície do grão; - tamanho dos grãos aumenta da superfície (poucos μm) para o interior da amostra ($< 1 \mu\text{m}$); - forma irregular dos grãos de diamantes com várias cavidades interconectadas e poros vazios; - caolinita preenchendo as bordas de contato entre os grãos de diamante, juntamente com fases de Cr + Fe; - baixa densidade de deslocamento interno; - a região de junção de alguns grãos de diamante apresentam contatos de baixo ângulo. 	<p>Inclusões determinadas numa mesma cavidade:</p> <ul style="list-style-type: none"> - apatita, CaSO_4, BaSO_4, quartzo
	# 771	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da superfície do grão; - baixa densidade de deslocamento interno; - bordas de contato retas e irregulares (“zig-zag”); - maior espaço entre os grãos, fisicamente separados (vários nm). Preenchimento somente por caolinita; - diminutas inclusões (muito menores que $\ll 1 \mu\text{m}$); - inclusões formadas por fases sólidas e/ou gasosas (estas últimas escaparam durante a preparação a vácuo); - inclusões das fases sólidas menores que 1000 nm; - a interface entre as cavidades e os grãos de diamante são irregulares 	<ul style="list-style-type: none"> - quartzo, CaSO_4, mica, BaSO_4, apatita, Fe-mica; - carbonato, KCL contendo Ca, Ba, Ce e Fe.
	# 772	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da superfície do grão; - grandes cristais (5 a 10 μm) de diamante formados por um mosaico de pequenos grãos (constituídos por cristais menores); - bordas de contato retas e irregulares (“zig-zag”); - baixa densidade de deslocamento interno. Alguns deslocamentos apresentam estrutura entrelaçada associada a bordas de contato de baixo ângulo; - inclusões muito pequenas no interior dos grãos de diamante. São constituídas por soluções sólidas e/ou fases fluido-gasosas. 	<p>Inclusões determinadas numa mesma cavidade:</p> <ul style="list-style-type: none"> - zircão idiomórfico + Pb; - solução sólida entre carbonatos de Ca + Ba; - quartzo; - mica; - apatita; - ZnO + PbO.

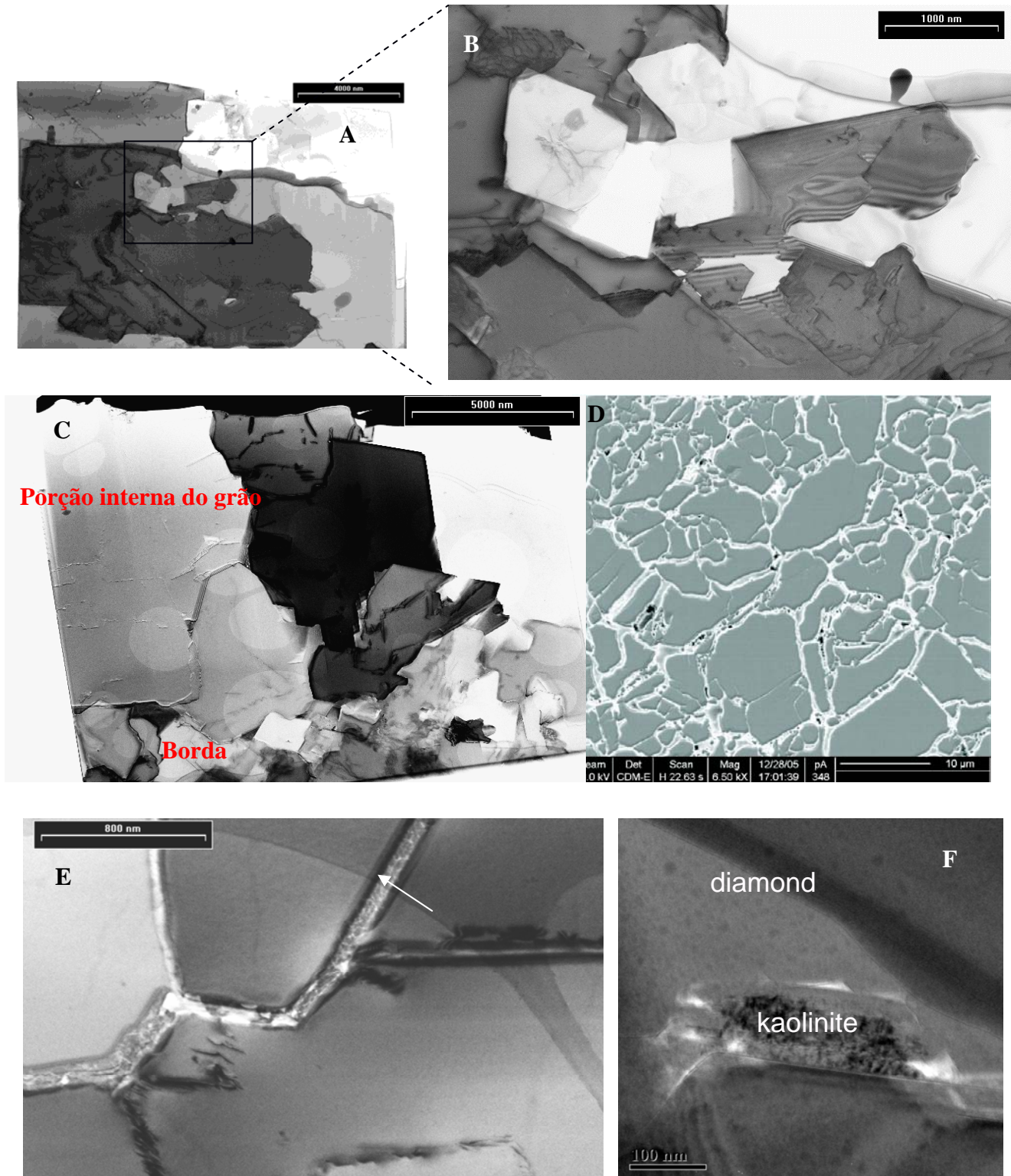
Tabela 52 – Principais características dos *foils* do carbonado MGC11 analisados pelo método *FIB-TEM*.

Amostra	Foil	Características principais	Inclusões determinadas numa mesma cavidade:
MGC12	# 796	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da superfície polida do grão; - grandes cristais de diamante (em torno de 10 μm) numa matriz contendo grãos menores (< 1 μm); - formas irregulares dos grãos de diamantes; - bordas de contato retas e irregulares (“zig-zag”); - alta densidade de deslocamento interno, evidenciado por um expressivo número de deslocamentos lineares; - cavidades ao longo da junção dos grãos de diamante; - caolinita preenchendo as bordas de contato entre os grãos de diamante; 	<ul style="list-style-type: none"> - silicatos - <i>sheet</i> silicatos (1.02 nm); - florencita + BaSO₄ + PbS. - Plaquetas de nitrogênio associadas aos deslocamentos lineares.
MGC13	# 799	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da superfície polida do grão; - grandes cristais de diamante (maior em torno de 20 μm) numa matriz contendo grãos menores (< 1 μm); - a interface entre as cavidades e os grãos de diamante são irregulares; - baixa densidade de deslocamento interno; - bordas de contato retas e irregulares (“zig-zag”); - diminutas inclusões (muito menores que 500 nm) formadas por fases sólidas e/ou gasosas (estas últimas escaparam durante a preparação a vácuo); 	<ul style="list-style-type: none"> - <i>sheet</i> silicatos + titanita + quartzo; - <i>sheet</i> silicatos + quartzo.
MGC14	# 825	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foils</i> retirados a partir do centro do grão polido; - grandes cristais (5 a 10 μm) de diamante com reflexão avermelhada devido a <i>sheet</i> silicatos + quartzo; 	<ul style="list-style-type: none"> - KCl; - nanocristais de Al₂O₃; - silicatos contendo Ca-Al-K-Fe-Ti.
	# 826	<ul style="list-style-type: none"> - bordas de contato retas e irregulares (“zig-zag”); 	
	# 827	<ul style="list-style-type: none"> - baixa densidade de deslocamento interno; - inclusões menores que 500 nm. 	
	# 830	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir do centro do grão polido; - mesmas características dos <i>foils</i> # 825, 826 e 827; - <i>sheet</i> silicatos preenchendo cavidades e ao longo das bordas. 	<ul style="list-style-type: none"> - nanocristais de Al₂O₃; - silicatos de Al-Cl-K-Ca-Ti-Fe.
	# 832	<ul style="list-style-type: none"> - <i>foil</i> retirado a partir da borda do grão polido; - mesmas características do <i>foil</i> # 830; - presença de óxidos de Fe ao longo dos contatos entre os grãos. 	<ul style="list-style-type: none"> - KCl + S.

Tabela 53 – Principais características dos *foils* dos carbonados MGC12-14 analisados pelo método *FIB-TEM*.

As imagens obtidas por *TEM* mostram que a grande maioria das superfícies de contato entre os grãos de diamante são retilíneas e extremamente irregulares, mantendo um padrão do tipo *network* ou em mosaico de grãos (Figura 96, A e B). Para o *foil* # 769, observou-se que o tamanho dos grãos aumenta a partir da superfície (porção mais externa) para o interior da *foil* (Figura 96C). Por vezes, os grãos são bastante espaçados entre si, preenchidos por caolinita, florencita, mica e quartzo (Figura 96 – D, E e F).

Figura 96 – Principais texturas nos carbonados



As inclusões encontradas no interior dos grãos individuais ocupam uma pequena área (< 500 nm) e são formadas por fases sólidas e fluido-gasosas. Estas últimas são perdidas durante o processo de preparação da amostra no vácuo e não puderam ser caracterizadas.

As inclusões encontradas numa mesma cavidade são formadas por soluções sólidas entre diversos elementos e representam as paragêneses minerais dos carbonados. São formadas por carbonatos de Ca e Ba, cloretos (principalmente KCl), soluções sólidas silicatadas (Ca, Al, K, Fe, Ti), sulfetos e óxidos de Pb e Zn (figuras 97-99).

O nitrogênio ocorre na forma de plaquetas orientadas segundo deslocamentos internos, formando um grupo a parte de inclusões nos carbonados (Figura 100). Estas plaquetas de nitrogênio ocorrem somente sob condições mantélicas, denotando longo tempo para sua formação (Milledge & Mendellsohn 1995). Os deslocamentos internos são observados na forma de estruturas lineares e alongadas, contínuas ou não, podendo também se apresentar com traço sinuoso e bordas serrilhadas. Segundo Orlov (1977), estas estruturas são características de cisalhamento sob altas temperaturas, orientadas segundo a direção do esforço.

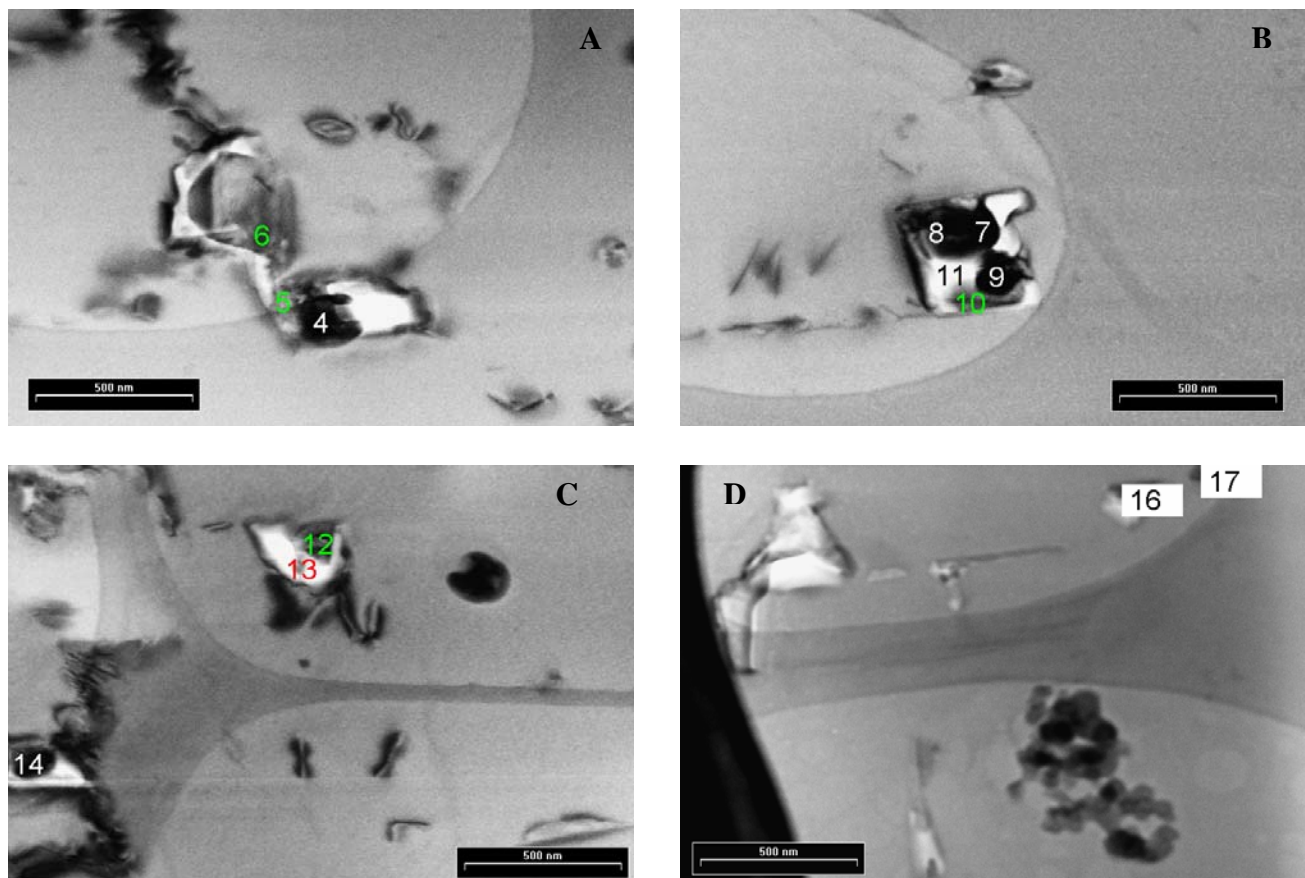


Figura 97 – Inclusões presentes no carbonado MGC11, *foil* 771: **A)** 4 – apatita, 5 – BaSO₄ + CaSO₄, 6 – quartzo; **B)** 7 e 8 – quartzo, 9 – apatita, 10 - indeterminada, 11 – indeterminada; **C)** 12 – clorita, 13 – Si+K+Ca+Fe+Ba+Ce, 14 – CaCO₃; **D)** 16 - Si+K+Ca+Fe+Ba, 17 - Si+K+Ca+Fe+Ba.

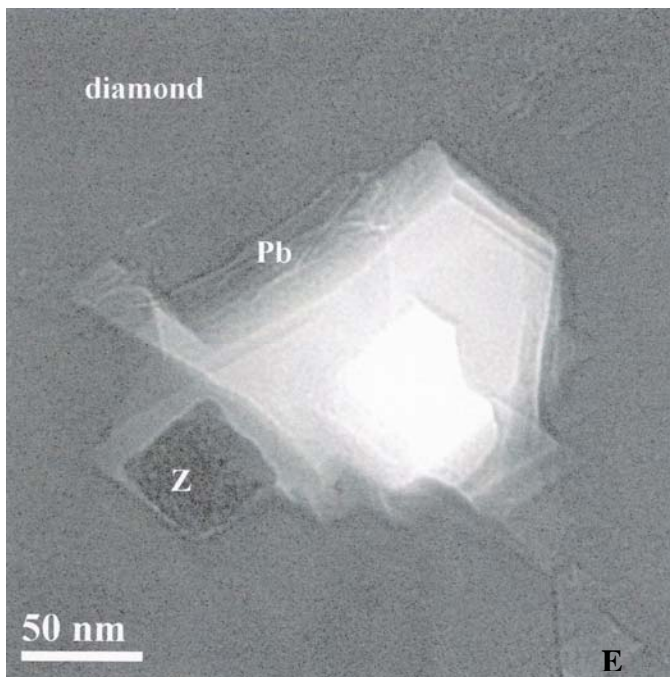
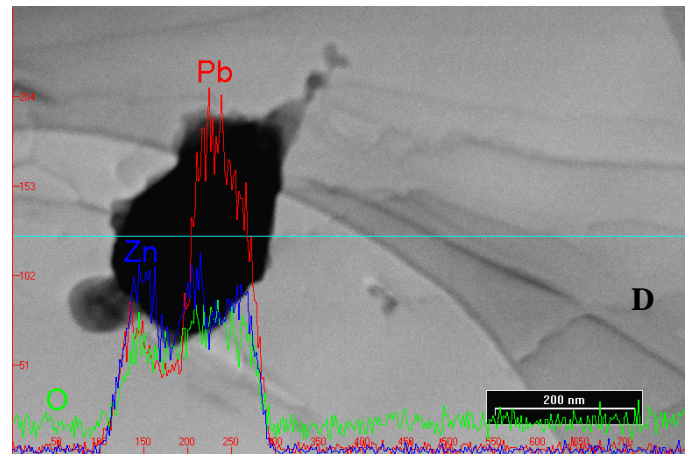
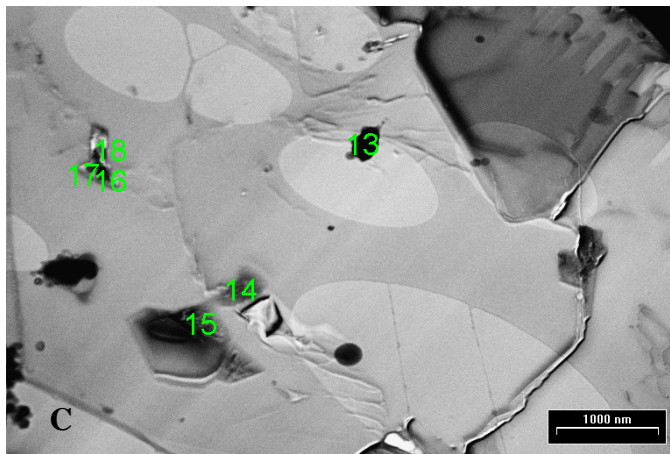
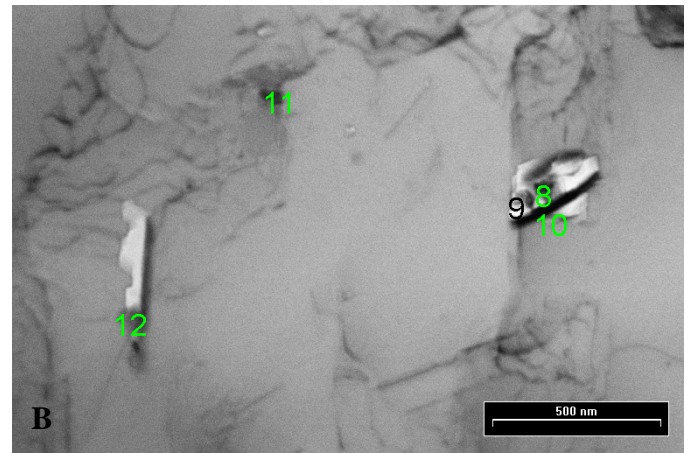
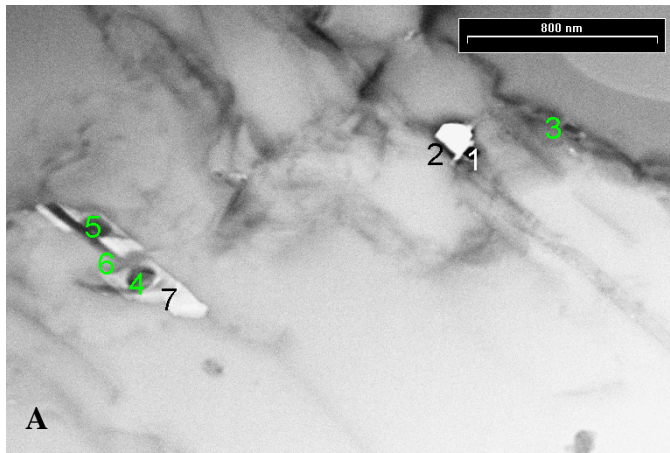


Figura 98 - Inclusões presentes no carbonado MGC11, *foil* 772: **A**) 1 – zircão, 2 – Pb, 3 – clorita, 4 – Ca+Si+O+Ba+Fe+Al, 5 – quartzo, 6 – mica (?), 7 – muscovita; **B**) 8 – quartzo, 9 – apatita, 10 – Si+Ba+Ca+K+Fe+S+Mg+Al, 11 – flogopita (?), 12 – flogopita (?); **C**) 13 – (Pb+Zn)O, 14 – caolinita, 15 – caolinita, 16 – apatita, 17 – quartzo, 18 – Si+Al+K+Mg; **D**) Linha de varredura química ao longo da inclusão 13, usando difração de raios X nas intensidades Pb K α , Zn K α e O K α ; **E**) Detalhe da região compreendida entre as inclusões 1 e 2. A área de borda é formada por uma solução sólida de Pb juntamente com um cristal de zircão idiomórfico

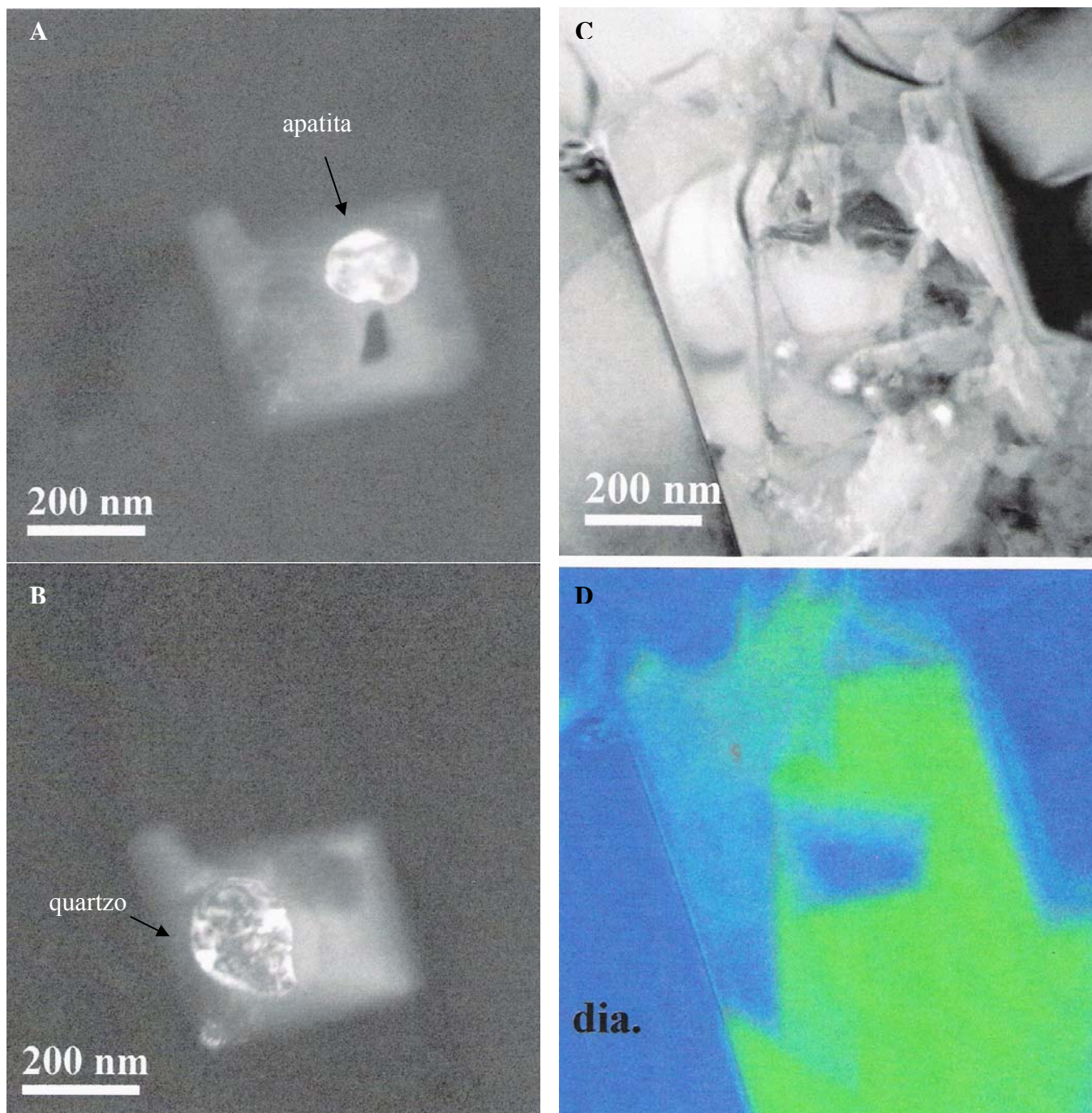


Figura 99 – Soluções sólidas observadas numa mesma cavidade: A) apatita e B) quartzo (*foil 771*); *foil 772*, C) microinclusão na matriz do grão de diamante que constitui o carbonado, D) mapa de distribuição dos elementos químicos usando difração de raios X nas intensidades Ca $K\alpha$, C $K\alpha$ e O $K\alpha$ para imageamento. Devido a espessura homogênea do *foil*, as concentrações dos elementos correspondem às intensidades das colorações da imagem. C → azul, Ca + O → verde.

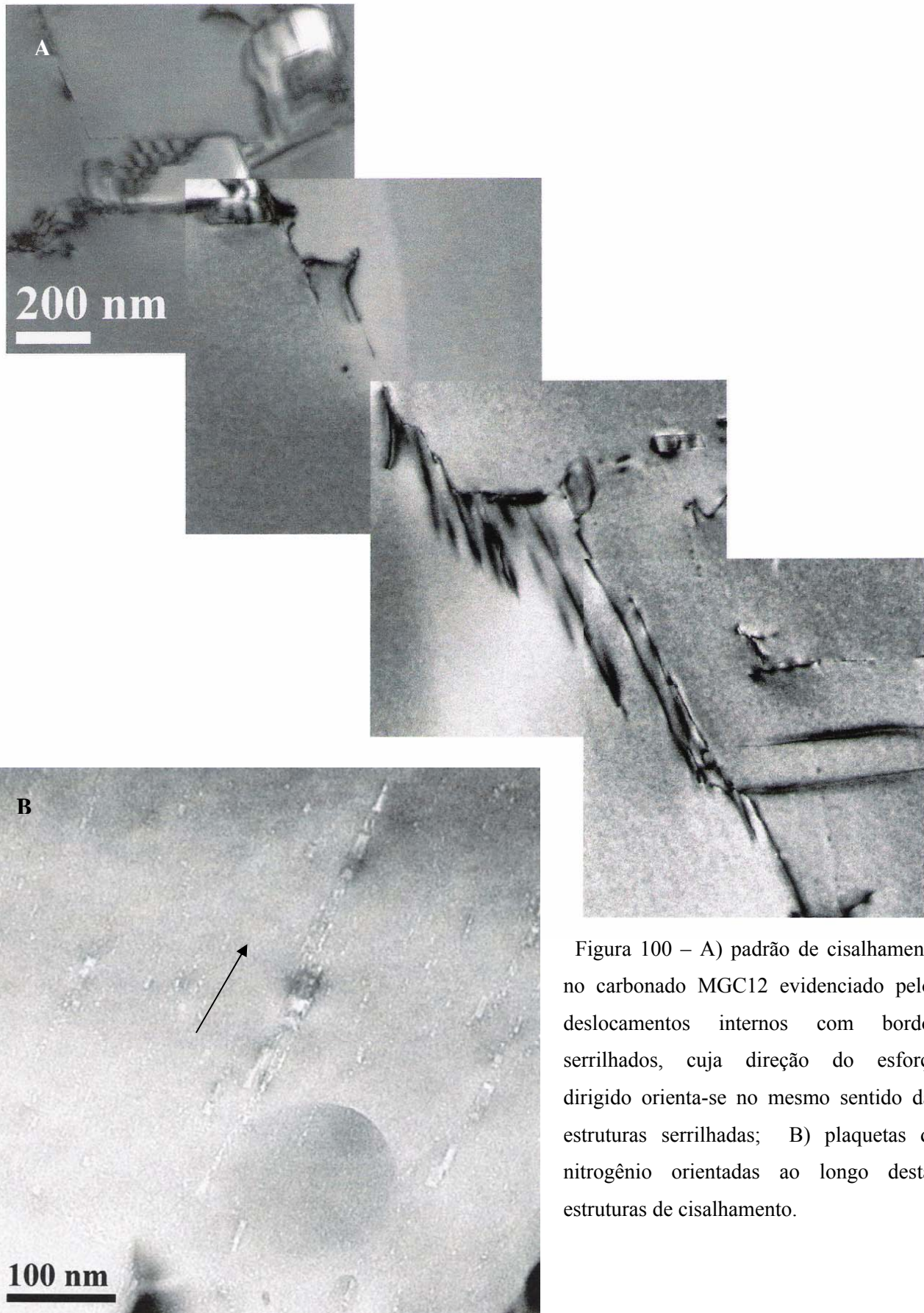


Figura 100 – A) padrão de cisalhamento no carbonado MGC12 evidenciado pelos deslocamentos internos com bordos serrilhados, cuja direção do esforço dirigido orienta-se no mesmo sentido das estruturas serrilhadas; B) plaquetas de nitrogênio orientadas ao longo destas estruturas de cisalhamento.

VI.5 - Resumo geral sobre os levantamentos realizados nos carbonados da bacia do rio Macaúbas:

Foram recuperados 17 carbonados provenientes da bacia do rio Macaúbas, totalizando 56.97ct em peso.

A morfologia externa dos carbonados, de um modo geral, é bastante irregular, não possuindo forma cristalográfica definida, à exceção do carbonado MGC19, proveniente do rio Jequitinhonha, o qual possui forma octaédrica.

Foram realizados estudos em laboratório através da análise total da amostra (institutos de Geologia de Komi/Moscow, Rússia) e pelo método *FIB-TEM* (GeoForschungsZentrum-Potsdam, Alemanha).

O método de análise total da amostra se baseou na caracterização da estrutura interna, minerais e associações de fases minerais presentes nos carbonados, Elementos Terras Raras (ETR), conteúdo de nitrogênio, isótopos de carbono e inclusões fluido-gasosas.

– Estrutura interna: a matriz dos carbonados é composta por grãos micrométricos de diamante, ocorrendo como cristais únicos ou como uma associação de microcristais. Os grãos individuais são representados por octaedros, cujas faces apresentam indícios de mais de um período de crescimento e/ou dissolução. Adicionalmente, os microcristais de diamante exibem vários planos de clivagens, provavelmente devido a influência dos processos de abrasão mecânica. Quando ocorrem associados, os microcristais agrupam-se em blocos e possuem textura granular. A descoberta de chaoíta e de lonsdaleíta nos carbonados estudados é de especial importância, uma vez que ambos são encontrados em impactitos e, no caso específico da chaoíta, descrita recentemente também em rochas metamórficas de alto grau.

– Minerais e associações de fases minerais nos carbonados: foram identificados 82 espécies, das quais 27 constituem-se de ligas metálicas, 9 de sulfetos, 3 pertencem ao grupo dos halitos, 16 aos grupos dos óxidos e hidróxidos, 12 silicatos e aluminossilicatos e 15 sais.

As ligas metálicas estão presentes nos carbonados MGC0, MGC1 e MGC3 como películas nas superfícies dos microcristais de diamantes, formando soluções sólidas entre si, raramente ocorrendo como metais nativos. Os principais metais contidos nos carbonados são o ferro (30%), cobre (18%), níquel e cromo (11%).

A composição dos sulfetos apresenta uma grande variação entre o conteúdo de Fe, Ni, Cu, Pb e Ag.

Dentre óxidos e hidróxidos, a goethita constitui o mineral mais comum, preenchendo os espaços intersticiais, seguida de rutilo. Outros minerais e fases associadas aos óxidos possuem composição que foram consideradas como pertencentes ao grupo dos espinélios. As fórmulas empíricas calculadas são interpretadas como soluções sólidas entre quatro *end members* principais: magnetita-cromita-gahnita-ulvoespinélio, struverita-ilmenorutilo e raramente óxido de antimônio.

Os aluminossilicatos são formados por minerais do grupo das micas (muscovita-celadonita) e outras fases minerais, principalmente caolinita e allophana. Estes minerais ocorrem preenchendo cavidades ou como lamelas individuais localizadas nos interstícios de agregados de diamantes.

O zircão adquire especial significado pela diversidade de forma e abundância com que ocorre. Foram determinados 18 componentes oriundos de soluções sólidas observadas nos zircões, as quais se baseiam nas relações entre quatro *end members*: zircão-baddeleyita-rutilo-westita. O conteúdo relativo destes minerais são dados por zircão-baddeleyita-rutilo-westita-demais “fases minerais”.

Os fosfatos apresentam um complexo desenvolvimento de soluções sólidas entre diferentes *end members*. As composições químicas das soluções sólidas formadas entre os fosfatos e os aluminofosfatos, baseiam-se principalmente nas relações entre xenotímio-florencita, monazita-florencita, monazita-aluminofosfatos de Ca-Ba-Sr-Pb, florencita-aluminofosfatos de Ca-Ba-Sr-Pb (série da plumbogummita).

– Elementos Terras Raras (ETR): o enriquecimento dos carbonados em ETR relaciona-se, principalmente, aos minerais do grupo dos fosfatos e de zircões, sendo registradas concentrações de 100 a 10.000 vezes o acima dos valores observados em diamantes monocristalinos.

– Nitrogênio: os dados obtidos por luminescência/fotoluminescência, corroborados por *EPR* e *ESR*, evidenciam dois grupos de carbonados. O primeiro, compreende os carbonados MGC2 e MGC4, os quais são enriquecidos em nitrogênio. O segundo grupo agrega os carbonados MGC0, MGC1 e MGC3, que possuem um conteúdo relativamente baixo de nitrogênio. A concentração dos centros P1 nas amostras do primeiro grupo é aproximadamente 10 vezes maior que nos carbonados empobrecidos em nitrogênio.

– Isótopos de carbono: a maioria absoluta dos carbonados do rio Macaúbas possuem assinatura isotópica leve de carbono, variando de -23.9 a -31.1 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)_{PDB}. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos por vários trabalhos anteriores. Contudo, o carbonado MGC6 apresentou uma significativa variação isotópica em diferentes pontos da amostra, com valores extremos variando de -2.6 a -26.6 ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$)_{PDB}. Estes dados indicam que a distribuição isotópica de carbono no carbonado MGC6 não é homogênea, sendo considerado evidência de flutuações no reservatório de carbono durante sua formação.

O cálculo da temperatura de formação dos carbonados foi feito através de quatro ensaios de decomposição isotópica pirolítica, revelando valores em torno de 1050 e 1070°C para duas amostras estudadas.

– Inclusões fluido-gasosas: são indicadoras diretas da composição química dos voláteis envolvidos na cristalização dos diamantes. Segundo a abundância relativa em que ocorrem, as fases fluido-gasosas foram agrupadas em três subgrupos, dadas pelas seguintes relações: $[\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{CO}] \gg [\text{N}_2, \text{H}_2] > [\text{CH}_4 > (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) > (\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) > (\text{C}_4\text{H}_8 + i\text{C}_4\text{H}_{10} + n\text{C}_4\text{H}_{10})]$. O subgrupo H₂O-CO₂-CO compõem 96 a 99% do total de gases liberados.

Os componentes gasosos que constituem os carbonados possivelmente são penecontemporâneos entre si (às exceções de uma certa quantidade de H₂O e de N₂), sendo saturados em CO. De acordo com as temperaturas obtidas para o monóxido de carbono, a formação dos carbonados se daria em temperaturas em torno de 1000°C,

em condições mantélicas. A predominância de isobutanos sobre n-butanos sugerem uma fonte não-orgânica para o reservatório de carbono que foi cristalizado como carbonado.

Os resultados obtidos por *FIB-TEM* basearam-se na textura, estrutura interna, inclusões e paragêneses.

A grande maioria das superfícies de contato entre os grãos de diamante é retilínea e extremamente irregular, mantendo um padrão do tipo *network* ou em mosaico de grãos, ocorrendo também uma diminuição da granulação em direção ao interior da amostra. Os principais minerais que preenchem os espaços inter-grãos são caolinita, florencita, mica e quartzo.

As inclusões encontradas numa mesma cavidade são formadas por soluções sólidas entre diversos elementos e representam as paragêneses minerais dos carbonados. São formadas por carbonatos de Ca e Ba, cloretos (principalmente KCl), soluções sólidas silicatadas (Ca, Al, K, Fe, Ti), sulfetos e óxidos de Pb e Zn.

O nitrogênio ocorre na forma de plaquetas orientadas segundo deslocamentos internos, formando um grupo a parte de inclusões nos carbonados. Estas plaquetas de nitrogênio ocorrem somente sob condições mantélicas, denotando longo tempo para sua formação. Os deslocamentos internos são observados na forma de estruturas lineares e alongadas, contínuas ou não, podendo também se apresentar com traço sinuoso e bordas serrilhadas, sendo características de cisalhamento sob altas temperaturas, orientando-se segundo a direção do esforço.