

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Maria Augusta
Pasquali E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 13 / 10 / 92

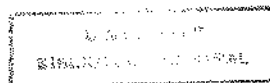

ORIENTADOR

Prof. Dr. Antonio Celso F. de Arruda, orientador

SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPUREZAS
NO QUARTZO NATURAL - APLICAÇÃO DE
MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA PARA
EXTRAÇÃO DE INCLUSÕES FLUIDAS

Publicação

FEM 37/92





UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de : MESTRADO

Título da Tese : SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IMPUREZAS NO
QUARTZO NATURAL - APLICAÇÃO DE MÉTODOS
DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA PARA EXTRAÇÃO
DE INCLUSÕES FLUIDAS

Autor : MARIA AUGUSTA PASQUALI

Orientador : Prof. Dr. ANTONIO CELSO FONSECA DE ARRUDA

Aprovado por :

Prof. Dr. Antonio Celso F. de Arruda, presidente

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Prof. Dr. Roberto Perez Xavier

Campinas, 13 de Outubro de 1992.

Do livro de Fritjof Capra

Separamo-nos há muitos milhares de *kalpas*,
contudo jamais nos separamos por um
momento sequer. Vemo-nos durante todo
o dia, contudo jamais nos encontramos.

Aos meus Pais,

Mestres, pelos ensinamentos e exemplos
Amigos, pela lealdade e companheirismo
Pais, pelo incondicional apoio.

AGRADECIMENTOS

A responsabilidade em apresentar este trabalho não está tão somente na proposta científica nele embutida, mas igualmente no compromisso de fazer representar neste contexto, a valiosa colaboração de especialistas, mestres, colegas, amigos, profissionais enfim, que puderam dispor de seus conhecimentos, tempo e trabalho em benefício desta realização. A estes agradeço e compartilho os resultados desta dissertação.

- Prof. Dr. Antonio Celso F. de Arruda, pela orientação e compreensão por um tempo meu para esta finalização;
- Dr. Hideo Iwasaki e Dra. Fumiko Iwasaki, pela sugestão inicial do tema e pelo auxílio constante durante a evolução do mestrado;
- Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção, pelo acompanhamento e viabilização de projetos que possibilitaram este trabalho;
- Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, pelo ingresso ao Laboratório de Quartzo da UNICAMP, facilidades concedidas e discussões a cerca do tema desenvolvido;
- Ao mestre Pedro L. Guzzo, pelo reconhecimento de um grande amigo e incentivador deste trabalho.
Incansável em me ouvir, incansável em sugerir;
- Aos mestres Daniele C. A. Hummel, Delson Torikai e Armando H. Shinohara, pelo coleguismo durante o período de convívio traduzido principalmente por meio de sugestões e conhecimentos transmitidos;

- Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, pelo suporte através de sua infraestutura;
- Ao corpo técnico do Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências da UNICAMP, nas pessoas de Dailto Silva, Dra. Jacinta Enzweiler e Juarez Costa, pela realização de análises microtermométricas, sugestões referentes à análises químicas e confecção de lâminas bipolidas;
- Ao Geólogo, Francisco Robério de Abreu, pelo acompanhamento à amostragem do quartzo de Ouro Fino;
- Instituto de Geociências da Universidade Estadual de São Paulo, USP, pela realização de análises por fluorescência de raios-x;
- Divisão de Geologia e Recursos Minerais do Instituto Tecnológico do Estado de São Paulo, IPT, por ter complementado a confecção de lâminas bipolidas selecionadas para este trabalho;
- A direção da Mineração Estrêla do Sul e Minérios Gerais Ltda., pelas facilidades na concessão de amostras e informações relativas aos depósitos de quartzo;
- Ao Centro de Comunicação da UNICAMP, setor fotográfico, pelo seu excelente serviço na ilustração deste trabalho;
- CAPES e FAEP/UNICAMP, pelo auxílio financeiro concedido.

Aqueles que indiretamente contribuíram para esta realização:

- Dra. Joanna Nahuys e Dra. Norma M. D. Mergel, pelo exemplo, e sobretudo por ter despertado em mim o gosto pela pesquisa;
- Hilda M. Pasquali e Silvia M. Pasquali, pelo suporte e crédito a minha formação.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo das impurezas no quartzo natural e ametistas considerando a natureza diversa dessas impurezas tais como, inclusões fluidas e impurezas estruturais. Com este propósito, foram selecionadas trinta e quatro amostras provenientes de oito jazidas de quartzo natural e três de ametistas.

As análises do conteúdo de impurezas foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica. As impurezas associadas à ocorrência de inclusões fluidas foram avaliadas separadamente do conteúdo total de impurezas na amostra. Para tanto, foram empregados métodos de ruptura e lixiviação aquosa destas inclusões como, o método "quench-leach" e o método "crush-leach". Após lixiviação de inclusões fluidas, a amostra foi solubilizada e a concentração das impurezas restantes foi associada à estrutura cristalina do quartzo.

Os resultados obtidos sugerem que a presença dos alcalinos Na, K, Ca e Mg está diretamente relacionada ao conteúdo de inclusões fluidas da amostra. Obteve-se cerca de 85% de extração destas impurezas em amostras cujas inclusões fluidas apresentaram alta salinidade. Os métodos "quench-leach" e "crush-leach" mostraram ser efetivos para a separação das impurezas citadas. Numa comparação entre os resultados obtidos por meio destas técnicas e por microtermometria, verificou-se uma boa aproximação. Quanto ao conteúdo de impurezas presentes na estrutura, constata-se maiores concentrações de Al e Li em amostras de quartzo natural e Fe, Na, K e AL em ametistas.

ABSTRACT

In this study, two states of impurities in natural quartz and amethyst single crystals have been studied: fluid inclusion and lattice impurities. For this purpose thirty-four samples were collected from eight mines of clear quartz and three mines of amethyst.

All the impurities contained were analysed by atomic absorption spectroscopy (AAS). The fluid inclusion impurities were evaluated separately by means of quench-leach and repeat crush-leach procedures. After the leaching of fluid inclusions, the samples were dissolved and the residual concentration measured was associated to lattice impurity in SiO_2 structure.

The concentration of Na, K, Ca and Mg in clear quartz and amethyst are directly proportional to the quantity of fluid inclusion. It should be observed that almost 85% of these impurities are removed by leaching methods in high-salinity inclusions. Therefore, quench-leach and repeat crush-leach are useful procedures for removing inclusion fluids. The results of cation concentration in fluid inclusion evaluated by AAS are correlated with the salinity measured by microthermometry, with a good relationship. It was confirmed that Al and Li contents are mainly related to lattice sites in quartz structure. High amounts of Fe, Na, K and Al are detected in crystalline structure of amethyst samples.

R E S U M E

Dans ce travail a été réalisée une étude des impuretés au quartz naturel et à l'améthyste, tenant compte de la nature diverse de ces impuretés, comme: inclusions fluides et impuretés structurales. Dans ce but on a sélectionné trente quatre échantillons de huit gisements de quartz naturel et trois d'améthyste.

Les analyses du contenu d'impuretés ont été faites par spectroscopie d'absorption atomique. Les impuretés associées à l'occurrence d'inclusions fluides ont été évaluées séparément du contenu total d'impuretés dans l'échantillon. Pour cela, on a employé des méthodes de rupture et lixivation aqueuse de ces inclusions, comme la méthode "quench-leach" et "crush-leach". Suite à la lixivation des inclusions fluides, l'échantillon a été mis en solution et la concentration des impuretés restantes a été associée à la structure cristalline du quartz.

Les résultats obtenus ont suggéré que la présence des alcalines Na, K, Ca et Mg a de forts liens avec le contenu d'inclusions fluides de l'échantillon. On a obtenu environ 85% d'extraction de ces impuretés dans des échantillons dont les inclusions fluides ont présenté haut niveau de salinité. Les méthodes "quench-leach" et "crush-leach" se sont montrées effectives pour la séparation des impuretés déjà citées. En comparant les résultats obtenus par ces techniques et la microthermométrie, on a vérifié une forte proximité. Pour ce qui est le contenu d'impuretés présentes dans la structure, l'on constate de plus grandes concentrations de Al et Li dans des échantillons de quartz naturel et Fe, Na, K et Al dans ceux d'améthyste.

SUMÁRIO

	pag.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
RÉSUMÉ	iii
SUMÁRIO	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
 1 - INTRODUÇÃO	 1
 2 - O QUARTZO NATURAL - ESTRUTURA E IMPUREZAS	 3
2.1 - A Estrutura Cristalina	3
2.2 - Estados de Impurezas	5
2.3 - Impurezas Estruturais	9
2.4 - Inclusões Fluidas	16
2.5 - Inclusões Sólidas	23
 3 - METODOLOGIA	 24
3.1 - Considerações	24
3.1.1 - Apresentação do fluxograma experimental	25
3.1.2 - Comentários	26
3.2 - O Método "Quench-Leach"	31
3.2.1 - Condições Experimentais	32
3.2.2 - Reprodutibilidade	39
3.2.3 - Fatores Determinantes	41
3.2.4 - Vantagens e Limitações do Método	49
3.3 - O Método "Crush-Leach"	51
3.3.1 - Condições Experimentais	62
3.3.2 - Cuidados Relativos à Contaminação e Análises de Solução-Branco.	66
3.3.3 - Critérios para Aceitabilidade do Método....	61
3.3.4 - Vantagens e Limitações	65
3.4 - Impurezas Restantes na Amostra após a Lixiviação de Inclusões Fluidas	70

4 - IMPUREZAS RELATIVAS À INCLUSÕES FLUIDAS E À ESTRUTURA NO QUARTZO NATURAL E AMETISTAS	72
4.1 - Informações Sobre as Amostras Selecionadas	73
4.1.1 - Aspectos Sobre a Geologia do Depósito	73
4.1.2 - Seleção de Amostras e Morfologia Externa de Cristais de Quartzo e Ametistas	75
4.2 - Resultados e Discussão	79
5 - COMPARAÇÃO ENTRE A SALINIDADE DE INCLUSÕES FLUIDAS PELOS MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA E POR MICROTHERMOMETRIA	124
5.1 - Caracterização de Inclusões Fluidas por Microscopia ótica e Microtermometria	124
5.2 - O Volume de Inclusões Fluidas	143
5.3 - Composição Química de Inclusões Fluidas - Relação entre Resultados Obtidos por Microtermometria e por Métodos de Lixiviação Aquosa	145
6 - CONCLUSÃO	158
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	161
APÊNDICE 1 - Técnicas Analíticas	174
Espectroscopia de Absorção Atômica	175
Microtermometria	188
APÊNDICE 2 - Características Geológicas do Quartzo e Ametistas	196
Ouro Fino	197
São Gabriel e Morro Cristal	202

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Massa(g) e Razão(g/ml) para as amostras de quartzo submetidas ao "quenching"	pag. 33
Tabela 3.2 - Solubilidade de alguns sais na água a temperatura de 25 °C	35
Tabela 3.3 - Na, K, Ca e Mg na solução de lixiviação para o método "quench-leach" - Variação de resultados	40
Tabela 3.4 - Comparação entre contaminação introduzida com o uso de frascos de vidro e de polietileno	58
Tabela 3.5 - Verificação da contaminação introduzida com o uso do almofariz de ágata em comparação ao de quartzo fundido	58
Tabela 3.6 - Na, K, Ca e Mg detectados na solução-branco	59
Tabela 3.7 - Análise do branco: quartzo fundido de alta pureza..	60
Tabela 3.8 - Na, K, Ca e Mg - Análises em duplicata: método "crush-leach"	63
Tabela 4.1 - Características geológicas das jazidas de quartzo.....	74
Tabela 4.2 - Características visuais das amostras selecionadas	77
Tabela 4.3 - Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach". Amostra: Bicas e Governador Valadares	82
Tabela 4.4 - Concentração dos elementos Na, k, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas Amostra: Bicas e Governador Valadares	84
Tabela 4.5 - Impurezas associadas à estrutura (F=50). Amostras: Bicas e Governador Valadares	85
Tabela 4.6 - Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach". Amostra: Ouro Fino	89

Tabela 4.7 - Concentração dos elementos Na, k, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas	
Amostra: Ouro Fino	91
Tabela 4.8 - Impurezas associadas à estrutura (F=50).	
Amostras: Ouro Fino	95
Tabela 4.9 - Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach".	
Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português	100
Tabela 4.10 - Concentração dos elementos Na, k, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas	
Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português	102
Tabela 4.11 - Impurezas associadas à estrutura (F=50).	
Amostras: Ilhéus, Serra Negra e Português	104
Tabela 4.12 - Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach".	
Amostra: Fazenda Cristalina e Pium	109
Tabela 4.13 - Concentração dos elementos Na, k, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas	
Amostra: Fazenda Cristalina e Pium	112
Tabela 4.14 - Impurezas associadas à estrutura (F=50).	
Amostra: Fazenda Cristalina e Pium	113
Tabela 4.15 - Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach".	
Amostra: São Gabriel, Morro Cristal e Coxim	116
Tabela 4.16 - Concentração dos elementos Na, k, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas	
Amostra: São Gabriel, Morro Cristal e Coxim	117

Tabela 4.17 - Impurezas associadas à estrutura (F:BO).	
Amostra: São Gabriel, Morro Cristal e Coxim	118
Tabela 5.1 - Características de inclusões fluidas por microscopia ótica e microtermometria	131
Tabela 5.2 - Massa da amostra (g) e volume de água (ml) utilizado na lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach"	153
Tabela 5.3 - Composição química de inclusões fluidas - comparação entre resultados por microtermometria e pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach"	157

APÊNDICE

Tabela A1.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica - condições operacionais	181
Tabela A1.2 - Concentração das soluções-padrão - curvas de calibração	182
Tabela A1.3 - Efeito da adição de K na absorbância do Na	183
Tabela A1.4 - Efeito da adição de Cs na absorbância do K	184
Tabela A1.5 - Efeito da utilização da chama $N_2O + C_2H_2$ na absorbância do Ca	185
Tabela A1.6 - Efeito da adição de La na absorbância do Mg ...	186
Tabela A1.7 - Efeito da adição de K na absorbância do Li	187
Tabela A1.8 - Mn, Fe e al - Valores de absorbância: sem adição de Cs e La; com adição de Cs e La	187
Tabela A1.9 - Resultados obtidos para a curva de calibração	195
Tabela A2.1 - Relação das amostras de Ouro Fino - Características e pontos de coleta	200
Tabela A2.2 - Composição química mineralógica dos minerais associados e da rocha encaixante da jazida de Ouro Fino	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estados de impurezas no quartzo	6
Figura 2.2 - Representação esquemática dos estados de impurezas no quartzo	6
Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental	25
Figura 3.2 - Bloco de quartzo, variedade ametista, na condição original e seccionado	28
Figura 3.3 - Amostra após o processo "quenching"	31
Figura 3.4 - Variação na concentração de impurezas (ppm) com relação ao volume de água utilizada para a lixiviação	37
Figura 3.5 - Variação na concentração de Na e K para a amostra Pium. Método "quench-leach"	39
Figura 3.6 - Diagrama P-T para um sistema L+G	41
Figura 3.7 - Fluxograma experimental: método "crush-leach" em três etapas consecutivas	53
Figura 3.8 - Etapas do método "crush-leach"	54
Figura 3.9 - Continuação e solubilização da amostra após lixiviação aquosa de inclusões fluidas	70
Figura 4.1 - Quartzo natural e ametistas. Variedades e formas distintas	75
Figura 4.2 - Aspectos visuais de amostras de ametistas e quartzo	78
Figura 4.3 - Variação na concentração de K e na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach". Amostra Bi-4	86
Figura 4.4 - Coeficiente de Variação (CV) para as impurezas Na, K, Li, Fe e Al. Amostra: Bicas e Governador Valadares	87
Figura 4.5 - Relação entre as concentrações de Al e Li. Amostra: Bicas e Governador Valadares	87
Figura 4.6 - Variação na concentração dos elementos Al, Li e Fe para as amostras de Bicas	88

Figura 4.7 - Comparação entre a concentração de Na e os valores das razões atômicas K/Na e Ca/Na para os métodos "quench-leach" e "crush-leach". Amostra: Ouro Fino	90
Figura 4.8 - Comparação entre as concentrações de Na e K obtidas pelos métodos "quench-leach" + "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Ouro Fino	92
Figura 4.9 - Variação nas concentrações de Na e K e das razões atômicas K/Na e Li/Na para as três etapas do método "crush-leach"	93
Figura 4.10 - Relação entre as concentrações de Na e K após lixiviação - Amostra: Ouro Fino	94
Figura 4.11 - Relação entre as concentrações de Al e os elementos Na, K, Li e Fe após lixiviação - Amostra: Ouro Fino	96
Figura 4.12 - Variação nas concentrações de Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Li e Al obtidas para as amostras de Ouro Fino após lixiviação aquosa.....	97
Figura 4.13 - Valores médios e desvio para a concentração de Na, K, Ca, Li, Fe e Al - Amostra: Ouro Fino	98
Figura 4.14 - Coeficiente de Variação (CV) para os elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al - Amostra: Ouro Fino	98
Figura 4.15 - Variação na concentração de Na, K e Ca da solução de lixiviação no método "quench-leach". Amostra: Ouro Fino	101
Figura 4.16 - Variação na concentração de Na, K e Ca da solução de lixiviação no método "crush-leach". Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português	103
Figura 4.17 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: Ilhéus	105
Figura 4.18 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: SN e PO	106

Figura 4.10 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Ilhéus	106
Figura 4.20 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Serra Negra	106
Figura 4.21 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Português	107
Figura 4.22 - Relação entre as concentrações de Al e Li Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português.....	107
Figura 4.23 - Variação na concentração de Na, k, Ca e Fe para a solução de lixiviação no método "quench-leach". Amostra: Pium	110
Figura 4.24 - Variação na concentração de Na, k, Ca e Fe para a solução de lixiviação no método "crush-leach". Amostra: Pium	110
Figura 4.25 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: Pium	111
Figura 4.26 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação. Amostra: Fazenda Cristalina ..	114
Figura 4.27 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação. Amostra: Pium	114
Figura 4.28 - Relação entre o conteúdo de Na e K(ppma) para amostras de ametistas após lixiviação aquosa.....	119
Figura 4.29 - Relação entre o conteúdo de K e Fe(ppma) para amostras de ametistas após lixiviação aquosa	120
Figura 4.30 - Relação Al e Fe(ppma) em amostras de ametistas após lixiviação aquosa	122
Figura 4.31 - Relação Al e Fe(ppma) em amostras de ametistas e quartzo de Bicas, Ilhéus, Serra Negra e Português	122

Figura 4.32 - Relação Al e K(ppma) em amostras de ametistas após lixiviação aquosa	123
Figura 5.1 - Modelo do Retículo graduado utilizado para a análise por microscopia ótica	125
Figura 5.2 - Características de inclusões fluidas na amostra ILH-3	129
Figura 5.3 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Bicas e Governador Valadares	132
Figura 5.4 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Ouro Fino	133
Figura 5.5 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Ilhéus, Serra Negra e Português	134
Figura 5.6 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Fazenda Cristalina e Pium	138
Figura 5.7 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de São Gabriel, Morro Cristal e Coxim	132
Figura 5.8 - Fotomicrografias de fraturas e grãos gerados pelos processos de "quenching" (Q) e "crushing" (C) ...	147
Figura 5.9 - Salinidade de IF - Microtermometria x Métodos de lixiviação aquosa("quench-leach" + "crush-leach")...	157

APÊNDICE

Figura A1.1 - Variação na absorbância do Na devido a adição de KCl	183
Figura A1.2 - Variação na absorbância do k devido a adição de CsCl	184
Figura A1.3 - Variação na absorbância do Ca devido a utilização da chama $N_2O + C_2H_2$	185
Figura A1.4 - Variação na Absorbância do Mg devido a adição de La_2O_3	186
Figura A1.5 - Diagrama das fases do sistema NaCl-H ₂ O e KCl-H ₂ O	190

Figura A1.6 - Depressão da temperatura de decomposição do hidrato de CO ₂ pelo NaCl, na presença de Cozmo e CO ₂ g	190
Figura A1.7 - Curvas de solubilidade para o NaCl e KCl em solução aquosa	193
Figura A1.8 - Montagem esquemática da platina LINKAN	194
Figura A1.9 - Curva de calibração obtida para análises por microtermometria	195
Figura A2.1 - Distribuição dos pontos de coleta - Representação esquemática da mina de Ouro Fino	198
Figura A2.2 - Pontos de amostragem e aspectos da geologia do depósito de Ouro Fino	199
Figura A2.3 - (A): aspecto visual da amostra OF-10 (B): fotomicrografia ilustrando inclusão de mica na amostra OF-10	202

1 - INTRODUÇÃO

O quartzo natural, historicamente, tem sido material de grande importância estratégica pela natureza de suas aplicações, como na indústria eletrônica e ótica. Entretanto, a utilização deste insumo não restringe-se somente à áreas de aplicação mais nobres. Seu emprego cobre um amplo segmento da indústria, desde a sua utilização para altas tecnologias onde as especificações do material referem-se, principalmente, à cristais de grau ótico-piezoelétrico e lascas de alta pureza, até para seu aproveitamento na indústria convencional, como: metalúrgica, cerâmica, tintas e outras, onde as exigências em termos de padrões de pureza são menos rigorosas que a anterior. A informática e telecomunicações são setores beneficiados com algumas das aplicações mais nobres deste material através da utilização de osciladores, fibras óticas, dispositivos de quartzo fundido e silício grau eletrônico.

Paradoxalmente à posição de soberania em relação as reservas mundiais de quartzo, tanto em qualidade como em quantidade, o Brasil encontra-se quase como a cinquenta anos atrás, ou seja, como tradicional exportador desta matéria-prima e importador de seus produtos beneficiados. Alguns segmentos tem apresentado produção de destaque a nível mundial como, a indústria de silício grau metalúrgico e ligas de ferro-silício. Entretanto, estes não são tão significativos frente ao panorama mundial no que se refere ao domínio de tecnologias e maiores ganhos com a industrialização do material.

Face ao exposto, constata-se que o grau de pureza do quartzo determina sua aplicação tanto que para fins mais nobres, as impurezas são consideradas a nível de partes por bilhão (ppb). Logo, torna-se justificável pesquisas relativas à caracterização e purificação deste material. Nesse sentido, este estudo visa a caracterização e separação de impurezas no quartzo relacionadas à

ocorrência de inclusões fluidas e impurezas estruturais. Ressalta-se que as impurezas no quartzo podem ser classificadas em três estados distintos: inclusões fluidas, inclusões sólidas e impurezas estruturais. Neste estudo são empregados métodos de ruptura e extração de inclusões fluidas com o objetivo de remover e avaliar o conteúdo de impurezas contidas nestas inclusões, basicamente constituídas de soluções salinas. Estes métodos consistem na ruptura da inclusão por choque térmico (método "quench-leach") e por moagem (método "crush-leach"); ambos são seguidos por extrações com lixiviações aquosas e empregados de modo consecutivo. As soluções assim obtidas são analisadas quanto ao conteúdo de Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al por espectroscopia de absorção atômica (AAS). Após a separação dos fluidos das inclusões, as impurezas associadas ao quartzo serão aquelas principalmente relacionadas a sua estrutura, não considerando a ocorrência de inclusões sólidas. Sendo assim, a amostra resultante dos processos anteriores é submetida à cominuição e, posteriormente, à solubilização a fim de avaliar o conteúdo de impurezas ainda presentes. Invariavelmente, nesta etapa a concentração dos elementos acima citados é determinada por AAS. As características das inclusões fluidas foram inicialmente avaliadas por microscopia ótica e por microtermometria, sendo esta última técnica empregada especificamente para a determinação da salinidade das inclusões.

Finalizando, é proposto uma aproximação entre os resultados obtidos pela análise microtermométrica e por espectroscopia de absorção atômica. Logo, a concentração de cátions, principalmente Na, K, Ca e Mg é corrigida por um fator de diluição calculado para as análises por AAS e os resultados assim obtidos são comparados com a salinidade das inclusões fluidas.

Foram selecionadas trinta e quatro amostras para este estudo, incluindo variedades do quartzo como, cristal hialino e quartzo leitoso, ametistas, quartzo fumê e citrino. Apresentam aspectos distintos quanto à origem geológica (ocorrência em pegmatitos e veios hidrotermais) e morfologia (cristais facetados e lascas).

2 - O QUARTZO NATURAL - ESTRUTURA E IMPUREZAS

2.1 - A ESTRUTURA CRISTALINA

O quartzo, entre os silicatos o mais puro em SiO_2 (>95%), é encontrado na natureza em várias formas, cristalina ou amorfa e em diversas variedades: cristal de rocha, ametista, quartzo róseo, citrino, quartzo de coloração fumê ou "smoky".

No contexto quartzo, engloba-se tanto o quartzo de baixa temperatura, estável até 573°C ($P=1\text{atm}$), quanto o quartzo de alta temperatura, estável no intervalo de 573°C até 870°C ($P=1\text{atm}$), para os quais denomina-se respectivamente, quartzo α e quartzo β . Outras formas alotrópicas da sílica incluem ainda a tridimita e a cristobalita.

O quartzo α existe em duas formas enantiomórficas, com arranjo cristalográfico orientado no sentido direito ou no sentido esquerdo, e cujas estruturas pertencem ao sistema cristalino trigonal (romboédrico) ou hexagonal. O grupo espacial do quartzo, direito e esquerdo são respectivamente, $P3_221$ e $P3_121$. A característica estrutural que mostra o enantiomorfismo do quartzo, aparece como um arranjo helicoidal do tetraédro SiO_4 ao longo de eixos de 3ª ordem. Convensionou-se o sentido da orientação deste arranjo helicoidal como esquerdo ou direito, segundo a "regra da mão direita". No sistema cristalino hexagonal este arranjo é representado por três eixos de 2ª ordem orientados de 120° , a_1 , a_2 e a_3 , perpendiculares ao eixo c (ou Z) de 3ª ordem ($c \parallel a_1 \times a_2$) (NUTTALL e WEIL, 1981). Os tetraédros de SiO_4 possuem um arranjo aproximadamente simétrico, com distâncias Si-O de $1.61 \text{ \AA}$ e entre dois átomos de oxigênio, de 2.60 a $2.67 \text{ \AA}$. A ligação Si-O é de tipo intermediário, parcialmente covalente, parcialmente iônica. A ocorrência do quartzo esquerdo e direito na natureza se dá com a mesma frequência.

É comum o crescimento de monocristais formando associações ou agrupamentos com orientações aleatórias ou definidas. Estas últimas, quando podem ser deduzidas por meio de alguma lei, são chamadas de gemações. O geminado tipo delfinado, "dauphiné twin", ocorre quando dois cristais de mesma orientação estão relacionados geometricamente por uma rotação de 180° em torno do eixo c . Os eixos cristalográficos c dos indivíduos são paralelos, mas a polaridade elétrica dos eixos a é invertida, motivo pelo qual esse tipo de gemação é também denominado "gemação elétrica" (FRONDEL, 1962).

Se o plano do geminado for perpendicular a um dos eixos cristalográficos a e os cristais formarem associações do tipo direito-esquerdo, tem-se o geminado do Brasil ou definido pela gemação que segue a "lei do Brasil". Os eixos cristalográficos são paralelos mas as polaridades elétricas dos eixos a são também invertidas, o que torna a gemação freqüentemente do tipo polissintético (DANA, 1969). Pela "lei do Japão" ou geminado do Japão, a associação dos cristais se caracteriza por formar ângulos de $84^\circ 33'$ (eixo c inclinado a $84^\circ 33'$). Nas ametistas freqüentemente ocorrem gemações do tipo Brasil na face romboédrica positiva r ($10\bar{1}1$).

As dimensões da célula unitária do quartzo ($a_0=4.908 \text{ \AA}$; $c_0=5.399 \text{ \AA}$) foram primeiramente determinadas por W.H. BRAGG em 1914, sendo após, experimentalmente, estabelecido o grupo espacial por meio de técnicas de raios-x (FRONDEL, 1962).

Entre as propriedades físicas que caracterizam o quartzo destaca-se a piezoelectricidade, justamente pelas aplicações advindas deste efeito (CADY, 1964). Pela compressão na extremidade de um dos eixos elétricos (eixos a), produz-se uma carga elétrica na superfície do cristal, de intensidade proporcional a tensão aplicada. Representa-se esta propriedade por meio de um sistema ortogonal x y z , sendo que a direção do eixo x segue a direção dada pelo eixo a , z é coincidente com o eixo c , e y , perpendicular a ambos, x e z . Demais propriedades relacionadas à estrutura cristalina do quartzo, são apresentadas por FRONDEL (1962).

2.2 - ESTADOS DE IMPUREZAS

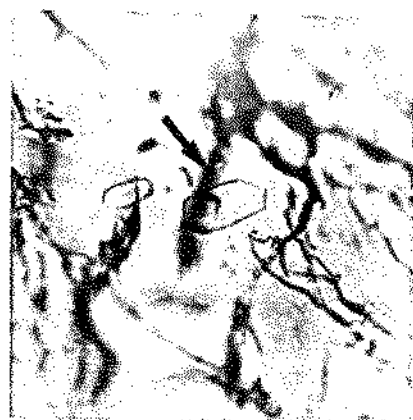
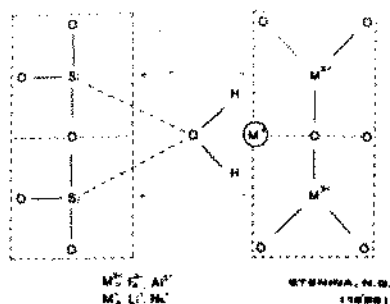
Devido ao processo natural de crescimento ou recristalização dos cristais de quartzo, muitas irregularidades ou defeitos são formados, como geminações, fraturas, incorporação de impurezas, etc...

Particularmente as impurezas, formam imperfeições no cristal em vários níveis de segregação, tais como: impurezas estruturais, inclusões fluidas (IF) e inclusões sólidas (Figura 2.1 e 2.2).

O quartzo classicamente é conhecido pela regularidade de suas propriedades físicas e composição química. Tratando-se de impurezas de rede ou estruturais, este material é objeto de várias pesquisas pois permite através de sua estrutura regular, o estudo de determinados defeitos (LEHMANN, 1987). No estudo de inclusões fluidas o quartzo é um dos minerais hospedeiros mais adequados devido sua estabilidade em um amplo intervalo P-T, ausência de clivagem, alta dureza e abundância na natureza. Além disto, é o mineral que melhor preserva as inclusões fluidas que se formam durante e após a sua formação. Pelo elevado grau de pureza de cristais de quartzo as inclusões sólidas são de pouca ocorrência e estão associadas à condições particulares de formação geológica (FRONDEL, 1962; DENNEN, 1964).

A natureza distinta destas impurezas é sobretudo associada ao estado como estão presentes no cristal. Portanto, durante a apresentação deste trabalho emprega-se o termo "estado de impureza" para designar a condição de ocorrência. O termo "tipo de impureza" é abolido por não expressar com mesmo significado, a idéia de condição. Em adição, é comum na literatura identificarmos este termo associado, particularmente, a defeitos ou impurezas estruturais, razão pelo qual também não o empregamos.

Inúmeras publicações mencionam o conteúdo total ("bulk") de impurezas no quartzo, tendo em vista que o seu conhecimento é etapa preliminar para qualquer aplicação científica ou tecnológica.



INCLUSÕES FLUIDAS

IMPUREZAS ESTRUTURAIS

INCLUSÕES SÓLIDAS

Figura 2.1 - Estados de Impurezas no Quartzo

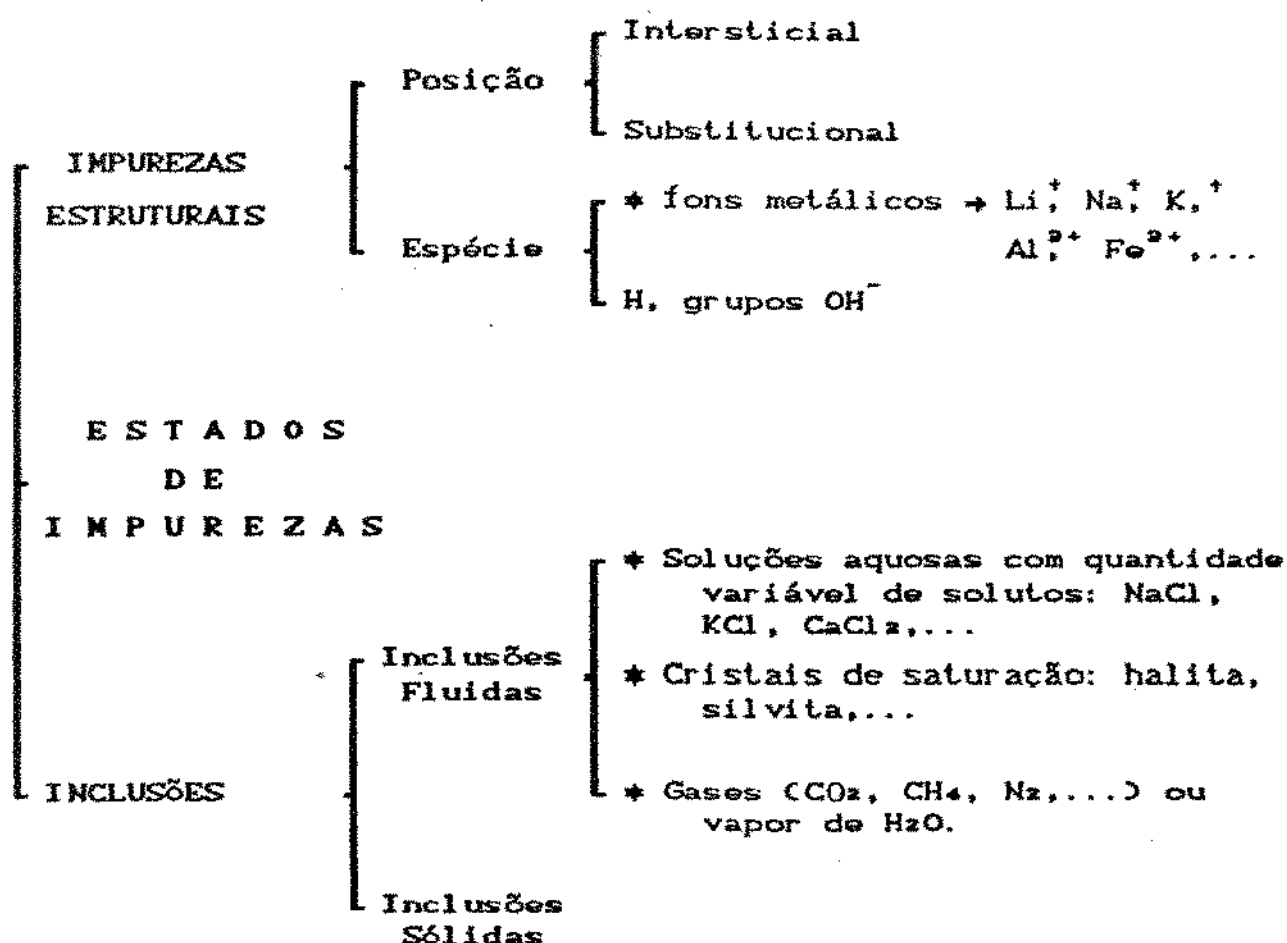


Figura 2.2 - Representação esquemática dos Estados de Impurezas no Quartzo (adaptado de IWASAKI et alii, 1991).

São frequentes também, trabalhos que focalizam temas específicos com relação a determinado estado de impureza. A exemplo, a presença de impurezas substitucionais e intersticiais na rede cristalina, relacionadas aos efeitos causados pela radiação ionizante (WEIL, 1984; BRICE, 1985; GUZZO *et alii*, 1992). A separação, identificação e quantificação das espécies de impurezas presentes nos minerais, independentemente de sua origem, deve ser baseada, preliminarmente, no estado ou condição da impureza considerada. Cuidados dessa ordem não tem sido observados em trabalhos científicos relativos à caracterização do quartzo, resultando em interpretações errôneas de dados analíticos. No entanto, dentre poucos trabalhos que podemos identificar, comentamos a seguir alguns que seguem tais considerações.

DENNEN (1966), estabelece uma relação entre as concentrações de íons substitucionais e intersticiais em amostras de quartzo natural sem a interferência de inclusões fluidas e inclusões de outros minerais. HUMMEL (1989), emprega o método "quench-leach" para a análise da composição química de inclusões fluidas. Compara os resultados de impurezas nas inclusões e na estrutura através da razão atômica K/Na. PASQUALI *et alii* (1990), propõe os métodos "quench-leach" e "crush-leach", empregados sequencialmente, como procedimento para a separação e análise de impurezas oriundas de inclusões fluidas. Identicamente, IWASAKI *et alii* (1991) utilizam estes métodos para avaliar o conteúdo de Al, Li e Fe, livre da interferência de cátions, presentes nas inclusões fluidas.

Estudos que envolvem o conhecimento da composição química de inclusões fluidas, com vistas ao entendimento de processos geológicos, devem ser criteriosamente conduzidos a fim de que os resultados analíticos traduzam a real composição. Estes cuidados incluem a separação de minerais estranhos à matriz quartzo, a verificação de efeitos de contaminação de toda ordem, principalmente devido a presença de impurezas estruturais, e a verificação de perdas por adsorção de íons. ROEDDER (1972 e 1990) relaciona alguns autores que seguem tais precauções.

2.3 - IMPUREZAS ESTRUTURAIS

As impurezas estruturais no quartzo são genericamente associações de átomos ou moléculas em posições intersticiais ou substitucionais, ocasionando algumas vezes distorções pontuais na rede cristalina (CRAWFORD e SLIFKIN, 1972). Alguns desses defeitos são modificados por processos como eletrodifusão e radiação ionizante, o que possibilita a compreensão dos mecanismos que envolvem sua formação.

Tratando-se do quartzo natural de baixa temperatura (quartzo α), as impurezas mais comuns são: Al, Li, Fe, Mn, Na, K, Ca, Mg, Ti, H, OH, H₂O. A ocorrência, concentração e distribuição na rede cristalina está estritamente condicionada às condições de crescimento dos cristais (STENINA et alii, 1984). Diversas publicações referem-se ao estudo de impurezas em variedades cristalinas do quartzo natural (KATS, 1962; KONNO, 1966; HASSAN e COHEN, 1974). KATS (1962), em relevante estudo sobre defeitos estruturais em quartzo natural, sintético e ametista, observou que a maioria dos picos de absorção detectados por espectroscopia de infravermelho são resultado da associação de radicais OH⁻ com íons positivos trivalentes ou monovalentes (Al³⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺...). WEIL (1984), descreve modelos de incorporação de impurezas estruturais e apresenta uma revisão sobre defeitos paramagnéticos em cristais de quartzo, constando 230 referências e enfatizando o emprego da técnica de ressonância de spin eletrônico (ESR). Adicionalmente, cita-se os trabalhos de DENNEN (1964 e 1966), SAHA e BANDYOPADHYAY (1979), IWASAKI et alii (1991).

Centros de impurezas relacionados ao alumínio

Os centros de impurezas que ocorrem com maior frequência no quartzo natural e cultivado são relacionados a presença do alumínio e podem ser sumarizados:

- (1) Al-M, onde M = íon de metal alcalino, em geral Li⁺, Na⁺ ou K⁺;

- (2) Al-OH, formado durante o crescimento de cristais ou então por processos de irradiação e eletrodifusão;
- (3) Al-"hole", aprisionamento de uma vacância na estrutura que contém o alumínio substitucional; responsável pela coloração fumê do quartzo natural ou sintético.

O centro de defeito representado pelo modelo Al-M ou $[AlO_4/M^+]^\bullet$, tem registro em um grande número de publicações (WEIL, 1975; STAVROV *et alii*, 1978; BRETON e GIRARDET, 1986), ocorrendo quando o Al^{3+} substitui o Si^{4+} e atrai íons monovalentes, em geral Li^+ , Na^+ e K^+ , mantendo assim a neutralidade de cargas. Esse defeito não é paramagnético, portanto não pode ser detectado por ESR. Alguns autores tem identificado estruturas onde $M^+ = Ag^+$ ou então $M^+ = Ni^+$, sendo em ambos os casos defeitos paramagnéticos (WEIL, 1984). As alterações nas propriedades eletro-acústicas do quartzo ocasionadas sobretudo pelos defeitos Al-M, possibilita o estudo destes centros através de medidas de perda acústica ou perda dielétrica (LIPSON e KAHAN, 1985). Técnicas como a espectroscopia de absorção atômica podem ser empregadas para estabelecer uma relação entre as impurezas estruturais, embora não com o mesmo nível de esclarecimento que as técnicas pontuais. STAVROV *et alii* (1978), observa uma relação linear entre a concentração de Al e Li para o quartzo de ocorrências geológicas distintas: granítica, pegmatítica e hidrotermal. Este autor conclui ser esta relação dependente das condições geológicas de formação do quartzo, sendo mais satisfatórias para amostras de origem pegmatítica. IWASAKI *et alii* (1991), compara a relação Al x Li para amostras de quartzo de várias procedências, com conclusão idêntica ao trabalho anterior.

O centro Al-OH ou $[AlO_4/H^+]^\bullet$, detectado através da espectroscopia de infravermelho, ocorre quando um próton H^+ liga-se a um íon de oxigênio, este sim adjacente ao íon Al^{3+} . KATS (1962) indexa os picos de absorção a 3318 e 3383 cm^{-1} (T ambiente) aos defeitos estruturais Al-OH no quartzo natural. Por eletrodifusão ou radiação ionizante, os centros Al-M se dissociam para formar os centros Al-OH no quartzo natural ou cultivado

(CLIPSON e KAHAN, 1983; DEJON e GIRARDET, 1988). Em amostras de quartzo sintético, os picos referentes a este defeito não ocorrem no estado natural (KATS, 1962).

Os defeitos citados anteriormente atuam como precursores do centro paramagnético Al-h ou $[AlO_4]^{\bullet}$. Primeiramente definido por GRIFFITHS et alii (1955) através da técnica de ESR, o centro Al-h possibilitou a compreensão de vários outros defeitos pontuais do quartzo. Pode ser originado pela remoção de um íon intersticial M^+ (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...) ou de um hidrogênio ligado a um dos átomos de oxigênio adjacentes ao alumínio substitucional. A compensação de carga resultante se dá através da remoção de um elétron no orbital 2p de um dos átomos de oxigênio. Como resultado tem-se a vacância que caracteriza este tipo de defeito, denominado "Al-hole". O processo de remoção de íons das estruturas originais é promovido pela aplicação de radiação ionizante a temperatura ambiente, ou então por tratamentos de eletrodifusão. Pode ser reversível através do tratamento térmico. MARTINI et alii (1987), empregam a técnica de termoluminescência para a avaliação dos centros de impurezas relacionados ao alumínio e resumem a dinâmica destas transformações como:

- (i) inicialmente tem-se o centro Al-M em quartzo sem qualquer tratamento;
- (ii) pela eletrodifusão das amostras, são formados os centros Al-OH;
- (iii) os centros originais Al-M são convertidos a Al-OH e Al-h pelo efeito de irradiação (raios X, raios γ) na temperatura ambiente. A prevalência de um sobre o outro até o momento não está bem estabelecida, mas fundamentalmente dependerá dos tipos de defeitos originais do cristal ;
- (iv) em amostras que não foram submetidas a eletrodifusão, os centros Al-OH retornam a condição de Al-M pelo tratamento térmico acima de 300 °C;
- (v) em amostras submetidas a eletrodifusão, os centros Al-OH não são afetados pelo tratamento térmico até

temperaturas de 500 °C.

A intensidade dos defeitos Al-h resulta na coloração fumê ou "smoky" dos cristais de quartzo. Pelo aquecimento (350 °C) ocorre a destruição dos centros com o desaparecimento dessa coloração em ambos, quartzo natural e cultivado. Ao contrário de ametistas, o quartzo "smoky" freqüentemente não apresenta distribuição zonada de coloração (COHEN, 1966). Mineralizações próximas a depósitos de urânio, tório e outros minérios radioativos, dão condições a gênese destes cristais na natureza. O estudo dos defeitos Al-h tem sido realizados também como subsídio à interpretação de processos geológicos que envolvem mineralizações uraníferas (MOISEYEV e MEL'NIKOV, 1986).

Em geral, todo quartzo sintético contém traços de Al como impureza, preferencialmente na forma de Al-Na ou Al-Li. Os centros Al-h não ocorrem nesses cristais no estado original e também os centros Al-OH, como já citado.

Como efeitos danosos da presença do alumínio no quartzo natural e sintético destaca-se a alteração na estabilidade sobre o efeito da radiação, a influência no crescimento e síntese de cristais (PAVLISHIN et alii, 1978; BALLMAN e LAUDISE, 1963) e as modificações nas propriedades eletro-acústicas do material (LIPSON e KAHAN, 1985).

Centros de impurezas relacionados à presença de alcalinos

Outra forma de ocorrência de impurezas estruturais em cristais de quartzo é verificada através da associação entre radicais OH^- com íons monovalentes alcalinos, como Na^+ , K^+ e Li^+ . KATS (1962), registrou os picos mais intensos de absorção indexados aos defeitos Li-OH, Na-OH e K-OH, respectivamente a 3478, 3453 e 3585 cm^{-1} , medidos por espectroscopia de infravermelho a baixa temperatura ($T = 78 \text{ K}$). No quartzo natural, os centros de impurezas que contém lítio, como Li-OH e Al-Li, são de maior predominância entre os alcalinos, em parte justificado pelo menor raio atômico desse elemento (0.76 Å). Com o tratamento térmico verifica-se uma redução na intensidade dos picos associados ao defeito Li-OH,

até seu completo desaparecimento a temperaturas superiores a 800 °C (SAHA e BANDYOPADHYAY, 1979). Pelo efeito da radiação ionizante a temperatura ambiente, KATS (1962) também observou a redução desse pico de absorção, bem como para as demais linhas associadas aos centros Na-OH e K-OH.

A presença de Ca tem sido identificada em cristais de ametistas, como compensadores de centros que contém Fe.

Centros de impurezas relacionados à associação O-H

Os defeitos estruturais causados pela presença do hidrogênio associado ao oxigênio em cristais de quartzo natural e sintético são detectados entre 3200 e 3600 cm^{-1} . Em geral, mostram uma banda larga na região próxima a 3400 cm^{-1} , sobreposta a picos de absorção e cuja intensidade dependerá da natureza dos defeitos presentes. Estes defeitos incluem além das espécies Al-OH e M-OH (M= Li^+ , Na^+ , K^+ , ...) citadas anteriormente, moléculas de H_2O ligadas à estrutura e os centros Si-OH, originados pela ruptura das ligações SiO_2 (AINES e ROSSMAN, 1984). Alguns autores relacionam estes defeitos a formas distintas de incorporação de hidrogênio na estrutura do quartzo, denominando assim, defeitos causados pelos grupamentos OH^- (KATS, 1962; AINES et alii, 1984). Inclui-se neste grupo os defeitos originados a partir da substituição de átomos Si^{4+} por quatro ou três prótons H^+ , detectados por ESR (NUTTAL e WEIL, 1980). PATERSON (1982), propõe uma fórmula que relaciona a intensidade de absorção com o número de onda associado aos defeitos do íon hidroxila. Desta forma, a partir da banda larga do espectro é possível avaliar a concentração de grupos OH^- no quartzo.

As impurezas que incluem os grupos OH^- freqüentemente estão presentes em quantidades de traço (1-100 ppm) em quartzo e vidros de sílica. São responsáveis por causar alterações nas propriedades mecânicas do quartzo (AINES et alii, 1984). Logo, o monitoramento da qualidade dos cristais através do conhecimento da natureza e concentração desses defeitos, é de grande importância tecnológica.

Centros de impurezas relacionados ao ferro

A maior diferença entre cristais de quartzo e ametistas é relativa à substituição de cátions de Si^{4+} por íons Al^{3+} e Fe^{3+} , respectivamente. HOLDEN (1925), em trabalho clássico sobre o tema, correlacionou a cor característica das variedades de quartzo, ametista, citrino, "smoky" e rosa, com impurezas específicas como Fe, Mn e Ti e ainda associou esses cristais com minerais radioativos. KATS (1962), verificou grande diferença nos espectros de absorção de infravermelho obtidos em amostras de quartzo natural e ametista, bem como em setores de ametistas isentos e não de coloração. No entanto, observa que os picos de absorção de quartzo sintético são comparáveis àqueles das ametistas, concluindo ser fator determinante para esta aproximação, as condições análogas de crescimento de ambos os cristais com respeito a temperatura e pressão. Através da composição química, KONNO (1965) investigou a relação entre a distribuição de impurezas nas amostras com o zoneamento de cor e estabeleceu relações entre as concentrações de Al e Fe nos distintos setores.

Muitos autores, principalmente a partir da década de 70, sugerem mecanismos de incorporação do Fe à estrutura de ametistas e citrinos. Inicialmente, os trabalhos de COHEN e HASSAN (1974) e LEHMANN (1975), discutiram sobre o estado de valência do Fe que seria responsável pelo surgimento da cor violeta das ametistas. COX (1977), concluiu em seu trabalho que os precursores dos centros de cor em ametistas são formados de íons Fe^{4+} originados a partir de íons Fe^{3+} , em adição ao efeito da radiação ionizante. Mais tarde, COHEN (1985), verificou que o ferro pode estar presente no quartzo em três estados de valência, Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{4+} . Todos podem ocupar posições intersticiais, mas somente o íon Fe^{3+} pode atuar como substitucional ao Si^{4+} . O ferro em estado de valência 3(+), em posições intersticiais e em excesso em relação a concentração de Al^{3+} , atua como proteção à formação de centros de cor "smoky". Estando em posições substitucionais, independentemente da concentração, não é verificada a proteção à formação dos centros Al-"hole". Logo, a oxidação de Fe^{3+} intersticial para Fe^{4+} fornece

um elétron compensador aos centros que originariam os defeitos, Al-"hole", evitando o aparecimento da cor fumê e atuando como precursor da cor violeta de ametistas.

O estudo de defeitos que envolvem a presença de Fe em ametistas e citrinos é amplo e tem-se verificado em publicações mais recentes, que a coloração dessas variedades de quartzo não envolvem tão somente a incorporação de Fe, mas ainda, outras impurezas como Al, Li, Ti, H₂O e OH, originados em ambientes com evidência de minerais radioativos. O estabelecimento de novos centros a partir da associação de íons de Fe com outras impurezas tem registro nos trabalhos de MASCHMEYER e LEHMANN, (1983) e STEGGER e LEHMANN, (1989).

A coloração de citrinos pode ser originada por vários mecanismos. Comumente, se dá a partir de ametistas que foram aquecidas de 300 a 500 °C, causando a formação de precipitados de Fe (Fe₂O₃), os quais causam a cor típica, amarela ou marrom. A coloração natural de citrinos é atribuída a efeitos de radiação, associados à concentrações elevadas de Li como impureza (MASCHMEYER et alii, 1980). Outra característica peculiar de ametistas e citrinos é que além de quantidades maiores de Fe, também apresentam uma concentração elevada de H⁺ como impureza. AINES e ROSSMAN (1986), analisaram espectros de IV de quartzo com zoneamento de ambas as cores, violeta e amarelo. Constataram que a coloração típica de ametistas ocorre em setores com menor conteúdo de H₂O molecular, mas com a presença de íons OH⁻, ao contrário de citrinos. Verificaram dessa forma, que a formação dos centros de cor em ametistas pode ser suprimida pela presença dos grupos OH⁻.

Outros estudos revelam que o desenvolvimento da cor violeta ou amarelo se dá em determinadas direções cristalográficas, com influência também da taxa de crescimento (BALITSKY e BALITSKAYA, 1986). Cristais de ametistas são crescidos na natureza em soluções silicosas contendo ferro em concentrações moderadas. O pH mantém-se próximo a neutralidade e o potencial de oxidação é elevado para condicionar o ferro ao seu estado de valência 3(+). Quanto a pressão, valores baixos favorecem o ingresso do Fe²⁺ na

estrutura Si-O. As ametistas podem ser sintetizadas em soluções hidrotermais de fluoreto de amônio (NH_4F), igualmente na presença de Fe^{3+} . Os centros de cor são revelados após aplicação de radiação ionizante em doses de saturação próximos a 6×10^6 roentgen (BALITSKY, 1977). HOSAKA e TAKI (1983), sintetizam estes cristais a partir de soluções de NaCl e KCl, adicionando Fe à solução de crescimento e utilizando semontes em cortes pré-definidos.

As pesquisas relativas a tais centros de cor são baseadas principalmente em análises por IV, UV-VIS, e pelo paramagnetismo de centros que contém o ferro, através de técnicas de ESR.

Outros centros de impurezas

O desenvolvimento da coloração rosada em cristais de quartzo, envolve a presença de impurezas como Ti ou P com adição de radiação ionizante. A ocorrência de Ti em quartzo de cor rosa, tem sido relacionada em algumas publicações à formação de pegmatitos de alta temperatura, quartzo rosa massivo (COHEN, 1985). Ao contrário os centros que contém P, são originados em ambientes hidrotermais de baixa temperatura (MASCHMEYER e LEHMANN, 1983). Em ambos os casos é verificada a ocorrência do alumínio substitucional em quantidades maiores. As inclusões de rutilo (TiO_2), são evidência da formação de centros com Ti na estrutura.

Os defeitos estruturais que incluem impurezas de germânio, tanto em quartzo natural como cultivado, são dependentes da química do meio de crescimento com relação à acidez. Soluções alcalinas que contém íons como Na^+ e Li^+ , dão condições a formação de centros de Ge com esses metais alcalinos como compensadores de carga. Já os centros apresentando os íons H^+ como compensadores ocorrem a partir de soluções ácidas de crescimento. Em geral, impurezas de Ge em quartzo, tem sido identificadas em citrinos, ocorrendo em baixas concentrações. A incorporação destas impurezas na estrutura, se dá pela simples substituição de Si^{4+} por Ge^{4+} , sendo mais intensa quando formados a partir de soluções ácidas (BALITSKY et alii, 1969).

2.4 - INCLUSÕES FLUIDAS

Inclusões fluidas são pequenos volumes de fluidos geralmente da ordem de microns, que foram aprisionados nos minerais durante a sua cristalização ou em processos posteriores. Inclusões formadas a partir de processos contemporâneos ao crescimento do cristal são chamadas inclusões primárias. São geralmente, representativas dos fluidos presentes durante o crescimento do cristal. Já as inclusões secundárias contêm fluidos que interagiram posteriormente com o sistema, formando-se ao longo de microfraturas que ocorreram após a cristalização do mineral.

Desta forma, o estudo das inclusões vem contribuir sobremaneira no entendimento de processos geológicos que determinaram por exemplo, a formação de depósitos minerais, rochas magmáticas, rochas metamórficas e rochas sedimentares.

Um importante marco no estudo de inclusões fluidas data de 1858, pela publicação por H. C. SORBY de um estudo descritivo sobre as inclusões. A importância e o pioneirismo consagrados ao trabalho de SORBY é devido às interpretações e conclusões de sua pesquisa. Foi o primeiro a propor que as inclusões primárias poderiam fornecer dados para o cálculo da temperatura de formação dos minerais. Ele assumiu que as inclusões na sua formação são cavidades preenchidas exclusivamente por uma única fase fluida e que o aparecimento de uma fase vapor seria resultado da contração do fluido devido ao resfriamento. Em casos menos freqüentes porções de líquido poderiam condensar na fase gasosa. Seguindo este raciocínio, SORBY estimou a temperatura a qual as inclusões teriam novamente uma única fase através do aquecimento. Associa a esta temperatura, a temperatura de formação dos minerais. É admirável também no trabalho de SORBY, a riqueza de detalhes nos desenhos apresentados referentes à análise descritiva de inclusões.

Registra-se após o trabalho mencionado, um período de estagnação no avanço desta ciência. A partir da década de 20 surgem algumas publicações. HOLDEN (1925) aqueceu fragmentos de quartzo fumê e ametistas e observou ao microscópio a temperatura de homogeneização de inclusões bifásicas (L+V). Registra também esta temperatura como a temperatura de formação das inclusões. Somente depois dos anos 50 que houve significativo desenvolvimento desse estudo sendo, atualmente, vasta a literatura que trata sobre o assunto.

Do ponto de vista científico-tecnológico a caracterização de inclusões fluidas tem embasado vários trabalhos em distintas áreas, como processamento mineral e crescimento hidrotérmico de cristais de quartzo (ROEDDER, 1977; PÉCHER e BOULLIER, 1984). Muito embora, sua principal aplicação seja para a interpretação de processos geoquímicos, como instrumento potencial para este fim. Neste contexto, cabe ressaltar a valiosa colaboração de EDWIN ROEDDER, como congregador e divulgador deste estudo.

Composição de inclusões fluidas

Quanto à composição, a maioria das inclusões fluidas são soluções aquosas com salinidade geralmente menor que 10% em peso, mas podendo variar entre valores quase nulos até salinidades maiores que 50%. A composição dos solutos na fase aquosa em geral inclui os seguintes íons: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} , com quantidades menores de Li^+ , Al^{3+} , BO_3^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} e outros. Dentre estes íons, os de maior abundância indiscutivelmente são Na^+ e Cl^- . Inclusões ricas em CO_2 , gás ou líquido, também são muito freqüentes (ROEDDER, 1972). Com o resfriamento do sistema após o aprisionamento do fluido que inicialmente consiste de uma única fase, as seguintes mudanças podem ocorrer: - aparecimento de uma bolha de gás ou vapor; - separação de dois fluidos imiscíveis; - saturação e precipitação de fases sólidas (cristais de saturação). As fases sólidas podem ocorrer de inúmeras variedades, sendo predominante os cloretos de sódio (halita), potássio, cálcio, ferro e magnésio. Também ocorrem fases sólidas de minerais que foram

aprisionados acidentalmente nas inclusões durante os processos de cristalização. Tais minerais são denominados "minerais capturados", como exemplo, hematita, micas, magnetita, feldspatos.

Inclusões fluidas com tamanhos que excedam a 1 mm são pouco comuns, embora em cristais de pegmatitos possa ocorrer inclusões até centimétricas. A grande maioria das inclusões em quartzo presente em rochas metamórficas, magmáticas e sedimentares situam-se no intervalo de 1-20 μm , podendo apresentar inclusões que ultrapassam 50 μm , particularmente quartzo idiomórfico em veios.

A composição química das inclusões fluidas pode ser estabelecida tanto qualitativa como quantitativamente por meio de vários métodos analíticos, destrutivos ou não-destrutivos em relação à amostra original (CHEILLETZ *et alii*, 1984).

Entre os métodos destrutivos pode-se distinguir aqueles que envolvem a análise do conteúdo total, "bulk", de inclusões na amostra como os métodos "quench-leach" (NAUMOV *et alii*, 1984) e "crush-leach" (ROEDDER *et alii*, 1963). Ambos implicam na ruptura das inclusões por choque térmico e por moagem da amostra, respectivamente. Geralmente o conteúdo líquido da inclusão é lixiviado em meio aquoso. Identificamos na literatura o método de LISITSYN (1961), que à semelhança do procedimento adotado neste trabalho, emprega em conjunção os métodos "quench-leach" e "crush-leach". A discussão sobre a utilização destes métodos pode ser encontrada no Capítulo 3. Outras técnicas destrutivas podem ser empregadas para inclusões individuais, através da ruptura monitorada da inclusão fluida. A vantagem deste método sobre os métodos "bulk" é a possibilidade de realizar a análise do conteúdo gasoso da inclusão (ALDERTON *et alii*, 1982). As técnicas analíticas usualmente empregadas em conjunção com os métodos que implicam na destruição da amostra, são: cromatografia de gases, microsonda eletrônica e iônica, espectroscopia de massa, espectroscopia de absorção atômica, AAS-ICP.

Como técnicas não destrutivas, a microtermometria e a espectroscopia Raman representam atualmente os métodos instrumentais mais frequentemente empregados no estudo de inclusões

fluidas. É grande o número de publicações que relacionam ambos os métodos, DHAMELINCOURT *et alii* (1979); DUBESSY *et alii*, (1982).

A análise por microtermometria consiste na observação ao microscópio do comportamento das fases fluidas das inclusões, mediante seu aquecimento (até $+600^{\circ}\text{C}$) e congelamento (até -180°C). O instrumental consiste numa platina específica adaptada num microscópio petrográfico normal. As temperaturas e o modo como ocorrem as mudanças de fase são comparados àsquelas de sistemas conhecidos. Experimentalmente, obtém-se pelo uso de diagramas de fases, dados sobre a composição, densidade, salinidade, temperatura e pressão dos fluidos. A microtermometria é o método mais empregado no estudo de inclusões fluidas. Uso esse justificado pela simplicidade em análises de rotina, possibilidade de repetição de análises e conservação da amostra original, entre outros.

Se a composição do fluido da inclusão não for complexa (multicomponentes) e se existirem dados experimentais de equilíbrio de fases para caracterizar o sistema químico, a microtermometria pode ser empregada para caracterizar o fluido da inclusão de modo simples e eficiente. De outra forma, se a composição do fluido da inclusão envolver vários componentes, a interpretação das características físico-químicas do fluido não poderá ser feita apenas por microtermometria (BENY *et alii*, 1982). Se a fase gasosa for uma mistura de voláteis, a espectroscopia Raman poderá ser empregada para a análise e se a fase aquosa for salina, outras técnicas, neste caso destrutivas, deverão ser empregadas, como: AAS-ICP, ICP-MS, microsonda eletrônica, ICP-"linked laser ablation", ativação neutrônica (INAA),...

Outra eventual dificuldade que poderia surgir na análise microtermométrica, seria com relação ao tamanho de inclusão, pois pressupõe-se que as inclusões tenham um tamanho suficiente para que as mudanças de fase possam ser monitoradas.

A espectroscopia Raman tem sido aplicada como técnica analítica ao estudo de inclusões fluidas desde a metade da década de 70 com o advento de instrumental próprio para este fim: - um microscópio ótico de luz refletida ou basicamente, microsonda

associado a um espectrômetro e utilizando-se como fonte, o laser. Dois laboratórios diferentes desenvolveram, contemporaneamente, esse instrumental:

- Universidade de Lille, na França (LASIR - Laboratoire de Spectrochimie et infrarouge et Raman - CNRS) (DELHAYE e DHAMELIN COURT, 1975);

- National Bureau of Standards (NBS), nos Estados Unidos (ROSASCO e ETZ, 1977).

Ambos deram início a publicação de uma série de trabalhos a partir de 1975 (DHAMELIN COURT et alii, 1979; ROSASCO e ROEDDER, 1979). Basicamente, o instrumental era similar, no referente ao laser, espectrômetros e detetores, diferindo apenas quanto ao caminho ótico (ROEDDER, 1984). Na década de 80, no que concerne à espectroscopia Raman de inclusões fluidas, tem-se alcançado melhorias na análise, decorrentes do aprimoramento dos equipamentos, principalmente sistema de detecção (BURKE e LUSTENHOUWER, 1987).

A microscopia Raman é particularmente valiosa na análise de inclusões fluidas para espécies que contenham enxofre como SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_2S e HS^- , pois os espectros Raman obtidos são bons e tais determinações em inclusões fluidas tem sido, por meio de outros métodos analíticos, dificultosas, não tão precisas e destrutivas (ROEDDER, 1984). A mais importante aplicação, no entanto, tem sido para análise da composição global da fase não aquosa das inclusões fluidas. Tais inclusões, em geral contém CO_2 , N_2 , H_2S , H_2O , CH_4 que são determinados tanto qualitativamente, quanto quantitativamente através da espectroscopia Raman. A análise qualitativa consiste basicamente no exame dos espectros obtidos e atribuição às espécies dos modos vibracionais. Já a análise quantitativa é resolvida através da aplicação da fórmula de Placzek, onde se obtém a quantidade relativa de uma determinada espécie na inclusão (WOPENKA e PASTERIS, 1986). As limitações da técnica tem sido descritas por vários autores como, ROSASCO e ROEDDER (1979), WOPENKA e PASTERIS (1986), PASTERIS et alii (1987). São citadas a seguir abordagens relativas a tais limitações:

- restrições quanto à irradiância do laser (Fluxo/Área). Devido à efeitos de aquecimento associados com a absorção ótica da radiação pelas fases, como fotodecomposição;

- interferência causada pelo espalhamento e ou fluorescência da matriz. A fluorescência é por natureza um efeito mais intenso que o espalhamento Raman. Logo, o espectro da inclusão muitas vezes é comprometido pelo "background" de fluorescência da matriz mineral. Praticamente, na análise de inclusões é impossível prevenir a interferência causada pelo espalhamento Raman da matriz. Logo, esse deve ser descontado do espectro obtido da inclusão;

- falta de espectros Raman para a indentificação de constituintes maiores presentes nas inclusões. É uma decorrência básica da natureza do espectro Raman. Em geral obtém-se bons picos para espécies poliatômicas como: H_2S , CH_4 , N_2 , SO_4^{2-} ,...

No entanto, os constituintes maiores nas inclusões, tais como Na, K, Mg, Ca e Cl dão espectros Raman, relativamente, muito fracos. Neste caso, a análise pode ser facilitada pelo reconhecimento do respectivo espectro Raman do hidrato, na fase resfriada, tais como $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (halita). Isto porque, teoricamente, a molécula de água em cada hidrato deve produzir espectros diferentes, logo, passíveis de reconhecimento (DUBESSY *et alii*, 1982);

- dificuldades quanto à análises quantitativas. Embora sejam registrados resultados precisos na análise quantitativa, a exatidão dos métodos de análises levantados por WOPENKA e PASTERIS (1986) e PASTERIS *et alii*, (1987) tem se mantido em 2%, sendo justificada pela introdução de erros sistemáticos;

- interferência espectral. É observada com relação a sobreposição de picos, "overlap", da matriz com aqueles de interesse das inclusões fluidas. Ex: análise de SO_2 (1151 cm^{-1}) numa matriz de quartzo (SiO_2) (1160 cm^{-1}). São solucionadas utilizando-se monocromadores com boa resolução espectral.

Como meio de obter informações qualitativas com respeito às inclusões, indiscutivelmente a espectroscopia Raman é um método esclarecedor, rápido e preciso. No entanto são feitas algumas

ressalvas quanto ao seu uso não criterioso, para fins quantitativos.

Para o estudo de inclusões fluidas, a microtermometria é a única técnica comparável podendo ser realizada conjuntamente, adaptando-se uma platina de aquecimento e resfriamento ao microscópio Raman, de forma a obter quase simultaneamente dados de microtermometria e espectroscopia.

Acompanhando-se o desenvolvimento da técnica de microtermometria e atendo-se principalmente à trabalhos publicados nos últimos anos, percebe-se que o estudo de inclusões fluidas através dessa técnica tem se direcionado no sentido de estabelecer novos sistemas de composições mais complexas.

O trabalho de ROEDDER (1972), "Composition of Fluid Inclusions" merece ser recomendado para o estudo da composição química de inclusões fluidas. Este autor discute vários aspectos da composição de inclusões e compila os resultados de mais de duas mil análises quantitativas.

Interessantes pesquisas sobre a relação entre impurezas nas inclusões fluidas e na interface inclusão-matriz, tem sido realizados por BAKKER e JANSEN (1990) e HEGGIE (1992). Estes autores avaliam as trocas na densidade e composição das inclusões devido à interações físico-químicas do fluido com a parede da inclusão. Avaliam a difusão de impurezas ao longo de discordâncias da estrutura.

2.5 - INCLUSÕES SÓLIDAS

A ocorrência de inclusões sólidas (minerais) no quartzo está associada às condições geológicas particulares de formação do cristal e comumente tais inclusões são classificadas como impurezas não inerentes ao quartzo ou impurezas extrínsecas (FRONDEL, 1962). Sendo assim, a forma de ocorrência dos minerais no quartzo, em geral, facilita sobremaneira sua separação. O procedimento convencional consiste em cominuir a amostra até malha de liberação conveniente e posteriormente, a separação por meio de líquidos densimétricos. Antecedendo a separação é recomendada a realização de uma análise petrográfica, a fim de reconhecer os minerais presentes e assim melhor definir o processo de separação (REEVES e BROOKS, 1978).

A ocorrência de minerais no quartzo é verificada em fraturas, sobre a superfície e de forma inclusa na matriz mineral. Entre as espécies que ocorrem frequentemente, cita-se: rutilo, mica, turmalina, feldspatos, zircão e anfibólio.

Muitas destas espécies são indesejáveis para o aproveitamento tecnológico do quartzo, sendo necessário o emprego de processos químicos de purificação, processos físicos como separação magnética ou ambos. Técnicas como difração de raios-x e espectroscopia de infravermelho também são empregados para o reconhecimento das espécies minerais presentes, podendo ser a análise do seu conteúdo, determinada por espectroscopia de absorção atômica (IWASAKI, 1990).

3 - METODOLOGIA

3.1 - CONSIDERAÇÕES

O procedimento empregado para estudo das impurezas no quartzo natural e variedades deste, é representado sinteticamente neste Capítulo na forma de fluxograma experimental no item 3.1. Comentários e considerações quanto a aspectos práticos deste procedimento, como preparação da amostra, entre outros, são discutidos ainda neste item.

Em seguida, relativamente aos itens 3.2 e 3.3, são comentados os métodos de lixiviação, "quench-leach" e "crush-leach", empregados para a extração de impurezas associadas à ocorrência de inclusões fluidas. Ambos são destrutivos em relação à amostra original, sendo necessário que a microcavidade seja "aberta" e seu conteúdo fluido extraído, a fim de possibilitar sua análise. Diferem entre si na forma de ruptura da inclusão: pelo choque térmico, no método "quench-leach" e pela moagem em três etapas consecutivas, no método "crush - leach". Invariavelmente, nos processos empregados, a lixiviação do conteúdo fluido ocorre em meio aquoso.

Os elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al foram analisados por espectroscopia de absorção atômica para as soluções de lixiviação obtidas.

A amostra resultante dos procedimentos anteriores, após moagem e solubilização, é analisada com relação ao conteúdo de impurezas ainda presentes. Estas impurezas podem ser relacionadas à estrutura do quartzo, uma vez que inclusões fluidas e inclusões sólidas possam ser removidas do material original.

3.1.1 - Apresentação do fluxograma experimental

Para a separação e identificação de impurezas no quartzo, foi estabelecido um fluxograma de procedimentos, cuja sequência e observância, na prática, possibilitou a execução deste trabalho (Figura 3.1).

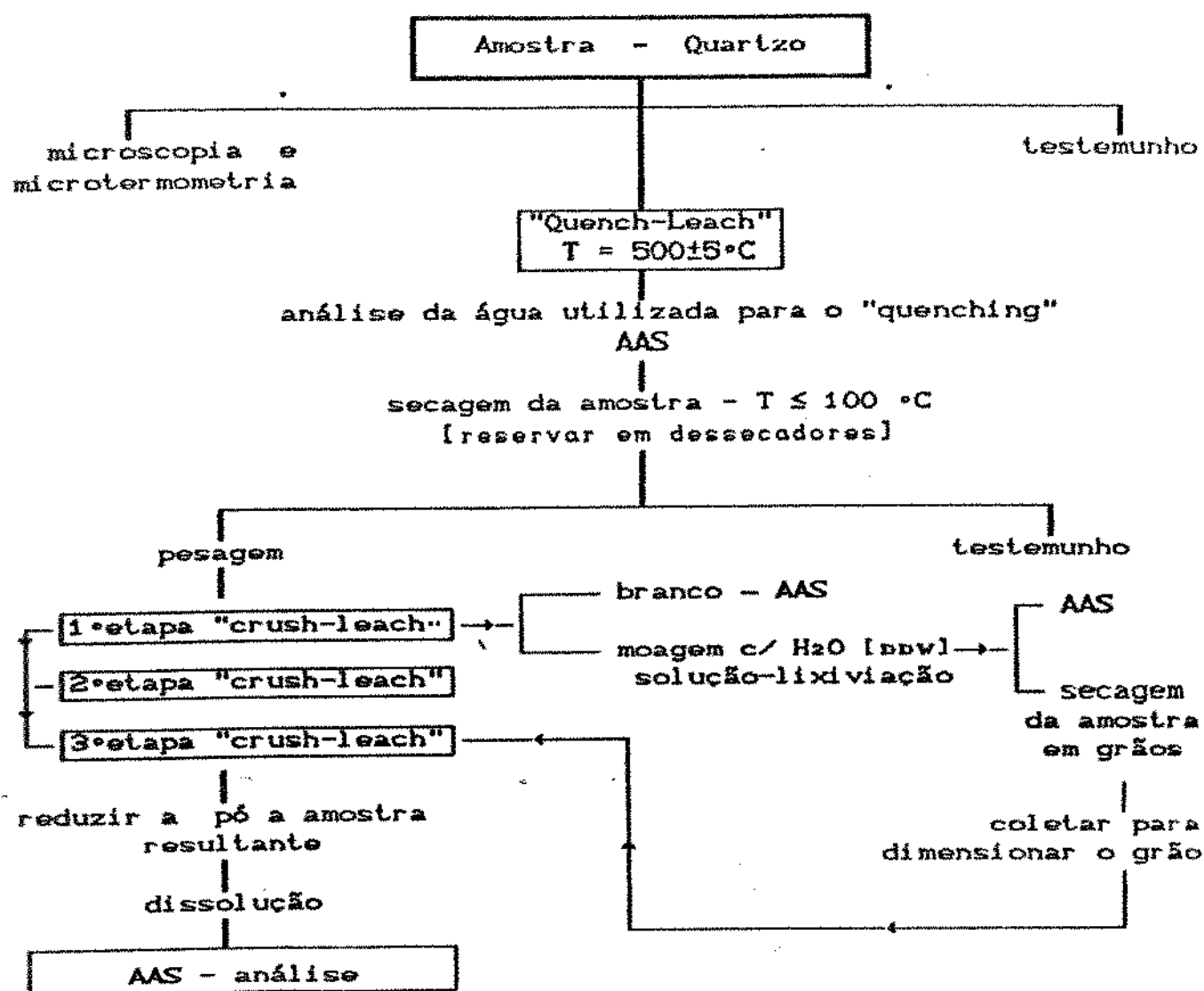


Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental.

3.1.2 - Comentários

Após a amostragem e seleção, a amostra como lasca ou na forma de cristal facetado, é preparada para as análises indicadas no fluxograma anterior. Isto inclui a limpeza superficial, corte, desbaste e polimento. São comentadas a seguir as etapas de preparação mencionadas, seguindo a ordem estabelecida no fluxograma. No referente aos métodos e técnicas analíticas empregados, estes são descritos sucintamente nos itens precedentes e Apêndice 1.

Inicialmente, o bloco de quartzo é seccionado em partes de acordo com a finalidade a que destina-se o material. Os incrementos ou secções foram tomados próximas uns aos outros, a fim de garantir certa condição de representatividade. Ressaltamos no entanto, que face às características inerentes ao material esta condição nem sempre é obtida. Um exemplo elucidativo disto é a própria heterogeneidade da estrutura interna de cristais de quartzo transparentes ou com coloração. Comumente, apresentam zonas ou setores de crescimento com variações em espessura de dimensões micrométricas até milimétricas ou mesmo maiores (FRONDEL, 1962). A amostra após seccionada, é tratada diferenciadamente com relação aos incrementos obtidos.

De acordo com a Figura 3.2, descrevemos o tratamento e destino para cada parte da amostra.

Parte A - Correspondente a um bloco do testemunho original com peso em torno de 20 g.

É submetido a processos de fratura, lixiviação, cominuição e solubilização, a fim de possibilitar o reconhecimento do conteúdo em impurezas do material. Inicialmente, é realizada a limpeza superficial da amostra com soluções ácidas a fim de remover resíduos de substâncias contaminantes (item 3.2.1).

Parte B - Seção laminar, com espessura entre 10 a 5 mm, reservada como testemunho ou para a realização de análises complementares.

Parte C - A amostra seccionada na espessura em torno de 2 mm é destinada à análise por microscopia ótica e microtermometria. Para a análise por microscopia ótica, pode-se manter a espessura final em torno de 1 mm, atendo-se à transparência do material. No entanto, para a microtermometria é desejável que as lâminas bipolidas apresentem espessura em torno de 0.5 mm, a fim de que possa haver correspondência entre a temperatura indicada na platina de congelamento e aquecimento e a temperatura da amostra, particularmente com relação à inclusão fluida a ser observada. Na prática, as características da amostra, como transparência, defeitos, amostragem em inclusões fluidas (IF), entre outros, determinará a espessura final, uma vez que esta não exceda os limites estabelecidos para utilização do equipamento de medida. O procedimento de preparação é criterioso com relação à qualidade final do polimento e com cuidados com a amostra em cada etapa do processo. Etapas que envolvam aquecimento da amostra, requerem especial cuidado, uma vez que podem induzir à crepitação de IF. ROEDDER (1984), recomenda que a temperatura da amostra durante todo procedimento de preparo seja mantida abaixo de 100°C. Isto inclui, cuidados com a velocidade do disco de corte, abrasão durante o desbaste e fusão da resina utilizada para fixação da amostra em uma base.

Sequencialmente, o procedimento de preparo consiste:

- corte, utilizando serra circular de disco diamantado;
- desbaste, realizado até a espessura desejável pela abrasão da amostra no contato placa de vidro e pó de carbetto de silício. A granulometria utilizada deste pó é de 320, 800 e 2000 ("mesh" Tyler);

- polimento, realizado já na espessura determinada, utilizando tripoli em pó ou pasta de diamante.

Esta última, na granulometria de 1, 3, 6 ou 7 μm .

O trabalho de polimento é facilitado pelo emprego de politrizes com discos acopláveis, em cuja superfície é adaptado panos de feltros. Ambos, desbaste e polimento, são realizados nas duas faces da lâmina.

Parte D - Reservada como testemunho, juntamente com parte restante da secção A e lâmina B.

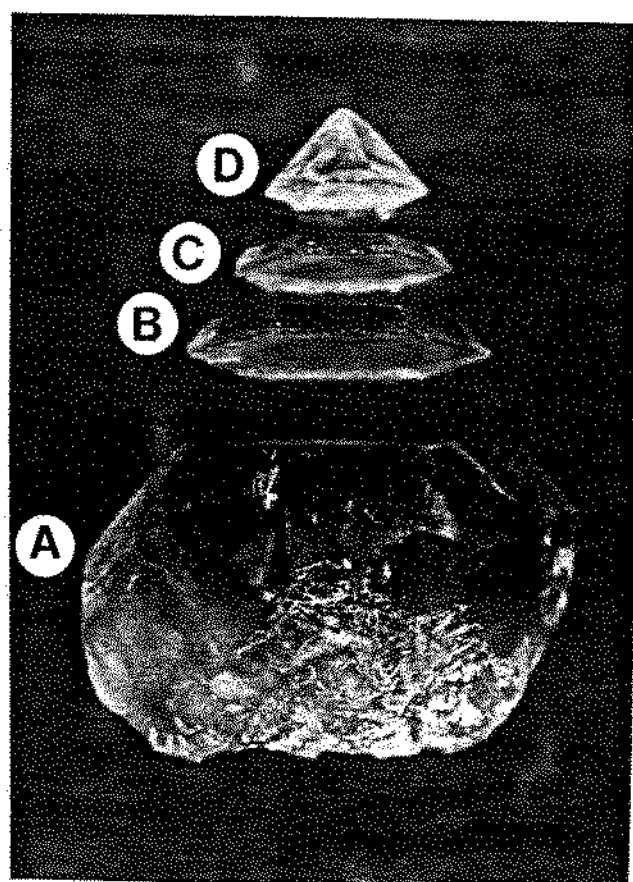
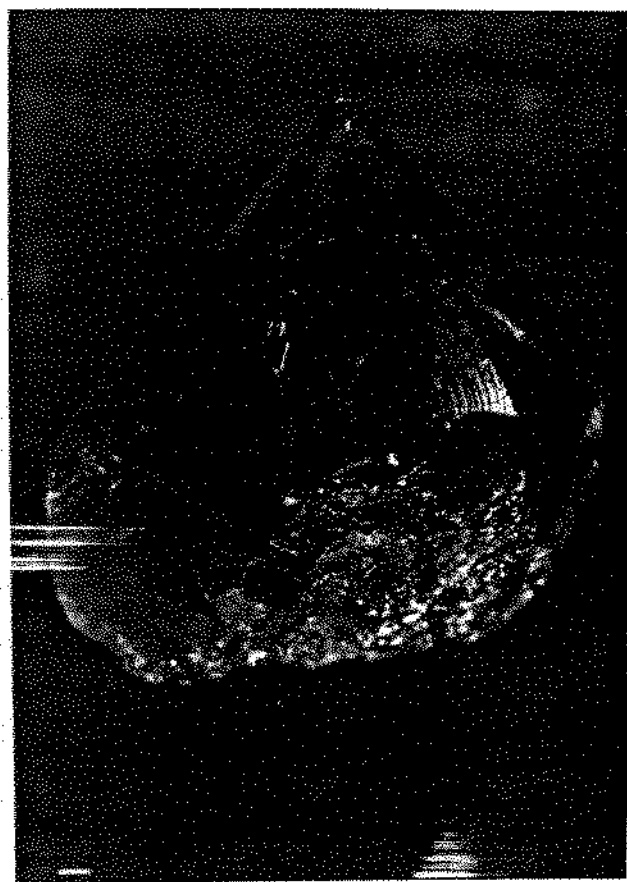


Figura 3.2 - Bloco de quartzo, variedade ametista, na condição original e seccionado. Amostra SG-3

Antecedendo o corte, algumas amostras na forma de lascas foram orientadas cristalograficamente, segundo o eixo ótico, eixo c, do cristal. As lâminas com o eixo ótico definido, foram utilizadas para a análise por microscopia ótica e microtermometria. O método empregado consiste em identificar aproximadamente a direção c utilizando placas polaróides (IWASAKI, 1986).

Como descreve-se no Capítulo 4, a seleção da amostra para o laboratório corresponde a três lascas ou blocos do cristal de quartzo. Para estas três amostras foi realizado o procedimento descrito anteriormente. No entanto, faz-se uso de apenas uma, sendo as demais reservadas para a necessidade eventual de repetição de análises.

Na sequência do fluxograma, a seção A da amostra, após pesagem, é submetida ao choque térmico, "quenching", e lixiviação em meio aquoso (item 3.2). A solução de lixiviação é analisada com relação aos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al, por espectroscopia de absorção atômica (AAS). Como resultado do processo, a lasca de quartzo apresenta-se fraturada ou fragmentada, o que representa uma facilidade para os processos de cominuição que se seguem. Após lavagens sucessivas com água destilada - deionizada (DDW), a amostra é seca e após, mantida em dessecadores.

Parte do material, então, é reservado como testemunho, sendo o restante pesado para os processos de moagem e lixiviação em três etapas consecutivas, "crush-leach" (item 3.3). Em cada uma dessas etapas, realiza-se a moagem da amostra em meio aquoso, utilizando almofariz e pistilo de quartzo fundido. A solução de lixiviação, idênticamente ao procedimento anterior, é recolhida para análise, sendo o material sólido em grãos, pesado após secagem e destinado a etapa seguinte. Soluções branco são analisadas a fim de verificar eventual contaminação introduzida em cada estágio.

Após cada processo de cominuição foram separados incrementos representativos da amostra para verificar o tamanho de grão resultante, através da observação ao microscópio (Capítulo 5). Também para a amostra após o "quenching", identificou-se um valor aproximado do tamanho de fraturas e grãos gerados. O objetivo

visado compreendo a utilização de tais valores na aproximação que propomos no Capítulo 5, entre as técnicas de lixiviação e as análises microtermométricas.

Dando sequência à descrição do procedimento experimental desenvolvido, a amostra em grãos, resultante da última etapa do "crush-leach", é submetida à moagem em almofariz de ágata, até pulverização. Identicamente aos estágios anteriores, uma parte da amostra em pó é reservada como testemunho e a outra parte após solubilização e abertura, é analisada quanto aos elementos já citados.

Limpeza de materiais e ambiente de laboratório, manuseio com a amostra, verificação da pureza da água e dos reagentes químicos, bem como preparo de soluções-branco, são aspectos que devem ser criteriosamente avaliados. Deve-se ater ao fato de que ao realizarmos análises a níveis de elementos-traço, se durante todo processo metodológico não tivermos os devidos cuidados, facilmente poderemos introduzir elementos da espécie a determinar, ou seja, elementos contaminantes. ZIEF e MITCHELL (1976) mostram que a exatidão com o qual um elemento pode ser medido a níveis de traço é limitada pelos erros sistemáticos associados com os parâmetros: ambiente (ar, "containers"), metodologia, reagentes, amostra, padrões e analista. KOSTA (1982) defende a idéia de que a conjunção de fatores como boa prática de laboratório e analistas competentes, é muito mais eficiente sobre o controle da análise e contaminação introduzida, do que a utilização de avançada instrumentação.

Aspectos que poderiam comprometer a fidelidade da metodologia desenvolvida foram criteriosamente avaliados. A observância destes é comentada separadamente nos itens que apresentamos a seguir. Em complementação, é mostrado no Apêndice 1 aspectos gerais relativos ao procedimento analítico. Salientamos que algumas vezes fazemos referência ao trabalho de IWASAKI e OLIVEIRA (1990); muito embora não o tenhamos seguido na íntegra devido à características inerentes aos métodos empregados.

3.2 - O MÉTODO "QUENCH-LEACH"

O procedimento de "quenching" consiste em promover a quebra ou fratura da amostra pelo choque térmico. A amostra é aquecida até a temperatura de $500 \pm 5^{\circ}\text{C}$, e em seguida é imersa em água destilada-deionizada, a temperatura de $5 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.3). A lixiviação do conteúdo das inclusões fluidas para o meio aquoso é garantida principalmente pela crepitação destas inclusões e fratura da amostra.

Em processos tecnológicos de purificação do quartzo, existem patentes que incluem este procedimento, a exemplo: indústrias NIPPON STEEL GLASS Co.(YOSHIYAGAWA, M.; IKEDA, Y.,1974). Algumas publicações sobre estudo de inclusões fluidas, citam etapas de "quenching" para promover a liberação do conteúdo fluido das inclusões, seguindo com lixiviações (NAUNOV *et alii*, 1984; SHEPHERD *et alii*, 1985) ou com análise direta deste conteúdo (THOMPSON *et alii*, 1980; ALDERTON *et alii*, 1982; HAYNES *et alii*, 1988).

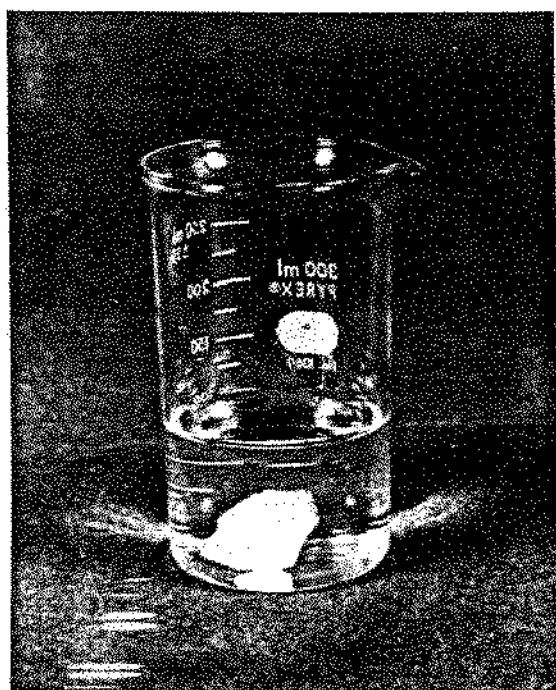


Figura 3.3 - Amostra após o processo de "quenching".

3.2.1 - Condições Experimentais

Como em todos os trabalhos experimentais, procuramos limitar ao máximo a influência de parâmetros que não tenham sido por nós avaliados. Sendo assim, quando utilizamos condições operacionais pré-estabelecidas no referente ao processo de "quenching" (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990), procuramos suporte na literatura de referência, a fim de assegurar a seleção dos parâmetros adotados. As condições experimentais são relativas à amostra e ao processo, e avaliadas a seguir.

-QUANTO À AMOSTRA:

Na Tabela 3.1 são relacionados os valores da massa (g) para cada amostra selecionada neste trabalho, bem como a razão (g/ml) entre esta massa e o volume de água utilizado para a lixiviação.

Neste trabalho o "rank" de amostras selecionadas engloba desde o material mais puro, por inspeção visual até amostras com elevado grau de imperfeições (fraturas, inclusões, etc.).

A diversidade de amostras, contribuiu, na instância deste trabalho, ao estabelecimento da metodologia adotada.

Procurou-se inicialmente, o maior número de informações sobre a amostra a ser utilizada, desde características visuais até dados por microscopia ótica e microtermometria. Tais informações, como discutiremos nos itens seguintes, são importantes para prever o comportamento da amostra com relação ao método "quench-leach".

Para a maioria das amostras selecionadas, o peso está compreendido na faixa de 20 a 40 g. Este fator não foi limitante, uma vez estabelecida a razão igual a 0,4 g/ml. No entanto, procuramos trabalhar na faixa acima, a fim de assegurar quantidade suficiente de amostra para as etapas consecutivas do procedimento experimental, bem como, otimizar a utilização de material de laboratório e equipamentos disponíveis. Estas considerações são discutidas seguidamente.

Tabela 3.1 - Massa (g) e Razão (g/ml) para as amostras de quartzo submetidas ao "quenching".

AMOSTRA	m (g)	R (g/ml)	AMOSTRA	m (g)	R (g/ml)
Bi - 1	19.4	0.08	PU - 1	34.6	0.40
Bi - 2	25.3	0.10	PU - 2	41.1	0.40
Bi - 3	25.1	0.10	PU - 4	33.4	0.40
Bi - 4	18.9	0.08	ILH - 1	42.6	0.40
Bi - 5	7.9	0.03	ILH - 3	46.5	0.40
GV - 1	11.6	0.12	SN - 2	29.5	0.40
GV - 2	4.2	0.04	SN - 3	24.5	0.40
GV - 3	4.1	0.04	PO - 3	28.5	0.40
OF - 1	51.5	0.40	PO - 4	30.2	0.40
OF - 2	49.6	0.40	SG - 1	29.3	0.40
OF - 3	59.9	0.40	SG - 2	46.4	0.40
OF - 5	45.2	0.40	SG - 3	26.4	0.40
OF - 8	48.7	0.40	MC - 1	23.2	0.40
OF - 10	49.4	0.40	MC - 2	23.9	0.40
FC - 1	21.1	0.40	MC - 3	16.7	0.40
FC - 2	21.1	0.40	CO - 1	24.0	0.40
FC - 3	33.9	0.40	CO - 2	22.6	0.40

QUANTO AO PROCESSO:

Limpeza superficial da amostra

A amostra destinada ao processo de "quenching" é submetida à limpeza superficial como segue:

- limpeza com uma mistura de acetona e álcool com a finalidade de remover substâncias aderidas à superfície, inclusive matéria orgânica;

- lavagens sucessivas com água destilada-deionizada (DDW);

- imersão da amostra em solução de ácido fluorídrico (23% ou água régia. Quando necessário, faz-se o uso de ambos. O tempo de contato com a solução não excede a três horas, sendo o HF mantido por 30 minutos, no máximo. Objetiva-se assim, a remoção de carbonatos, sulfetos, feldspatos e alguns silicatos da superfície. Eventuais resíduos de matéria orgânica são oxidados pela ação dos ácidos;

- lavagens sucessivas com DDW;

- a amostra é mantida por três dias consecutivos em água destilada, renovada durante este período por sucessivas vezes. Quando necessário utiliza-se lavagens com ultrassom.

A última etapa é importante por dois aspectos:

- remoção da solução ácida em cavidades e fraturas da amostra;

- auxilia na remoção de ions adsorvidos à superfície, introduzidos pelo processo de lavagem. Condição ideal para prevenir este efeito, inclui o emprego de limpeza eletrolítica (ROEDDER, 1958; ROEDDER et alii, 1963).

A definição do processo de limpeza da amostra para o "quenching" foi resultado de experiências anteriores (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990) com algumas modificações introduzidas, a fim de melhor assegurar o êxito desta etapa. Algumas publicações merecem ser referendadas com relação a tal assunto: RYE e HAFFTY (1969); POTY et alii (1974); ROEDDER et alii (1963). Em especial, CHEILLETZ et alii (1984), na qual verificamos idêntico procedimento daquele por nós adotado.

Razão CR: Massa (quartzo)/Volume H₂O - Lixiviação

Três aspectos foram considerados na escolha da razão entre o peso da amostra para o "quench-leach" e o volume de água utilizada para a lixiviação, quais sejam:

(1) garantir que o conteúdo fluido das inclusões, em especial, soluções salinas de Na, K, Ca e Mg, sejam solubilizados em água. Frequentemente estes elementos, como cloratos, são os principais constituintes das inclusões fluidas, dissociados em H₂O ou algumas vezes como cristais de saturação (ROEDDER, 1990).

A solubidade do NaCl em água, a 25°C é indicada na Tabela 3.2, bem como, demais sais.

Tabela 3.2 - Solubidade de alguns sais na água a temperatura de 25°C

COMPOSTO	g sal/100g H ₂ O
NaCl	36
KCl	36
LiCl	55
CaCl ₂	* 74.5 (20 °C)
MgCl ₂	* 54.3 (20 °C)
Na ₂ CO ₃	29,4

FONTE: BURQUESE, J. (1978)
* VEART, R. (1987)

Consideremos, a título de exemplo, uma amostra de 5g com 10% em peso de inclusões fluidas, cuja composição é igual a 20% em solução salina. Logo supondo NaCl em água, teremos 0,10 g deste sal, sendo o volume necessário para solubizá-lo, igual a 0,28 ml. Estabelecendo uma razão de 0,4 g/ml, então utilizaremos um volume de 12,5 ml de água para a lixiviação. Portanto, quase 50 vezes maior que o necessário para solubilizar o NaCl. Visto que a maioria das amostras selecionadas para este trabalho apresentaram um peso bem acima do exemplo anterior e considerando que as inclusões

raramente excedem, em peso, o valor de 0,1% da amostra (FOEDDER, 1984), verificamos ser o fator solubilidade, sob este aspecto, negligenciável.

(2) na extensão da influência do parâmetro R, a diluição da espécie de interesse é talvez o fator mais importante a considerar.

Supondo, em outro exemplo, que o limite de detecção para uma análise por ASS seja de 0,001 ppm com relação ao elemento Na e tendo a amostra as seguintes características:

- 5 g;
- conteúdo em IF igual a 0,1% da amostra;
- inclusões com 5% de íons em solução, sendo a participação do elemento Na igual a 1% deste total.

Logo, a concentração do elemento, supondo ser Na, é de 2,5 ppm. Considerando uma diluição de 2500 vezes, estaríamos no limite de detecção estabelecido pela análise. Estas condições, ao contrário do exemplo anterior, não foram majoradas e estão próximas às condições reais. Entretanto, estabelecendo-se um paralelo entre as amostras selecionadas neste trabalho e o exemplo em questão, verifica-se:

- em média, o peso das amostras é da ordem de 4 a 5 vezes maior;
- de acordo com o volume de inclusões fluídas observado (Capítulo 5), supõe-se que para a maior parte das amostras analisadas, a percentagem em peso é maior que o valor exemplificado;
- algumas amostras apresentaram IF de baixa salinidade, com características próximas ao valor mostrado, a exemplo ametistas.

O fator de diluição para cada amostra e para cada processo de lixiviação é variável e está relacionado ao volume de água utilizado no processo, volume e concentração de IF, etc. (Capítulo 5).

Na Figura 3.4 verifica-se a variação na concentração de alcalinos detectada por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se para amostras de mesmo peso, volumes diferentes de água no "quenching".

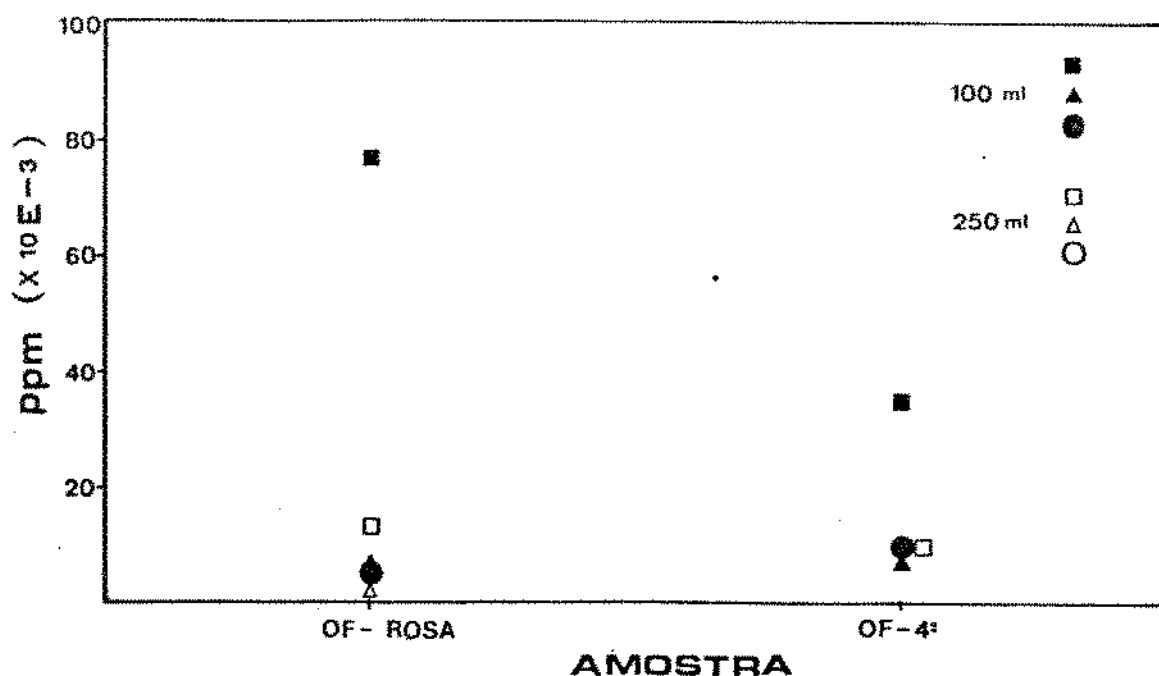


Figura 3.4 - Variação na concentração de impurezas (ppm) com relação ao volume de água utilizado para a lixiviação.

(3) garantir quantidade suficiente da solução-amostra obtida por meio da lixiviação. Em testes preliminares verificou-se que 40 ml, corresponderia ao volume mínimo de solução necessário para a realização de análises por espectroscopia de absorção atômica. Isto, evidentemente, para as condições estabelecidas no presente trabalho.

A análise da solução-branco para o método "quench-leach" corresponde à verificação da pureza da água empregada para a lixiviação, com relação à concentração dos elementos avaliados. Julgamos não ser necessário a apresentação destes resultados, por apresentarem valores, para a maioria das análises, abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Temperatura da água para o processo de "quenching"

Uma vez já estabelecida a temperatura para o aquecimento da amostra, $500 \pm 5^\circ\text{C}$, e com a finalidade de aumentar o gradiente térmico, a água utilizada para o "quenching" foi resfriada a temperatura de $5 \pm 2^\circ\text{C}$. Um aumento na diferença de temperatura entre meio e amostra, produzirá um significativo aumento na quantidade de fraturas. Efetivamente, isto implica em maior eficiência do método "quench-leach", já que proporcionará maior liberação do conteúdo das inclusões (item 3.2.3).

Temperatura do "quenching" e taxa de aquecimento

A temperatura no qual ocorre a crepitação das inclusões fluidas pode variar e está associada às condições de formação do quartzo (LEROY, 1979). No entanto muitas referências citam uma faixa de temperatura, $350 - 450^\circ\text{C}$, onde verificam um aumento na intensidade de crepitação (SCHMIDT-MUMM, 1991).

Com relação ao aquecimento das amostras de quartzo, os seguintes parâmetros foram considerados:

- temperatura máxima: $500 \pm 5^\circ\text{C}$.

O limite de temperatura estabelecido assegura, com algumas restrições (item 3.2.3), a crepitação da maioria das inclusões fluidas (ROEDDER, 1984). Temperaturas acima deste limite foram evitadas, devido a mudança de fase do quartzo α para o quartzo β ($T=573,5^\circ\text{C}$). As implicações de aquecer a amostra próximo à temperatura de transição, são discutidas no item referente aos fatores determinantes do método "quench-leach";

- taxa de aquecimento:

A taxa de aquecimento média foi de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$. No intervalo de $200 - 450^\circ\text{C}$, manteve-se o aquecimento próximo a $1^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de evitar perdas da amostra por projeção, ocasionada pela maior crepitação das IF neste intervalo. As amostras de quartzo, colocadas em cápsulas de porcelana, foram aquecidas em atmosfera oxidante num forno elétrico tipo mufla. O controle de temperatura foi realizado utilizando-se um reostato e um termômetro digital para leitura, com precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$ para valores próximos a 550°C .

3.2.2 - Reprodutibilidade

Embora seja difícil identificar duas amostras com exatamente o mesmo conteúdo em inclusões fluidas, algumas vezes, amostras coletadas da mesma zona de mineralização apresentam composição química quase idêntica, bem como outras características (RYE e HAFFTY, 1969).

Logo, com certas restrições pode-se precisar a variação de resultados, para determinado processo de lixiviação. Na Tabela 3.3 são mostrados os resultados obtidos para os elementos Na, K, Ca e Mg, referentes a três determinações do método "quench-leach" para as amostras de Pium e duas determinações para as amostras de Fazenda Cristalina, Serra Negra e Português.

Estas amostras apresentaram inclusões fluidas de alta e média salinidade (Capítulo 5).

Nestas condições, verificou-se boa aproximação entre os resultados, indicando ser o método satisfatório quanto a reprodutibilidade. A razão, $R = 0,4$ g/ml, foi invariavelmente mantida para as determinações que se seguiram. A concentração dos elementos acima referidos foi obtida por espectroscopia de absorção atômica.

O gráfico da Figura 3.5 ilustra a variação de resultados para os elementos Na e K relativos à amostra de Pium. Inclui-se, a curva dos valores médios para os respectivos elementos.

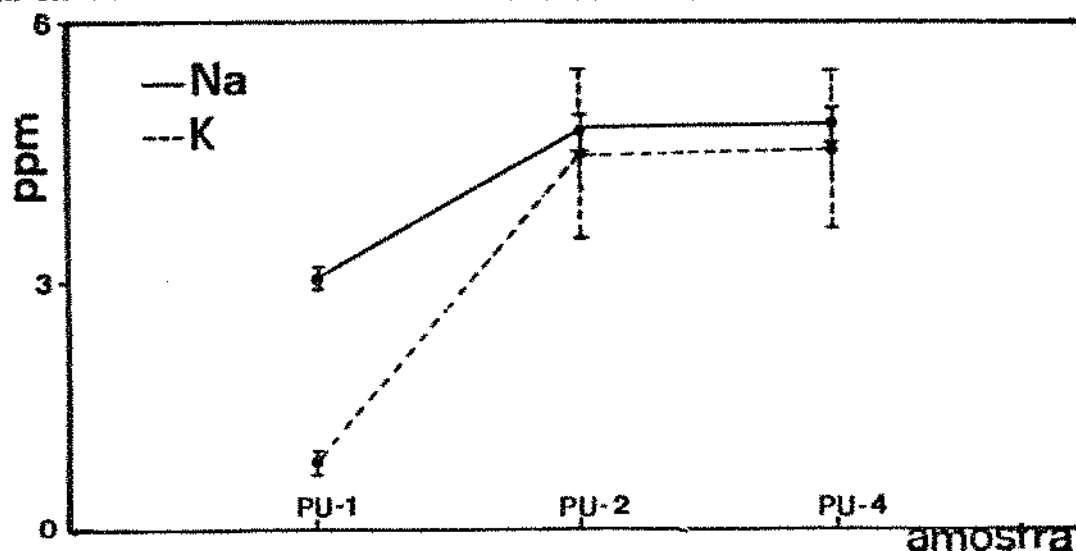


Figura 3.5 - Variação na concentração de Na e K para a amostra Pium. Método "Quench-Leach".

TABELA 3.3- Na, K, Ca e Mg na solução de lixiviação para o método "quench-leach" - Variação de resultados.

ELEMENTO \ DETERMINAÇÃO	AMOSTRA	Plum.			Fazenda Cristalina			Serra Negra	Português
		PU-1	PU-2	PU-4	FC-1	FC-2	FC-3	SN-2	PO-4
Na(ppm) LD=0.001	1	2,925	4,574	4,673	0,290	0,014	2,140	6,197	5,342
	2	3,069	4,807	4,920	0,393	0,021	3,514	8,415	4,672
	3	3,043	5,010	5,021	--	--	--	--	--
	$\bar{X}$	3,012	4,797	4,871	0,342	0,018	2,827	7,306	5,007
	σ_{n-1}	0,077	0,218	0,179	0,073	0,005	0,972	1,568	0,474
	CV	0,026	0,045	0,037	0,214	0,278	0,344	0,215	0,095
K(ppm) LD=0.002	1	0,868	3,477	3,475	0,106	0,004	0,078	5,999	2,091
	2	0,804	5,479	5,362	0,122	0,007	0,116	4,943	2,492
	3	0,858	4,574	4,639	--	--	--	--	--
	$\bar{X}$	0,843	4,510	4,492	0,114	0,006	0,097	5,421	2,292
	σ_{n-1}	0,034	1,003	0,952	0,011	0,002	0,027	0,676	0,284
	CV	0,040	0,222	0,212	0,097	0,333	0,278	0,125	0,124
Ca(ppm) LD=0.002	1	0,299	3,240	3,561	0,118	0,006	0,165	3,510	1,042
	2	--	--	--	0,137	0,008	0,212	4,549	3,087
	3	0,336	4,673	4,842	--	--	--	--	--
	$\bar{X}$	0,318	3,957	4,202	0,128	0,007	0,184	4,030	2,065
	σ_{n-1}	0,126	1,013	0,906	0,013	0,001	0,040	0,735	1,446
	CV	0,082	0,256	0,216	0,102	0,143	0,217	0,182	0,700
Mg(ppm) LD=0.001	1	0,003	0,035	0,039	*	*	0,006	0,153	0,019
	2	0,004	0,041	0,046	*	*	*	0,088	0,028
	3	0,004	0,046	0,052	--	--	--	--	--
	$\bar{X}$	0,004	0,041	0,046	--	--	--	0,121	0,024
	σ_{n-1}	0,001	0,006	0,007	--	--	--	0,046	0,006
	CV	0,250	0,146	0,152	--	--	--	0,380	0,250

($\bar{X}$) média aritmética

(σ_{n-1}) desvio padrão amostral

(CV) coeficiente de variação ($\sigma_{n-1}/\bar{X}$)

(--) não-determinado

(LD) limite de detecção

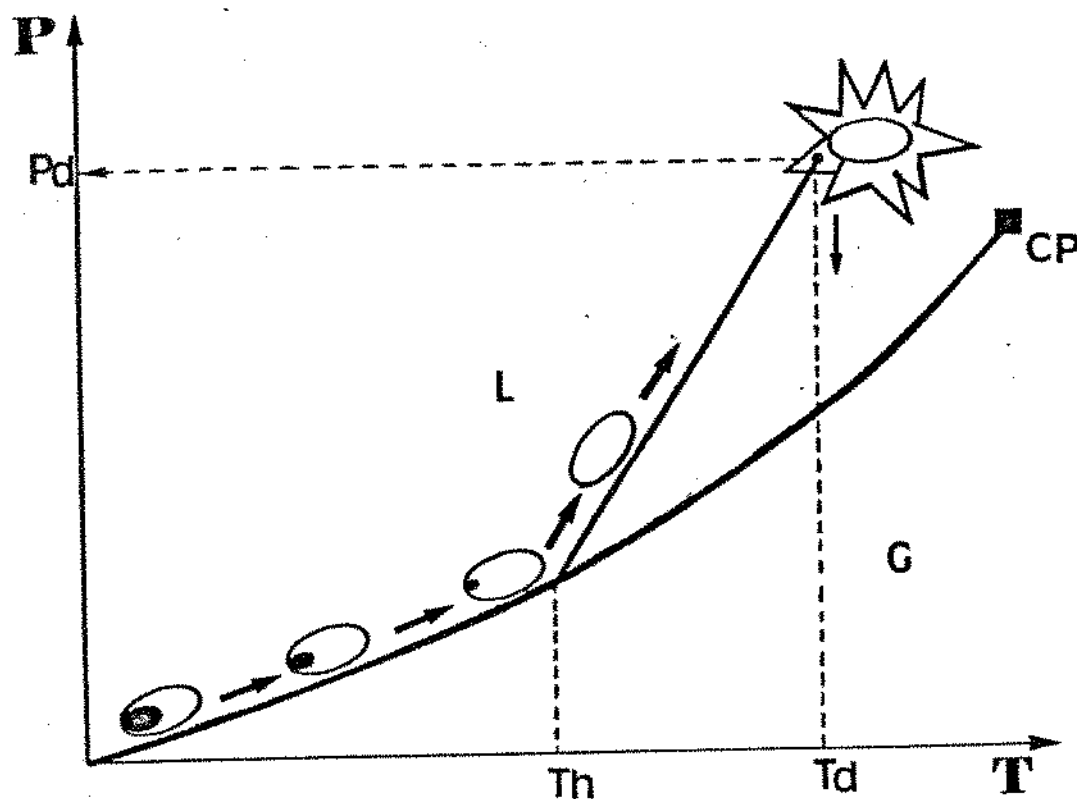
(*) não-detectado

3.2.3 - Fatores Determinantes

Define-se como fatores determinantes do método, aqueles relativos às características da amostra como um todo e não tão somente às IF, e também aqueles que envolvem os parâmetros operacionais do referido procedimento. Comenta-se a seguir, cada um desses fatores.

Crepitação de inclusões fluidas

Quando uma inclusão fluida é aquecida, a pressão interna exercida pelo fluido sobre as paredes da cavidade aumenta. Se esta pressão exceder a resistência das paredes, então ocorrerá o rompimento ou crepitação da inclusão. Este é o comportamento que representa a crepitemetria (Figura 3.6).



LEROY, J. (1979)

L= Fase Líquida CP= Ponto Crítico
G= Fase Gasosa Th= Temper. de Homogeneização Total
Td e Pd= Temperatura e Pressão de Crepitação

Figura 3.6 - Diagrama P-T para um sistema L+G

O método surgiu na década de 40, com expressivo desenvolvimento na Universidade de Toronto pelos pesquisadores SCOTT (1948); SMITH e PEACH (1949); SMITH e LITTLE (1953). STEPHENSON (1952), discute em seu trabalho prováveis fontes de erros no uso do método, concluindo que muitas vezes a temperatura de crepitação é mais elevada que a temperatura em que houve o aprisionamento da inclusão. Esta observação foi de fundamental importância, uma vez que até então não havia a distinção evidente entre as duas temperaturas. O instrumental utilizado na época foi precursor do que existe atualmente no estudo da crepítometria, ou seja, forno para aquecimento da amostra e sistema de detecção do som emitido pela "explosão" das inclusões e fraturas geradas. Na década de 60, o uso de uma platina de aquecimento acoplada a um microscópio, tem registro nos trabalhos de STEPHENSON (1952) e SMITH e LITTLE (1953).

A utilização da crepítometria, como ferramenta na exploração mineral, tem sido empregada na União Soviética para a identificação de zonas de mineralização, diferentes gerações de veios, zonas de alteração, etc... SCHMIDT-MUMM (1991), no seu trabalho sobre esta técnica, analisa 350 amostras de quartzo, de diferentes condições de formação geológica. A principal contribuição deste trabalho, que parece significar um avanço da crepítometria, é a distinção que o autor faz entre todas as emissões acústicas detectadas na análise, a qual define pelo termo TDAE - *Temperature Dependent Acoustic Emission* e emissões devidas exclusivamente a crepitação de inclusões fluidas, AE - *Acoustic Emission*. Sendo assim, além da medida da temperatura de crepitação das inclusões, outras temperaturas são registradas, relativas a defeitos do quartzo, como ruptura da borda do grão, geração de fraturas causadas por maclas, entre outros. O equipamento utilizado consiste basicamente de um forno elétrico, no qual adapta um sistema preciso de detecção do sinal emitido.

Embora para fins práticos se estabeleça uma faixa de temperatura onde se identifica maior crepitação, na realidade os parâmetros temperatura de crepitação (Td) e pressão de crepitação

(Pd), variam em largo domínio. CHRYSSOULIS e RANKIN (1966), verificam a influência das características das inclusões fluidas sobre a temperatura de crepitação. Da mesma forma, LEROY (1970), estabelece esse paralelo com relação à Pd, para inclusões de quartzo sintético. Resumidamente, são abordados a seguir a extensão da influência das características das inclusões sobre os parâmetros Td e Pd, com base nas referências acima citadas.

- Tamanho da inclusão.

A pressão interna da IF no momento da ruptura, Pd, é, inversamente relacionada ao tamanho da inclusão. Distingui-se assim, três grupos:

- (1) inclusões de 15 a 30 μm em comprimento, crepitam para um valor de Pd igual a 850 ± 50 atm;
- (2) inclusões de 10 a 15 μm , com Pd igual a 1200 ± 50 atm;
- (3) inclusões menores que 5 μm que na maioria, atingem uma pressão interna da ordem de 1200 atm, sem crepitar.

A temperatura de crepitação parece seguir a mesma tendência ou seja, quanto maior a IF e mais irregular sua forma, menor será a Td. Isto é válido dentro de determinado limite de salinidade, 10 a 60% NaCl, em peso (CHRYSSOULIS e RANKIN, 1966). Inclusões pequenas, de formatos regulares (esféricos, ovalados, ...), que muitas vezes não crepitam quando aquecidas, mostram uma discreta dissolução na matriz mineral. LEROY (1979) observou que IF esféricas de 5 μm , aquecidas a 520°C por um determinado tempo, apresentaram um aumento em volume próximo a 2,8%.

- Morfologia.

Em geral, quanto mais irregular a IF, mais rapidamente ocorrerá a crepitação. Em inclusões regulares, principalmente as de formato esférico, as tensões estão mais uniformemente distribuídas, ao contrário das irregulares. POTY (1969), estudando cristais de amotistas dos Alpes, verificou que inclusões fluidas com tamanho compreendido entre 20 a 100 μm e de formato irregular, apresentaram uma Pd entre 600 a 700 atm.

- Temperatura de homogeneização total (T_h).

A temperatura de homogeneização total (T_h), indicada na Figura 3.6, corresponde em linhas gerais à temperatura onde registra-se apenas uma fase, durante o aquecimento de uma IF (Apêndice 1). Em inclusões com fluidos ricos em CO_2 e CH_4 , frequentemente, a crepitação ocorre antes da homogeneização ou então, simultaneamente (ROEDDER, 1984).

A temperatura de homogeneização de uma IF será determinada principalmente por sua composição. Logo, a influência do parâmetro T_h pode ser avaliada separadamente. HAYNES et alii (1988) observaram em amostras de quartzo sintético, que inclusões com salinidades de 20 a 30% em peso, nos sistemas NaCl-KCl , NaCl-CaCl_2 e NaCl-KCl-CaCl_2 , crepitam em temperaturas acima de 100°C da temperatura de homogeneização.

A temperatura de crepitação pode aumentar proporcionalmente com o aumento de T_h , se assumirmos que para determinado tipo de inclusão a pressão de crepitação (P_d) é mais ou menos constante (CHRYSSOULIS e RANKIN, 1988).

- Composição.

Geralmente a temperatura de crepitação diminui com o aumento do teor em CO_2 das inclusões. Quanto à composição, existe um limite em que ocorre um aumento proporcional entre T_d e a salinidade. Este limite está associado à temperatura de homogeneização (CHYSSOULI e RANKIN, 1988). Para inclusões fluidas com alta salinidade, como as que contém cristais de saturação, ocorre uma proximidade entre as temperaturas T_d e T_h . Esta, será tanto mais acentuada, quanto maior for a temperatura de homogeneização, como verifica o referido autor.

- Posição da IF na amostra.

Quanto mais próximo à superfície estiverem as inclusões, mais facilmente atingirão a temperatura de crepitação. No entanto, para inclusões fluidas num mesmo plano, deve-se considerar, ainda a proximidade com defeitos, como macias, fraturas, etc.

Na prática, muitas das características acima estão inter-relacionadas e não definem por si só a crepitação. Embora exista maior influência de algumas destas características, a crepitação será definida pelo conjunto delas e também pelos fatores relativos ao processo como temperatura e taxa de aquecimento.

Em qualquer processo que envolva a ruptura induzida da inclusão, quer por choque térmico ou por pressão, é de fundamental importância o conhecimento prévio de suas características. Faz-se assim, imprescindível, uma detalhada observação ao microscópio com relação a tamanho, forma, distribuição na amostra, relação entre fases a temperatura ambiente e geração de IF presentes. Numa condição ideal, a análise por microscopia ótica e microtermometria devem ser realizadas. Na prática, isto corresponde à possibilidade de monitoramento da crepitação, como: pré-estabelecimento da temperatura limite, taxa de aquecimento, condições da amostra no aquecimento e na lixiviação. Consequentemente, a possibilidade de também prever o êxito do procedimento estabelecido com relação a determinada amostra.

Fraturas

As fraturas geradas no quartzo, causadas pela mudança abrupta de temperatura ("quenching") ou devido a moagem ("crushing") são associadas diretamente a defeitos de crescimento, tais como: inclusões fluidas, fraturas cicatrizadas, maclas e minerais associados (FRONDEL, 1962).

SCHMIDT-MUMM (1991), analisando diagramas de emissão acústica para várias amostras de quartzo natural quando aquecidas, identifica as seguintes emissões com a geração de fraturas:

- (1) devido à bordas de grãos de diferentes inclusões sólidas, ou grãos do próprio cristal com orientações distintas. No diagrama de emissões, identifica o pico na faixa de 90 a 200°C, relativo a tais defeitos;
- (2) ocasionada por fraturas cicatrizadas, onde ocorre grande concentração de inclusões secundárias. Registra

a faixa de 300 a 480°C para esta ocorrência;

(3) devido à maclas, originando trincas cuja intensidade é registrada em 450 a 550°C;

(4) causadas por microinclusões, ou moléculas de H_2O ligadas à estrutura, originando fraturas intragranulares com orientações que seguem planos cristalográficos. Verifica intensa emissão, especialmente em quartzo leitoso na faixa de temperatura entre 450 a 550°C.

Como citado anteriormente, este autor conclui que muitas das emissões acústicas detectadas, por crepítometria, são decorrentes de fraturas geradas pelo aquecimento e associadas a pontos de tensões no material. O quartzo possui um baixo coeficiente de dilatação (DANA, 1984) e com efeito, quando submetido ao choque térmico, produz trincas ou fraturas cuja intensidade é relacionada aos defeitos do cristal.

Dentre os parâmetros que definem o processo de "quenching", o gradiente térmico intervém de forma significativa na produção de fraturas. TORIKAI (1990), observou uma relação linear crescente entre a densidade linear de "cracks", ou seja, quantidade de trincas na dimensão linear, e o gradiente térmico, na faixa de temperatura de 230 - 573°C.

Pelo exposto, constata-se que é desejável na execução do método "quench-leach" que se introduza grande quantidade de fraturas. Justifica-se assim:

- as fraturas introduzidas atuam como canal de escape dos fluidos, facilitando a liberação do conteúdo das inclusões, que não é exclusivamente garantida pela crepitação;

- etapas seguintes da metodologia proposta para estudo de impurezas no quartzo são sobremaneira facilitados, uma vez que envolvem procedimentos de cominuição da amostra.

Temperatura e taxa de aquecimento

A taxa de aquecimento pode ser monitorada, até que se obtenha um valor para cada condição de amostra. Entretanto o que se verifica na prática é o estabelecimento de certos limites, quais sejam:

- para a crepitemetria analítica ou seja, aquela realizada através da observação de inclusões individuais ao microscópio, utiliza-se em geral, taxas de 0,5 a 2,0 °C/min;

- para a crepitemetria estatística ou massiva, referente a um conjunto de inclusões e em geral com a utilização de um forno para aquecimento da amostra, verifica-se taxas de 10 a 20 °C/min.

Algumas limitações se impõem em ambos os casos:

- taxas baixas de aquecimento principalmente à temperaturas elevadas podem ser favoráveis à dissolução de algumas impurezas das inclusões para a matriz, ou vice-versa (STENINA *et alii*, 1984);

- a observação anterior também é válida no caso de taxas elevadas, muito embora aquecimentos mais rápidos, minimizem este efeito (ROEDDER, 1984);

- com relação ao fenômeno que envolve a crepitação, muitas vezes dependendo da pressão interna de aprisionamento dos fluidos, a ruptura da inclusão pode ser violenta e ocasionar perdas da amostra, por projeção ou rápido escape destes fluidos. Este efeito será tão mais intenso quanto mais elevada a taxa para aquecimento (ROEDDER, 1984).

A definição da temperatura limite também é criteriosa. Uma vez que garante-se a crepitação e a geração de fraturas deve-se considerar os fenômenos relativos à transformação da fase α para a fase β . Operações em temperaturas próximas a este limite, ocasionam a transformação da estrutura cristalina do quartzo (trigonal para hexagonal) e podem induzir à liberação ou segregação de impurezas. A solubilidade do Al e certos metais alcalinos é maior na fase β em relação a fase α (FRONDEL, 1962). Portanto, a liberação de impurezas estruturais, bem como a incorporação à estrutura de alcalinos provenientes das inclusões, comprometeriam os resultados analíticos por "quench-leach", já que este

procedimento é utilizado exclusivamente para a determinação de impurezas relativas às IF. Uma ressalva que se faz oportuna, no entanto, é que em processos de purificação do quartzo, envolvendo "quenching" e lixiviações em soluções ácidas e ou aquosas, as temperaturas geralmente empregadas ultrapassam o limite de inversão, uma vez que interessa o conteúdo total de impurezas liberadas no processo.

A influência da transformação de fase estende-se também à geração de fraturas no "quenching". SCDMIDT-MUMM (1991), observou intensa emissão acústica na temperatura de 570 a 590°C para as seguintes amostras de quartzo: pegmatito, hidrotermal e quartzo de zonas de cisalhamento. Atribui isto, à mudança de fase e verifica que após 600°C ocorre um forte decréscimo nas emissões, consequência da supressão de fraturas. TORIKAI (1990) verificou distintos padrões de fraturas submetendo o quartzo ao "quenching" em temperaturas acima e abaixo de 573°C. No entanto, após a temperatura de inversão e até 800°C a densidade linear de "cracks" aumenta exponencialmente.

Solubilização e detecção da espécie de interesse

Os comentários do item 3.2.1 são bem elucidativos com relação aos cuidados preliminares que devem ser observados a fim de garantir que o elemento a identificar esteja presente em solução e possa, através do método analítico escolhido, ser determinado. Portanto, sumariamente, são descritos alguns aspectos que envolvem tais fatores:

– quanto à solubilização.

Em geral os constituintes não voláteis das IF são solúveis em água a temperatura ambiente, o que também é válido para fases sólidas presentes nas microcavidades, como cristais de saturação.

Outro aspecto importante a considerar é a preservação da espécie a determinar em solução, visto que podem ocorrer perdas devido a efeitos de adsorção e efeitos de interferência química, comprometendo assim os resultados. Vários autores sugerem a adição

do inibidores para tais efeitos, como ácidos e compostos que tenham reação preferencial com o elemento interferente (SHEPHERD *et alii*, 1985; BOTTRELL *et alii*, 1988).

- quanto à detecção.

A técnica analítica utilizada deve possibilitar a detecção do elemento com boa sensibilidade. Para análises de soluções de lixiviação com cátions de Na, K, Ca e Mg, a espectroscopia de absorção atômica tem sido frequentemente empregada (SHEPHERD *et alii*, 1985; ROEDDER, 1990). Numa condição ideal, a escolha deve ser baseada na sensibilidade do método para determinado elemento. Como na prática esta condição muitas vezes é inatingível, uma possibilidade de contornar os problemas de detecção seria aumentar a concentração da espécie em solução através da utilização de quantidades maiores de amostra, minimizando a diluição. Evidentemente que isto se dá até limites que garantam a confiabilidade e exeqüibilidade do método, quer por fatores inerentes ao procedimento analítico, quer por problemas de introdução de contaminação.

3.2.4 - Vantagens e Limitações do Método

No contexto em que desenvolve-se este Capítulo, pode-se identificar algumas vantagens e limitação do método. Neste item, nos restringiremos, tão somente, a tornar evidentes estas características e se necessário comentar brevemente sobre suas implicações.

Vantagens

(1) o método "quench-Leach" tem menor efeito da contaminação introduzida pelo mineral hospedeiro, se comparado a métodos que envolvam moagem da amostra;

(2) identicamente com relação a inclusões sólidas que possam estar presentes na matriz mineral;

(3) o "quenching" gera menos superfície para abrir as

inclusões e conseqüentemente menor será a possibilidade de contaminação;

(4) é um método simples em execução e envolve pouco manuseio da amostra;

(5) apresentou boa reprodutibilidade para amostras cujas IF apresentaram alta e média salinidade;

(6) o quartzo como mineral hospedeiro é puro e sua matriz mineral não é solúvel em água, nem se decompõe quando aquecida nas condições do procedimento. Isto representa uma vantagem do emprego deste método para o quartzo, com relação a outros minerais.

Limitações

(1) podem ocorrer perdas do conteúdo das inclusões devido a crepitação;

(2) a amostra pode gerar poucas fraturas pelo "quenching" e impossibilitar a expulsão dos fluidos;

(3) inclusões que não crepitam nas condições pré-estabelecidas do processo;

(4) não é válido para espécies voláteis das inclusões;

(5) a possibilidade de resultados ambíguos nem sempre é superada, quer por introdução de contaminação, quer por efeitos de adsorção de íons (recipientes de vidro utilizados, superfície da amostra, etc.), ou ainda perdas por interferência química, hidrólise ou precipitação;

(6) limitações quanto a diluição e solubilização da espécie presente na inclusão.

Estes dois últimos aspectos são inerentes a qualquer método de determinação da composição química que envolvam ruptura e lixiviação das inclusões fluidas em meio aquoso. Portanto, podem ser superados na medida em que forem tomadas as devidas precauções.

3.3 - O MÉTODO "CRUSH-LEACH"

Método clássico para a determinação da composição química de inclusões fluidas tem sido discutido por vários autores: ROEDDER *et alii* (1963), RYE e HAFFTY (1969), POTY *et alii* (1974) e mais recentemente BOTTRELL *et alii* (1988). Trabalho preliminar, que envolve extração de inclusões por moagem e por crepitação, foi realizado por SORBY (1858). Em auspiciosa observação para a época, SORBY conclui que resíduos provenientes da evaporação de uma solução extraída de inclusões no quartzo continham quantidades apreciáveis de cloreto de sódio e potássio. Até então, supunha-se que as inclusões no quartzo eram constituídas de água quase pura.

A partir da década de cinquenta, verifica-se expressivo desenvolvimento e aplicação do método por pesquisadores russos. ZAKHARCHENKO (1950) utiliza almofariz de ágata para moagem e lixiviação de inclusões em cristais de quartzo, o que na atualidade corresponde a execução mais simples do referido método (SHEPHERD *et alii*, 1985). Entretanto, devido à facilidade na divulgação e acesso, grande contribuição nesta área foi provida, principalmente, por pesquisadores americanos nas décadas de sessenta e setenta.

ROEDDER *et alii* (1963), empregam um método semimicro-analítico para determinação de H_2O e CO_2 nas inclusões. Com algumas modificações do método idealizado por FRIEDMAN (1953), o referido autor utiliza um trem de absorção a vácuo para coleta de H_2O , vapor e CO_2 , através da adaptação, na montagem original, de uma prensa para promover a ruptura das inclusões. A amostra em grãos assim produzida, é então lixiviada por tantas vezes necessário, até que cerca de 90% dos sais extraídos sejam obtidos. Isto é verificado através da redução na condutividade das soluções lixiviadas. Na literatura de referência, é grande o número de autores que seguem idêntico procedimento acima, como: RYE e HAFFTY (1969), HALL *et alii* (1974), POTY *et alii* (1974), KAMILLI e OHMOTO (1977). O grande mérito deste trabalho, além do caráter inovador, reside na confiabilidade obtida. As etapas

que envolvem sua execução foram criticamente avaliadas, tanto que verifica-se em trabalhos correlatos, que não o seguem na íntegra, a adoção de pelo menos alguns procedimentos como: limpeza da amostra e moagem com utilização de prensas.

No referente ao desenvolvimento do método tão somente, observa-se principalmente a evolução no sentido de contornar efeitos como contaminação e interferências químicas, próprios de sua execução (BOTTRELL *et alii*, 1988).

3.3.1 - Condições Experimentais

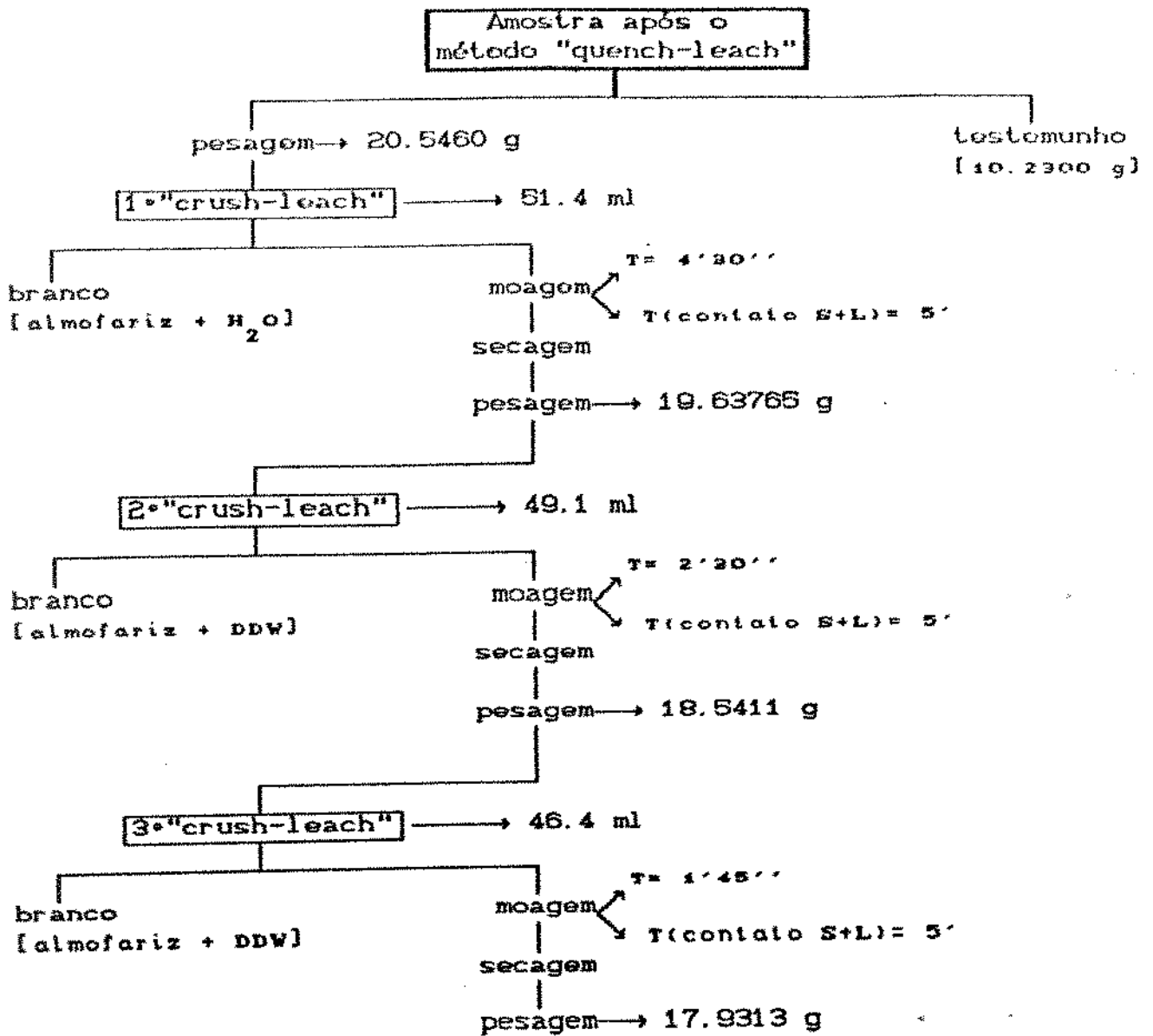
O método "crush-leach" envolve a cominuição da amostra por processos manuais de esmagamento (ZAKHARCHENKO, 1950; ROBINSON e OHMOTO, 1973; SHEPHERD *et alii*, 1985) ou através do uso de um sistema, tipo prensa, com monitoramento da pressão exercida (ROEDDER *et alii*, 1963; POTY *et alii*, 1974; BOTTRELL *et alii*, 1988). Após a moagem, ou mesmo durante, a amostra é lixiviada com água ou com solução aquosa ácida a fim de prevenir efeitos de adsorção de íons.

No método que desenvolvemos, empregamos a moagem manual e lixiviação em três etapas consecutivas ("repeat crush leach") utilizando almofariz e pistilo de quartzo fundido. Numa etapa preliminar deste trabalho, realizamos testes em almofariz de ágata. Alguns resultados obtidos são discutidos nos itens seguintes, no qual evidenciamos a contaminação resultante deste emprego.

A sequência das etapas que compreendem o procedimento são mostradas no fluxograma da Figura 3.7 e comentadas como segue:

- parte da amostra resultante do método "quench-leach", após pesagem, é separada para a realização das sucessivas moagens e lixiviações;
- a análise do branco é realizada para as três etapas do "crush-leach", mantendo-se água (DDW) em contato com almofariz e pistilo num intervalo de tempo equivalente (Figura 3.8 (a));
- a amostra é colocada no almofariz e após adiciona-se água (DDW), numa razão massa/volume igual a 0,4 g/ml (Figura 3.8 (b));

"REPEAT CRUSH-LEACH"
(AMOSTRA MC-1)



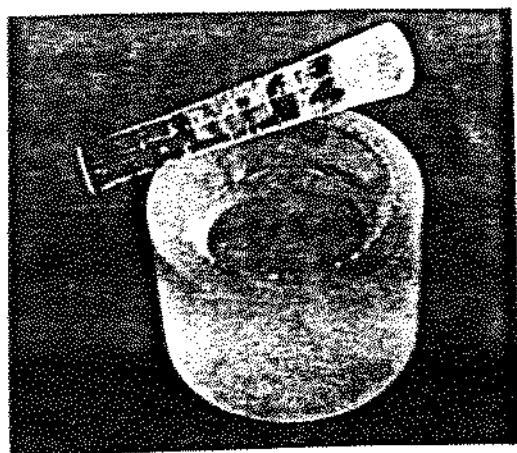
T(S+L) = tempo de contato - solução de lixiviação e amostra (grãos)
DDW = água destilada-deionizada

Figura 3.7 - Fluxograma experimental: método "crush-leach" em três etapas consecutivas

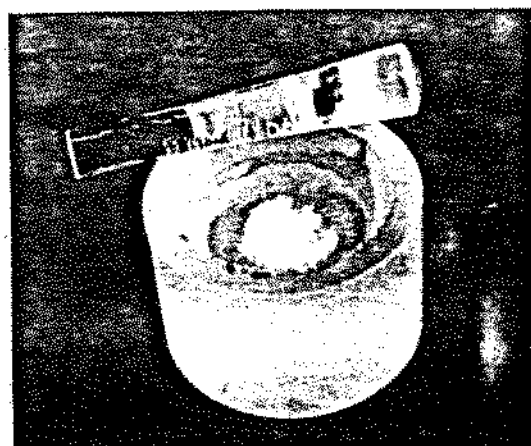
a moagem é então realizada manualmente por um tempo igual a 4,5, 2,5 e 1,5 minutos para a 1ª, 2ª e 3ª etapa respectivamente (Figura 3.8 (c));

– por 5 minutos, mantém-se amostra em grãos e água em contato, a fim de promover melhor lixiviação do conteúdo das IF;

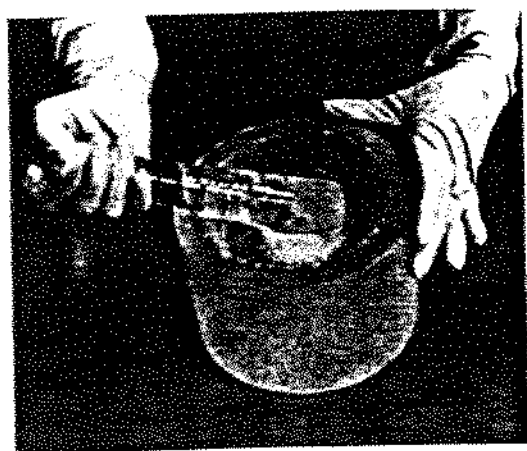
– passado este tempo, a solução é transferida para um tubo de ensaio de polietileno com o auxílio de uma pipeta de Pasteur (Figura 3.8 (d)). Procede-se identicamente para a solução branco;



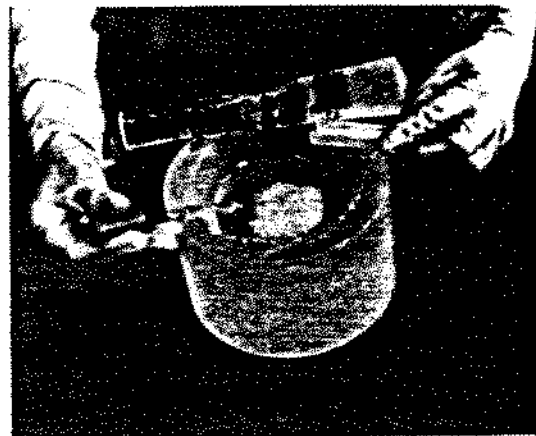
3.8 (a) - Solução-branco



3.8 (b) - Amostra + água (DDW)



3.8 (c) - Moagem com água (DDW)



3.8 (d) - Solução-amostra

Figura 3.8 - Etapas do método "crush-leach"

- a amostra em grãos é então recolhida para um Becker de teflon e seca em estufa ou chapa em temperaturas inferiores a 100 °C e após, mantida em dessecadores;

- uma parte representativa é coletada para posterior observação ao microscópio do tamanho de grão resultante da moagem, sendo o restante, utilizado para as etapas subsequentes, segunda e terceira, idênticas a anterior;

- após último estágio, o quartzo em grãos é então reservado para análises que envolvem sua solubilização (item 3.4).

A solução-amostra, ou seja, a solução de lixiviação, é então transferida para outro tubo de ensaio, após a sedimentação de eventuais grãos de quartzo finamente divididos que possam ter sido arrastados durante a coleta.

A concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução-amostra de cada etapa, bem como na solução-branco, foi determinada por AAS.

3.3.2 - Cuidados Relativos à Contaminação e Análises de Solução-branco

A limpeza de todo material de laboratório utilizado foi realizada com HNO₃ e HCl, grau p.a. e lavagens sucessivas com água (DDW), sendo que para a vidraria também foi adotado limpeza ultrassônica. A água utilizada apresentou condutividade abaixo de 1.0 μ S/cm, mais precisamente entre 0.15 a 0.5 μ S/cm. De acordo com CROSS (1991), valores entre 0.1 a 1.0 μ S/cm correspondem a uma água de alta pureza, de grau intermediário (grau 2), com: < 1.0 ppm de sólidos residuais; < 0.005 ppm de metais-traço dissolvidos.

O procedimento manual de moagem e lixiviação é crítico e deve ser conduzido com cuidados pois facilmente pode-se introduzir contaminação. A fim de prevenir tal efeito, durante este estágio são usadas luvas de borracha e o experimento é conduzido em ambiente limpo, isolado e com filtros de ar. Inicialmente, com o objetivo de verificar provável contaminação introduzida pelo uso de frascos de vidro, foram realizadas análises para mesma solução-amostra em diferentes dias, com relação aos alcalinos Na, K e Ca. Procedeu-se da mesma forma utilizando frascos de polietileno. Comparativamente, os resultados são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4.Comparação entre contaminação introduzida com o uso de frascos de vidro e de polietileno

Material Utilizado	concentração (ppm)					
	Na ($\approx$ 0,001)		K ($\approx$ 0,002)		Ca ($\approx$ 0,002)	
vidro 30 ml	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia	1º dia	2º dia
1º C.L.	0,082	0,107	0,011	0,014	0,038	0,030
2º C.L.	0,030	0,043	0,005	0,008	0,012	0,008
3º C.L.	0,022	0,040	--	0,003	0,005	0,006
polietileno 20 ml						
1º C.L.	0,022	0,024	0,006	0,007	--	--
2º C.L.	0,018	0,020	0,005	0,007	--	--
3º C.L.	0,019	0,014	0,005	0,008	--	--

(*) limite de detecção

(--) não detectado

C.L. = "Crush-leach"

PASQUALI et alii, 1990.

Os resultados referem-se a valores brutos, ou seja, não descontando-se os valores da análise do branco. Com o uso de frascos de vidro dois efeitos podem ocorrer: adsorção-desorção de íons das paredes do frasco para o meio (EICHMOLZ et alii, 1965; ZIEF e MITCHELL, 1976; KOSTA, 1982). Tais efeitos são agravados com o tempo de estocagem das soluções. Optou-se pelo uso de frascos de polietileno para a solução-amostra, solução-branco e água de referência, sendo estas, estocadas por um tempo inferior a 24 horas até leitura das concentrações dos elementos de interesse.

Antecedendo cada etapa do método "crush-leach", procedeu-se à limpeza do almofariz com solução de HNO_3 p.a., 30% em volume, por 40 minutos. Logo após, sucessivas lavagens são realizadas com água (DDW) até a verificação da diminuição e estabilização da contaminação assim introduzida. Verificou-se preliminarmente que três lavagens, a cada 30 minutos, mantendo-se o almofariz e pistilo imersos em água (DDW), são suficientes para limpeza.

Através da análise do branco, foram detectados altos níveis de contaminação introduzidos pelo uso do almofariz de ágata, comparativamente ao de quartzo fundido, como ilustra a Tabela 3.5. Observa-se que os níveis de contaminação pelo uso do almofariz de ágata estabilizam em torno de um valor para a maioria das análises. Tais valores são cerca de 45 vezes o limite de detecção para o Na, contra 3 vezes aqueles relativos ao almofariz de quartzo fundido.

Na Tabela 3.6 constam os valores obtidos de Na, K, Ca e Mg para as soluções-branco das amostras analisadas. Os valores mais altos correspondem aos obtidos por meio do uso de almofariz de ágata. Alguns desses resultados comprometeram a análise do produto lixiviado (Capítulo 4). No entanto, nas amostras de Bicas e Governador Valadares, constatamos pouca concentração de inclusões fluidas, através da observação ao microscópio. Exceção é feita com relação às amostras Bi-3 e Bi-4, que além de um conteúdo maior em IF, apresentam o branco com níveis de contaminação aceitáveis, se comparado ao resultado obtido (Capítulo 4).

Tabela 3.5 - Verificação da contaminação introduzida com o uso do almofariz de ágata em comparação ao de quartzo fundido.

Bi = Bicas ; GV = Governador Valadares

A _{mostr} a	Na (*0.001)		K (*0.002)		Ca (*0.002)		Mg (*0.001)		
	A	B	A	B	A	B	A	B	
Bi-3	1°	0.058	0.026	0.016	—	0.021	—	0.013	—
	2°	0.060	0.006	0.015	0.003	0.013	0.003	0.005	—
	3°	0.074	—	0.014	0.003	0.015	—	0.013	—
GV-1	1°	0.048	—	0.008	—	0.040	—	0.004	—
	2°	0.037	—	0.007	—	0.026	—	0.003	—
	3°	0.048	—	0.008	—	0.029	—	0.004	—
OF-1	1°	0.025	0.002	0.003	—	0.008	—	—	—
	2°	0.021	0.003	0.004	0.003	0.011	—	—	—
	3°	0.020	—	0.002	—	0.008	—	—	—
OF-2	1°	0.054	0.002	0.012	—	0.027	—	0.003	—
	2°	0.056	—	0.014	—	0.026	—	0.003	—
	3°	0.045	0.002	0.007	—	0.024	—	0.002	—

(*) limite de detecção

(-) não-detectado

(A) almofariz de ágata

(B) almofariz de quartzo fundido

TABELA 3.6 - Na, K, Ca e Mg detectados na solução balanceada

ANÁLISE	Na (*0,001)			K (*0,002)			Ca (*0,002)			Mg (*0,001)		
ETAPAS CRUSH-LEACH	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*	1*	2*	3*
BI-1	0.029	0.012	0.035	-	-	-	0.017	0.017	0.016	-	-	-
• BI-2	0.041	0.034	0.025	0.007	0.006	-	0.012	0.011	0.022	0.002	0.002	0.002
BI-3	0.025	0.006	-	-	0.003	0.003	-	0.003	-	-	-	-
• BI-4	0.025	-	-	0.015	-	-	-	-	-	0.002	-	-
• BI-5	0.036	0.005	-	0.005	-	-	0.016	0.012	0.014	-	-	-
OF-1	0.003	0.004	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-
OF-2	0.002	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OF-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OF-5	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OF-8	-	0.003	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-
OF-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GV-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
• GV-2	0.006	0.039	0.055	0.008	-	0.012	0.013	0.018	0.030	0.003	0.002	0.003
• GV-3	0.040	0.035	0.051	0.009	0.007	0.009	0.008	0.013	0.010	-	-	-
FC-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FC-3	0.004	0.004	0.004	-	0.003	0.005	-	-	-	-	-	-
PU-1	-	0.002	-	0.003	-	0.002	-	-	-	-	-	-
PU-2	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-
PU-4	0.004	-	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ILH-1	0.003	0.009	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ILH-3	-	0.012	0.011	-	-	-	-	0.004	0.004	-	-	-
SN-2	0.011	0.006	-	-	-	0.004	-	-	-	-	-	-
SN-3	-	0.004	0.005	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-
PO-3	0.002	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PO-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SG-1	-	-	-	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-
SG-2	0.007	0.008	0.006	-	-	-	0.003	0.006	0.004	-	-	-
SG-3	0.007	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NC-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NC-2	-	0.002	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NC-3	0.003	0.007	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO-1	-	0.002	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO-2	-	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(*0) limite de detecção
(-) não-detectado

(•) moagem em almofariz de ágata

O resultado final das análises para cada amostra é então corrigido subtraindo-se os respectivos valores das soluções-branco da Tabela 3.6. Percebe-se baixos valores com relação aos elementos Ca e Mg, constantes na referida Tabela, independentemente do almofariz utilizado. BOTTRELL *et alii* (1988) concluem no trabalho que realizaram, que os elementos Ca e Mg são muito suscetíveis aos efeitos de adsorção. No item 3.3.4, comentamos a influência de tais efeitos e como podem ser evitados.

Em adição aos cuidados supracitados com relação ao branco, realizamos a análise de "crush-leach" para uma amostra de quartzo fundido de alta pureza, isento de inclusões fluidas (Tabela 3.7). Todas as condições estabelecidas com relação à amostra, bem como com relação ao procedimento, foram identicamente empregadas para a análise do quartzo de alta pureza. Os resultados obtidos indicam ser viável a utilização do almofariz de quartzo fundido para a execução do "crush-leach", porém com limitações quanto aos cuidados a serem observados, pois eventualmente pode-se introduzir níveis altos de contaminação, mesmo seguindo um procedimento padrão de limpeza. Como exemplo, na Tabela 3.7, análise de K para a solução-branco, na segunda etapa do referido método.

Tabela 3.7 - Análise do branco: quartzo fundido de alta pureza

CONCENTRAÇÃO CAO (ppm)	Na	K	Ca	Mg	Li	Mn	Fe	Al
Amostra	*0.001	*0.002	*0.002	*0.001	*0.001	*0.002	*0.01	*0.05
BRANCO								
1° CL	-	-	-	-	-	-	-	-
2° CL	0.007	0.045	0.010	-	-	-	-	-
3° CL	0.007	-	-	-	0.003	-	-	-
QUARTZO FUNDIDO								
1° CL	-	-	-	-	-	-	-	-
2° CL	0.007	-	-	-	-	0.008	-	-
3° CL	-	-	-	-	-	0.006	-	-

(CL) "crush-leach"

(*) limite de detecção

(-) não-detectado

3.3.3 - Critérios para Acreditabilidade do Método

ROEDDER *et alii* (1963) definem algumas condições que devem ser atendidas, para que os resultados analíticos obtidos pelo método "crush-leach" possam ser aceitos para expressar a composição química das inclusões fluidas. Estes critérios são válidos para quaisquer análises que envolvam procedimentos de ruptura e extração do conteúdo destas microcavidades. RYE e HAFETY (1969) relacionam de forma sintética tais critérios, estabelecendo um paralelo entre o trabalho que realizaram. Identicamente, comentaremos a seguir estes critérios:

Contaminação do branco

O método de moagem e lixiviação é extremamente suscetível aos efeitos de contaminação pois além de envolver idênticos problemas de diluição, já discutidos com relação ao método "quench-leach", durante todo o procedimento a amostra e solução são manipulados. Inclui-se a transferência de recipientes, utilizando-se pipetas, espátulas, beakers e tubos de ensaio e sobretudo, a ação de fricção da amostra durante a moagem. Portanto a análise do branco é imprescindível e deve reproduzir condições de análise mais próximas possíveis da correspondente amostra.

Análises em duplicata

Devido a peculiar aleatoriedade com que as IF ocorrem, é difícil identificar amostras que reproduzam análises em duplicata. Entretanto, considerando todas as adversidades em relação às amostras e em relação ao próprio método, é possível reproduzi-lo sob determinadas condições. Sendo assim, é fundamental minimizarmos aspectos variantes como: uniformizar a pressão aplicada, selecionar amostras cujas inclusões sejam originadas de mesma zona de mineralização, evitar perdas de grãos e solução de lixiviação durante a execução do método,...

Todavia, mesmo considerando as precauções citadas, tornou-se difícil manter idêntica a quantidade de inclusões rompidas durante a moagem. Vários autores estabeleceram como método de comparação de resultados a razão atômica em relação ao elemento Na, por ser este de maior abundância nas inclusões. Isto possibilita que os resultados obtidos por meio de métodos analíticos destrutivos de IF, sejam passíveis de comparação.

Na Tabela 3.8 são apresentados os resultados de algumas análises realizadas em duplicata para as amostras, Bicas 3, Bicas 4 Ouro Fino 1 e Ouro Fino 2, já descontando-se o valor do branco. Com exceção da amostra Bi-4, as demais poucas vezes reproduzem os valores, mesmo considerando aqueles representados pela razão atômica. Esta amostra, ao contrário das demais de mesma origem, possui inclusões de maior dimensão e maior salinidade (18% eq. peso NaCl), como pode ser verificado no Capítulo 5. Portanto este fato parece indicar que sob determinadas condições o método pode ser reproduzido. Entretanto, esta é uma conclusão breve, e sugere a realização de maior número de análises para amostras com inclusões de características distintas, até que possamos definir intervalos de correspondência, entre salinidade (composição) e reprodutibilidade do método.

Considerando um paralelo entre cada etapa do procedimento, pode-se constatar que a maioria dos resultados mantém certa constância. Isto pode ser melhor analisado no Capítulo 4, onde são apresentados os resultados obtidos através do método "crush-leach" para as demais amostras.

Comparação da salinidade obtida por métodos de extração e por microtermometria

Dentre os critérios utilizados para analisar a confiabilidade no método de extração empregado, indiscutivelmente esta comparação é a mais difícil de ser alcançada. Em geral, os métodos instrumentais de determinação da salinidade, proporcionam medidas mais precisas, ao contrário daqueles que envolvem a ruptura da inclusão e ainda, lixiviação do seu conteúdo. Além desta

Tabela 3.8 - Análises em duplicata - Método "crush-leach". (corrigidos pelo branco)

AMOSTRA DETERMINAÇÃO ELEMENTO		BI-3			BI-4			OF-1			OF-2		
		1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
Na (ppm) LD=0.001	A	0.008	0.040	0.013	1.016	0.870	0.320	0.285	0.368	0.200	0.398	0.517	0.463
	B	0.003	0.006	0.024	1.173	0.752	0.304	0.075	0.045	0.036	0.198	0.230	0.161
K (ppm) LD=0.002	A	0.003	0.004	0.002	0.131	0.093	0.035	0.023	0.026	0.014	0.018	0.015	0.023
	B	0.008	0.002	0.003	0.130	0.063	0.010	0.062	0.033	0.033	0.053	0.046	0.025
K/Na	A	0.221	0.050	0.001	0.076	0.063	0.036	0.048	0.042	0.041	0.027	0.017	0.029
	B	1.568	0.106	0.074	0.070	0.050	0.037	0.486	0.431	0.530	0.157	0.118	0.091
Ca (ppm) LD=0.002	A	-	-	-	-	-	0.070	0.053	0.039	0.008	0.118	0.085	0.033
	B	0.000	0.010	0.013	-	0.058	0.031	0.006	0.006	0.005	0.061	0.101	0.043
Ca/Na	A	-	-	-	-	-	0.126	0.107	0.061	0.023	0.170	0.094	0.041
	B	1.721	0.956	0.311	-	0.387	0.625	0.046	0.077	0.080	0.177	0.252	0.153
Mg (ppm) LD=0.001	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.004	0.008	0.007
	B	-	-	-	-	0.007	-	-	-	-	-	-	-
Mg/Na	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.010	0.015	0.014
	B	-	-	-	-	0.009	-	-	-	-	-	-	-

(LD) limite de detecção

(-) não-detectado

diferença a considerar, freqüentemente, em análises por microtermometria, assume-se sistemas puros em NaCl. Portanto se as inclusões avaliadas forem de composição complexa, os resultados assim obtidos poderão diferir daqueles determinados pelos métodos destrutivos.

A aproximação entre as distintas análises de determinação da salinidade é estabelecida no presente trabalho, com base no cálculo de um fator de diluição para os métodos "quench-leach" e "crush-leach". No Capítulo 5 avalia-se, a aproximação proposta.

Balanceamento de carga: cátion/ânion

Genericamente assume-se uma análise de inclusões fluidas como "completa" quando as espécies Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 , HCO_3 , H_2O e CO_2 são determinadas. No entanto, para efeito de balanceamento de carga das soluções de lixiviação obtidas, freqüentemente considera-se os elementos Na, K, Ca, Mg e Cl pela relativa facilidade de determinação desses elementos. Logo, a razão entre cátions e ânions deve apresentar valores unitários indicando a neutralidade de carga com relação às soluções obtidas. Evidentemente esta razão será tanto mais precisa quanto mais completa a determinação das espécies iônicas presentes.

São de número muito reduzido os trabalhos que consideram o balanceamento de cargas na análise de inclusões. A principal dificuldade de obtenção deste parâmetro, atribui-se, de um modo geral, às análises que envolvem a determinação das espécies aniônicas, pois as mesmas requerem a aplicação de métodos e técnicas analíticas de natureza mais complexa e sofisticada. SHEPHERD *et alii* (1985) sugerem uma simplificação do cálculo da razão iônica, baseada somente nos elementos Na, K, Ca, Mg e Cl. Indicam assim, que valores com desvios maiores que 0.3, em relação à unidade, podem indicar análises errôneas com relação à composição química dos fluidos. ROEDDER *et alii* (1983) e RYE e HAFETY (1989) apresentam nas respectivas publicações balanços de carga para as amostras que avaliam. Constata-se, a dificuldade na obtenção de valores unitários. Como causa, os referidos autores apontam:

- influência de íons que foram omitidos na análise de composição química;

- contaminação devida à decomposição da matriz mineral, introduzindo assim, excesso de determinado elemento no balanço de carga;

- diferenças na precisão dos métodos analíticos empregados para a determinação de cátions e ânions.

Apresentamos neste trabalho, a concentração de impurezas somente relacionadas às espécies catiónicas. Portanto não foi possível a utilização deste critério para avaliarmos a confiabilidade de nossas análises. Entretanto, julgamos necessário os comentários acima face a importância deste parâmetro como meio de expressar a exatidão dos métodos de análise e extração de inclusões fluidas. Numa primeira tentativa de obtenção do balanço de carga para as amostras que analisamos, a determinação de Cl^- seria fundamental.

3.3.4 - Vantagens e Limitações

Muitos dos aspectos relativos a vantagens e limitações dos métodos de ruptura e extração de inclusões fluidas são coincidentes, mas na maioria de proporções distintas. Portanto, o comentário de tais aspectos para o método "crush-leach" é realizado estabelecendo-se um paralelo com o método "quench-leach".

Vantagens

(1) inclusões de pequenas dimensões podem ser efetivamente rompidas pela moagem. Isto fundamentalmente dependerá da produção de grãos durante a cominuição da amostra;

(2) se comparado a outros minerais, o quartzo apresenta vantagens na execução do método "crush-leach", devido sua pureza e estabilidade química. Em relação ao método "quench-leach", esta vantagem é ainda mais acentuada, pois efeitos de contaminação são

de menor ocorrência;

(3) dentre os métodos de obtenção da composição química, referentes ao conteúdo total de inclusões na amostra, a moagem, seguida por lixiviações com água, tem sido o procedimento mais empregado. Conseqüentemente, dispõe-se na literatura de maior número de dados analíticos obtidos por meio desse método do que outro qualquer;

(4) pode ser empregado para análises de rotina, principalmente na obtenção da composição química qualitativa das inclusões. O método "quench-leach", por ser de execução mais simples e ser menos suscetível a efeitos de contaminação, apresenta maior vantagem sobre este aspecto.

Limitações

(1) podem ocorrer perdas da amostra durante o manuseio, principalmente com relação a etapa correspondente a moagem. São mais significativas do que aquelas evidenciadas no método "quench-leach";

(2) a liberação dos fluidos fica condicionada a ruptura das inclusões durante a moagem;

(3) dentre os problemas inerentes ao método, a contaminação é um dos mais importantes a considerar. Destaca-se:

- a possibilidade de dissolução ou lixiviação de elementos da matriz mineral, intensificada pela ação de moagem. Com o propósito de minimizar este efeito, o contato com a solução de lixiviação é promovido no menor tempo possível;

- identicamente com relação à inclusões sólidas associadas ao mineral hospedeiro (matriz mineral);

- contaminação introduzida pelo manuseio da amostra, que inclui a utilização de diferentes recipientes (almofariz, beckers,...), transferência da solução de lixiviação e etapas de pesagem e secagem do material em grãos. Procuramos evitar o emprego de utensílios de vidro, fazendo uso de beckers de teflon, tubos de ensaio de polietileno e para auxiliar na transferência da amostra, espátula de quartzo fundido.

(4) perdas por adsorção de íons. Distingui-se assim:

- adsorção de íons decorrente do contato entre as soluções e materiais de laboratório, especialmente vidrarias. Dois efeitos pode ocorrer, adsorção e desorção de íons das paredes dos frascos para o meio aquoso. Em geral, tais efeitos são agravados com o tempo de estocagem das soluções, sendo necessário acidificar o meio (1% HCl, v/v), a fim de prevenir perdas dessa natureza;

- o quartzo, quando submetido à ação de moagem, gera cargas positivas e negativas nas superfícies dos grãos. Portanto, quanto maior a produção de grãos na cominuição deste mineral, tanto maior serão as perdas por adsorção de algumas espécies das inclusões. Em muitas publicações, verifica-se iniciativas no sentido de superar tais problemas.

Num trabalho mais recente, BOTTRELL *et alii*, (1988) intensificaram a investigação sobre este efeito. O método é executado segundo as recomendações de ROEDDER *et alii*, (1963), como: limpeza eletrolítica da amostra, separação de inclusões sólidas, supressão do uso de utensílios que possam introduzir contaminação e emprego de prensa hidráulica para a moagem da amostra. Partindo de um procedimento pré-estabelecido e portanto contornando eventuais problemas inerentes ao método, os autores citados investigam as perdas por adsorção dos íons, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Cl^- . Entre tais elementos, verificam significativa perda dos alcalinos Ca e Mg, cerca de 40% em relação a concentração inicial. Observam ainda, que uma solução de 200 ppm de lantânio em meio acidificado por ácido nítrico, 0.13 M, possibilita que os elementos Ca e Mg mantenham-se em solução, sem introduzir significativa contaminação.

A análise é realizada introduzindo inibidores para a adsorção ou cátions H^+ e La^{3+} que tenham reação preferencial com o ânion interferente. Em demais publicações, verifica-se o emprego de soluções ácidas de HCl ou HNO_3 , a fim de prevenir perdas por adsorção e hidrólise (RYE e HAFFTY, 1969; SHEPHERD *et alii*, 1985).

A contribuição maior da pesquisa de BOTTRELL *et alii* (1988) é a constatação de que a perda de cátions bivalentes de metais alcalinos, como Ca^{2+} e Mg^{2+} , não é suprimida unicamente pela adição de ácidos monoproticos. No entanto, não é negligenciável a contribuição do íon hidrônio, tanto que os resultados satisfatórios são obtidos com soluções de La/HNO_3 . A detecção de Ca e Mg no citado trabalho é obtida por meio de análises por espectroscopia de absorção atômica. Comumente nessas análises, faz-se uso de sais de lantânio para minimizar interferências químicas relativas ao método analítico. Logo, registra-se dúvida com relação a causa das perdas na determinação da concentração de Ca e Mg:

- seriam decorrentes, exclusivamente, de adsorção de cátions nas superfícies dos grãos gerados na moagem, como apresentam os autores;

- teriam origem em interferências químicas geradas a partir da reação preferencial dos elementos em questão com espécies como, SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , F^- , etc. (RAMAKRISHNA *et alii*, 1968) somados aos efeitos de adsorção citados.

A extensão de efeitos de interferência química é discutida no Apêndice 1, onde apresenta-se aspectos relativos à análise por espectroscopia de absorção atômica. Logo, o trabalho acima é mencionado novamente em virtude da possibilidade de ocorrência de fenômenos dessa natureza.

Para o método "quench-leach", efeitos de adsorção de íons são de ocorrência quase que restrita a fase preliminar, que envolve a limpeza da amostra e durante o "quenching", quando o quartzo é submetido à fratura. São de menor intensidade em relação ao método "crush-leach" por não incluir várias etapas de manuseio da amostra, principalmente a moagem.

(5) a ocorrência de hidrólise e precipitação de algumas espécies tem sido registrada por vários autores. THOMPSON *et alii* (1980) comentam a possibilidade de formação de hidróxidos de metais como Cu e Fe. Estas reações são favorecidas em meio neutro ou ligeiramente alcalino, devido a redução na atividade de ânions,

como Cl^- e F^- , originados de compostos complexos.

A formação e precipitação de determinadas espécies é verificada, principalmente, quando na solução de lixiviação estão presentes ânions, tais como, carbonatos, fosfatos e cátions de maior valência, como Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , ... (ROEDDER, 1972 e 1990). Em meio ácido, efeitos dessa ordem podem ser suprimidos.

Acerca das limitações apresentadas, verifica-se maiores restrições quanto ao método "crush-leach". No entanto, salientamos que as comparações entre ambos os métodos são estabelecidas tendo-se em conta a seqüência como foram empregados. Considerando separadamente a eficiência dos métodos apresentados, certamente sucessivas moagens e lixiviações serão mais efetivas para a extração e separação de inclusões fluidas muito embora, para algumas amostras, verifique-se a remoção de boa parte das impurezas unicamente submetendo-as ao "quench-leach".

3.4 - IMPUREZAS RESTANTES NA AMOSTRA APÓS A LIXIVIAÇÃO DE INCLUSÕES FLUIDAS

Após a lixiviação de inclusões fluidas pelos métodos descritos anteriormente e, uma vez descartada a ocorrência de inclusões sólidas, as impurezas ainda remanescentes nas amostras de quartzo estarão principalmente associadas à estrutura do material.

A amostra em grãos, resultante da terceira etapa do procedimento "crush-leach" é reduzida a pó através da moagem manual em almofariz e após solubilizada, é determinada a concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al por espectroscopia de absorção atômica.

Para a cominuição da amostra utilizou-se almofariz de ágata (Figura 3.9). Antecedendo o uso, foi realizada uma pré-moagem, a fim de minimizar eventual contaminação introduzida. Após o uso, o excesso de pó é removido com auxílio de um pincel e são realizadas lavagens sucessivas com etanol, p.a. Se a amostra apresentar elevada pureza, é recomendado o emprego de almofariz de quartzo fundido (IWASAKI e OLIVEIRA, 1990).

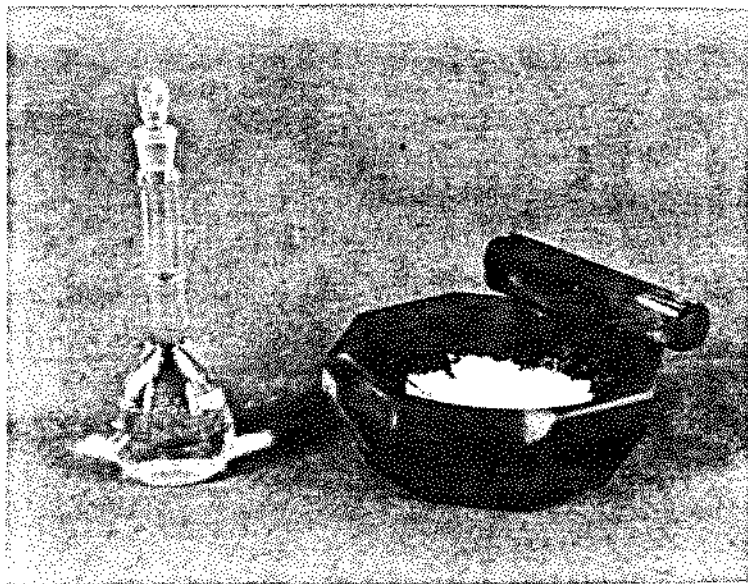


Figura 3.9 - Cominuição e solubilização da amostra após lixiviação aquosa de inclusões fluidas.

REEVES e BROOKS (1978) e JEFFERY e HUTCHISON (1983), comentam sobre cuidados com a contaminação dessa natureza, durante a moagem de minerais. No caso de silicatos, recomendam a reserva de um almofariz especialmente para a cominuição dessas amostras. Também é recomendado, evitar o uso de almofariz de ágata quando o objetivo é a determinação de silício.

Para a abertura da amostra, um grama do pó foi fluorizado no mínimo três vezes por adições sucessivas de 10 ml de HF, até completa remoção da sílica. O produto da digestão, após eliminação do fluoreto (SiF_4), foi, solubilizado em HNO_3 1:1 e levado a um volume final de 50 ml. Todas as análises conduzidas nesta etapa foram realizadas, no mínimo, em duas determinações. Todos reagentes utilizados foram de grau p.a. e para o preparo de soluções fez-se uso de água destilada-deionizada (Apêndice 1).

A decomposição de materiais que contém silício como constituinte maior, é freqüentemente obtida somente com ácido fluorídrico ou então, em conjunção com ácidos como nítrico, perclórico ou sulfúrico. LANGMYHR e PAUS (1968), descrevem procedimento para a decomposição de rochas silicáticas empregando ácido fluorídrico. Este método tem sido amplamente empregado para tal propósito. A maioria dos silicatos são satisfatoriamente decompostos em temperaturas entre 85 e 100 °C. Para minerais de maior resistência, faz-se uso do método da bomba, cujo ataque é realizado em ambiente herméticamente fechado, por processos de convecção. A dissolução do resíduo em ácido nítrico auxilia na decomposição de pequenas quantidades de carbonatos, na oxidação de resíduos de matéria orgânica e ainda, converte muitos elementos para seu maior estado de valência. Os elementos que podem ser determinados em solução obtida por ataque com HF, incluem os alcalinos, ferro, alumínio, manganês, titânio e muitos elementos de transição que comumente ocorrem como elementos traços em rochas silicáticas (REEVES e BROOKS, 1978).

4 - IMPUREZAS RELATIVAS À INCLUSÕES FLUIDAS E À ESTRUTURA NO QUARTZO NATURAL E AMETISTAS

Inicialmente, consta neste Capítulo informações sobre as amostras selecionadas, como origem, aspectos referentes à geologia dos depósitos e características visuais.

Como já mencionamos, o procedimento de investigação de impurezas no quartzo é fundamentado sobretudo no estado ou condição da impureza presente na amostra. Seguindo este princípio, no item 4.2, relacionamos os resultados analíticos referentes aos métodos de lixiviação aquosa de inclusões fluidas, obtidos por espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Após, integrando o mesmo item, apresentamos os resultados referentes ao conteúdo de impurezas ainda presentes nas amostras de quartzo. A ocorrência de tais impurezas será atribuída à estrutura cristalina, se o processo de lixiviação de inclusões fluidas foi efetivo e se a amostra não conter minerais associados, estranhos à matriz quartzo. O procedimento empregado para reconhecimento dos constituintes ainda presentes, consiste em promover a abertura e dissolução da amostra, destruindo a matriz mineral, SiO_2 , e liberando assim os elementos de interesse para a análise.

Em algumas amostras, evidenciamos a presença de inclusões sólidas através da observação ao microscópio. No entanto, nos restringimos a detectar a presença ou não destas inclusões e, em alguns casos, proceder ao reconhecimento das espécies minerais por meio da análise petrográfica. Tais comentários são abordados no item 4.1 e no Apêndice 2.

4.1 - INFORMAÇÕES SOBRE AS AMOSTRAS SELECIONADAS

4.1.1 - Aspectos sobre a geologia dos depósitos

As reservas brasileiras de quartzo estão principalmente distribuídas nos estados de Minas Gerais, Pará, Santa Catarina, Bahia, São paulo, Rio de janeiro, Espírito Santo e Mato Grosso do Sul. Grande parte desses depósitos são de quartzo leitoso de veio, quartzo associado à pegmatitos e seixos de quartzo de depósitos aluvionares. Registra-se também a ocorrência de quartzo em outros estados, no entanto tais recursos não constituem ainda reservas.

Sob o ponto de vista científico-tecnológico o conhecimento das informações geológicas das jazidas de quartzo são fundamentais, pois determinam as propriedades, características e aplicações do material. Oficialmente, as informações disponíveis sobre as jazidas de quartzo no Brasil são muito restritas (IWASAKI *et alii*, 1991). Tem-se em conta as limitações desde a diversidade dos jazimentos, grande extensão e distribuição geográfica até a variação dos parâmetros geológicos (temperatura, pressão,...), impossibilitando assim, a obtenção de informações mais precisas.

As informações sobre as características geológicas dos depósitos de quartzo estudados são apresentados na Tabela 4.1, sendo dispostos de acordo com aspectos comuns. Em alguns casos toma-se como referência jazidas circunvizinhas até uma distância de 50 Km. Estes dados correspondem a um levantamento sobre as características geológicas dos depósitos de quartzo, como aqueles oficialmente disponíveis por SCHOBENHAUS *et alii* (1984). Informações adicionais sobre as características geológicas dos depósitos são fornecidas no Apêndice 2.

Tabela 4.1: Características geológicas das jazidas de quartzo

Procedência (Estado)	Jazida (ocorrência)/ Identificação da amostra	Coordenadas Geográficas	Gênese/modo de ocorrência	Minerais de ocorrência ($< 50km$)	Natureza da rochas encaixantes
MINAS GERAIS	Bicas BI-1 BI-2 BI-3 BI-4 BI-5	21°43's;43°05'w	Pegmatito/ filoneana	Caulim, mica, quartzo	Gnaisses, pegmatitos, mármore
	Governador Valadares GV-1 GV-2 GV-3	18°49's;42°00'w	Pegmatito/ filoneana	Mica, feldspato	Granitos, gnaisses, pegmatitos
MINAS GERAIS	Ouro Fino OF-1 OF-2 OF-3 OF-5 OF-8 OF-10	22°21's;46°20'w	Pegmatito/ filoneana	Feldspato, turmalina	Granitos, gnaisses
BAHIA	Ilhéus ILH-1 ILH-3	15°22's;40°14'w	Pegmatito/ filoneana	Mica	Pegmatitos, micaxistos, migmatitos
	Serra Negra SN-2 SN-3	12°33's;41°33'w	Pegmatito/ filoneana	Diamante, barita	Quartzitos, migmatitos, arenitos
	Português PO-3 PO-4	12°18's;42°55'w	Pegmatito/ filoneana	Barita, diamante	Quartzitos, anfibólitos,
GOIÁS	Fazenda Cristalina FC-1 FC-2 FC-3	16°47's;47°37'w	Hidrotermal/ filoneana	Ouro, argila	Quartzitos, siltitos, ardósias
TOCANTINS	Pium PU-1 PU-2 PU-4	10°33's;49°13'w	Hidrotermal/ filoneana	Dolomita, diamante	Quartzitos, micaxistos
RIO GRANDE DO SUL	São Gabriel SG-1 SG-2 SG-3	27°18's;53°22'w	Hidrotermal/ drusas e geodos	Ametistas, citrino, ágata	Basaltos
	Morro Cristal MC-1 MC-2 MC-3	29°19's;50°52'w	Hidrotermal/ drusas e geodos	Ametistas, citrino, ágata	Basaltos
MATO GROSSO DO SUL	Coxim CO-2 CO-3	18°37's;54°39'w	Pláceres/ depósitos aluvionares	Diamante, safira, ouro	Sedimentos

FONTE:

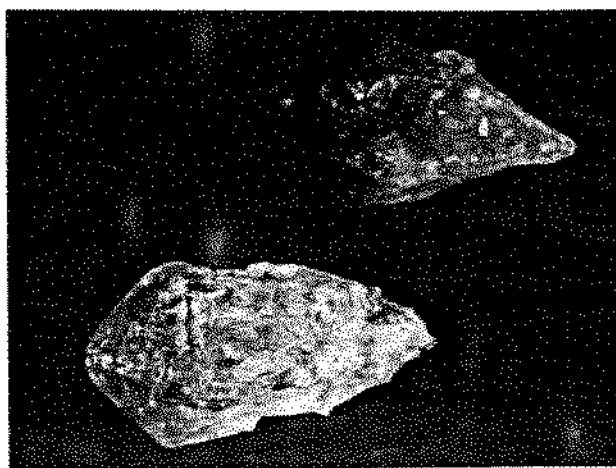
Silva, 1984

4.1.2 - Seleção de amostras e morfologia externa dos cristais de quartzo e ametistas.

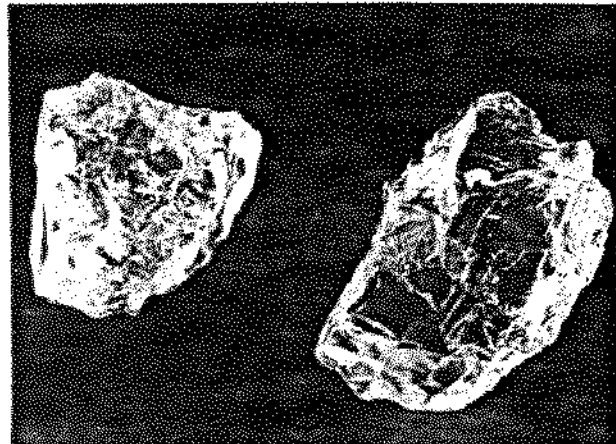
Comumente é utilizado no Brasil um sistema de classificação do quartzo baseado no aspecto visual quanto ao grau de transparência do material. O quartzo é comercializado em geral, na forma de pequenos fragmentos da rocha (20 a 80 g), denominados "lascas" (Figura 4.1).



(A) QUARTZO FACETADO



(B) CITRINO E AMETISTA FACETADOS



(C) LASCA DE QUARTZO TRANSPARENTE
("CLEAR")



(D) LASCA DE AMETISTA

Figura 4.1 - Quartzo natural e ametistas. Variedades e formas distintas.

O procedimento de classificação segundo a graduação visual é muito empregado para a seleção de materiais mais nobres, geralmente destinados à exportação. É realizado manualmente no próprio local de mineração. Sendo assim, as lascas são classificadas em primeira, mista, segunda, terceira e quarta, de acordo com o grau de transparência apresentado. A Figura 4.1 mostra lascas e cristais facetados de quartzo e ametistas. É um método prático, contudo não muito criterioso, pois facilmente identifica-se falhas na sua aplicação (IWASAKI *et alii*, 1986). Portanto, neste trabalho, o número na identificação da amostra nem sempre está relacionado com este sistema de classificação, sendo mais empregado para a finalidade de ordenação destas amostras.

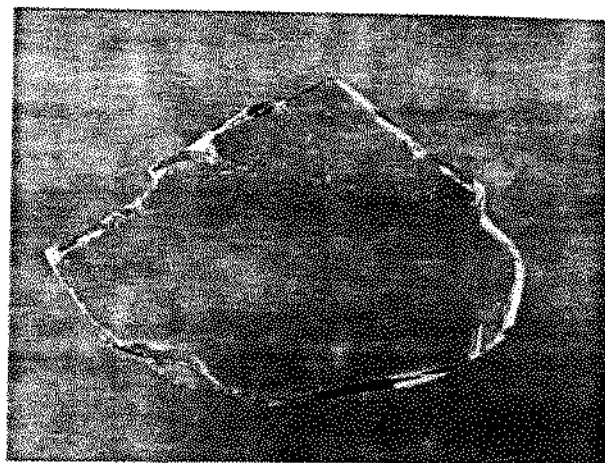
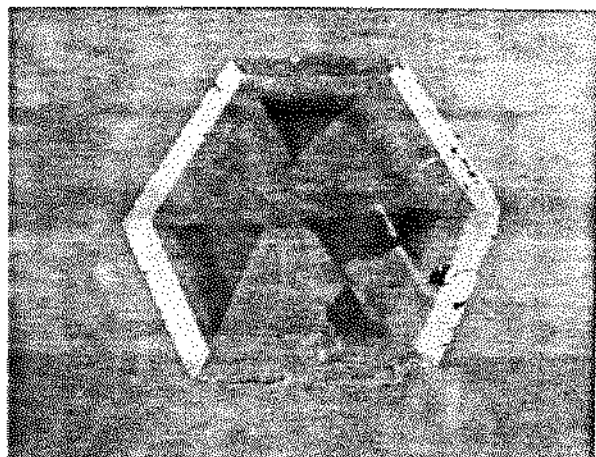
Na Tabela 4.2 são relacionados os aspectos visuais correspondentes às amostras estudadas. A seleção destas amostras, como pode ser visto na referida Tabela e na Figura 4.1, inclui lascas e cristais facetados de diferentes variedades.

Para cada uma das amostras foram reservados dois testemunhos de características semelhantes, como o propósito de atender à necessidade eventual de repetição de análises.

A grande parte das amostras corresponde à lascas de quartzo. Quanto ao aspecto, apresentam-se com alto grau de transparência, como aquelas de Governador Valadades (GV) e Fazenda Cristalina (FC), até lascas de aspecto turvo e leitoso, como Ouro Fino (OF) e as amostras de Bicas (Bi-4 e Bi-5). Na Figura 4.2 é ilustrado a secção transversal de um cristal de ametista e de uma lasca de quartzo cristalino. Percebe-se nitidamente o zoneamento de cor na ametista e mais discretamente, uma concentração de inclusões na forma de "nuvens", no quartzo. As amostras GV-2 e FC-2 apresentam leve coloração amarela, sendo esta cor mais pronunciada para a amostra MC-2 que possui características típicas de citrino. Os cristais facetados apresentam em direção à base um aumento na concentração de inclusões fluidas e fraturas, o que confere aos mesmos, um aspecto leitoso.

Tabela 1.2: Características visuais das amostras selecionadas

Procedência (Estado)	Jazida (ocorrência)/ Identificação da amostra	Morfologia Externa	Classificação Convencional (Inspeção visual)	Variedade/ Cor
MINAS GERAIS	Bicas	BI-1 lasca	lasca de 1ª	Cristalino
		BI-2 lasca	lasca de 2ª	Cristalino
		BI-3 lasca	lasca de 3ª	Cristalino a Leitoso
		BI-4 lasca	lasca de 4ª	Leitoso
		BI-5 lasca	—	Leitoso
	Governador Valadares	GV-1 lasca	lasca de 1ª	Cristalino
		GV-2 lasca	—	Cristalino/Amarelado
		GV-3 lasca	—	Cristalino/Fumê
MINAS GERAIS	Ouro Fino	OF-1 lasca	Lascas de 3ª ou 4ª	Leitoso
		OF-2 lasca		Leitoso/Rosa
		OF-3 lasca		Leitoso/Rosa
		OF-5 lasca		Leitoso/Rosa
		OF-8 lasca		Leitoso/Fumê
		OF-10 lasca		Leitoso
BAHIA	Ilhéus	ILH-1 lasca	lasca de 1ª	Cristalino
		ILH-3 lasca	lasca de 3ª	Cristalino a Leitoso
	Serra Negra	SN-2 lasca	lasca de 2ª	Cristalino
		SN-3 lasca	lasca de 3ª	Cristalino
	Português	PO-3 lasca	lasca de 3ª	Cristalino
		PO-4 lasca	—	Cristalino/Fumê
GOIÁS	Fazenda Cristalina	FC-1 lasca	lasca de 1ª	Cristalino
		FC-2 lasca	—	Cristalino/Amarelado
		FC-3 facetado	—	Cristalino/Fumê
TOCANTINS	Pium	PU-1 lasca	lasca de 1ª	Cristalino
		PU-2 lasca	lasca de 2ª	Cristalino
		PU-4 lasca	lasca de 4ª	Cristalino
RIO GRANDE DO SUL	São Gabriel	SG-1 facetado	—	Cristalino
		SG-2 facetado	—	Ametista/Violeta
		SG-3 facetado	—	Ametista/Violeta
	Morro Cristal	MC-1 facetado	—	Cristalino
		MC-2 facetado	—	Citrino/Amarelado
		MC-3 facetado	—	Ametista/Violeta
MATO GROSSO DO SUL	Coxim	CO-1 lasca	—	Ametista/Violeta
		CO-2 facetado	—	Ametista/Violeta



ZONEAMENTO DE COR EM AMETISTA

INCLUSÕES NO QUARTZO

Figura 4.2 - Aspectos visuais de amostras de ametista e quartzo.

Na parte superior destes cristais ocorre um aumento da transparência e intensidade de coloração. O exame ao microscópio confirmou a presença de inclusões sólidas para as amostras SG-1, MC-1 e FC-3, além das amostras de Ouro Fino para as quais foi realizado o reconhecimento de algumas espécies minerais (Apêndice 2). As amostras SG-1 e MC-1, ao contrário das demais de mesma origem, são incolores.

4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Relativamente à composição química de inclusões fluidas, o procedimento empregado envolve a utilização da técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS), para análise da solução-amostra obtida pelos métodos de extração com lixiviações aquosas, "quench-leach" e "crush-leach". As soluções foram avaliadas quanto a concentração em Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al. A amostra em grãos resultante dos processos citados é submetida à cominuição e posteriormente, à solubilização, a fim de avaliar o conteúdo de impurezas ainda presentes. Invariavelmente, a concentração dos elementos citados é determinada por AAS. Aspectos relativos a esta técnica, como condições operacionais e limitações, são abordados no Apêndice 1. Ressalta-se, que os resultados apresentados são corrigidos pelas respectivas provas em branco, realizadas indistintamente para todas as amostras (Capítulo 3).

A disposição de resultados segue os seguintes critérios:

- proximidade quanto a localização geográfica dos depósitos;
- semelhança em aspectos como, origem e variedade das amostras de quartzo.

Com base na organização proposta, são constituídos cinco grupamentos de amostras, como segue:

- Bicas e Governador Valadares;
- Ouro Fino;
- Ilhéus, Serra Negra e Português;
- Fazenda Cristalina e Pium;
- Morro Cristal, São Gabriel e Coxim.

A distinção do último grupo é sobretudo, relacionada a variedade de quartzo ametista, como descrito no item anterior. O arranjo de resultados proposto, representa neste Capítulo, uma facilidade para evidenciar as características comuns às amostras e para abordar os comentários que se impõe.

Os resultados das análises de impurezas são apresentados nas Tabelas 4.3 a 4.17 e compreendem as concentrações dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al. São expressos da seguinte forma:

Para os métodos "quenc-leach" e "cush-leach"

- partes por milhão (ppm), para os resultados já corrigidos pelo fator de diluição empregado ($F = 2.5$), ou seja, resultados normalizados para 1 g de amostra e 1 ml de solução;
- representados pela razão atômica, X/Na , onde X é igual ao número de átomos do elemento considerado em relação ao número de átomos de Na. Comumente, esta forma de apresentação é empregada a fim de superar dificuldades introduzidas pela variação na quantidade de inclusões nas amostras e pela eficiência variável da extração. Além do caráter normalizador, estas razões são úteis para o entendimento de certos processos geológicos (POTY *et alii*, 1974; HURAI e STRESKO, 1987).

Na Tabela 4.3, são indicados os fatores de diluição para as amostras de Bicas e Governador Valadares. Para as demais manteve-se o valor igual a 2.5.

Para análise da amostra (pó) após lixiviação

- partes por milhão (ppm), para os resultados já corrigidos pelo fator de diluição empregado ($F = 50$);
- partes por milhão, em relação a 10^6 átomos de silício, ou seja,

$$ppma = \frac{ppm(W)}{A} \times A_{SiO_2}, \quad \text{onde}$$

$ppm(W)$ = partes por milhão em peso

A = massa atômica do elemento considerado

$A_{SiO_2} = 60.085$

$ppma$ = ppm atômico, unidade: $[N/10^6 Si]$

Os resultados que expressam o conteúdo de impurezas nas inclusões são comparados com aqueles relativos à estrutura, através dos valores em ppm, corrigidos pelos respectivos fatores de diluição. Já a análise entre o conteúdo de impurezas estruturais é estabelecida através dos valores em ppma.

Com exceção da amostra Bicas 4, as demais de mesma origem apresentam resultados de baixa concentração na lixiviação aquosa (Tabela 4.3). Verifica-se um ligeiro aumento na concentração dos alcalinos Na, K, Ca e Mg detectados na solução obtida para o método "crush-leach". No entanto, a análise pelo método "quench-leach" pode ter sido comprometida pela diluição empregada para estas amostras, realizadas em caráter experimental na fase inicial do trabalho. Por outro lado, verifica-se que os resultados para ambos os métodos são consistentes com a análise por microscopia ótica e microtermometria, que indica inclusões de baixa salinidade (Capítulo 5 - item 5.1).

A razão atômica K/Na não é estável e varia num largo intervalo (0,069 a 0,708).

A presença de Li nas inclusões, muito embora não rara (ROEDDER, 1972), é pouco comum e este elemento no quartzo geralmente apresenta-se incorporado à estrutura cristalina. Impurezas como Na, K, Li podem ocupar posições intersticiais na rede e apresentar certa mobilidade ao longo de canais paralelos ao eixo c da estrutura cristalina (FRONDEL, 1962). Átomos de menor raio atômico, como Li, possuem maior mobilidade dentro desses canais sem, no entanto, provocar considerável tensão na estrutura (SAHA e BANDYOPADHYAY, 1979). ARENDS et alii (1963), constataram o deslocamento de átomos na estrutura provocados pela ruptura das ligações Si-O, quando amostras de quartzo natural foram submetidas à cominuição. Já, o efeito da temperatura sobre o deslocamento de íons monovalentes (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , etc.) na rede cristalina do quartzo, é bem conhecido e tem sido objeto de vários estudos (KATS, 1962; STENINA, 1988). ROEDDER (1958), emprega um método similar ao "crush-leach", *ball milling*

Tabela 1.3: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para o método “quench-leach” e “crush-leach”.

Amostras: Bicas(BI) e Governador Valadares(GV).

Amostra			Na		K		Ca		Mg	
			(*0.001)		(*0.002)		(*0.002)		(*0.001)	
			Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
BI-1	ppm	11.0	—	—	—	0,053	—	—	—	—
BI-2		9.9	—	0,123	—	0,148	—	—	—	0,021
BI-3		10.0	0,050	0,171	0,050	0,047	0,080	0,151	—	0,007
BI-4		13.2	6,355	5,515	5,329	0,649	3,026	—	—	—
BI-5		31.3	—	0,223	—	0,069	—	—	—	—
GV-1		8.6	0,517	—	—	—	—	—	—	—
GV-2		23.8	—	—	—	—	—	—	—	—
GV-3		24.4	—	—	—	—	—	—	—	—
BI-1	X/Na			—	—	—	—	—	—	—
BI-2				—	—	—	0,708	—	—	0,154
BI-3				—	—	0,590	0,232	0,918	0,556	0,057
BI-4				—	—	0,493	0,069	0,273	—	—
BI-5				—	—	—	0,184	—	—	—
GV-1				—	—	—	—	—	—	—
GV-2				—	—	—	—	—	—	—
GV-3				—	—	—	—	—	—	—
Amostra			Li		Mn		Fe		Al	
			(*0.001)		(*0.002)		(*0.010)		(*0.050)	
			Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
BI-1	ppm	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—
BI-2		9.9	—	0,081	—	—	—	—	—	—
BI-3		10.0	—	0,015	—	—	—	—	—	—
BI-4		13.2	0,263	0,090	—	—	—	—	—	—
BI-5		31.3	—	0,082	—	—	—	—	—	—
GV-1		8.6	—	—	—	—	—	—	—	—
GV-2		23.8	—	0,068	—	—	—	—	—	—
GV-3		24.4	—	0,036	—	—	—	—	—	—
BI-1	X/Na			—	—	—	—	—	—	—
BI-2				—	2,163	—	—	—	—	—
BI-3				—	0,402	—	—	—	—	—
BI-4				0,137	0,054	—	—	—	—	—
BI-5				—	1,242	—	—	—	—	—
GV-1				—	—	—	—	—	—	—
GV-2				—	7,177	—	—	—	—	—
GV-3				—	—	—	—	—	—	—

(F_Q) = Fator de diluição método “quench-leach”

(Q) = Método “quench-leach”

(—) = Não detectado

(F_C) = Fator de diluição método “crush-leach”

(C) = Método “crush-leach” somatório das três etapas

(*) = Limite de detecção

technique, nos quais verifica criteriosamente a possibilidade de liberação de cátions de Li^+ da estrutura cristalina. Logo, a julgar pelos comentários supracitados e considerando que as amostras Bicas e Governador Valadares contém quantidades razoáveis de Li, como impureza estrutural (Tabela 4.5), a hipótese provável para a justificativa da presença de Li na lixiviação dessas amostras é apoiada principalmente pela remoção de quantidades menores de impureza da estrutura pelos processos empregados.

A análise das amostras GV-1, GV-2 e GV-3 mostra resultados inexpressivos para os métodos de lixiviação (Tabela 4.3). Estas amostras são caracterizadas sobretudo pelo alto grau de pureza com relação a maioria dos elementos investigados. As inclusões fluidas observadas apresentam grandes dimensões (100 μm) e salinidade de 14% NaCl (equiv. em peso). Contudo, são raras em ocorrência.

Embora a análise qualitativa da amostra Bi-4 apresente aproximação com as demais de mesma origem, os resultados em magnitude diferem muito. De fato, a análise microtermométrica comprova a diferença verificada na lixiviação, indicando inclusões de maior salinidade. Os processos de lixiviação empregados foram efetivos para remoção dos alcalinos desta amostra, sobretudo Na e K, como mostra as Tabelas 4.3 e 4.4. Verifica-se por meio da razão atômica K/Na, constância nos valores obtidos pelo método "crush-leach" (Figura 4.3), o que indica equivalência na extração para as três etapas.

As diferenças mais significativas nas concentrações de impurezas, após lixiviação (Tabela 4.5), são verificadas com relação aos elementos Na e Fe para as amostras de Bicas, Al e Li para Governador Valadares. A análise do coeficiente de variação para os elementos Na, K, Li, Fe e Al (Figura 4.4) permite melhor avaliar tais diferenças. Devido às características particulares da amostra Bi-4, exclui-se desta análise seus resultados. Para as amostras de Governador Valadares não foi considerado o coeficiente de variação para o elemento Fe, cujos resultados discrepantes, impossibilitam uma avaliação de conjunto.

Tabela 1.1: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa
 de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas.
 Amostras: Bicas (BI) e Governador Valadares (GV).

Amostra	Etapa	Na _{Liq} (%)	K _{Liq} (%)	Ca _{Liq} (%)	Mg _{Liq} (%)	Li _{Liq} (%)	Mn _{Liq} (%)	Fe _{Liq} (%)	Al _{Liq} (%)
BI-1	1ª CL								
	2ª CL		0,020			0,033			
	3ª CL		0,033						
BI-2	1ª CL		0,040		0,008	0,015			
	2ª CL		0,055		0,008	0,028			
	3ª CL	0,123	0,053		0,005	0,038			
BI-3	1ª CL	0,011	0,030	0,033	0,007	0,015			
	2ª CL	0,027		0,046					
	3ª CL	0,133	0,017	0,072					
BI-4	1ª CL	2,540	0,328			0,025			
	2ª CL	2,175	0,233			0,065			
	3ª CL	0,800	0,088						
BI-5	1ª CL					0,019			
	2ª CL	0,087	0,033			0,027			
	3ª CL	0,136	0,036			0,036			
GV-1	1ª CL								
	2ª CL								
	3ª CL								
GV-2	1ª CL					0,020			
	2ª CL					0,024			
	3ª CL					0,025			
GV-3	1ª CL								
	2ª CL					0,013			
	3ª CL					0,024			
Amostra	etapa	Na/Na	K/Na	Ca/Na	Mg/Na	Li/Na	Mn/Na	Fe/Na	Al/Na
BI-1	1ª CL								
	2ª CL								
	3ª CL								
BI-2	1ª CL								
	2ª CL								
	3ª CL		0,252		0,039	1,014			
BI-3	1ª CL		1,568	1,721	0,631	4,417			
	2ª CL			0,956					
	3ª CL		0,074	0,311					
BI-4	1ª CL		0,076			0,033			
	2ª CL		0,063			0,099			
	3ª CL		0,064						
BI-5	1ª CL								
	2ª CL		0,226			1,019			
	3ª CL		0,155			0,872			
GV-1	1ª CL								
	2ª CL								
	3ª CL								
GV-2	1ª CL					2,209			
	2ª CL								
	3ª CL								
GV-3	1ª CL								
	2ª CL								
	3ª CL								

(CL) = Método "crush-leach" (—) = Não detectado
 (*) = Limite de detecção (F) = Fator de diluição = 2,5x

Tabela 4.5: Impurezas associadas à estrutura ($F = 50$)
Amostra: Bicas(BI) e Governador Valadares(GV).

Impureza		Bicas					Governador Valadares		
		BI-1	BI-2	BI-3	BI-4	BI-5	GV-1	GV-2	GV-3
Na LD = 0,001	ppm	1,70	1,49	0,09	21,35	1,84	0,80	0,55	0,55
	ppma	4,44	3,89	0,24	55,80	4,81	2,09	1,44	1,44
K LD = 0,002	ppm	0,50	0,45	0,25	1,45	0,40	—	—	—
	ppma	0,77	0,69	0,38	2,22	0,62	—	—	—
Ca LD = 0,002	ppm	—	—	—	0,28	—	—	—	—
	ppma	—	—	—	0,42	—	—	—	—
Mg LD = 0,001	ppm	0,15	0,10	—	0,25	0,12	0,01	0,46	0,27
	ppma	0,37	0,25	—	0,62	0,30	0,03	1,14	0,67
Li LD = 0,001	ppm	15,50	29,50	18,90	3,80	16,02	11,08	36,39	12,35
	ppma	134,20	255,41	163,63	32,90	138,70	95,93	315,06	106,92
Mn LD = 0,002	ppm	0,15	—	—	0,25	—	—	0,30	0,30
	ppma	0,16	—	—	0,27	—	—	0,33	0,33
Fe LD = 0,01	ppm	5,02	1,31	5,23	13,77	—	4,72	—	—
	ppma	5,40	1,41	5,63	14,81	—	5,08	—	—
Al LD = 0,05	ppm	103,11	173,40	90,63	22,52	104,11	25,84	99,10	44,61
	ppma	229,63	386,17	201,84	50,15	231,86	57,55	220,70	99,35

(LD) = Limite de detecção (—) = Não detectado.
(ppma) = $[X/10^6S]$ (F) = Fator de diluição

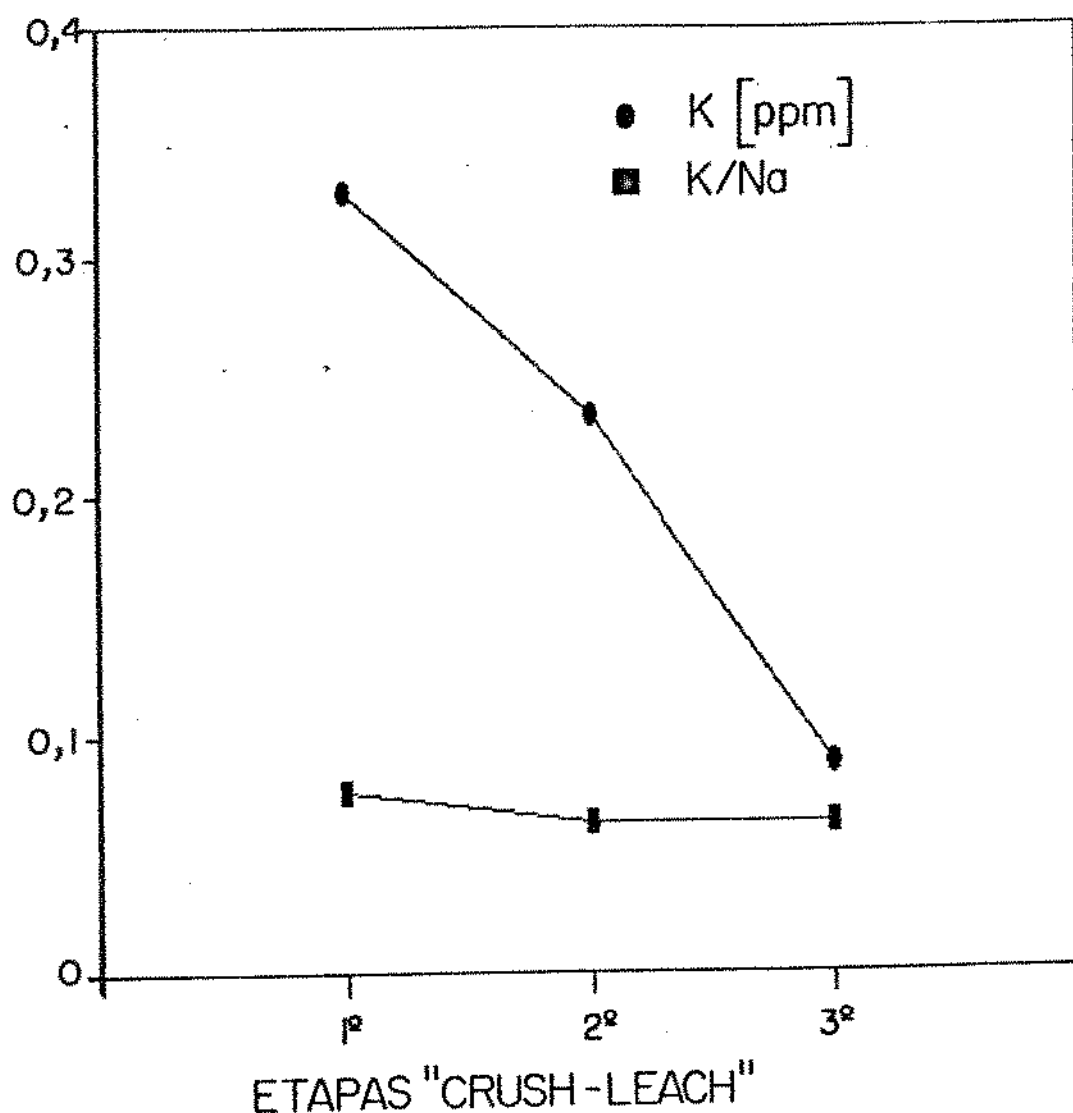


Figura 4.3 - Variação na concentração de K e na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: Bi-4.

A Figura 4.5 mostra que existe uma relação de correspondência entre as concentrações de Al e Li, considerando amostras de mesma procedência. Com efeito, supõe-se que os centros Al-Li representem significativa parcela do conteúdo de impurezas estruturais no quartzo de Bicas e Governador Valadares.

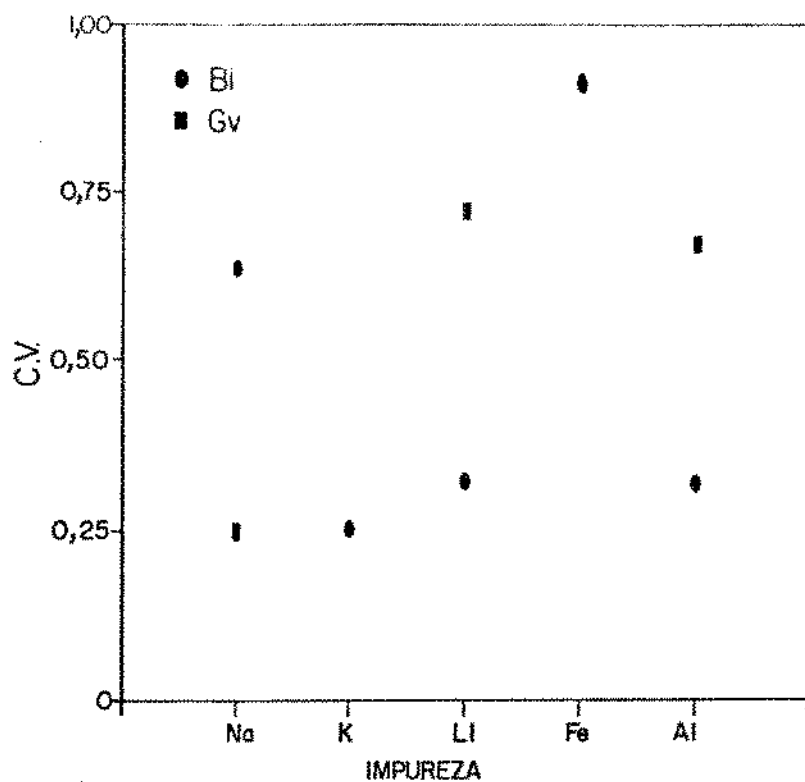


Figura 4.4 - Coeficiente de Variação (CV) para as impurezas Na, K, Li, Fe e Al
Amostra: Bicas (Bi) e Governador Valadares (GV).

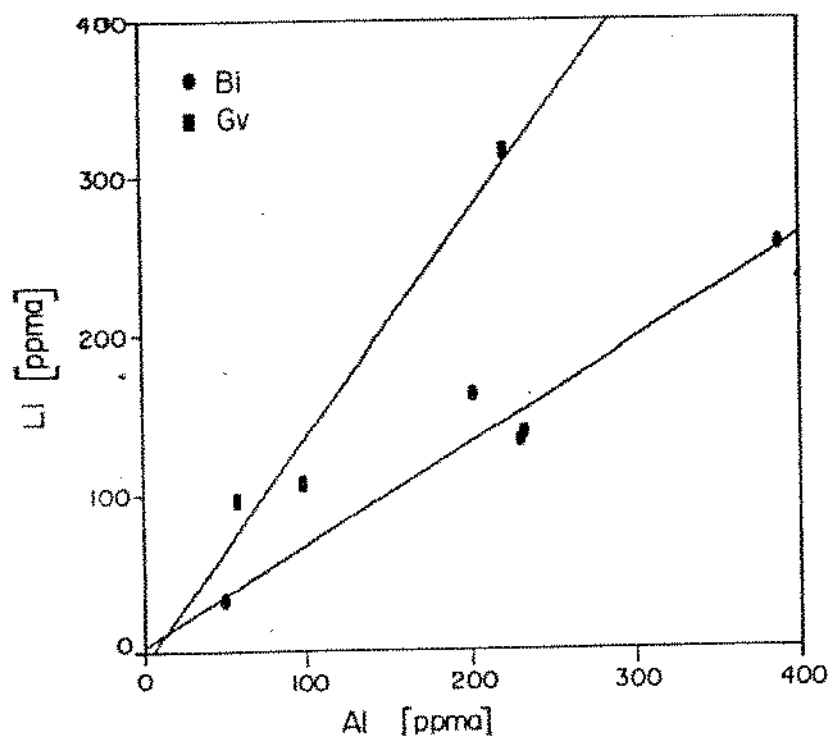


Figura 4.5 - Relação entre as concentrações de Al e Li
Amostra: Bicas (Bi) e Governador Valadares (GV).
(C.C.(Bi):0.97; C.C.(GV):0.98)

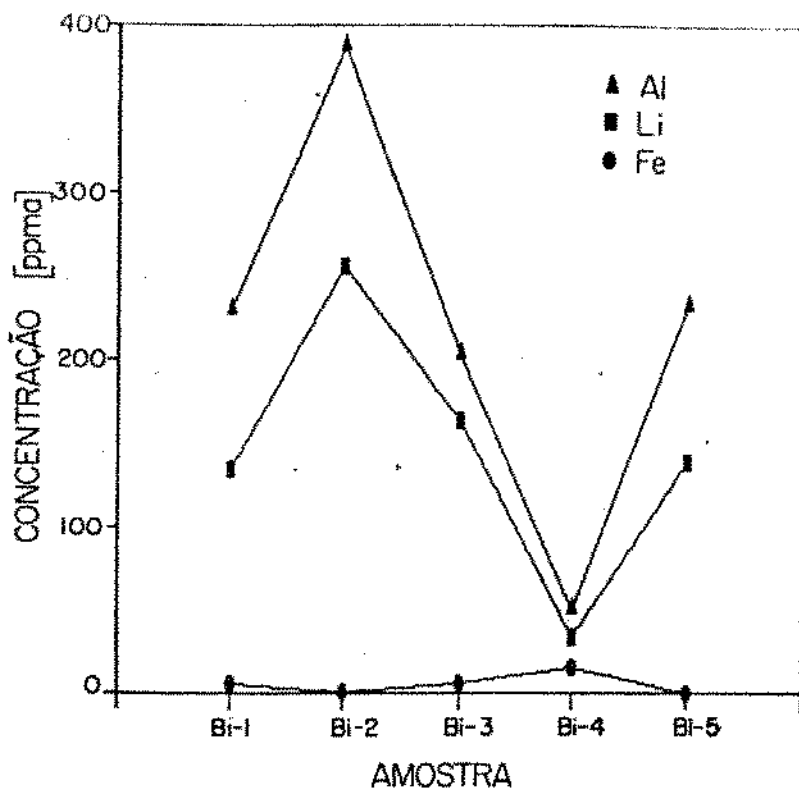


Figura 4.6 - Variação na concentração dos elementos Al, Li e Fe para as amostras de Bicas (Bi).

Ainda com relação à concentração dos elementos Al, Li e Fe para as amostras de Bicas, releva-se os seguintes aspectos, pela observação da Figura 4.6:

- existe, como abordamos, uma relação de proporcionalidade entre o conteúdo de Al e Li;
- embora verifique-se baixos níveis de concentração de Fe, percebe-se que um aumento deste, é acompanhado pela redução na concentração de Al e Li.

A Tabela 4.6 relaciona os resultados de lixiviação obtidos para as amostras de Ouro Fino. Numa análise geral, e através da Figura 4.7, verifica-se que os resultados mais significativos são obtidos por meio do método "crush-leach". Percebe-se, para os alcalinos Na e K uma relação entre as quantidades extraídas na lixiviação e aquelas obtidas após, relacionadas às impurezas estruturais (Figura 4.8). Ainda,

Tabela 4.6: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos “quench-leach” e “crush-leach”.
Amostra: Ouro Fino(OF)

Amostra	Na		K		Ca		Mg	
	(*0,001)		(*0,002)		(*0,002)		(*0,001)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
OF-1	0,360	0,391	0,118	0,321	0,268	0,043	0,005	—
OF-2	1,078	1,473	0,113	0,311	0,238	0,514	—	—
OF-3	0,255	0,665	0,080	0,358	0,748	0,073	0,010	—
OF-5	0,108	0,426	0,050	0,098	0,188	0,028	0,005	—
OF-8	1,438	0,785	0,198	0,786	0,973	0,886	0,008	0,008
OF-10	0,200	0,351	0,098	0,848	0,580	1,188	0,068	0,005
OF-1	—	—	0,192	0,482	0,426	0,063	0,013	—
OF-2	—	—	0,061	0,124	0,126	0,200	—	—
OF-3	—	—	0,185	0,316	1,681	0,063	0,037	—
OF-5	—	—	0,274	0,135	1,000	0,037	0,044	—
OF-8	—	—	0,081	0,588	0,388	0,647	0,005	0,009
OF-10	—	—	0,287	1,424	1,664	1,946	0,319	0,014

Amostra	Li		Mn		Fe		Al	
	(*0,001)		(*0,002)		(*0,010)		(*0,050)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
OF-1	0,005	0,029	—	—	—	—	—	0,370
OF-2	0,008	0,028	—	0,028	—	—	—	0,496
OF-3	0,013	0,036	—	0,008	—	—	—	0,598
OF-5	0,005	0,018	—	0,028	—	0,183	—	0,503
OF-8	0,018	0,075	—	0,068	—	0,065	—	0,675
OF-10	0,023	0,048	—	0,038	—	0,050	—	1,531
OF-1	0,046	0,234	—	—	—	—	—	0,808
OF-2	0,023	0,062	—	0,008	—	—	—	0,287
OF-3	0,162	0,174	—	0,005	—	—	—	0,766
OF-5	0,154	0,136	—	0,027	—	0,177	—	1,008
OF-8	0,040	0,317	—	0,036	—	0,034	—	0,733
OF-10	0,373	0,450	—	0,045	—	0,059	—	3,725

(Q) = Método “quench-leach”

(C) = Método “crush-leach”

(—) = Não detectado

(*) = Limite de detecção

(F) = Fator de diluição = 2,5x

somatório das três etapas

impurezas como Al e Li, tipicamente associadas à estrutura, são detectadas na lixiviação aquosa, principalmente por meio da moagem. As razões atômicas K/Na, mostram menor variação para o método "quench-leach", provavelmente por este método ser menos susceptível a contaminação de impurezas estruturais. Apresentam também, resultados semelhantes quando comparadas as amostras OF-2 e OF-8, OF-1 e OF-3, OF-5 e OF-10. Algumas dessas amostras apresentam proximidade nos pontos de coleta (item 4.1).

Na Tabela 4.7 apresenta-se os resultados da extração de impurezas pelo método "crush-leach". As concentrações de Na, K, Ca, Li e Al mantêm certa uniformidade para as três etapas. A presença de inclusões sólidas nas amostras de Ouro Fino impossibilita que tais resultados, embora mantenham constância, sejam vinculados às inclusões fluidas, bem como os resultados de Na, K e Ca. Logo, nas condições como realizado este processo, estes resultados são úteis na caracterização e para monitorar a liberação de impurezas do material.

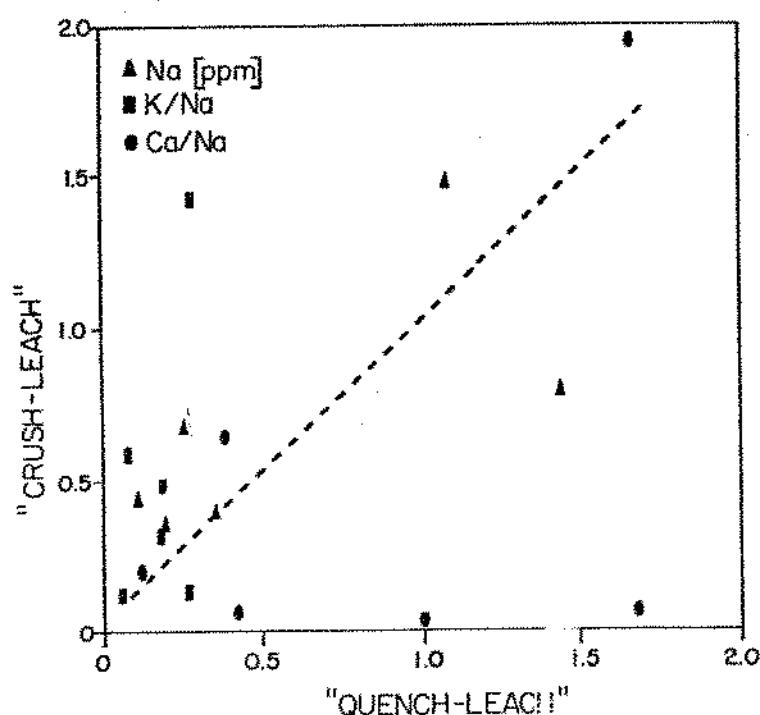


Figura 4.7 - Comparação entre a concentração de Na e os valores das razões atômicas K/Na e Ca/Na para os métodos "quench-leach" e "crush-leach". Amostra: Ouro Fino.

Tabela 4.7: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para o método “crush-leach” em três etapas.

Amostra: Ouro Fino(OF).

Amostra	etapa “crush- leach”	Na(ppm) (*0.001)	K(ppm) (*0.002)	Ca(ppm) (*0.002)	Mg(ppm) (*0.001)	Li(ppm) (*0.001)	Mn(ppm) (*0.002)	Fe(ppm) (*0.010)	Al(ppm) (*0.005)
OF-1	1 ^o CL	0,188	0,155	0,015	—	0,013	—	—	0,215
	2 ^o CL	0,113	0,083	0,015	—	0,008	—	—	0,155
	3 ^o CL	0,090	0,083	0,013	—	0,008	—	—	—
OF-2	1 ^o CL	0,495	0,133	0,153	—	0,008	0,010	—	0,173
	2 ^o CL	0,575	0,115	0,253	—	0,010	0,008	—	0,155
	3 ^o CL	0,403	0,063	0,108	—	0,010	0,010	—	0,168
OF-3	1 ^o CL	0,275	0,145	0,028	—	0,013	0,008	—	0,243
	2 ^o CL	0,240	0,140	0,025	—	0,010	—	—	0,195
	3 ^o CL	0,150	0,073	0,020	—	0,013	—	—	0,160
OF-5	1 ^o CL	0,153	0,043	0,020	—	0,005	0,018	0,093	0,363
	2 ^o CL	0,148	0,040	0,008	—	0,013	0,010	0,090	0,140
	3 ^o CL	0,125	0,015	—	—	—	—	—	—
OF-8	1 ^o CL	0,360	0,330	0,178	—	0,020	0,025	0,065	0,360
	2 ^o CL	0,295	0,298	0,495	0,008	0,035	0,030	—	0,315
	3 ^o CL	0,130	0,158	0,213	—	0,020	0,013	—	—
OF-10	1 ^o CL	0,138	0,350	0,070	—	0,010	0,010	—	0,405
	2 ^o CL	0,128	0,315	0,913	0,008	0,025	0,020	—	0,923
	3 ^o CL	0,085	0,183	0,205	—	0,013	0,008	0,050	0,203

Amostra	etapa	Na/Na	K/Na	Ca/Na	Mg/Na	Li/Na	Mn/Na	Fe/Na	Al/Na
OF-1	1 ^o CL	—	0,486	0,046	—	0,221	—	—	0,977
	2 ^o CL	—	0,431	0,077	—	0,221	—	—	1,174
	3 ^o CL	—	0,539	0,080	—	0,276	—	—	—
OF-2	1 ^o CL	—	0,157	0,177	—	0,050	0,009	—	0,297
	2 ^o CL	—	0,118	0,252	—	0,058	0,006	—	0,230
	3 ^o CL	—	0,091	0,153	—	0,082	0,010	—	0,355
OF-3	1 ^o CL	—	0,310	0,057	—	0,151	0,011	—	0,751
	2 ^o CL	—	0,343	0,060	—	0,138	—	—	0,692
	3 ^o CL	—	0,284	0,077	—	0,276	—	—	0,909
OF-5	1 ^o CL	—	0,164	0,075	—	0,109	0,048	0,250	2,026
	2 ^o CL	—	0,160	0,029	—	0,281	0,028	0,251	0,809
	3 ^o CL	—	0,071	—	—	—	—	—	—
OF-8	1 ^o CL	—	0,539	0,283	—	0,184	0,029	0,074	0,852
	2 ^o CL	—	0,593	0,963	0,024	0,393	0,043	—	0,910
	3 ^o CL	—	0,712	0,938	—	0,510	0,040	—	—
OF-10	1 ^o CL	—	1,497	0,292	—	0,241	0,030	—	2,510
	2 ^o CL	—	1,453	4,105	0,037	0,650	0,066	—	6,165
	3 ^o CL	—	1,262	1,383	—	0,487	0,037	0,242	2,030

(CL) = Método “crush-leach” (—) = Não detectado

(*) Limite de detecção

(F) = Fator de diluição = 2,5%

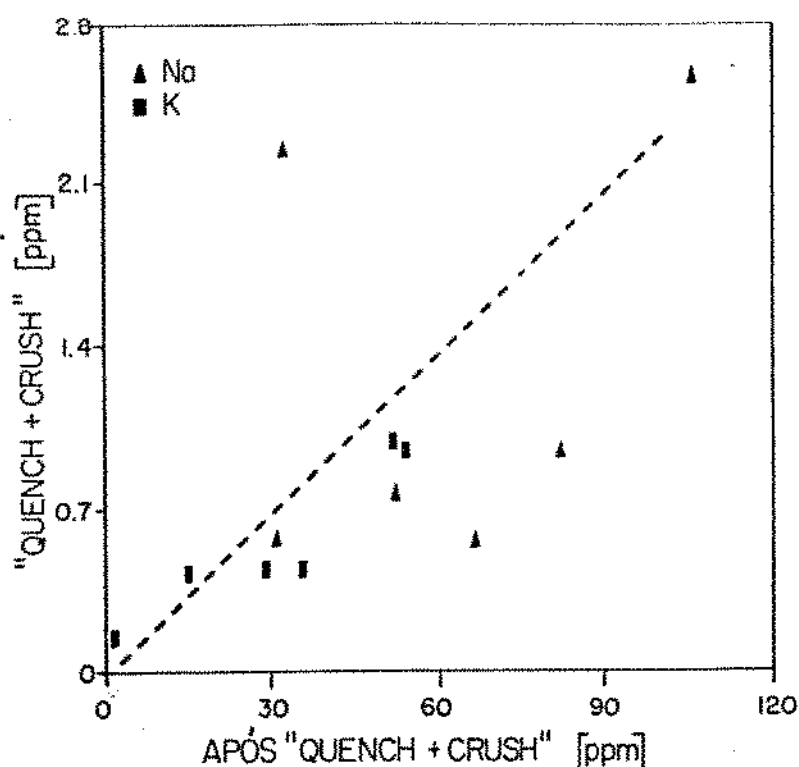


Figura 4.8 - Comparação entre as concentrações de Na e K obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Ouro Fino.

A Figura 4.9 representa a variação de resultados para as três etapas de extração. Os valores de Na e K (ppm) mostram uma redução da segunda para a terceira etapa. Em termos quantitativos, cerca de 80% do conteúdo de Na e K lixiviados, são obtidos nas duas primeiras etapas. Se comparadas as razões atômicas K/Na, verifica-se que estas apresentam resultados relativamente estáveis nos três estágios de extração. As maiores concentrações de Na são obtidas para as amostras OF-2, OF-3 e OF-8. Como característica comum evidencia-se a proximidade na coleta destas amostras, tomadas em veios adjacentes e também, o aspecto de cristalinidade, mais pronunciado nas amostras OF-2 e OF-3. Os valores de K, K/Na e Li/Na mais significativos são notados nas amostras OF-8 e OF-10. Para a razão atômica Li/Na, verifica-se um ligeiro aumento nas últimas etapas da lixiviação. Provavelmente atribuídos, ao arraste de impurezas estruturais durante a moagem e lixiviação.

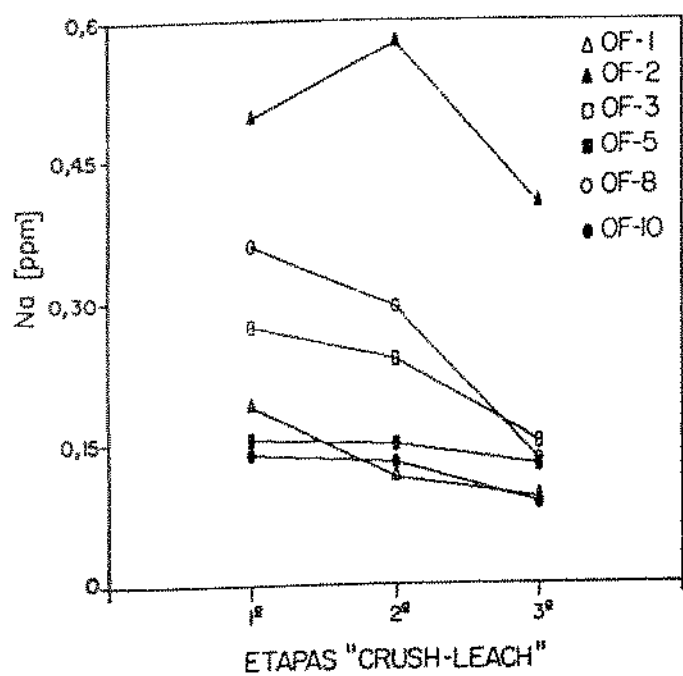


Figura 4.9 (a)

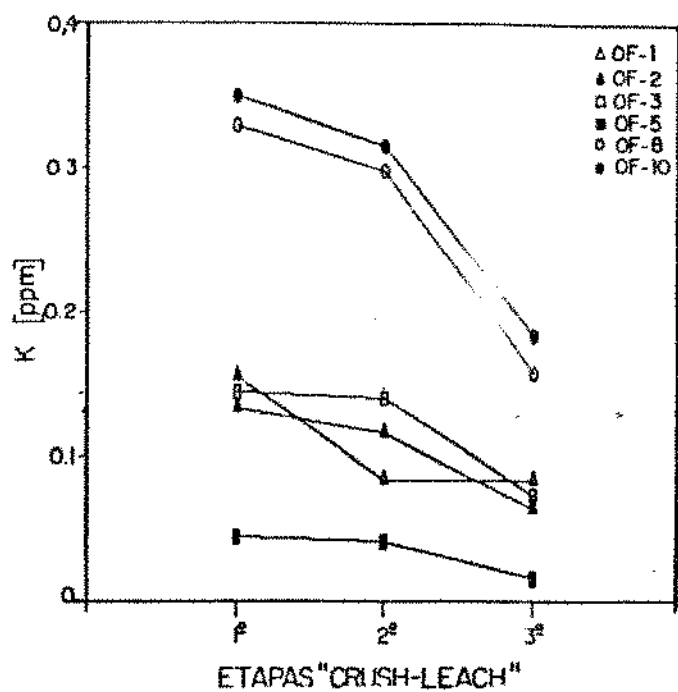


Figura 4.9 (b)

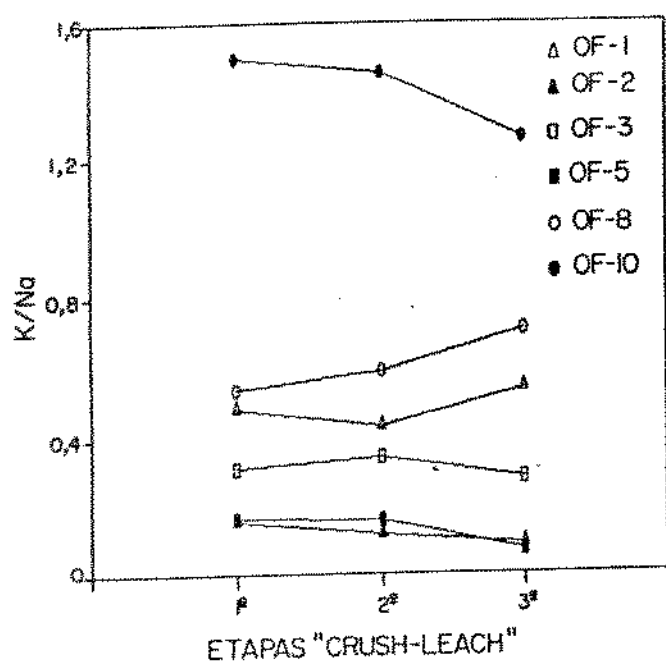


Figura 4.9 (c)

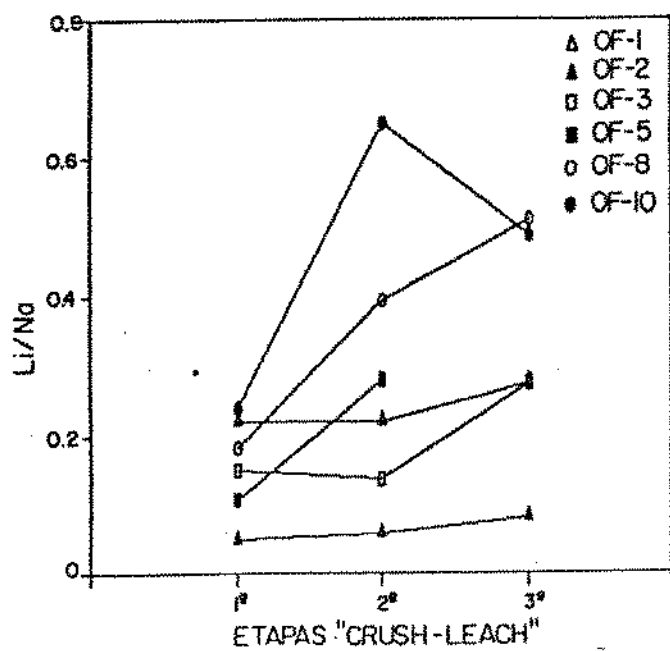


Figura 4.9 (d)

Figura 4.9 - Variações das concentrações de Na e K e das razões atômicas K/Na e Li/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: Ouro Fino (OF).

Quanto às impurezas determinadas após lixiviação, provavelmente associadas à estrutura ou a presença de inclusões sólidas (Tabela 4.8), percebe-se quantidades predominantes de Al, Na, Li e K. Especificamente com relação às concentrações de Na e K, registra-se os maiores valores observados entre as amostras de quartzo selecionadas, só comparáveis àquelas das ametistas. O exame à Figura 4.10, indica que existe uma relação inversa entre as concentrações de Na e K. A relação entre o conteúdo desses elementos com o Al, incluindo Li e Fe é ilustrada na Figura 4.11. Com base nesta observação, conclui-se que os elementos Na, K, Li e Fe não mostram nenhuma relação direta de proporcionalidade com o Al. Isto é válido também para o somatório de tais elementos, cuja relação embora não apresentada, foi investigada. A variação no teor de impurezas para este grupo de amostras (Figura 4.12) indica que existe semelhante comportamento com relação aos elementos K, Ca, Mg e Mn, em oposição às variações de Na, como abordamos.

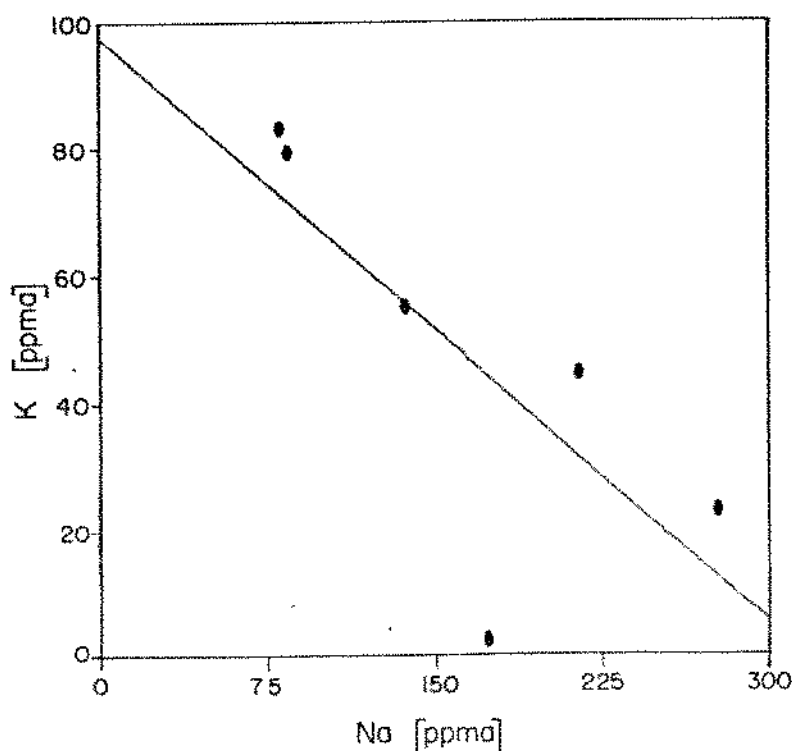


Figura 4.10 - Relação entre as concentrações de Na e K após lixiviação - Amostra: Ouro Fino. (C.C.: -0.75)

Tabela 1.8: Impurezas associadas à estrutura (1/1000)
Amostra: Ouro Fino(OF).

Amostra		Ouro Fino					
Impureza		OF-1	OF-2	OF-3	OF-5	OF-8	OF-10
Na	ppm	52,17	105,82	82,12	66,39	32,36	31,06
LD = 0,651	ppma	136,35	276,56	214,62	173,51	84,57	81,18
K	ppm	35,84	15,07	29,18	1,57	51,70	54,09
LD = 0,994	ppma	55,08	23,16	44,84	2,41	79,45	83,12
Ca	ppm	3,89	2,12	2,71	2,40	4,19	2,82
LD = 0,002	ppma	5,83	3,18	4,06	3,60	6,28	4,23
Mg	ppm	0,18	—	0,15	0,10	0,15	0,23
LD = 0,001	ppma	0,45	—	0,37	0,25	0,37	0,57
Li	ppm	6,96	7,89	6,45	4,35	7,48	4,51
LD = 0,001	ppma	60,26	68,31	55,84	37,66	64,76	39,05
Mn	ppm	0,20	—	0,37	0,18	0,23	0,28
LD = 0,002	ppma	0,22	—	0,41	0,20	0,25	0,31
Fe	ppm	5,97	2,09	6,58	10,25	3,67	3,18
LD = 0,01	ppma	6,42	2,25	7,08	11,03	3,95	3,42
Al	ppm	123,57	150,44	156,15	114,26	133,89	161,01
LD = 0,05	ppma	275,19	335,03	347,75	254,46	298,18	358,57

(LD) = Limite de detecção (—) = Não detectado
(ppma) = $[N/10^6 Si]$ (F) = Fator de diluição

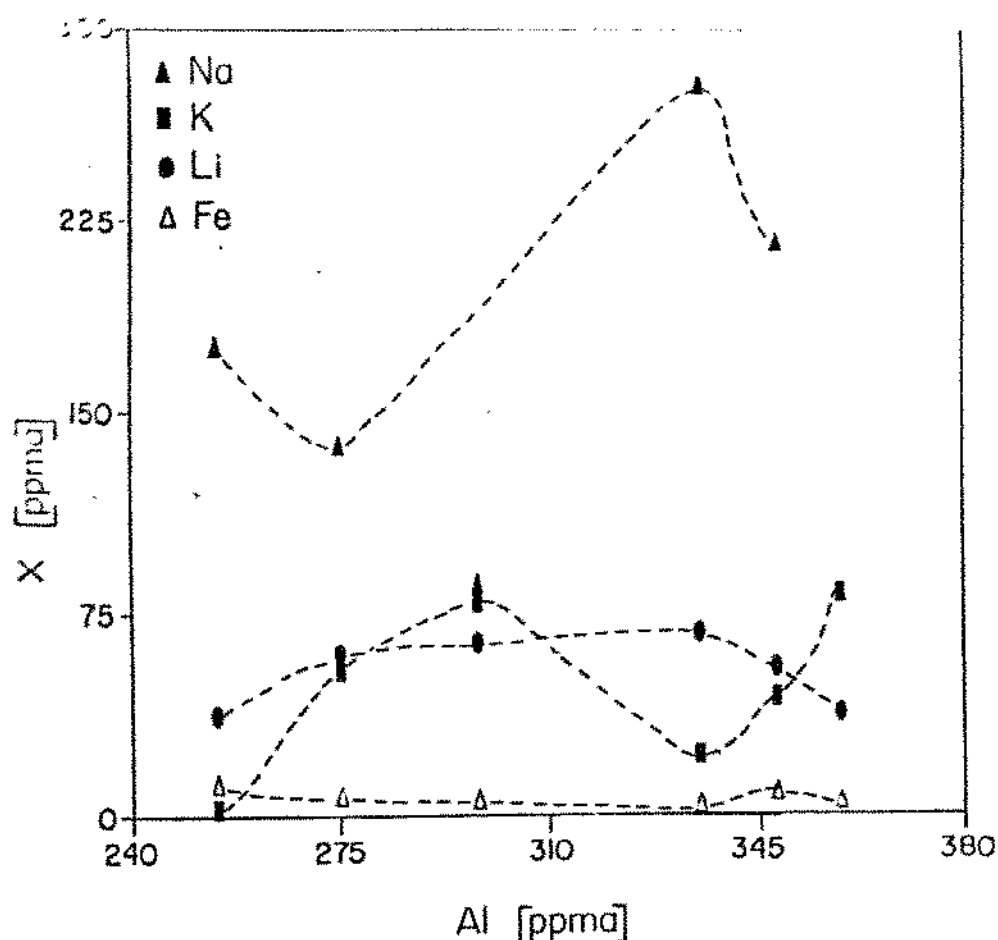


Figura 4.11 - Relação entre as concentrações de Al e os elementos Na, K, Li e Fe após lixiviação - Amostra: Ouro Fino.

Avaliando as tendências nas concentrações de Al, Li e Fe, percebe-se ligeira concordância entre as variações de Al e Li, contrariamente com relação ao Fe. A presença de inclusões sólidas impossibilita um exame isolado para o conteúdo de impurezas na estrutura. Conseqüentemente, não é possível justificar a relação entre as concentrações de Na e K verificadas. A variação dos resultados na concentração de impurezas para as amostras de Ouro Fino, após lixiviação, são também apresentados na Figura 4.13, através do valor médio e desvio. Adicionalmente, mostra-se na Figura 4.14 o coeficiente de variação. Numa avaliação geral, não são identificadas significativas variações, com o valor médio igual a 0.44. Os elementos Al e Li apresentam menores coeficientes de variação, respectivamente, 0.14 e 0.24 e para o K, verifica-se o maior valor, 0.66.

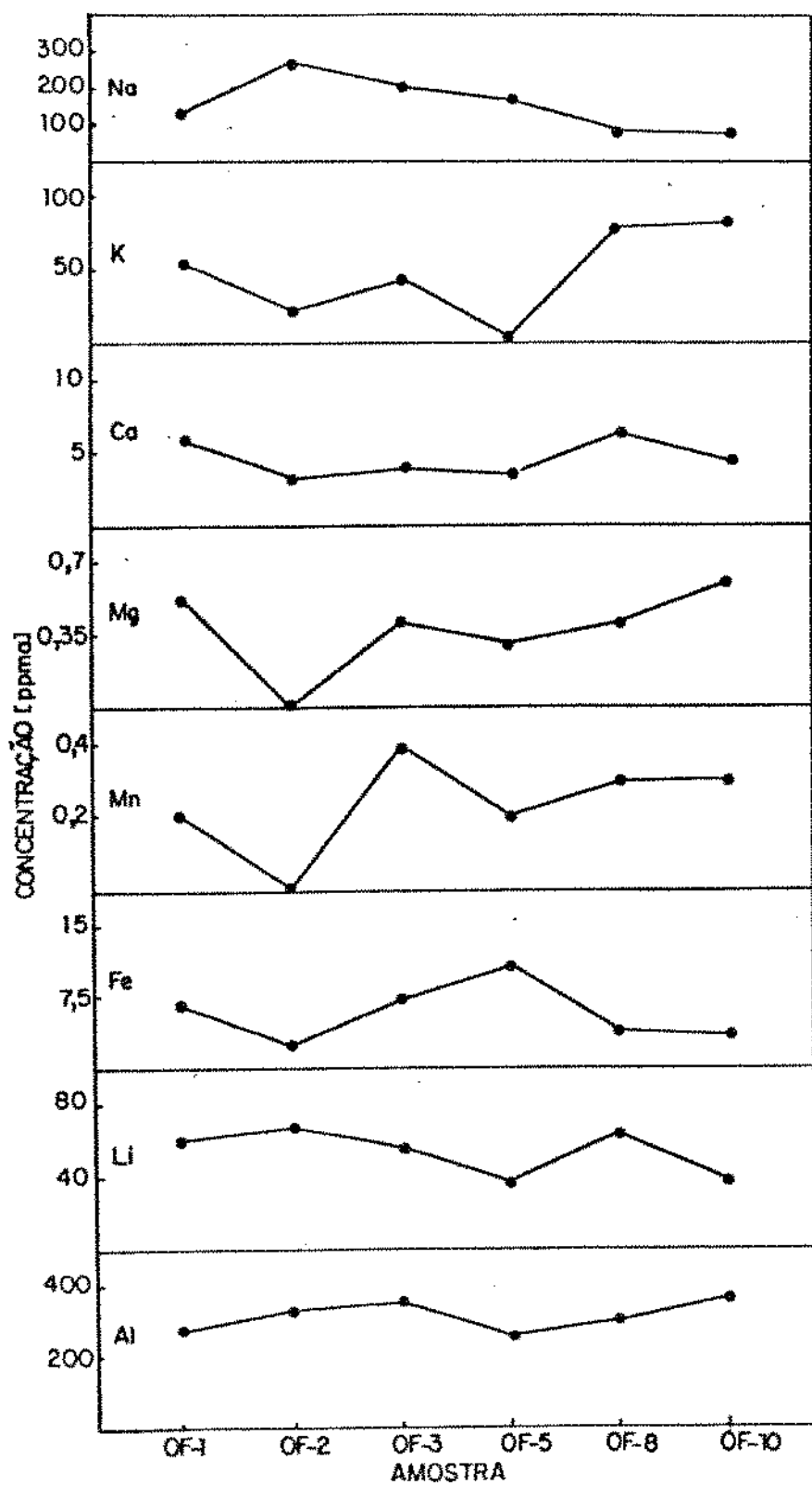


Figura 4.12 - Variações nas concentrações de Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Li e Al obtidas para as amostras de Ouro Fino após lixiviação aquosa.

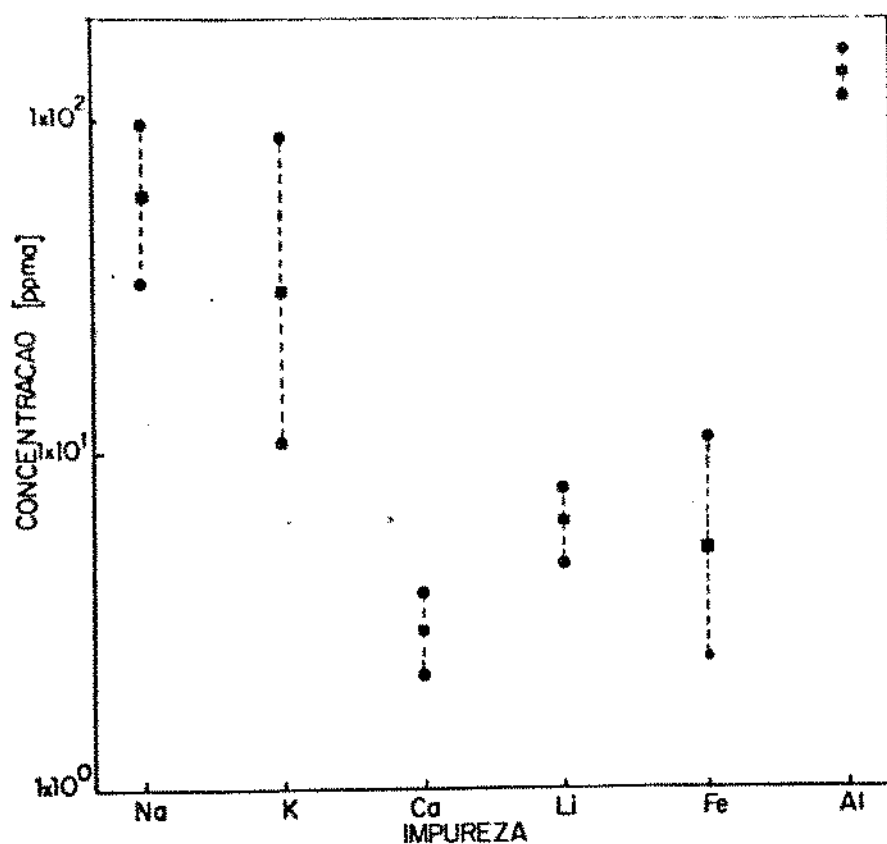


Figura 4.13 - Valores médios e desvio para a concentração de Na, K, Ca, Li, Fe e Al - Amostra: Ouro Fino.

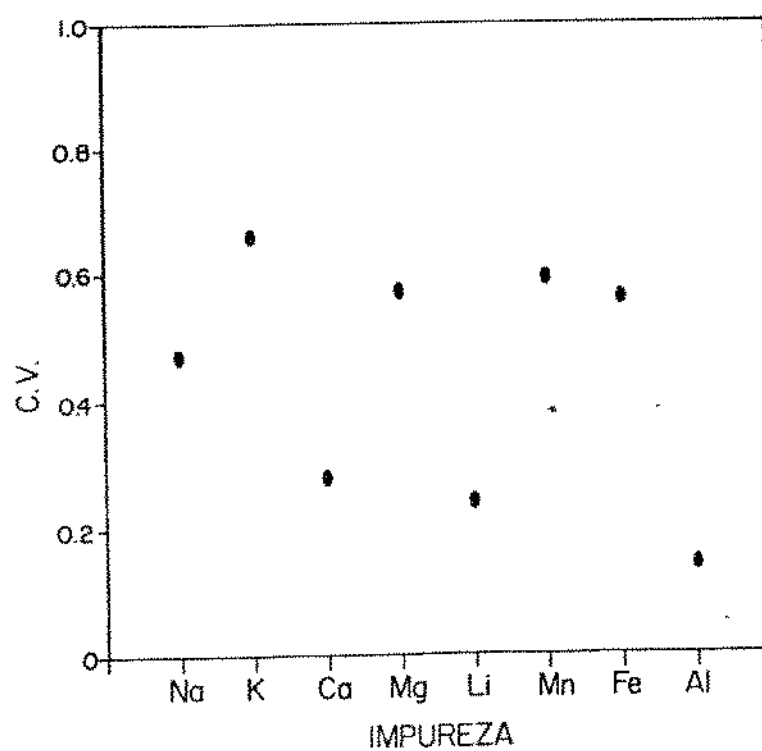


Figura 4.14 - Coeficiente de Variação (CV) para os elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al - Amostra: Ouro Fino.

Os resultados constantes na Tabela 4.9 referem-se ao grupo de amostras provenientes de jazidas da Bahia. Numa primeira análise percebe-se significativo aumento na lixiviação dos alcalinos Na, K, Ca e Mg em comparação com os resultados anteriormente apresentados. De fato, estas amostras apresentam inclusões fluidas de maior salinidade. Excessão é feita para as amostras ILH-1 e ILH-3, cujos resultados são menos expressivos na lixiviação aquosa. Para as amostras de Serra Negra e Português, a extração pelo método "quench-leach" apresentou maior eficiência, cerca de 85%, considerando o conteúdo total em Na, K e Ca obtidos por meio dos processos empregados. A significativa diferença entre as amostras PO-3 e PO-4 é justificada pela análise microtermométrica (item 5.1). Provavelmente os elementos Li, Fe e Al detectados nas soluções de lixiviação sejam provenientes da estrutura cristalina destas amostras, a julgar pelo baixo conteúdo destas impurezas após lixiviação. Observa-se que tais impurezas são principalmente detectadas em maiores concentrações por meio do método que envolve a moagem da amostra, se comparado ao método pelo choque térmico. As concentrações de Mn determinadas são significativas quando comparadas com os valores obtidos como impurezas estruturais, o que pode ser um indício da presença deste elemento nas inclusões fluidas (Tabela 4.9 e 4.10).

Dentre os resultados representados pelas razões atômicas verifica-se menor variação para K/Na. Entre as amostras de mesma origem os resultados dessas razões são próximos e com excessão das amostras SN-3 e PO-4, não é verificada a constância entre tais resultados para os métodos empregados. HURRAI e STRESKO (1987), verificam um aumento nos valores das razões K/Na para inclusões fluidas no quartzo fumê quando comparadas ao quartzo hialino de mesma origem. Por analogia, constata-se o mesmo para a amostra PO-4. Entretanto os referidos autores somente relacionam esta ocorrência à morfologia de cristais facetados. As variações nas concentrações de Na, K e Ca para os métodos "quench-leach" e "crush-leach" são ilustradas nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente. A tendência crescente na concentração

Tabela 4.9: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos “quench-leach” e “crush-leach”.
 Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português(ILH, SN, PO).

Amostra	Na		K		Ca		Mg	
	(*0,001)		(*0,002)		(*0,002)		(*0,001)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
ILH-1	0,240	0,233	0,035	0,053	0,018	0,205	—	—
ILH-3	0,303	0,530	0,015	0,080	0,043	0,178	—	—
SN-2	18,266	1,993	13,553	0,683	10,074	2,775	0,302	0,093
SN-3	11,520	2,660	4,440	1,030	2,955	1,130	0,120	0,075
PO-3	3,293	0,230	0,960	0,098	0,453	0,255	0,008	—
PO-4	12,518	0,480	5,729	0,210	5,162	0,550	0,059	0,008
ILH-1	—	—	0,086	0,133	0,042	0,506	—	—
ILH-3	—	—	0,029	0,089	0,081	0,192	—	—
SN-2	—	—	0,436	0,201	0,316	0,799	0,016	0,044
SN-3	—	—	0,227	0,228	0,147	0,244	0,010	0,027
PO-3	—	—	0,171	0,249	0,079	0,636	0,002	—
PO-4	—	—	0,269	0,257	0,237	0,657	0,005	0,015

Amostra	Li		Mn		Fe		Al	
	(*0,001)		(*0,002)		(*0,010)		(*0,050)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
ILH-1	—	0,005	—	0,043	—	—	—	—
ILH-3	—	0,010	—	0,043	—	—	—	0,155
SN-2	0,204	0,028	0,070	0,193	0,050	0,123	—	0,153
SN-3	0,008	0,020	0,008	0,048	—	—	—	—
PO-3	0,015	0,030	0,010	0,030	—	0,075	—	—
PO-4	0,104	0,018	0,073	0,058	0,058	0,095	—	0,313
ILH-1	—	0,071	—	0,077	—	—	—	—
ILH-3	—	0,063	—	0,034	—	—	—	0,249
SN-2	0,037	0,046	0,002	0,040	0,001	0,025	—	0,065
SN-3	0,002	0,025	0,001	0,008	—	—	—	—
PO-3	0,015	0,432	0,001	0,055	—	0,134	—	—
PO-4	0,028	0,121	0,002	0,050	0,002	0,082	—	0,555

(Q) = Método “quench-leach”
 (C) = Método “crush-leach”
 somatório das três etapas

(—) = Não detectado
 (*) = Limite de detecção

(F) = Fator de diluição = 2,5×

de alcalinos das amostras ILH-1 para ILH-3 a princípio é justificado pela maior concentração numérica em inclusões fluidas. De outra forma, o aumento no conteúdo destas impurezas nas amostras SN-3 para SN-2 e PO-3 para PO-4 é decorrência da composição distinta em inclusões fluidas, com aumento de salinidade (eq. % em peso de NaCl) das inclusões nesta mesma ordem.

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados obtidos na lixiviação aquosa pelo método "crush-leach". A menor variação de resultados é identificada para as amostras de Ilhéus e Português, como demonstram também as Figuras 4.17 e 4.18. De um modo geral as extrações são mais efetivas da primeira para segunda etapa. A tendência crescente na razão atômica K/Na para a terceira etapa é atribuída a maior diferença na extração do Na em relação ao K. Constata-se para as amostras de Ilhéus maior extração na 2ª etapa do método "crush-leach". É provável que as inclusões fluidas para tais amostras sejam efetivamente rompidas na 2ª moagem pois apresentam pequenas dimensões (Capítulo 5).

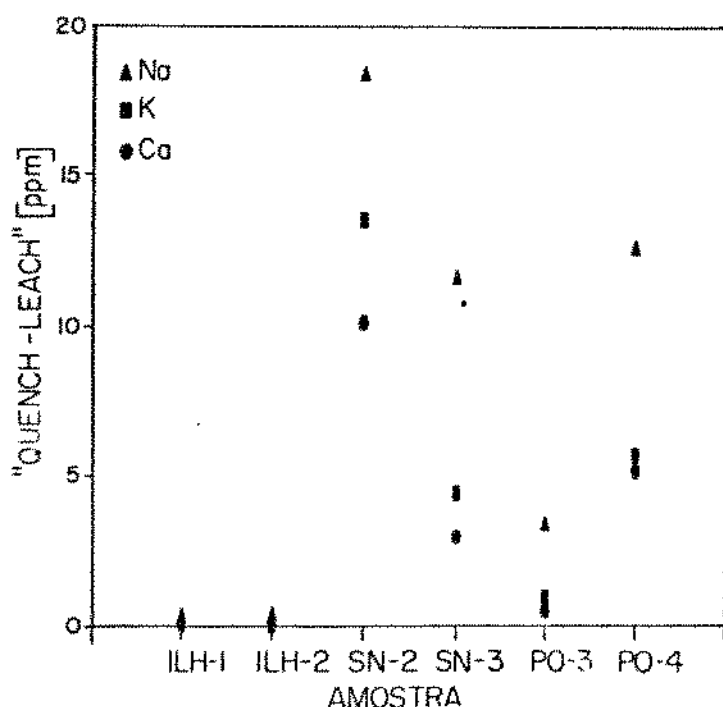


Figura 4.15 - Variação na concentração de Na, K, e Ca da solução de lixiviação no método "quench-leach". Amostras: Ilhéus (ILH), Serra Negra (SN) e Português (PO).

Tabela 1.10: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para o método “crush-leach” em três etapas.
 Amostras Ilhéus(ILH), Serra Negra(SN) e Português(PO).

Amostra	etapa “crush- leach”	Na _(ppm) (*0,001)	K _(ppm) (*0,002)	Ca _(ppm) (*0,002)	Mg _(ppm) (*0,001)	Li _(ppm) (*0,001)	Mn _(ppm) (*0,002)	Fe _(ppm) (*0,010)	Al _(ppm) (*0,500)
ILH-1	1ªCL	0,088	0,020	0,013	—	—	0,013	—	—
	2ªCL	0,093	0,020	0,075	—	0,005	0,020	—	—
	3ªCL	0,053	0,013	0,118	—	—	0,010	—	—
ILH-3	1ªCL	0,213	0,028	0,018	—	—	0,015	—	0,155
	2ªCL	0,235	0,030	0,110	—	0,005	0,020	—	—
	3ªCL	0,083	0,023	0,500	—	0,005	0,008	—	—
SN-2	1ªCL	1,550	0,535	0,883	0,070	0,013	0,105	0,065	0,153
	2ªCL	0,358	0,113	1,075	0,015	0,010	0,053	—	—
	3ªCL	0,085	0,035	0,818	0,008	0,005	0,035	0,058	—
SN-3	1ªCL	1,753	0,715	0,700	0,038	0,008	0,033	—	—
	2ªCL	0,708	0,235	0,330	0,030	0,005	0,015	—	—
	3ªCL	0,200	0,080	0,100	0,008	0,008	—	—	—
PO-3	1ªCL	0,135	0,060	0,043	—	0,008	0,008	0,075	—
	2ªCL	0,065	0,028	0,165	—	0,013	0,015	—	—
	3ªCL	0,030	0,010	0,048	—	0,010	0,008	—	—
PO-4	1ªCL	0,335	0,143	0,195	0,008	0,013	0,023	0,058	—
	2ªCL	0,105	0,043	0,198	—	0,005	0,020	0,038	0,145
	3ªCL	0,040	0,025	0,158	—	—	0,015	—	0,168

Amostra	etapa	Na/Na	K/Na	Ca/Na	Mg/Na	Li/Na	Mn/Na	Fe/Na	Al/Na
ILH-1	1ªCL	—	0,134	0,082	—	—	0,060	—	—
	2ªCL	—	0,127	0,465	—	0,179	0,091	—	—
	3ªCL	—	0,140	1,284	—	—	0,080	—	—
ILH-3	1ªCL	—	0,076	0,047	—	—	0,030	—	0,622
	2ªCL	—	0,075	0,269	—	0,071	0,036	—	—
	3ªCL	—	0,160	0,348	—	0,201	0,038	—	—
SN-2	1ªCL	—	0,203	0,327	0,043	0,027	0,028	0,017	0,084
	2ªCL	—	0,185	1,725	0,040	0,093	0,062	—	—
	3ªCL	—	0,242	5,517	0,083	0,195	0,172	0,279	—
SN-3	1ªCL	—	0,240	0,229	0,020	0,014	0,008	—	—
	2ªCL	—	0,195	0,268	0,040	0,023	0,009	—	—
	3ªCL	—	0,235	0,287	0,036	0,124	—	—	—
PO-3	1ªCL	—	0,261	0,181	—	0,184	0,023	0,229	—
	2ªCL	—	0,249	1,456	—	0,637	0,097	—	—
	3ªCL	—	0,196	0,908	—	1,104	0,105	—	—
PO-4	1ªCL	—	0,250	0,334	0,021	0,124	0,028	0,071	—
	2ªCL	—	0,238	1,079	—	0,158	0,080	0,147	1,177
	3ªCL	—	0,368	2,259	—	—	0,157	—	3,568

(CL) = Método “crush-leach” (—) = Não detectado
 (*) = Limite de detecção (F) = Fator de diluição = 2,5×

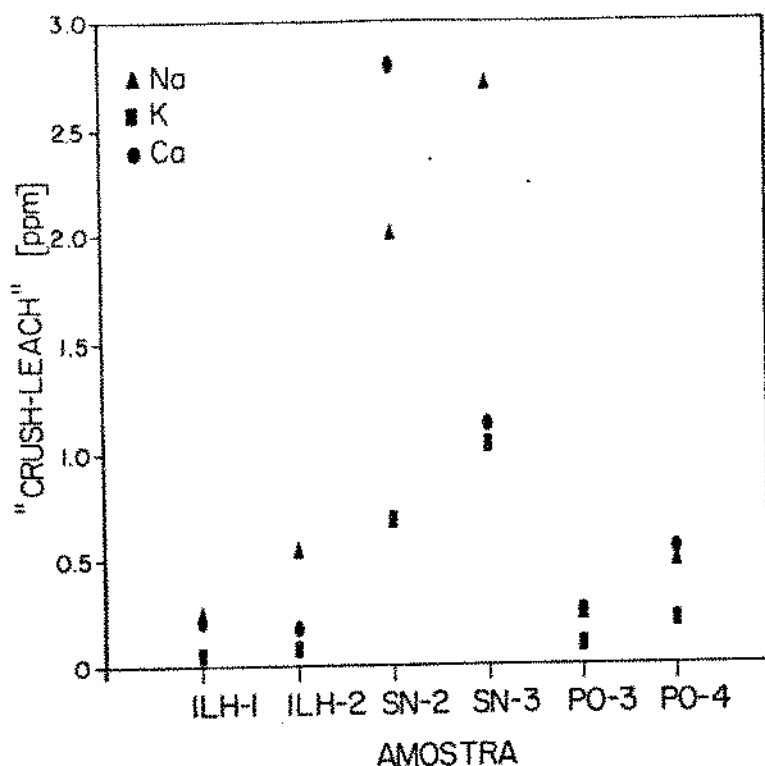


Figura 4.16 - Variação na concentração de Na, K, e Ca da solução de lixiação no método "crush-leach". Amostras: Ilhéus (ILH), Serra Negra (SN) e Português (PO).

Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, são comparados os valores percentuais em Na, K e Ca obtidos pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" com o conteúdo de impurezas estruturais (Tabela 4.11). Obtém-se em média, 22% de extração destes alcalinos nas amostras de Ilhéus, 89% para Serra Negra e 74% para Português. O rendimento maior na extração destas impurezas é verificado para o método "quench-leach", com exceção de Ilhéus onde a tendência é a fixação de tais impurezas na estrutura.

A relação $Al \times Li$ é verificada para as amostras deste grupo, como demonstra a Figura 4.22. A presença dos centros $Al^{3+} - Li^{+}$ é ainda mais evidente, pelo coeficiente de correlação obtido, 0.94. O conteúdo de impurezas estruturais nas amostras Serra Negra e Português estão compreendidos no intervalo de 0.10 a 12.06 ppm. Considerando os elementos analisados, tais resultados indicam maior pureza do quartzo desta região e mostram importância

Tabela 4.11: Impurezas associadas à estrutura ($F = 50$)
Amostra: Ilhéus(ILH), Serra Negra(SN) e Português(PO).

Impu- reza		Ilhéus		Serra Negra		Português	
		ILH-1	ILH-2	SN-2	SN-3	PO-3	PO-4
Na LD = 0,001	ppm	1,25	2,22	0,62	1,00	0,55	0,43
	ppma	3,27	5,80	1,62	2,61	1,44	1,12
K LD = 0,002	ppm	0,38	2,90	0,80	0,70	0,48	0,78
	ppma	0,58	4,46	1,23	1,08	0,74	1,20
Ca LD = 0,002	ppm	0,90	0,40	4,19	0,99	1,40	2,02
	ppma	1,35	0,60	6,28	1,48	2,10	3,03
Mg LD = 0,001	ppm	—	0,05	0,60	0,62	0,45	0,55
	ppma	—	0,12	1,48	1,53	1,11	1,36
Li LD = 0,001	ppm	4,02	3,01	1,33	1,15	1,20	1,25
	ppma	34,80	26,06	11,52	9,96	10,39	10,82
Mn LD = 0,002	ppm	0,05	—	0,11	—	0,10	0,15
	ppma	0,06	—	0,12	—	0,11	0,16
Fe LD = 0,01	ppm	—	4,87	0,79	0,72	1,08	—
	ppma	—	5,24	0,85	0,78	1,16	—
Al LD = 0,0%	ppm	40,48	44,23	12,06	9,59	10,40	11,34
	ppma	90,15	98,50	26,86	21,36	23,16	25,25

(LD) = Limite de detecção
(ppma) = $[N/10^6Si]$

(—) = Não detectado
(F) = Fator de diluição

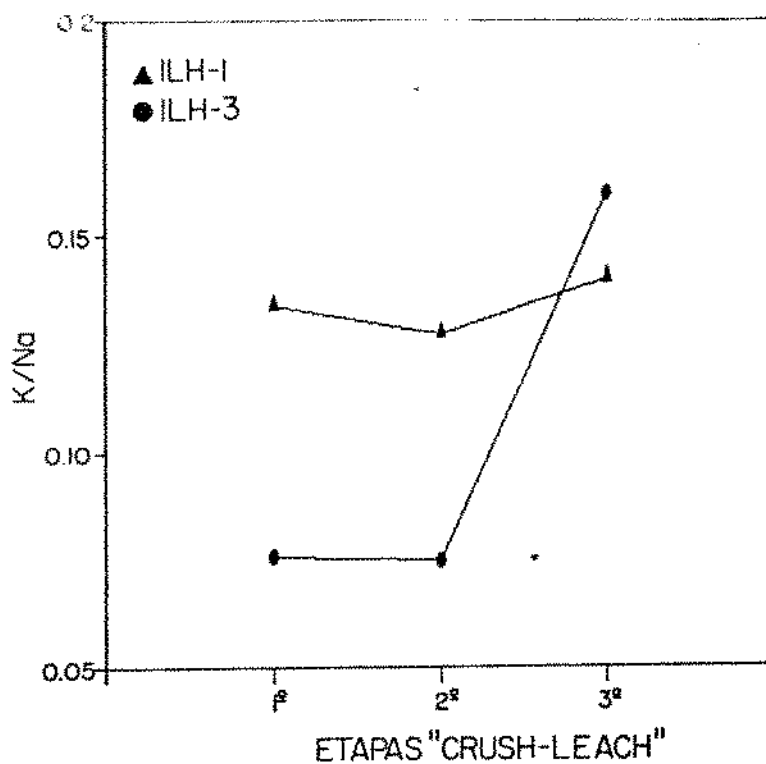


Figura 4.17 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach"- Amostra: Ilhéus (ILH 1 e 3).

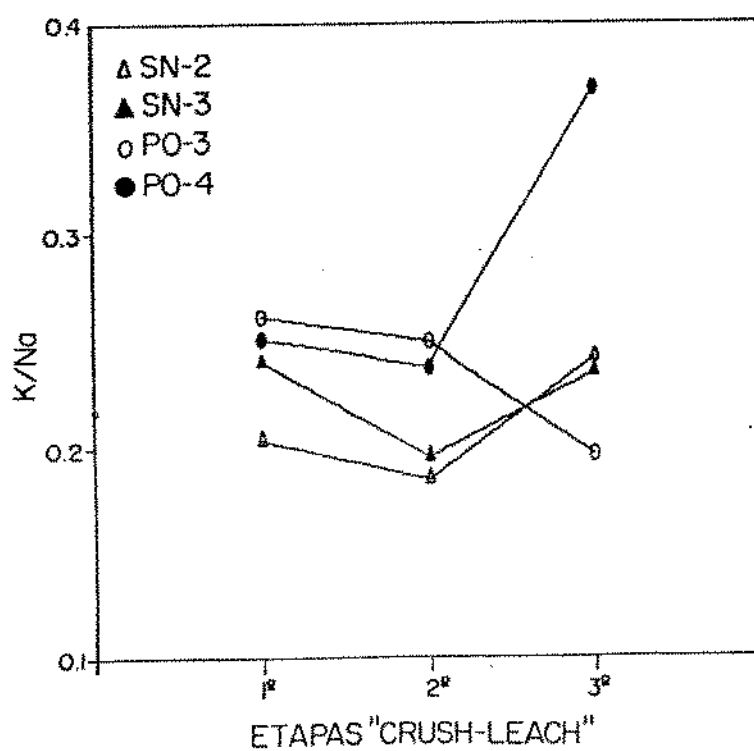


Figura 4.18 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: SN e PO.

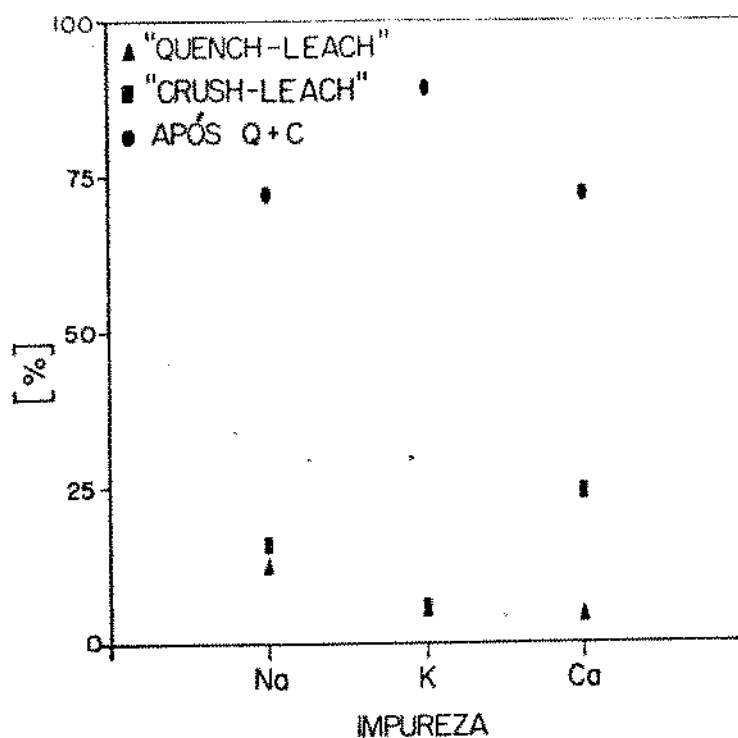


Figura 4.19 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Ilhéus.

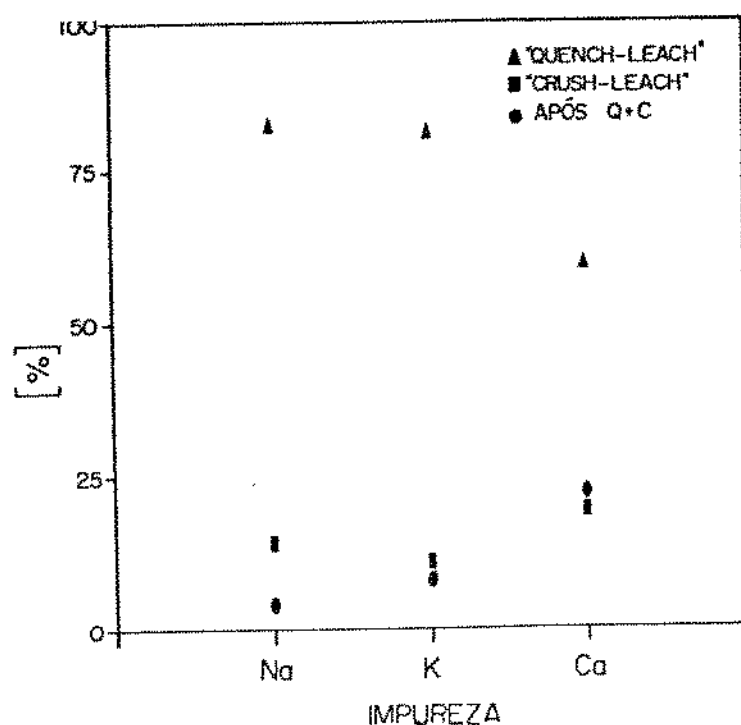


Figura 4.20 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Serra Negra.

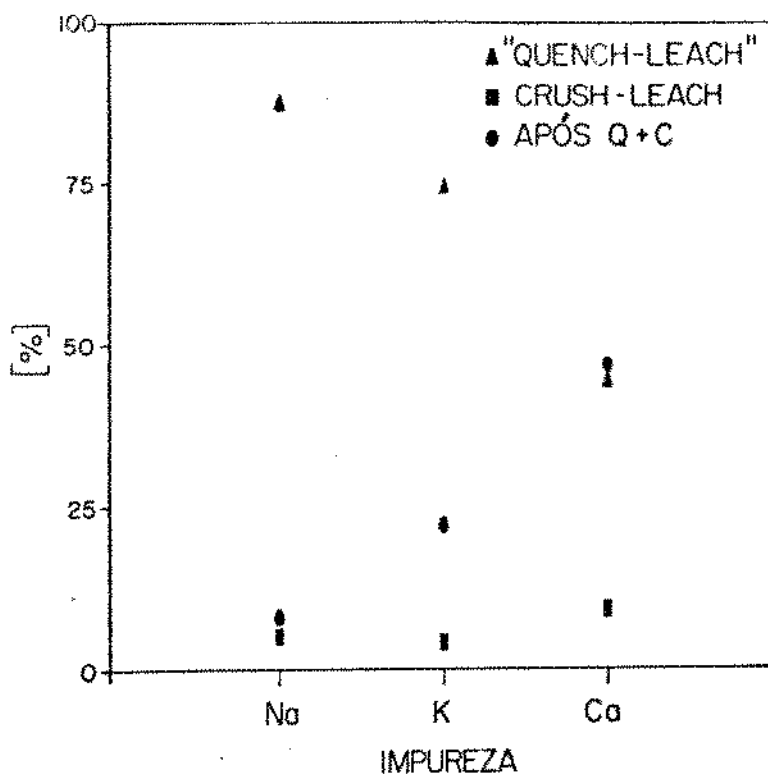


Figura 4.21 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Português.

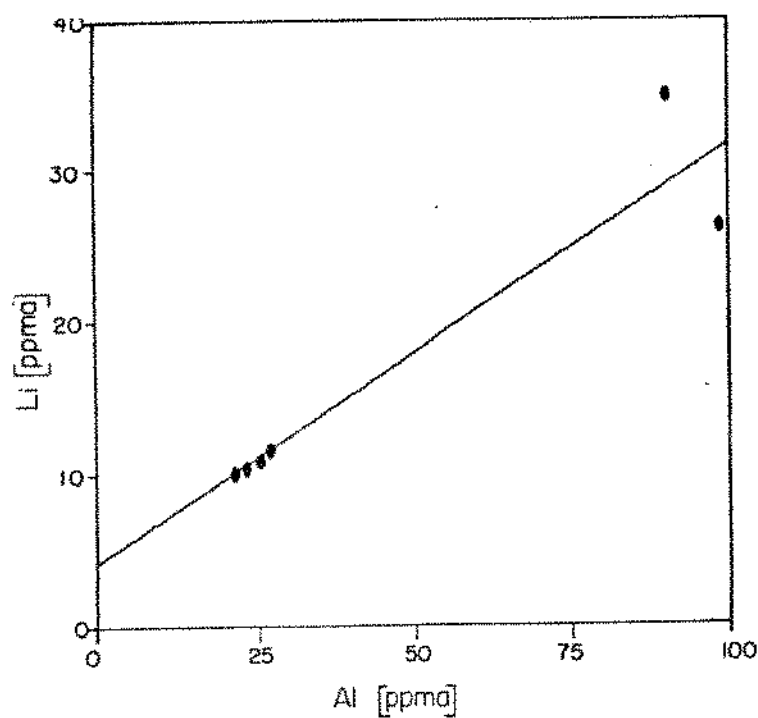


Figura 4.22 - Relação entre as concentrações de Al e Li Amostra: Ilhéus, Serra Negra e Português. (C.C.: 0.94)

dos métodos de lixiviação na remoção da maior parcela de impurezas. A proximidade das características geológicas para ambas amostras provavelmente determinam a semelhança observada entre os resultados relativos à impurezas estruturais.

A análise do produto lixiviado para as amostras de Fazenda Cristalina e Pium é apresentada na Tabela 4.12. Considerando a soma de Na, K, Ca e Mg, verifica-se uma extração de 88% destas impurezas na lixiviação pelo método "quench-leach". Expressivos resultados são obtidos para as amostras de Pium, com concentrações crescentes dos alcalinos citados, da amostra PU-1 para PU-4. A análise por microscopia ótica revela um aumento considerável na população de inclusões nesta ordem e também indica que tais inclusões são homogêneas em termos de composição (salinidade). Logo, a observação anterior torna-se justificada. Analogamente ao grupo anterior, constata-se que amostras cujas inclusões apresentam alta salinidade, mostram resultados mais expressivos nas extrações pelo método "quench-leach". As Figuras 4.23 e 4.24 demonstram a variação na concentração de Na, K, Ca e Fe para as amostras de Pium, considerando os resultados obtidos na lixiviação aquosa, respectivamente pelo método "quench-leach" e "crush-leach". Pela avaliação destas Figuras percebe-se a proximidade dos resultados entre as amostras PU-2 e PU-4, embora exista um aumento na quantidade de inclusões fluidas nesta ordem.

Embora de mesma procedência, as amostras de Fazenda Cristalina apresentam resultados pouco concordantes, sobretudo a amostra FC-3 em relação às demais. De fato, as condições geológicas de crescimento determinam as características distintas desta última (item 4.1). Verifica-se ainda para FC-3, que as razões atômicas K/Na, Ca/Na e Mg/Na mantêm-se inváriaveis para ambos os métodos de extração. Os resultados para as amostras PU-2 e PU-4 demonstram constância nos valores das razões atômicas, com maior variação para Li/Na e Fe/Na. Além da característica de alta salinidade, a presença de Fe na lixiviação torna evidente o caráter peculiar das inclusões nas amostras de Pium (item 5.1).

Tabela 4.12: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos “quench-leach” e “crush-leach”.
Amostras: Fazenda Cristalina(FC) e Pium(PU).

Amostra	Na (*0,001)		K (*0,002)		Ca (*0,002)		Mg (*0,001)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
FC-1	0,864	0,028	0,285	0,013	0,319	—	—	—
FC-2	0,044	0,005	0,014	0,020	0,018	—	—	—
FC-3	7,068	1,708	0,243	0,095	0,459	0,105	0,015	0,018
PU-1	7,531	0,168	2,158	0,028	0,794	—	0,009	—
PU-2	11,993	1,500	11,275	0,250	9,892	0,028	0,102	—
PU-4	12,179	4,435	11,230	1,283	10,504	0,128	0,114	0,025
FC-1	—	—	0,196	0,267	0,215	—	—	—
FC-2	—	—	0,196	2,352	0,223	—	—	—
FC-3	—	—	0,020	0,033	0,037	0,035	0,003	0,010
PU-1	—	—	0,165	0,097	0,061	—	0,001	—
PU-2	—	—	0,553	0,098	0,473	0,011	0,008	—
PU-4	—	—	0,542	0,170	0,495	0,017	0,009	0,005

Amostra	Li (*0,001)		Mn (*0,002)		Fe (*0,010)		Al (*0,050)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
FC-1	—	0,005	—	0,018	—	—	0,155	—
FC-2	—	0,005	—	—	—	—	—	—
FC-3	0,045	0,090	—	0,028	—	0,073	0,275	0,508
PU-1	0,005	0,015	0,080	0,020	0,102	0,088	0,143	—
PU-2	0,130	0,010	1,168	0,025	4,834	0,478	0,178	—
PU-4	0,063	0,023	1,410	0,103	6,882	1,653	0,220	—
FC-1	—	0,602	—	0,266	—	—	0,182	—
FC-2	—	3,313	—	—	—	—	—	—
FC-3	0,021	0,175	—	0,007	—	0,018	0,033	0,253
PU-1	0,002	0,297	0,005	0,050	0,006	0,215	0,016	—
PU-2	0,036	0,022	0,041	0,007	0,166	0,131	0,013	—
PU-4	0,017	0,017	0,049	0,010	0,233	0,153	0,015	—

(Q) = Método “quench-leach”

(C) = Método “crush-leach”
somatório das três etapas

(—) = Não detectado

(*) = Limite de detecção

(F) = Fator de diluição = 2.5x

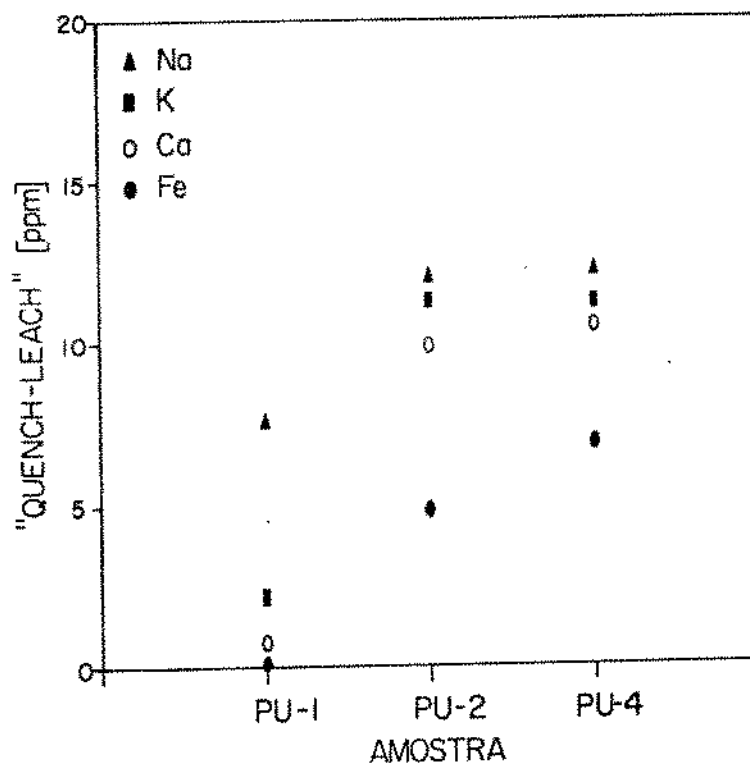


Figura 4.23 - Variação na concentração de Na, K, Ca e Fe para a solução de lixiação no método "quench-leach". Amostra: Pium (PU).

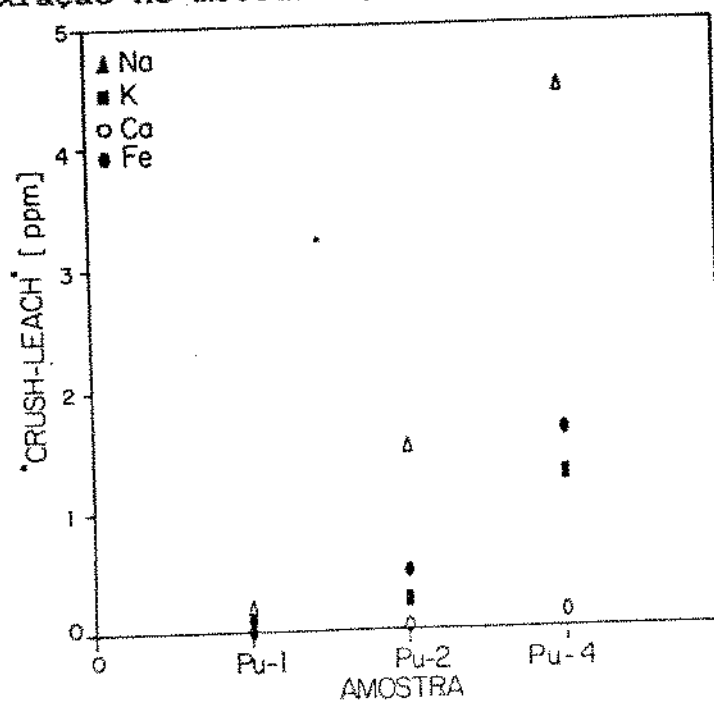


Figura 4.24 - Variação na concentração de Na, K, Ca e Fe para a solução de lixiação no método "crush-leach". Amostra: Pium (PU).

Os resultados da extração de impurezas pelos métodos "crush-leach" são indicados na Tabela 4.13 para as amostras de Fazenda Cristalina e Pium. É observado uma redução no conteúdo de impurezas da primeira para a terceira etapa, sendo para estas amostras mais significativos os resultados obtidos nas duas primeiras extrações. A razão atômica K/Na é constante para as amostras PU-2 e PU-4, como mostra a Figura 4.25.

Na Tabela 4.14 são relacionados os dados referentes ao conteúdo de impurezas restantes nas amostras após lixiviação aquosa. As elevadas concentrações de Al obtidas para a amostra FC-3 podem estar relacionadas à inclusões sólidas presentes nesta amostra. Para os elementos analisados verifica-se maiores concentrações de Al, Li e Fe. Contudo não foi constatado nenhuma relação de proporcionalidade entre tais elementos. GUZZO (1992) investiga os defeitos estruturais relacionados aos centros Al-OH e Li-OH para várias amostras, entre as quais, Fazenda Cristalina e Pium.

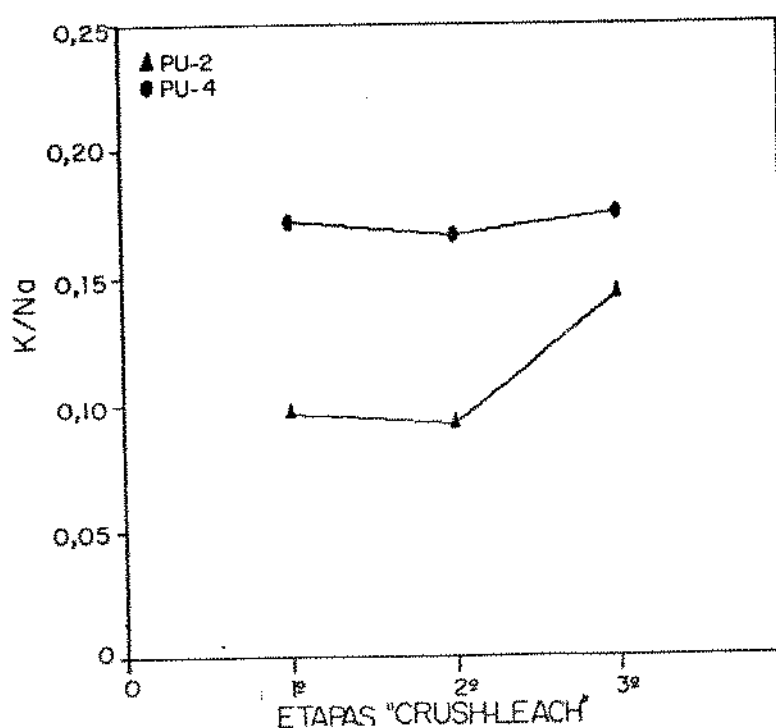


Figura 4.25 - Variação na razão atômica K/Na para as três etapas do método "crush-leach" - Amostra: Pium (PU-2 e PU-4).

Tabela 1.13: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para o método “crush-leach” em três etapas.
 Amostra: Fazenda Cristalina(FC) e Pium(PU).

Amostra	etapa “crush- leach”	Na(ppm) (*0,001)	K(ppm) (*0,002)	Ca(ppm) (*0,002)	Mg(ppm) (*0,001)	Li(ppm) (*0,001)	Mn(ppm) (*0,002)	Fe(ppm) (*0,010)	Al(ppm) (*0,050)
FC-1	1ªCL	0,010	0,013	—	—	—	0,010	—	—
	2ªCL	0,008	—	—	—	—	—	—	—
	3ªCL	0,015	—	—	—	0,005	0,008	—	—
FC-2	1ªCL	0,005	0,020	—	—	—	—	—	—
	2ªCL	—	—	—	—	0,005	—	—	—
	3ªCL	—	—	—	—	—	—	—	—
FC-3	1ªCL	1,375	0,058	0,065	0,008	0,035	0,008	0,073	—
	2ªCL	0,260	0,025	0,028	0,005	0,038	0,008	—	0,280
	3ªCL	0,073	0,013	0,013	0,005	0,018	0,013	—	0,228
PU-1	1ªCL	0,110	0,013	—	—	0,008	—	0,048	—
	2ªCL	0,043	0,015	—	—	0,008	—	0,040	—
	3ªCL	0,015	—	—	—	—	0,020	—	—
PU-2	1ªCL	1,145	0,188	0,045	—	0,010	0,018	0,328	—
	2ªCL	0,273	0,043	0,023	—	—	0,008	0,100	—
	3ªCL	0,083	0,020	0,013	—	—	—	0,050	—
PU-4	1ªCL	2,913	0,848	0,258	0,013	0,010	0,053	1,205	—
	2ªCL	1,220	0,345	0,103	0,013	0,013	0,035	0,333	—
	3ªCL	0,303	0,090	0,023	—	—	0,015	0,115	—

Amostra	etapa	Na/Na	K/Na	Ca/Na	Mg/Na	Li/Na	Mn/Na	Fe/Na	Al/Na
FC-1	1ªCL	—	0,735	—	—	—	0,419	—	—
	2ªCL	—	—	—	—	—	—	—	—
	3ªCL	—	—	—	—	1,104	0,209	—	—
FC-2	1ªCL	—	2,352	—	—	—	—	—	—
	2ªCL	—	—	—	—	6,625	—	—	—
	3ªCL	—	—	—	—	—	—	—	—
FC-3	1ªCL	—	0,025	0,027	0,005	0,084	0,002	0,022	—
	2ªCL	—	0,057	0,061	0,018	0,478	0,012	—	0,918
	3ªCL	—	0,101	0,099	0,065	0,800	0,072	—	2,674
PU-1	1ªCL	—	0,067	—	—	0,226	—	0,178	—
	2ªCL	—	0,208	—	—	0,585	—	0,387	—
	3ªCL	—	—	—	—	—	0,558	—	—
PU-2	1ªCL	—	0,096	0,023	—	0,029	0,006	0,118	—
	2ªCL	—	0,092	0,047	—	—	0,012	0,151	—
	3ªCL	—	0,143	0,087	—	—	—	0,250	—
PU-4	1ªCL	—	0,171	0,051	0,004	0,011	0,008	0,170	—
	2ªCL	—	0,166	0,048	0,010	0,034	0,012	0,112	—
	3ªCL	—	0,175	0,043	—	—	0,021	0,157	—

(CL) = Método “crush-leach” (—) = Não detectado
 (*) = Limite de detecção (F) = Fator de diluição = 2,5x

Tabela 4.14: Impurezas associadas à estrutura ($F = 50$)
Amostra: Fazenda Cristalina(FC) e Pium(PU).

Impu- reza		Fazenda Cristalina			Pium		
		FC-1	FC-2	FC-3	PU-1	PU-2	PU-4
Na LD = 0,001	ppm	0,30	0,83	2,38	0,65	2,50	1,92
	ppma	0,78	2,17	6,22	1,70	6,53	5,02
K LD = 0,002	ppm	0,35	3,05	1,82	0,40	0,68	1,10
	ppma	0,54	4,69	2,80	0,62	1,05	1,69
Ca LD = 0,002	ppm	0,67	0,48	2,60	0,45	1,65	—
	ppma	1,00	0,72	3,90	0,68	2,47	—
Mg LD = 0,001	ppm	0,66	1,21	1,09	0,18	—	—
	ppma	1,63	2,99	2,69	0,45	—	—
Li LD = 0,001	ppm	4,84	4,72	18,73	3,12	3,14	2,00
	ppma	41,90	40,87	162,16	27,01	27,19	17,32
Mn LD = 0,002	ppm	0,20	0,13	0,18	—	0,13	0,40
	ppma	0,22	0,14	0,20	—	0,14	0,44
Fe LD = 0,01	ppm	1,85	0,85	17,08	1,44	6,44	10,27
	ppma	1,99	0,92	18,38	1,55	6,93	11,05
Al LD = 0,05	ppm	25,72	26,28	160,52	28,93	47,88	36,64
	ppma	57,28	58,53	357,48	64,43	106,63	81,60

(LD) = Limite de detecção (—) = Não detectado
(ppma) = $[N/10^6Si]$ (F) = Fator de diluição

Este autor verifica intensas bandas de absorção associadas aos centros Al-OH e Li-OH na região de 3400 cm^{-1} , sugerindo que outros íons monovalentes estejam atuando na compensação dos centros relacionados ao Al, como exemplo H^+ . Verifica também que os defeitos estruturais de tais amostras apresentam características de cristais de formação hidrotermal.

Nas Figuras 4.26 e 4.27 é estabelecido uma comparação entre os valores percentuais de Na, K e Ca obtidos pelos métodos de lixiviação e determinados após a solubilização da amostra. Percebe-se claramente a eficiência dos processos de lixiviação na remoção de tais impurezas para as amostras de Pium, o que não ocorre para Fazenda Cristalina, cuja tendência é a fixação destas mesmas impurezas na estrutura cristalina. Em média 82% dos alcalinos são extraídos pelo método "quench-leach" para as amostras de Pium, contra 27% para Fazenda Cristalina.

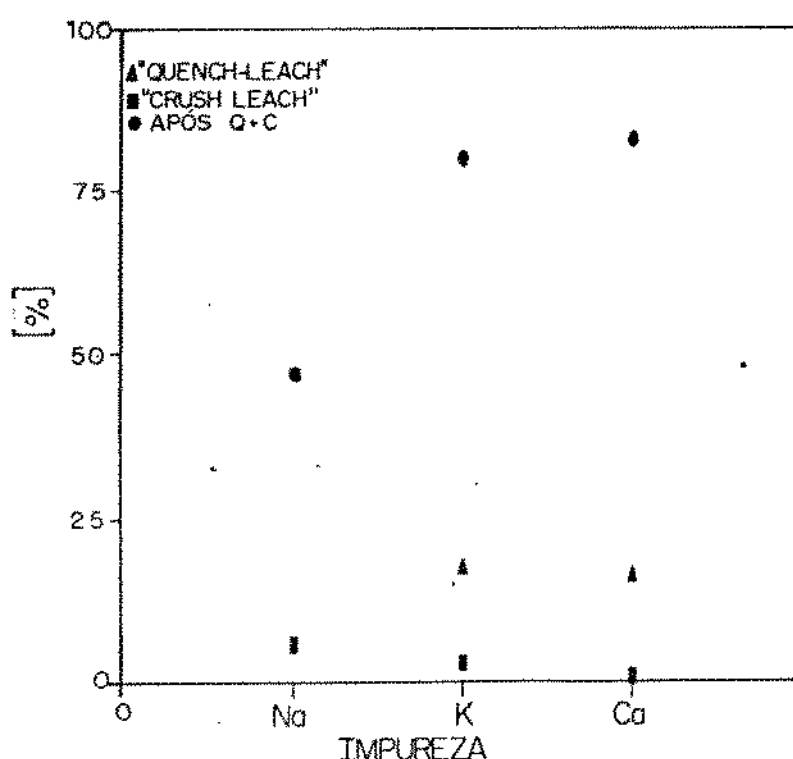


Figura 4.26 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação. Amostra: Fazenda Cristalina.

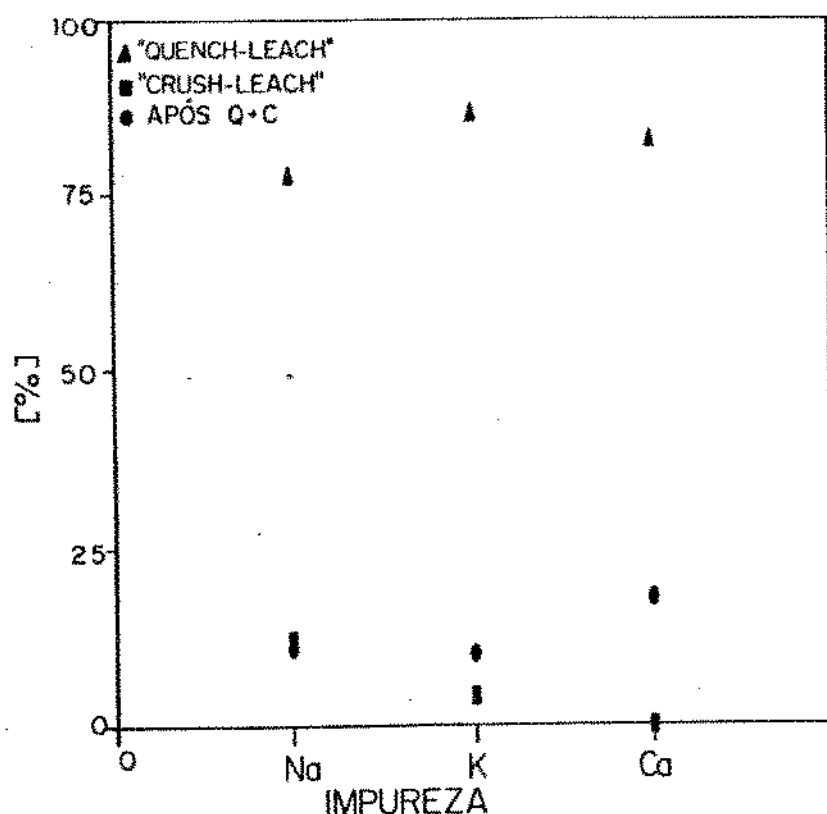


Figura 4.27 - Comparação entre as concentrações de Na, K e Ca obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e após lixiviação - Amostra: Pium.

Pelo exame das Tabelas 4.15 e 4.16, observa-se que os resultados referentes a lixiviação aquosa de amostras de ametistas são pouco expressivos se comparados ao conteúdo de impurezas que ainda permanecem na amostra após a lixiviação (Tabela 4.17). Este fato, aliado a baixa salinidade das inclusões fluidas (item 5.1), torna praticamente sem efeito os processos de lixiviação aquosa para este grupo de amostras. Não são observados resultados concordantes, quer na comparação entre amostras de mesma origem ou ainda, entre os métodos empregados. Esta ambigüidade pode ser atribuída a influência do arraste de impurezas de natureza distinta daquela das inclusões fluidas. A exemplo, resultados de Na, K e Ca para SG-1, SG-2 e SG-3, demonstram que o método "crush-leach" é mais efetivo para a extração de impurezas

Tabela 1.13: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para os métodos “quench-leach” e “crush-leach”. Amostras: São Gabriel(SG), Morro Cristal(MC) e Coxim(CO).

Amostra	Na (*0,001)		K (*0,002)		Ca (*0,002)		Mg (*0,001)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
SG-1	4,788	0,613	2,328	0,080	4,060	0,010	0,005	—
SG-2	0,625	0,348	0,033	0,035	0,833	0,033	0,008	—
SG-3	0,055	0,078	0,013	0,033	—	—	—	—
MC-1	—	0,178	—	0,103	0,035	0,528	—	—
MC-2	0,010	0,095	—	0,080	0,025	0,665	—	—
MC-3	0,040	0,293	0,013	0,240	2,133	3,838	0,025	—
CO-1	3,460	0,133	0,823	0,058	0,038	0,010	—	—
CO-2	1,675	0,820	0,750	0,538	2,063	0,775	0,083	0,038
SG-1	—	—	0,286	0,077	0,486	0,009	0,001	—
SG-2	—	—	0,031	0,059	0,764	0,054	0,011	—
SG-3	—	—	0,134	0,247	—	—	—	—
MC-1	—	—	—	0,340	—	1,705	—	—
MC-2	—	—	—	0,495	1,434	4,015	—	—
MC-3	—	—	0,184	0,482	30,580	7,526	0,591	—
CO-1	—	—	0,140	0,255	0,006	0,043	—	—
CO-2	—	—	0,263	0,385	0,706	0,542	0,047	—

Amostra	Li (*0,001)		Mn (*0,002)		Fe (*0,010)		Al (*0,050)	
	Q	C	Q	C	Q	C	Q	C
SG-1	0,025	0,005	—	0,008	—	—	0,332	—
SG-2	—	—	—	0,030	—	—	0,155	—
SG-3	—	0,010	—	0,018	—	0,048	—	—
MC-1	—	0,010	—	0,008	—	0,075	—	—
MC-2	—	0,010	—	0,035	—	0,058	—	—
MC-3	—	0,033	0,013	0,053	0,050	0,925	—	1,035
CO-1	—	0,010	0,008	0,018	—	—	—	—
CO-2	0,005	0,183	0,015	0,025	—	0,280	—	2,900
SG-1	0,017	0,027	—	0,005	—	—	0,057	—
SG-2	—	—	—	0,036	—	—	0,211	—
SG-3	—	0,427	—	0,095	—	0,252	—	—
MC-1	—	0,187	—	0,018	—	0,174	—	—
MC-2	—	0,349	—	0,154	—	0,249	—	—
MC-3	—	0,368	0,131	0,075	0,515	1,302	—	3,015
CO-1	—	0,250	0,001	0,055	—	—	—	—
CO-2	0,010	0,737	0,004	0,013	—	0,141	—	3,014

(Q) = Método “quench-leach”

(C) = Método “crush-leach”
somatório das três etapas

(—) = Não detectado

(*) = Limite de detecção

(F) = Fator de diluição = 2,5

Tabela 116: Concentração dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al na solução aquosa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas.

Amostras: São Gabriel(SG), Morro Cristal(MC) e Coxim(CO).

Amostra	Etapa	Na _{CL} (%)	K _{CL} (%)	Ca _{CL} (%)	Mg _{CL} (%)	Li _{CL} (%)	Mn _{CL} (%)	Fe _{CL} (%)	Al _{CL} (%)
SG-1	1ª CL	0,260	0,035	0,010	—	0,005	—	—	—
	2ª CL	0,198	0,028	—	—	—	0,008	—	—
	3ª CL	0,155	0,018	—	—	—	—	—	—
SG-2	1ª CL	0,215	0,010	0,038	—	—	0,008	—	—
	2ª CL	0,100	0,013	0,045	—	—	0,013	—	—
	3ª CL	0,033	0,013	0,013	—	—	0,010	—	—
SG-3	1ª CL	0,005	0,008	—	—	0,005	0,010	0,048	—
	2ª CL	0,030	0,008	—	—	—	0,008	—	—
	3ª CL	0,043	0,018	—	—	0,005	—	—	—
MC-1	1ª CL	0,075	0,063	0,138	—	0,010	0,008	0,040	—
	2ª CL	0,060	0,025	0,188	—	—	—	0,035	—
	3ª CL	0,043	0,015	0,203	—	—	—	—	—
MC-2	1ª CL	0,065	0,040	0,198	—	0,005	0,015	0,058	—
	2ª CL	0,018	0,025	0,220	—	0,005	0,013	—	—
	3ª CL	0,013	0,015	0,248	—	—	0,008	—	—
MC-3	1ª CL	0,160	0,128	1,258	—	0,013	0,028	0,620	0,715
	2ª CL	0,063	0,053	1,180	—	0,008	0,015	0,190	0,188
	3ª CL	0,070	0,060	1,400	—	0,013	0,010	0,115	0,133
CO-1	1ª CL	0,065	0,023	—	—	0,005	0,008	—	—
	2ª CL	0,060	0,025	0,010	—	0,005	0,010	—	—
	3ª CL	0,008	0,010	—	—	—	—	—	—
CO-2	1ª CL	0,555	0,358	0,478	0,023	0,080	0,015	0,180	1,983
	2ª CL	0,203	0,115	0,213	0,010	0,055	0,010	0,070	0,583
	3ª CL	0,063	0,065	0,085	0,005	0,048	—	0,030	0,335
Amostra	etapa	Na/Na	K/Na	Ca/Na	Mg/Na	Li/Na	Mn/Na	Fe/Na	Al/Na
SG-1	1ª CL	—	0,079	0,022	—	0,064	—	—	—
	2ª CL	—	0,082	—	—	—	0,016	—	—
	3ª CL	—	0,066	—	—	—	—	—	—
SG-2	1ª CL	—	0,027	0,100	—	—	0,015	—	—
	2ª CL	—	0,074	0,258	—	—	0,052	—	—
	3ª CL	—	0,226	0,221	—	—	0,129	—	—
SG-3	1ª CL	—	0,882	—	—	3,313	0,837	3,911	—
	2ª CL	—	0,147	—	—	—	0,105	—	—
	3ª CL	—	0,242	—	—	0,390	—	—	—
MC-1	1ª CL	—	0,490	1,052	—	0,442	0,042	0,220	—
	2ª CL	—	0,235	1,722	—	—	—	0,240	—
	3ª CL	—	0,208	2,733	—	—	—	—	—
MC-2	1ª CL	—	0,362	1,743	—	0,255	0,097	0,364	—
	2ª CL	—	0,840	7,211	—	0,947	0,299	—	—
	3ª CL	—	0,706	11,357	—	—	0,251	—	—
MC-3	1ª CL	—	0,469	4,508	—	0,259	0,072	1,595	3,808
	2ª CL	—	0,494	10,830	—	0,398	0,100	1,215	2,556
	3ª CL	—	0,504	11,472	—	0,592	0,060	0,676	1,613
CO-1	1ª CL	—	0,204	—	—	0,255	0,048	—	—
	2ª CL	—	0,245	0,036	—	0,276	0,070	—	—
	3ª CL	—	0,784	—	—	—	—	—	—
CO-2	1ª CL	—	0,379	0,494	0,038	0,478	0,011	0,134	3,044
	2ª CL	—	0,334	0,602	0,047	0,900	0,021	0,142	2,451
	3ª CL	—	0,611	0,780	0,076	2,518	—	0,198	4,567

(CL) = Método "crush-leach" (—) = Não detectado
 (*) = Limite de detecção (F) = Fator de diluição = 2,5x

Tabela 1.17: Impurezas associadas à estrutura ($F = 50$)
 Amostras: São Gabriel(SG), Morro Cristal(MC) e Coxim(CO).

Amostra		São Gabriel			Morro Cristal			Coxim	
Impureza		SG-1	SG-2	SG-3	MC-1	MC-2	MC-3	CO-1	CO-2
Na $LD = 0,001$	ppm	80,00	14,57	15,13	18,73	18,96	20,68	5,28	9,39
	ppma	209,08	38,08	39,54	48,95	49,55	54,05	13,80	24,54
K $LD = 0,002$	ppm	35,24	5,90	7,08	20,25	18,83	28,81	0,97	9,49
	ppma	54,15	9,07	10,88	31,12	28,94	44,27	1,49	14,58
Ca $LD = 0,002$	ppm	5,41	1,21	2,67	28,52	29,05	108,18	0,45	2,27
	ppma	8,11	1,81	4,00	42,76	43,55	162,18	0,68	3,40
Mg $LD = 0,001$	ppm	—	0,13	0,36	0,08	0,18	0,82	0,23	0,20
	ppma	—	0,31	0,89	0,20	0,45	2,03	0,57	0,49
Li $LD = 0,001$	ppm	1,99	0,50	1,60	1,62	0,90	1,45	1,25	34,30
	ppma	17,23	4,33	13,85	14,03	7,79	12,55	10,82	296,96
Mn $LD = 0,002$	ppm	0,23	0,10	0,18	0,30	0,35	0,62	—	0,13
	ppma	0,25	0,11	0,20	0,33	0,38	0,68	—	0,14
Fe $LD = 0,01$	ppm	3,09	14,24	28,32	9,94	16,79	59,30	7,50	52,28
	ppma	3,32	15,32	30,47	10,69	18,06	63,80	8,07	56,24
Al $LD = 0,05$	ppm	80,50	10,09	15,82	25,16	16,68	14,06	8,57	138,85
	ppma	179,28	22,47	35,23	56,03	37,15	31,31	19,09	309,22

(LD) = Limite de detecção (—) = Não detectado
 (ppma) = $[N/10^6 Si]$ (F) = Fator de diluição

(Tabela 4.16). As seguintes hipóteses podem justificar tal ocorrência:

- as inclusões nestas amostras seriam rompidas efetivamente pela moagem;

- as impurezas, principalmente Na, K e Ca, detectadas na solução de lixiviação seriam liberadas da estrutura cristalina das ametistas devido ao processo de moagem.

As inclusões fluidas das ametistas apresentaram salinidade muito baixa para justificar as concentrações de alcalinos obtidas na lixiviação. Logo, a segunda hipótese é a mais provável.

Entre as impurezas relacionadas à estrutura (Tabela 4.17), os alcalinos Na, K e Ca mostram resultados significativos se comparados às impurezas Al, Li e Fe, tipicamente estruturais. Estabelecendo uma comparação entre as concentrações de Na e K, verifica-se uma tendência crescente nesta relação (Figura 4.28).

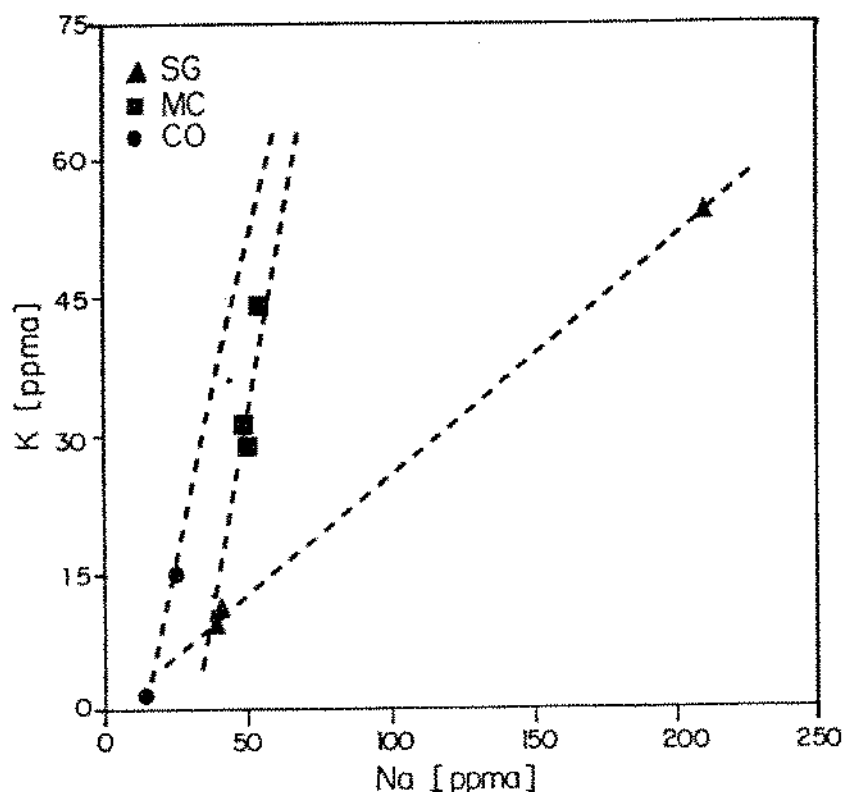


Figura 4.28 - Relação entre o conteúdo de Na e K (ppma) para amostras de ametistas após lixiviação aquosa.

SG = São Gabriel, MC = Morro Cristal e CO = Coxim.

Idêntica relação é observada para as concentrações de K e Fe (Figura 4.29). A amostra SG-1 é excessão nesta última relação, provavelmente devido à características distintas desta amostra se comparada as ametistas de mesma origem. PASQUALI *et alii* (1992) constataam uma relação entre o aumento do coeficiente de absorção a 3590 cm^{-1} e as concentrações de K e Fe em ametistas. Identificam uma semelhança no espectro de IV obtido com aqueles relativos a cristais de quartzo crescidos em solução de KCl (HOSAKA e TAKI, 1981), o que faz supor que o conteúdo em K de ametistas pode estar relacionado ao pico a 3590 cm^{-1} . Sendo assim, é possível que um dos defeitos presentes em cristais de ametistas seja atribuído ao centro K-OH (GUZZO, 1992).

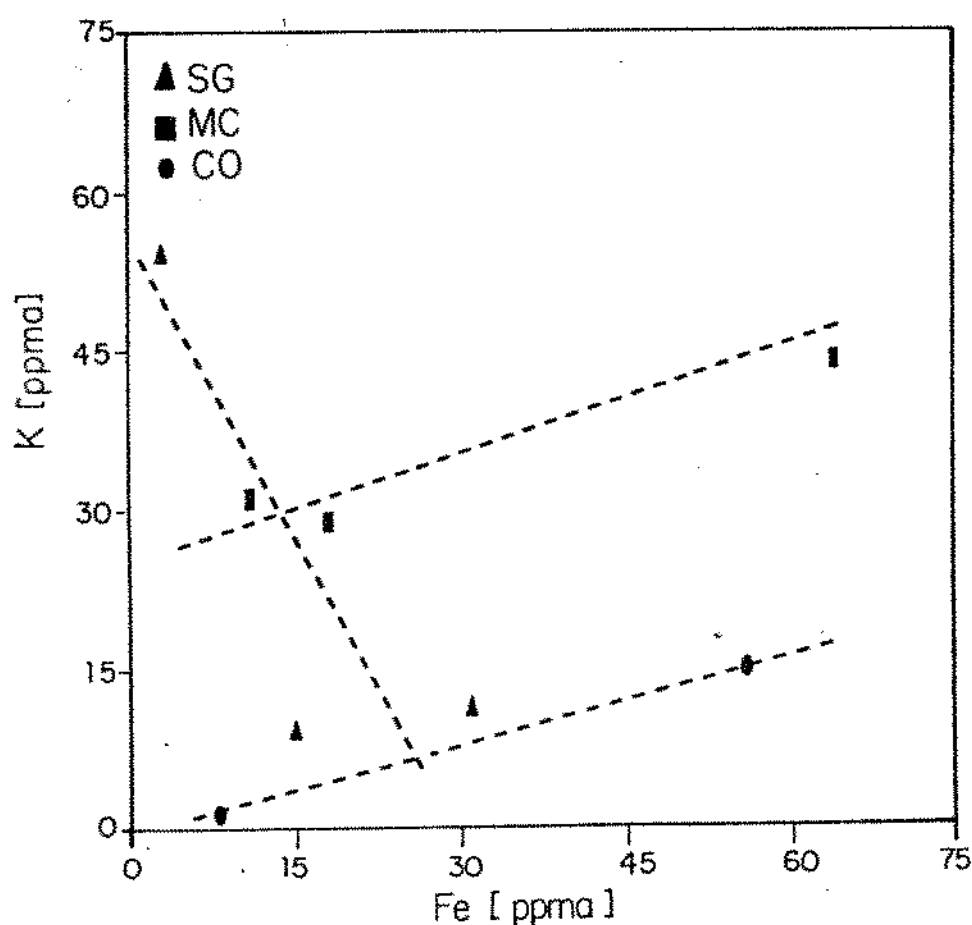


Figura 4.29 - Relação entre o conteúdo de K e Fe (ppma) para amostras de ametistas após lixiviação aquosa.
SG = São Gabriel, MC = Morro Cristal e CO = Coxim.

A amostra MC-1, se comparada à ametista de mesma procedência, apresenta maior concentração em Al e expressiva diferença em relação ao Fe, cerca de 6 vezes menor concentração. Esta amostra a exemplo de SG-1 também mostra aspectos distintos das ametistas (item 4.1). Especificamente, o maior conteúdo em impurezas como Al e Na pode estar associado à presença de inclusões sólidas para ambas as amostras.

KONNO (1965) verifica que o zoneamento de cor, típico de ametistas é definido pela relação entre Al e Fe e pela substituição de íons Al^{3+} por Fe^{3+} na estrutura. Por analogia verificou-se que a amostra MC-1 apresenta uma relação Fe/Al em torno de 0.2 contra um valor de 2.0 para MC-3. A diferença notória entre ambas é relativa a presença da coloração violeta na amostra MC-3. A relação anterior é ainda mais pronunciada para as amostras de São Gabriel, com um valor correspondente a 0.02 para SG-1 e 0.90 para SG-3. De um modo geral, verifica-se a tendência em amostras de ametistas no sentido do aumento da concentração de Fe. Esta observação é mostrada na Figura 4.30 e também na Figura 4.31 onde são comparadas as concentrações de Al e Fe para amostras de de quartzo e ametistas. Inclui-se nesta relação as amostras de de quartzo do grupo de Bicas, Ilhéus, Serra Negra e Português, justamente por representarem formações geológicas distintas das ametistas. Não foi observada a relação AL x Li para as amostras de ametistas analisadas. No entanto, a relação apresentada na Figura 4.32 mostra, para as amostras analisadas, uma ligeira tendência de correspondência entre as concentrações de Al e K. As impurezas incorporadas à estrutura de ametistas em geral não são frequentes no quartzo. Algumas referências citam elementos como Fe, Mn, Ca, K e Na presentes na estrutura de ametistas (FRONDEL, 1962; KONNO, 1965). A incorporação destas impurezas na estrutura é determinada pelas condições de crescimento dos cristais. Em geral, pressões baixas como aquelas verificadas na formação de ametistas, favorecem a incorporação de elementos como Fe na estrutura (BOSSI e CAGGIANO, 1974).

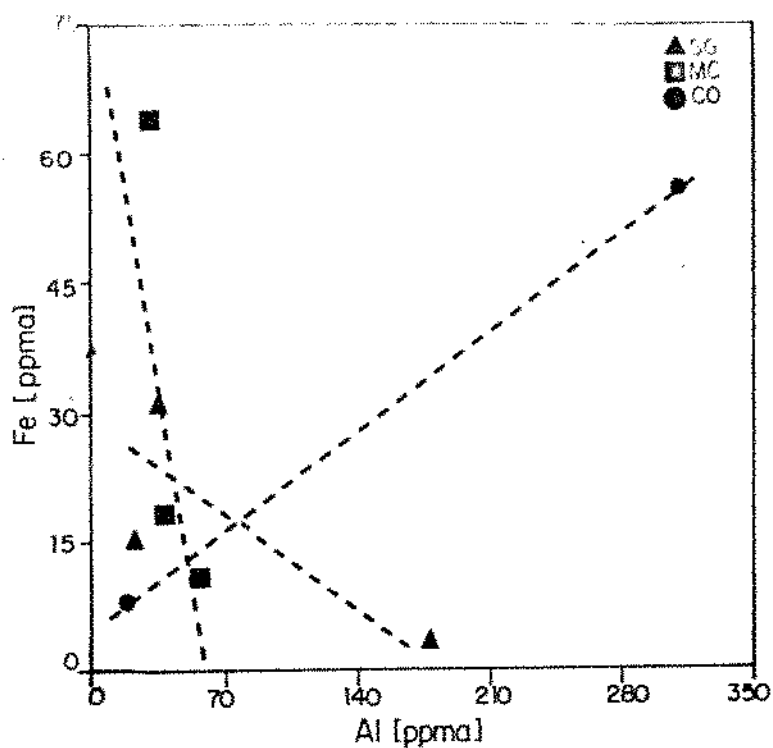


Figura 4.30 - Relação Al e Fe (ppma) em amostras de ametistas após lixiviação aquosa. SG= São Gabriel, MC= Morro Cristal e CO= Coxim.

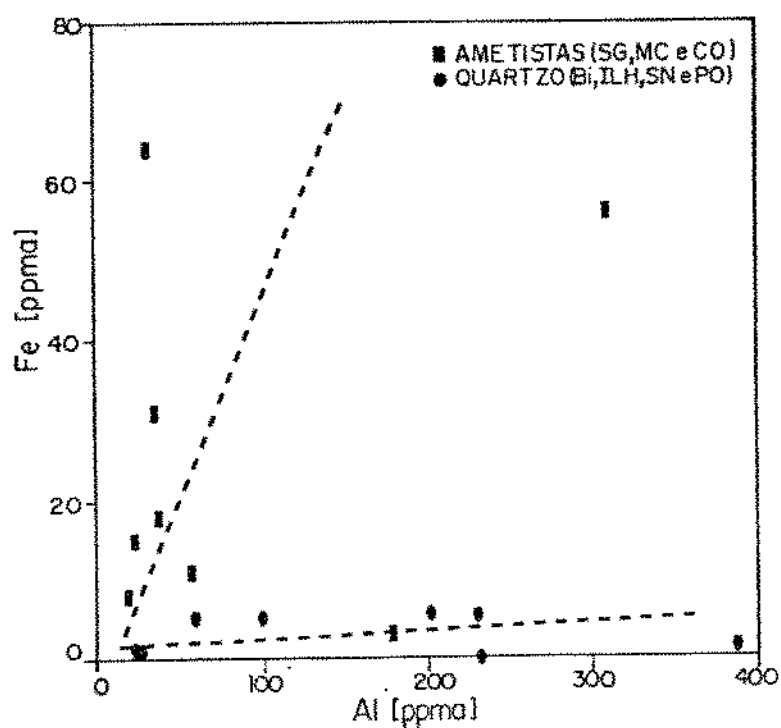


Figura 4.31 - Relação Al e Fe (ppma) em amostras de ametistas (SG, MC, CO) e quartzo de Bicas (Bi), Ilhéus (ILH), Serra Negra (SN) e Português (PO).

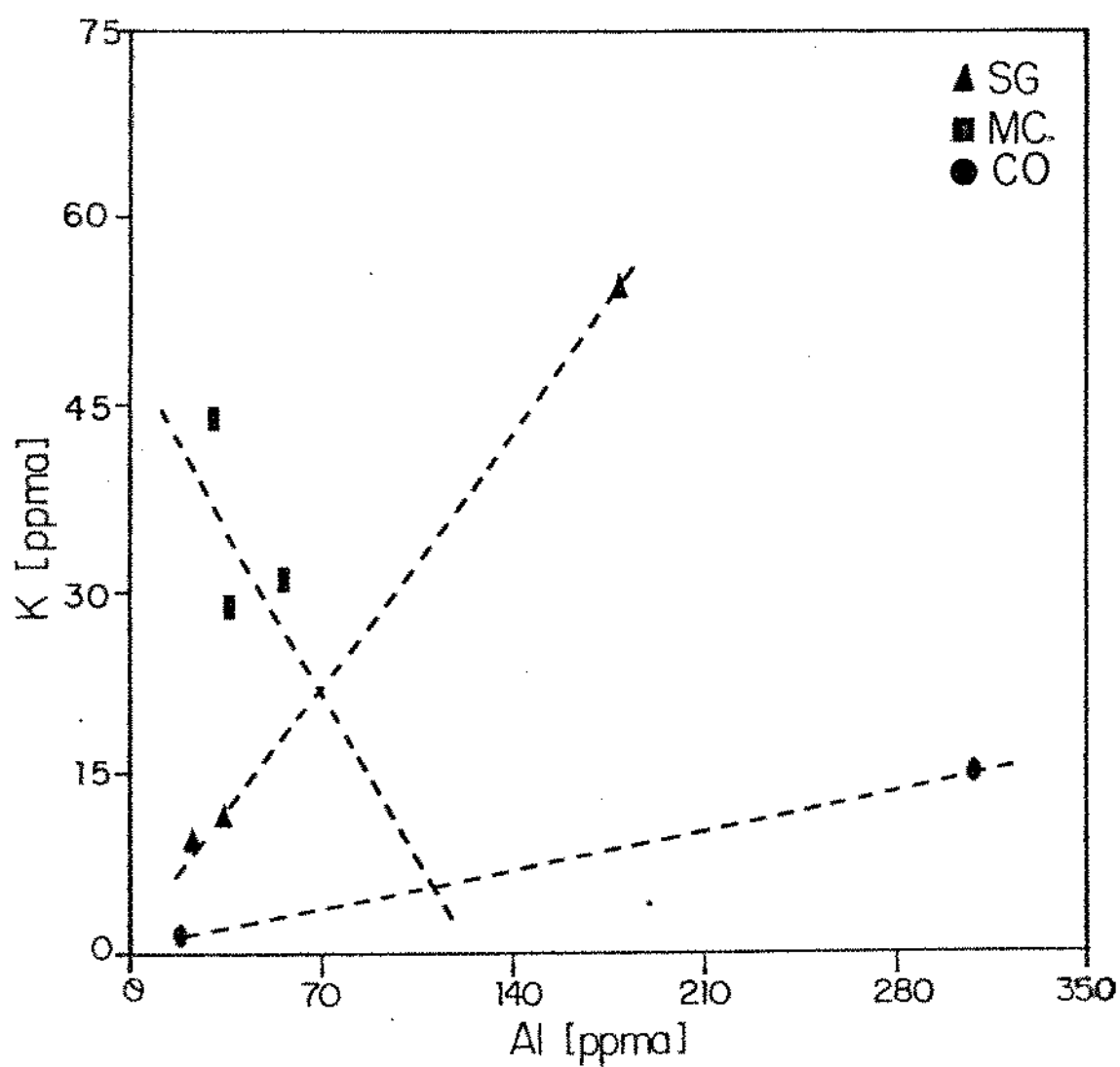


Figura 4.32 - Relação Al e K (ppma) em amostras de ametistas após lixiviação aquosa. SG = São Gabriel, MC = Morro Cristal e CO = Coxim.

5 - COMPARAÇÃO ENTRE A SALINIDADE DE INCLUSÕES FLUIDAS PELOS MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA E POR MICROTERMOMETRIA

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DE INCLUSÕES FLUIDAS POR MICROSCOPIA ÓTICA E MICROTERMOMETRIA

A análise por microscopia ótica foi realizada tendo-se em conta os parâmetros abaixo relacionados:

Tamanho da inclusão

Corresponde a medida em μm tomadas a partir da dimensão linear da inclusão. As medidas consideradas são coincidentes com várias linhas de referência de um retículo graduado acoplado a ocular do microscópio. A Figura 5.1 representa um modelo deste retículo. Supondo um sistema de coordenadas, as linhas de referência seriam paralelas aos eixos X e Y, sendo o plano de observação ao microscópio perpendicular ao eixo Z.

Morfologia característica

Os critérios seguintes foram adotados para a definição do formato da inclusão:

- irregular, não definido pelos formatos abaixo;
- alongado, cuja dimensão maior é cerca de três vezes a menor. Inclui os formatos tubulares;
- arredondado;
- poligonais, inclusões cujas formas associam-se a modelos geométricos poligonais. Em geral adquirem formas de cristais negativos ou seja, formas regulares de mínima energia direcionadas segundo a configuração cristalográfica do cristal (ROEDDER, 1984).

Representam o tipo de inclusões mais desenvolvidas;

Composição das fases à temperatura ambiente

Foram avaliadas as fases observáveis ao microscópio a temperatura ambiente. A classificação empregada considera o número de fases presentes. Logo, as inclusões analisadas enquadram-se em uma das quatro citações seguintes:

- monofásicas, representadas por sistemas homogêneos, mostram a temperatura ambiente uma única fase, líquida (L) ou gasosa (G);

- bifásicas, onde duas fases são observadas, comumente uma líquida e outra gasosa ou vapor. Neste grupo inclui-se os sistemas constituídos por $H_2O-NaCl-CO_2$;

- trifásicas, quando apresentam uma combinação de três fases, em geral representada por duas fases líquidas e uma gasosa. Como exemplo, $H_2O(L)-CO_2(L)-CO_2(g)-NaCl$;

- multifásicas, constituídas por quatro ou mais fases, entre os quais, uma ou mais fases sólidas.

Fator de preenchimento - (Fp)

É um parâmetro que estabelece uma correspondência entre a fase líquida e a fase gasosa ou vapor à temperatura ambiente através da estimativa do volume ocupado por estas fases na IF ou seja:

$$F_p = \frac{V(L)}{V(L) + V(G)} = \frac{V(L)}{V(TOTAL)}, \text{ onde}$$

$V(L)$ = volume da fase líquida

$V(G)$ = volume da fase gasosa

É estimado a partir de inclusões que possuam formato regular. Mais facilmente é considerado o formato esférico (SHEPHERD et alii, 1985). Muitas referências citam o cálculo do fator de preenchimento em relação a fase gasosa (RÖEDDER, 1984). Na aproximação que propomos no item 5.3 este parâmetro foi útil para expressar a proporção da fase (L) presente na inclusão. Logo, $F_p=1$ significa que todo volume da inclusão é ocupado pela fase (L). Salientamos que no estudo convencional de inclusões fluídas F_p é

geralmente empregado para inclusões com fases L e G relacionáveis.

A metodologia empregada para a análise por microscopia ótica foi diferenciada com relação às amostras para os quais determinamos o volume. Considerou-se as informações obtidas na planilha ilustrada na Figura 5.1, representando o campo de análise ao microscópio limitado por um retículo de grade. Os seguintes critérios foram definidos para esta análise:

- uso de objetiva com aumento de 40x, por motivos expostos no item seguinte;

- os pontos de medidas representam o cruzamento de duas linhas denominadas linhas-teste ou linhas de referência. O conjunto é formado por 20 linhas horizontais e 20 linhas verticais. Para a análise é considerado somente as 18 linhas internas que perfazem o total de 361 pontos de intersecção. A linha Lv corresponde a linha 10, no entanto está em evidência porque na medida do volume os interceptos são tomados ao longo do comprimento e não somente no ponto de intersecção. No campo de visão ao microscópio as duas linhas são coincidentes e representam a escala graduada utilizada nas medidas, como mostra a figura em questão. A montagem utilizada consiste de dois retículos acoplados em cada uma das oculares do microscópio. Um deles, uma escala linear graduada e outro, um retículo em grade;

- as inclusões avaliadas são aquelas que coincidem com pontos de cruzamento das linhas-teste. Quando a inclusão tangenciar esse ponto, não deve ser considerada para a análise. Outro fator limitante é o menor tamanho de inclusão considerado, definido pelo limite de resolução do microscópio. Nas condições de análise este valor foi tomado como 2.5 μm ;

- com o propósito de realizar a varredura da amostra, foi estabelecido como espaçamento entre dois campos de análise o equivalente a 10 ou 15 vezes o comprimento do retículo graduado que é de 225 μm .

Desta forma, foi realizado simultaneamente a análise descritiva e a análise do volume das inclusões e os parâmetros avaliados puderam ser representados numericamente, como mostram os histogramas da Figura 5.2 e os resultados constantes na Tabela 5.1. Por ser muito laborioso, este procedimento foi restrito a um grupo de 12 amostras. Para as demais, foi empregado o procedimento normal de análise ou seja, o estudo tipológico das inclusões foi baseado na descrição simples de suas características. Entretanto, a seleção realizada engloba tipos distintos de inclusões fluidas identificadas na totalidade das amostras deste trabalho.

O instrumental utilizado é um microscópio ótico NIKON, modelo LABOPHOT com câmera fotográfica acoplável; de mesma fabricação, modelo MICROFLEX PFX.

A análise microtermométrica foi realizada com o objetivo único de avaliar a salinidade das inclusões fluidas, que comumente é interpretada em termos de equivalente da percentagem em peso de NaCl. É determinada pela medida da temperatura de fusão do gelo, T_{fg} , pela temperatura de fusão dos clatratos, T_{fcl} ou ainda, pela temperatura de dissolução de cristais de saturação, T_{fnaci} (Apêndice 1).

Geralmente o estudo de inclusões fluidas é realizado com vistas ao entendimento de processos geológicos, sendo também muito empregado como instrumento complementar na prospecção de depósitos minerais. Para estes propósitos, são realizadas várias medidas na análise microtermométrica, a fim de que os dados obtidos possam ser empregados com fidelidade para determinar os parâmetros físico-químicos dos fluidos mineralizantes e conseqüentemente, fornecer informações sobre as condições geológicas de formação dos minerais. Entretanto, é quase inexistente pesquisas que tratam de inclusões fluidas como impurezas nos materiais. Sendo assim, uma vez definida a área de interface, procuramos adequar o procedimento de análise aos objetivos propostos neste trabalho.

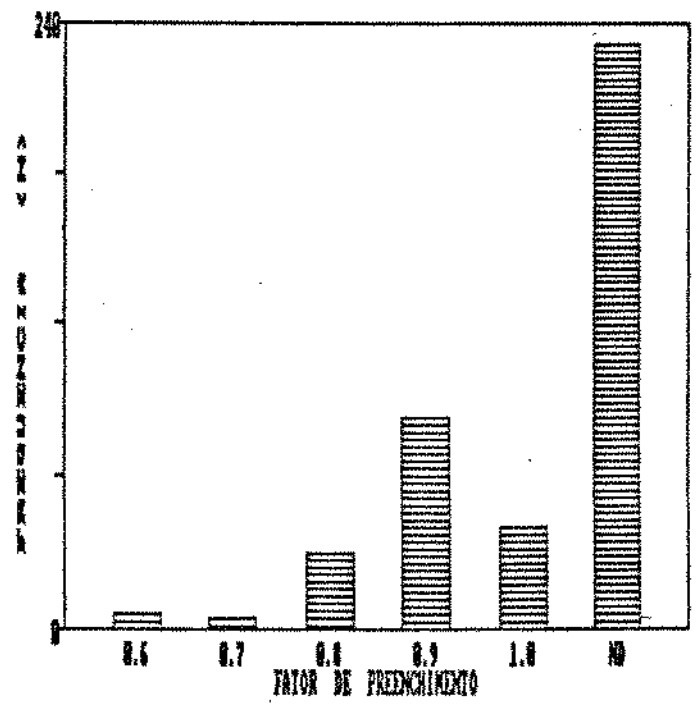
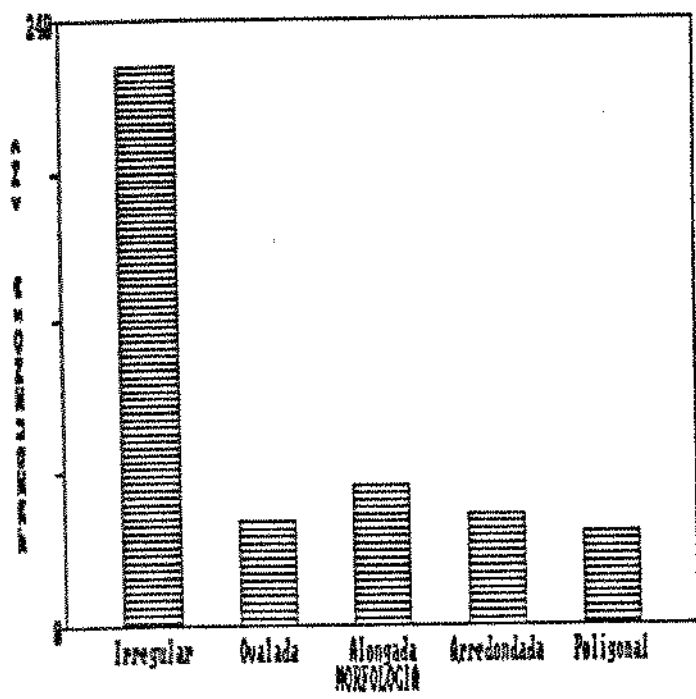
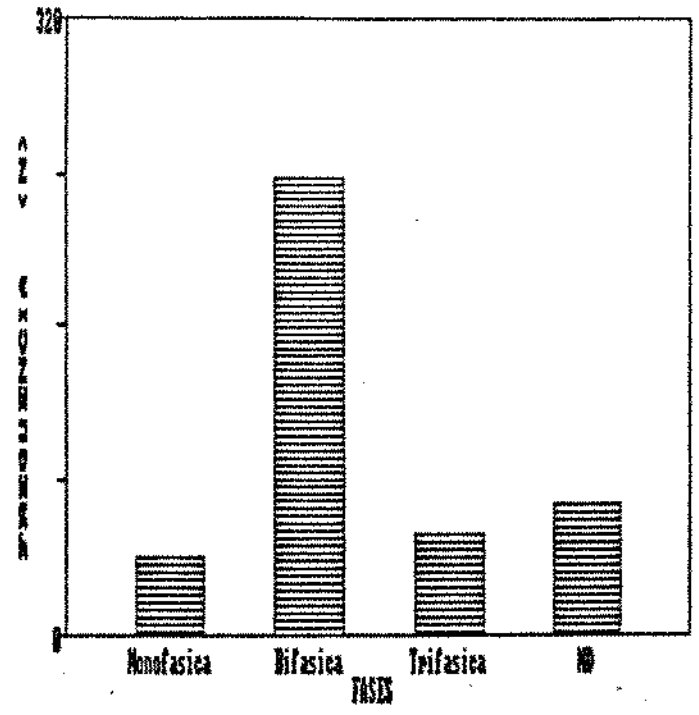
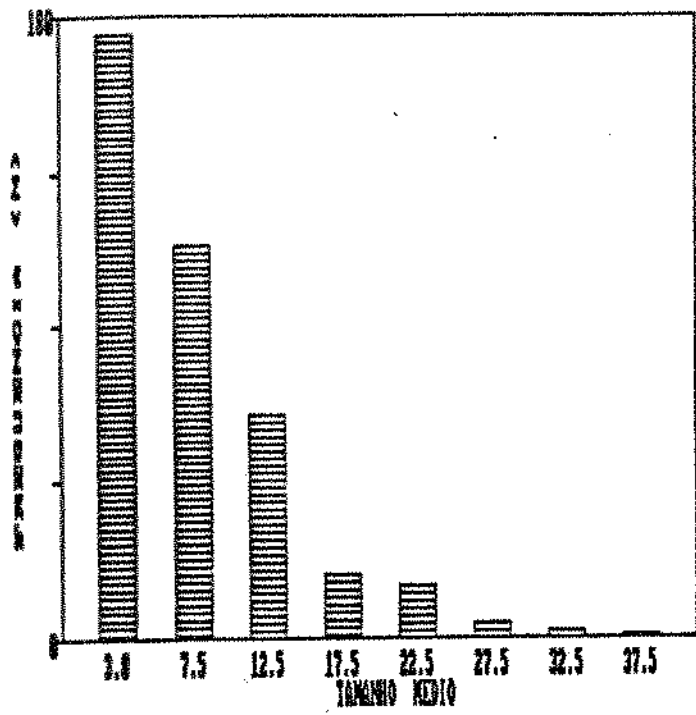


Figura 5.2 - Características de inclusões fluidas na amostra ILH-3

Tamanho médio (μm)	Fases (T. ambiente)
Morfologia	Fator de preenchimento

As secções bípolidas foram originadas do mesmo bloco para os quais realizou-se as análises químicas (Capítulo 3), sendo que para cada amostra foi confeccionado uma lâmina petrográfica com espessura em torno de 200 μm . Pela verificação da Tabela 5.1, percebe-se que a população em inclusões fluidas para algumas amostras é muito baixa. Nestes casos seria recomendado o preparo de mais de uma lâmina, inclusive com o propósito de diminuir o desvio padrão amostral dos parâmetros avaliados. Os resultados constantes nas Tabela supracitada demonstram o aspecto singular de cada amostra com relação às características das inclusões presentes. Contudo, pode-se identificar uma tendência se comparadas as amostras de mesma origem. O cálculo do coeficiente de variação médio para o tamanho da inclusão é igual a 0.78. Este valor, é um indicativo do caráter de aleatoriedade peculiar às inclusões fluidas. Ao invés de simplesmente descrever as inclusões, procuramos expressar numericamente suas características tendo como base a metodologia empregada na análise microscópica quantitativa (HOFF e RHINES, 1968; PADILHA e AMBRÓZIO, 1985). Ressaltamos a validade desse procedimento sob o ponto de vista pelo qual consideramos as inclusões fluidas ou seja, como um dos estados de impurezas no quartzo. Como abordamos, o desvio padrão verificado na Tabela 5.1 reflete características próprias às inclusões fluidas. Ainda assim, supõem-se que possa haver uma redução nas variações observadas à medida que a amostragem de inclusões fluidas aumente. Entretanto, esta relação deve ser investigada a fim de que se possa melhor definir os limites de aplicação deste método.

Os comentários referentes às características das inclusões são apresentados a seguir, tendo-se em conta o grupamento de amostras proposto no Capítulo 4.

Tabela 5.1: Características de ím-brões fluidos por microscopia óptica e microtermometria.

Características	V(%)	S(%)	N	Tamanho (µm)			Fases (%)					Fator de preenchimento		Morfologia (%)			
				$\bar{x}$	σ	CV	M	B	T	P	ND	$F_{P(L)}$	%IFP	P	A	O, R	I
Amostra																	
ILH-1	0,665	2,2	25	9	4	0,4	—	76	8	—	16	0,8	36	8	4	28	60
ILH-3	1,488	3,0	392	8	6	0,8	10	60	13	—	17	0,9	36	9	14	21	56
SN-2	0,747	21,0	37	17	12	0,7	16	73	—	—	11	0,9	54	16	5	11	68
PO-3	1,928	2,0	89	26	33	1,3	84	2	—	—	14	1,0	86	1	10	16	73
PO-4	0,893	20,2	23	16	18	1,1	35	56	—	—	9	0,9	65	22	9	8	61
FC-3	0,143	8,0	7	23	15	0,7	29	71	—	—	—	0,8	71	43	43	14	—
PU-2	0,690	32,0	19	52	42	0,8	—	11	—	89	—	0,5	53	47	5	16	32
PU-4	0,879	32,0	46	22	15	0,7	—	9	—	91	—	0,5	57	65	2	13	20
SG-1	0,179	*2,0	18	10	7	0,7	72	—	—	—	28	1,0	72	5	5	28	62
SG-3	0,464	*3,0	26	10	8	0,8	69	4	—	—	27	1,0	73	4	7	12	77
MC-3	0,544	*3,5	48	13	9	0,7	67	—	—	—	33	1,0	67	2	27	15	56
CO-2	0,514		133	11	8	0,7	64	24	—	—	12	1,0	64	20	13	7	60

(—) = Não observado, não determinado
 $\bar{x}$ = Tamanho médio de IF

V(%) = Volume de IF, percentagem

σ = Desvio padrão amostral
 $S(\%)$ = %NaCl, eq. em peso

CV = Coeficiente de variação
 M, B, T, P = monofásica, bifásica, trifásica e polifásica.

N = Número de IF medidas, considerando 50 campos de análise, sendo que cada campo apresenta 361 pontos de leitura.
 $F_{P(L)}$ = Fator de preenchimento médio

$\%IFP$ = percentual em IF com condições de avaliar o FP, incluindo as monofásicas (L) onde considerou-se FP= 1,0.

P, A, O, R e I. = Formato poligonal, alongado, ovalado, arredondado e irregular.
 (*) Valores relativos à salinidade de IF monofásicas(L). Comportamento metaestável durante a análise.



- 1- Bi-2. Inclusão fluida bifásica (L+V), irregular.
2- Bi-4. Inclusão fluida bifásica, irregular.
3- GV-2. Inclusão fluida trifásica (L1(H₂O), L2(CO₂, G(CO₂)), formato poligonal.

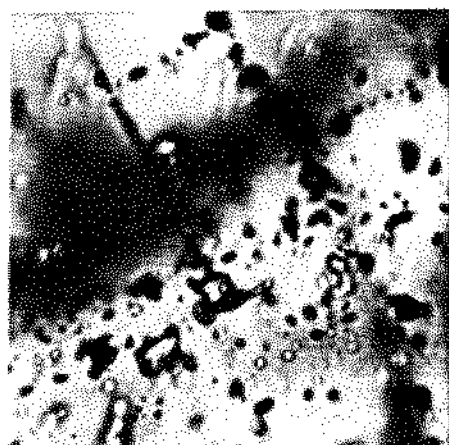
Figura 5.3 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Bicas e Governador Valadares.

As amostras de Bicas apresentam IF de pequenas dimensões, 5 a 10 μm ou mesmo menores. Mostram-se distribuídas ao longo de fraturas cicatrizadas, em trihas e algumas de distribuição planar. São inclusões bifásicas (L+G). Possuem formato irregular e regular ovalado, na maioria. Nas amostras Bi-1 e Bi-5, a ocorrência de IF é restrita. Portanto, o aspecto leitoso da amostra Bi-5 ou é decorrência de microinclusões não perceptíveis ao microscópio petrográfico normal ou então é devido à incorporação de H₂O à estrutura (Capítulo 2 e 4). A salinidade observada, 4% eq. NaCl, ($T_{fg} = -2.5^\circ\text{C}$), foi tomada para a amostra Bi-3 no sistema H₂O-NaCl. As temperaturas para o ponto eutético (T_e), foram -24.0°C e -20.0°C . As IF da amostra Bi-4 apresentam um aspecto diferenciado em relação as demais. Possuem maiores dimensões, 30 a 40 μm e formato irregular. São bifásicas com fator de preenchimento em relação a fase líquida igual ($F_p(L)$) a 0.70. As temperaturas de fusão do CO₂, -56.6°C e -56.9°C aproximam-se da $T_{fco_2}(\text{puro}) = -56.6^\circ\text{C}$. A temperatura de fusão do gelo, $T_{fg} = -12.4^\circ\text{C}$, indica

uma salinidade em torno de 16.5% eq. NaCl se tomadas no sistema H₂O-NaCl. As temperaturas de fusão dos clatratos (T_{fcl}) fornecem valores em torno de -1.0 e -3.5 e correspondem à salinidades de 16 a 19% eq. NaCl (COLLINS, 1979).

As inclusões fluídas nas amostras de Governador Valadares ocorrem em número muito reduzido, isoladas, com grandes dimensões (100 a 200 µm). As medidas de salinidade foram determinadas para a amostra GV-3. Registrou-se T_{fcl} entre 0.6 e 1.7, resultando numa salinidade de 14% eq. NaCl.

Ouro Fino



[30 µm]



[5 µm]



[5 µm]

- 1- OF-1. Inclusão fluída bifásica (L+V), irregular.
- 2- OF-1. Inclusão bifásica (L+G).
- 3- OF-10. Pequenas inclusões monofásicas (L) e agulhas de rutilo (TiO₂).

Figura 5.4 - Fotomicrografias: inclusões no quartzo de Ouro Fino.

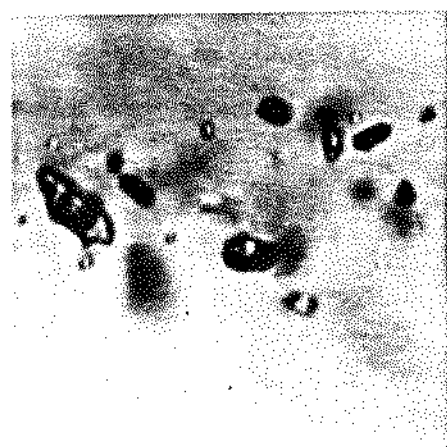
Nas amostras de Ouro Fino dois tipos de inclusões foram identificadas:

- inclusões eminentemente aquosas, monofásicas e bifásicas de dimensões inferior a 10 µm, formato irregular, distribuídas ao longo de fraturas cicatrizadas e agrupadas. As bifásicas apresentam $Fp(L) = 0.00$. Correspondem ao tipo de inclusões mais frequentes nas

amostras de Ouro Fino. Fornecem $T_m = -21.7$, T_{fg} de -2.0 e -3.2 , o que permite concluir que a salinidade é baixa, 3 a 5.5% eq. NaCl. As medidas foram realizadas em IF bifásicas (L+V) da amostra OF-1.

- inclusões irregulares com distribuição em grupos planares, isoladas e próximo à fraturas cicatrizadas. Dimensões em torno de 10 a 15 μm , mostrando duas fases na temperatura ambiente, sendo a fase (G) maior que a anteriormente descrita, 0.80 - 0.85. As T_{fco2} obtidas, -56.4 e -56.2 , indicam que a fase gasosa é composta por CO_2 quase puro, contendo quantidades desprezíveis de outros componentes voláteis dissolvidos na fase carbônica. Durante o congelamento ocorre a separação na fase vapor em $CO_2(L)$ e $CO_2(g)$, observada a -21.7 e -46.8 °C. As temperaturas de fusão dos compostos clatratos foram tomadas a 6.5 e 7.3 °C, também mostrando salinidades baixas, próximas a 6% eq. NaCl. Adicionalmente, determinou-se a temperatura de homogeneização do CO_2 , sendo obtidos valores médios de 29.4 °C.

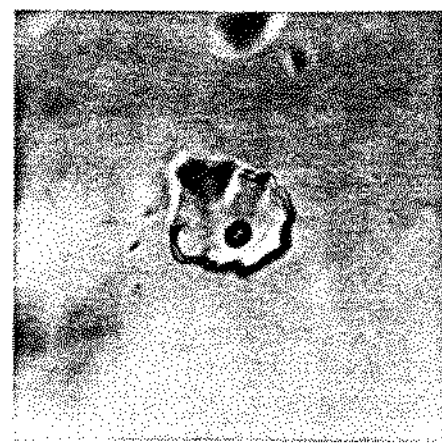
Ilhéus, Serra Negra e Português



12 μm



30 μm



30 μm

- 1- ILH-2. Inclusões aquo-carbônicas, irregulares.
- 2- SN-2. Inclusões bifásicas (L+G), irregulares.
- 3- PO-3. Inclusões aquosas bifásicas (L+V).

Figura 5.5 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Ilhéus, Serra Negra e Português.

Em comum, as IF de ILH-1 e ILH-3 mostram tamanho médio próximo, 9 e 8 μ m, respectivamente (Tabela 5.1). Possuem formatos variados, com maior frequência para as irregulares. A amostra ILH-1 apresentou algumas inclusões com a fase (G) superior a 50% do volume total, justificando assim, o menor $\bar{F}_{vol}$ observado. Quanto ao modo de ocorrência e concentração numérica, esta amostra apresenta IF distribuídas em grupos, algumas isoladas, com menor concentração em relação a ILH-3. Esta última suplanta muito em número sobre a primeira, como indicado também pelo volume, 1.488% contra 0.665%. Em ambas amostras, ocorre a predominância de inclusões bifásicas aquo-carbônicas. As inclusões trifásicas com $CO_2(L)$ e $CO_2(G)$ foram constantes nas duas amostras. A temperatura ambiente, em algumas inclusões, percebe-se o movimento da bolha de $CO_2(G)$. Para ILH-3 registrou-se ainda, a ocorrência de IF monofásicas líquidas e com maior frequência, monofásicas gasosas. As medidas microtermométricas foram realizadas para as IF bifásicas, no sistema H_2O-CO_2-NaCl e correspondem:

- para a amostra ILH-1:

$T_{(CO_2)} = -57.8$ a -57.2 °C, indicando pela depressão do ponto de fusão do CO_2 que outros gases podem estar dissolvidos nesta fase em quantidades subordinadas;
 $T_{(CL)} = +8.8$ a $+9.6$ °C, resultando numa salinidade média de 2.2% eq. NaCl;

- para a amostra ILH-3:

$T_{(CO_2)} = -59.7$ a -56.4 °C, com idêntica observação que a anterior;
 $T_{(CL)} = +7.4$ a $+9.3$ °C, indicando uma salinidade, neste intervalo, próxima a 3% eq. NaCl;
 $T_{(CO_2)} = 18.1$ a 19.8 °C.

Para SN-2, observa-se inclusões irregulares, monofásicas e bifásicas, concentradas principalmente ao longo de fraturas cicatrizadas e em grupos que penetram na amostra. As poligonais

ocorrem isoladas e apresentam $F_{PL} = 0.95$. Percebe-se a presença de algumas inclusões de maiores dimensões, 60, 70 e 100 μm . No entanto, o tamanho médio calculado é igual a 17 μm para um volume de IF na amostra igual a 0.747%. Pelo acréscimo espontâneo da temperatura, verifica-se que os primeiros indícios de fusão ocorrem próximo de -35°C , finalizando em -24°C . Prosseguindo, a bolha (L+G) desloca-se em movimentos aleatórios, quando parece cessar em torno de -17°C . A temperatura de -18°C , média de várias medidas desta última observação comentada, corresponde a uma salinidade de 21% eq. NaCl, no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Supõem-se que o comportamento destas IF de Serra Negra seja descrito por outros sistemas mais complexos, a exemplo, sistemas que incluem outros sais dissolvidos, além de NaCl e KCl. A baixa temperatura inicial de fusão ($T_e = -35, -40, \dots$) seria a indicação para a presença de outros componentes dissolvidos na fase líquida (ROEDDER, 1984; KOZLOWSKI, 1984).

Para a amostra SN-3 não foi realizada a análise microtermométrica, entretanto a observação de suas características ao microscópio, faz supor uma composição diferenciada em inclusões fluidas relativamente à amostra SN-2. Verifica-se a predominância de inclusões monofásicas de formato irregular, distribuídas ao longo de fraturas cicatrizadas. Percebe-se maior população de inclusões para a amostra SN-3.

As amostras P0-3 e P0-4 apresentam inclusões bifásicas com características muito próximas. Entretanto, as inclusões monofásicas (L) ocorrem em maior número na amostra P0-3 e mostram características bem distintas. Comenta-se:

- amostra P0-3. Inclusões isoladas, em grupos e concentradas próximo à fraturas cicatrizadas. A grande maioria, 84%, monofásicas (L) com formatos irregulares. Neste grupo identifica-se algumas IF de formato semelhante à dendritas, com grandes dimensões. Isto justifica o maior volume (%) e tamanho médio (μm) observado, entre a totalidade das amostra selecionadas.

Poucas inclusões são bem formadas com contornos definidos, a maioria delas bifásicas (L+V), com $F_{PL} = 0.90$. As observações resultantes do congelamento mostram que as inclusões monofásicas são eminentemente aquosas, com T_{fg} entre -1.9 e -0.8 °C, correspondendo a uma salinidade próxima a 2% eq. NaCl. As inclusões bifásicas são altamente salinas, 22% eq. NaCl, com temperatura inicial de fusão do gelo no intervalo de -30.6 a -32.2 °C e temperatura final, T_{fg} , com valor médio de -19.2 °C. Para a relação que propomos no próximo item, consideramos a salinidade obtida através de IF monofásicas (L), por representarem a maior concentração numérica observada;

- amostra P0-4. A maioria das IF são bifásicas, regulares, entre os quais destaca-se o formato poligonal, representando 16% das inclusões avaliadas. Ocorrem em grupos e de forma isolada. As medidas do tamanho, concentraram-se em dois intervalos, inferiores a $10\text{ }\mu\text{m}$ e entre 40 a $60\text{ }\mu\text{m}$. Isto justifica em parte o alto desvio padrão observado, $18\text{ }\mu\text{m}$, para um tamanho médio de inclusão igual a $16\text{ }\mu\text{m}$. O volume, 0.893%, é inferior a metade do valor obtido para a amostra P0-3, como consequência da diferença nas análises em ambas amostras. Para as IF monofásicas (L) detectou-se $T_{fg} = -11.6$, correspondendo a uma salinidade de 15.5% eq. NaCl. São irregulares e com dimensões menores que aquelas na amostra P0-3. Para as bifásicas, foram obtidas temperaturas de fusão do gelo entre -21.9 e -19.9 °C, resultando num valor médio de 23% eq. NaCl para a salinidade. Logo, próximo à determinada para P0-3. O resultado na Tabela 5.1, 20.2% eq. NaCl, refere-se ao cálculo da salinidade composicional, considerando a proporção de IF monofásicas e bifásicas e ainda, corrigindo entre estas, o valor correspondente às IF cujas fases não foram determinadas (9%).

Fazenda Cristalina e Pium

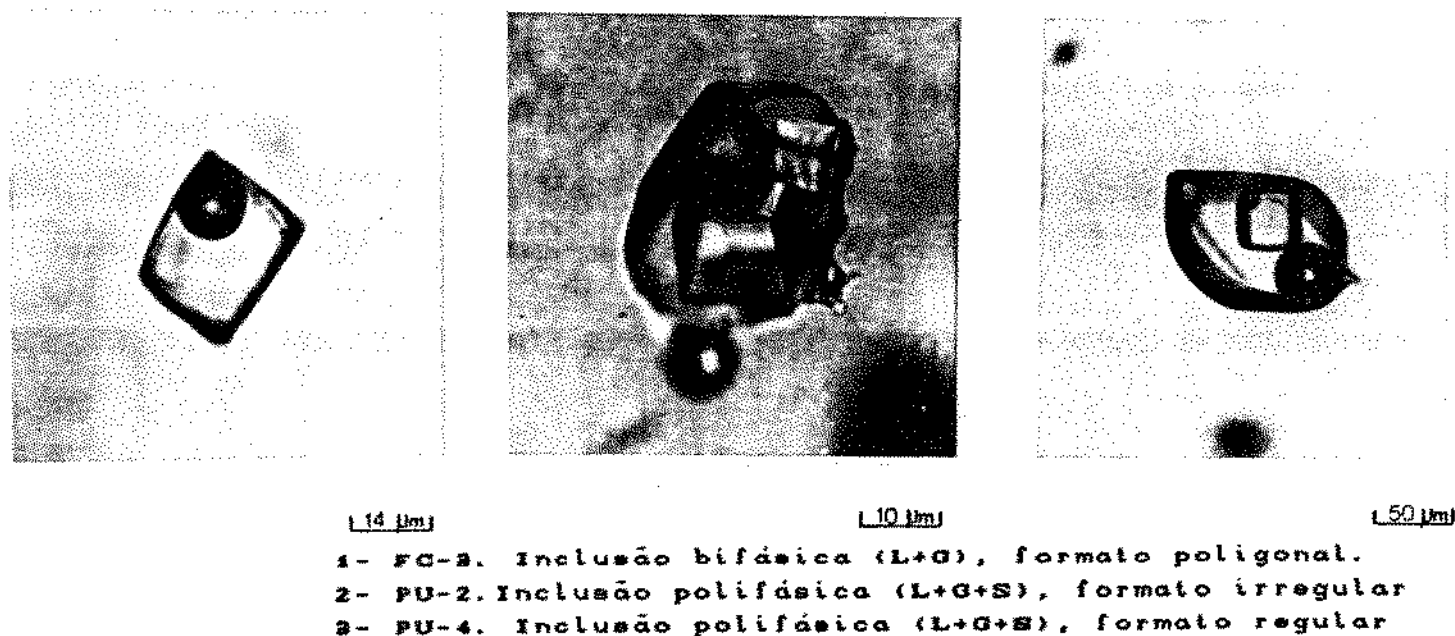


Figura 5.6 - Fotomicrografias de inclusões no quartzo de Fazenda Cristalina e Pium.

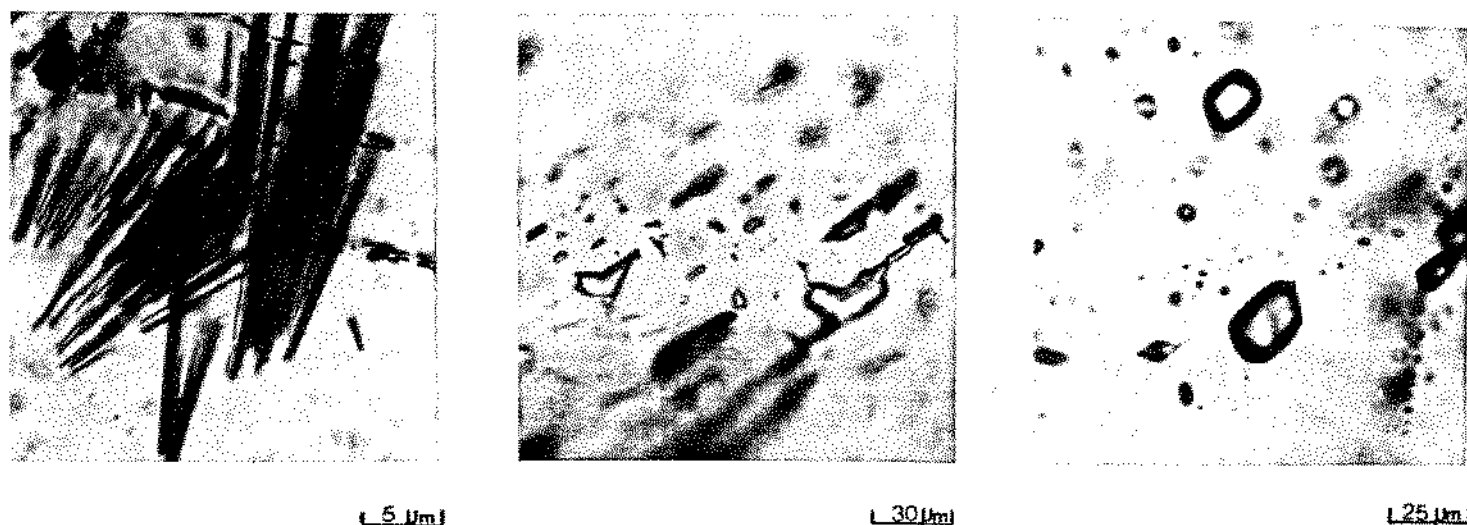
Os resultados constantes na Tabela 5.1 expressam bem as características observadas nas IF da amostra FC-3. Ocorrem de forma dispersa e alinhadas em trilhas. São escassas, como indica o menor volume obtido, 0.143%. Possuem forma regular de cristais negativos e também, alongadas e ovaladas. O tamanho médio, 23 μm , indica que são de dimensões consideráveis. Durante o rastreamento da amostra foram identificadas inclusões de 100 a 150 μm . A análise microtermométrica foi realizada para as inclusões bifásicas que perfazem 71% do total observado. As temperaturas de fusão do gelo estão no intervalo -3.5 a -2.9 °C. Verificou-se que a temperatura final de acomodação da bolha situa-se em torno de 6 °C, o que indicaria a presença de clatratos. No entanto, através de medidas sucessivas no congelamento, não foi possível definir seguramente este ponto. Supondo-se essas temperaturas para a obtenção da salinidade, tem-se 8% eq. NaCl para as IF de FC-3, valor considerado neste trabalho. A análise microscópica revelou a presença esporádica de inclusões sólidas na matriz mineral para

a amostra FC-3, sem no entanto proceder-se ao reconhecimento dos minerais. Em uma amostra foi observado a presença de algumas IF com cristais de saturação. A amostra em questão foi selecionada como testeunho (Capítulo 3 e 4). Entretanto, para as demais, FC-1, FC-2 e FC-3, não registrou-se esta ocorrência. As IF observadas nas amostras FC-1 e FC-2 assemelham-se às da amostra FC-3. Contudo, são menos frequentes.

O aspecto singular das inclusões de Pium com relação as demais amostras, além da presença notável de cristais de saturação, é a uniformidade mantida nas características das inclusões, como formato, fator de preenchimento e fases presentes. Basicamente, uma amostra distingui-se da outra pela concentração numérica de inclusões. Novamente, os resultados presentes na Tabela 5.1 são bem elucidativos com relação às características observadas. As inclusões concentram-se em grupos, algumas penetrando na amostra e em trihas. Comumente, também apresentam-se como IF planares, ocorrendo dispersas. A fase sólida, identificada como cristais de halita, tem forma cúbica, é isotrópica e ocupa em torno de 30% do volume da cavidade. Adicionalmente, alguns trabalhos citam a presença de cristais capturados em amostras de mesma procedência, sugerindo tratar-se de minerais como pirita, hematita e dolomita (SHINOHARA, 1988; HUMMEL, 1989). Na Figura 5.6 percebe-se pequenas inclusões globulares alinhadas, provavelmente um dos minerais citados. O fator de preenchimento em relação à fase líquida foi estimado em 50%, considerando o volume ocupado pelo cristal e pela bolha (Figura 5.5). A grande maioria das IF são regulares, havendo predominância das poligonais. A amostra PU-1 apresenta inclusões de idênticas características, porém em número muito reduzido. A salinidade foi obtida através da medida da temperatura de dissolução dos cristais de saturação, resultando nos valores de T_{fNaCl} = 145 e 203 °C. Estas medidas também são interpretadas, em termos de salinidade, utilizando o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $H_2O-NaCl$, ou curvas de solubilidade para o NaCl e KCl em solução aquosa (Apêndice 1). Sendo assim, obteve-se como resultado cerca de 32% eq. NaCl.

As medidas do ponto de fusão de cristais de saturação na amostra PU-4 foram impossibilitadas devido à crepitação de inclusões, mesmo empregando taxas baixas de aquecimento próximo ao suposto ponto de fusão ($< 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Em experiências anteriores com amostras de mesma origem, verificou-se que após 3 horas de aquecimento lento e progressivo, os cristais no formato de cubo, alteraram sua forma original, adquirindo forma arredondada e diminuindo de tamanho. Nestas condições, até a temperatura final de $360 \text{ }^{\circ}\text{C}$, não teve-se registro de inclusões crepitadas.

São Gabriel, Morro Cristal e Coxim



- 1- SO-1. Inclusões sólidas.
 2- MC-3. Inclusões monofásicas aquosas, irregulares.
 3- CO-2. Inclusões monofásicas (V) e (L), em forma de cristais negativos.

Figura 5.7 - Fotomicrografias de inclusões nas ametistas de São Gabriel, Morro Cristal e Coxim.

A morfologia típica das inclusões nas ametistas estudadas é principalmente definida pelo formato irregular, algumas faces retas e bordas dentadas, indicando baixo grau de maturação. Entretanto, todas as amostras possuem, em menor número, inclusões com formato de cristais negativos. Estas últimas são mais frequentes nas amostras de Coxim. O tamanho característico é inferior àquelas do quartzo. Idêntica observação com relação à concentração. Quanto à

composição são constituídas principalmente por H_2O líquida ou vapor.

Para a maior parte das amostras as lâminas bipolidas foram tomadas a partir de cristais facetados, facilitando assim a identificação das formas poligonais associadas ao cristal original. Procurou-se seccionar as lâminas em zonas da amostra intermediárias entre o ápice e a base, uma vez que visualmente percebe-se um gradiente na concentração em inclusões neste sentido. Algumas inclusões com cavidades vazias foram identificadas em amostras de ametistas de Morro Cristal e São Gabriel.

As inclusões nas amostras de São Gabriel, SG-1 e SG-3, ocorrem em grupos, possuem tamanhos diminutos e formatos irregulares. Em menor número registra-se a ocorrência de inclusões de formatos definidos, como: ovalado, aciculares e poligonais. Na amostra SG-1 verifica-se a presença de inclusões sólidas, ilustrada na Figura 5.7. Há predominância de inclusões monofásicas (L) em ambas amostras. As temperaturas de fusão do gelo para SG-1 situam-se no intervalo de -1.5 a -0.4 °C e temperaturas positivas de 0.8 a 1.0 °C. A salinidade estimada no sistema $H_2O-NaCl$ resultaria próximo a 2% eq. NaCl, relativamente à temperatura negativa. Para a amostra SG-3 verificou-se a nucleação de uma fase durante o congelamento, provavelmente vapor d'água. As medidas da criometria indicam a ligeira depressão do ponto de congelamento, entre -1.6 e -2.0 °C. Logo, uma salinidade baixa com valor em torno de 3% eq. NaCl. De um modo geral, os testes de congelamento realizados para as amostras de ametistas mostraram um comportamento metaestável dessas inclusões, o que compromete parcialmente a validade dos resultados obtidos. Curiosamente foi observado na amostra SG-3 um ligeiro decréscimo na concentração de IF em setores limitados pela incidência de coloração violeta. Esta amostra, cuja secção transversal é mostrada na Figura 4.2 (Capítulo 4), apresenta zoneamento de cor bem definido.

As inclusões fluidas presentes na amostra MC-3 possuem características muito próximas às aquelas de São Gabriel. Destaca-se o formato irregular de inclusões com comprimento, em geral, 2 a 4 vezes maior que a largura. Possuem contornos dentados, algumas tipicamente dendriformes. As inclusões monofásicas (L) são predominantes (67%) e apresentam-se dispostas em leitos que penetram na amostra (Figura 5.7). Já as bifásicas, são em número reduzido e apresentam bolhas de pequenas proporções em relação a fase líquida. O tamanho médio observado é ligeiramente maior em relação às inclusões das amostras anteriores (13 μm). A salinidade para as inclusões monofásicas, 3.5% eq. NaCl, seria relacionada às temperaturas de fusão do gelo detectadas entre -2.8 e -1.3 °C. Entretanto, deve-se considerar o comportamento metaestável destas inclusões durante os testes de congelamento.

Identicamente, as inclusões nas amostras de Coxim são predominantemente monofásicas (L), representando 56% do total observado. Em menor ocorrência, as bifásicas com 24% e as monofásicas (G), 8%. As inclusões de maiores dimensões, 25 μm , mostram contornos de cristais negativos e apresentam-se geralmente bem individualizadas. Em menor proporção foi observado pequenos agrupamentos de inclusões poligonais de dimensões variando entre 5 a 27.5 μm . Com maior frequência identificou-se inclusões de formato irregular, porém com contornos mais definidos se comparadas às inclusões das amostras de São Gabriel e Morro Cristal. As inclusões monofásicas aparecem principalmente alinhadas ao longo de fraturas cicatrizadas da amostra. Estudos microtermométricos determinados sobre essas inclusões, indicam uma depressão na temperatura de fusão do gelo próximo ao ponto zero (-0.2 °C). Estas observações não são nítidas e além deste fato registra-se também a nucleação de uma bolha (V) durante o congelamento. Logo, as análises por microtermometria resultariam inválidas, frente ao comportamento metaestável destas inclusões.

Muito embora nas amostras de ametistas analisadas não tenhamos identificado a presença de CO_2 , alguns autores citam esta ocorrência. POTY (1969) deduz pressões da ordem de 600 atm para a formação de ametistas de Mont Blanc e cita a ocorrência de inclusões fluidas com CO_2 líquido. BALITSKY (1978) atribui a ocorrência de CO_2 em IF de ametistas à constituintes provenientes da decomposição de minerais como calcita e caolinita, que dissolvem-se nas soluções hidrotermais.

5.2 - O VOLUME DE INCLUSÕES FLUIDAS

É um parâmetro muito importante no estudo de inclusões, tanto do ponto de vista científico (ROEDDER, 1977), quanto tecnológico. O volume de inclusões individuais pode ser facilmente estimado, assumindo-se modelos geométricos que mais se aproximem do formato da inclusão observada. No entanto, as limitações para a estimativa do volume global surgem, a partir de variações em suas formas numa mesma amostra, por problemas óticos que impossibilitam de tomarmos as dimensões lineares exatas e ainda por ser a terceira dimensão, sempre hipotética. Para o estudo convencional de inclusões fluidas este parâmetro raramente é utilizado, razão pelo qual tem-se identificado poucas referências. Entre as que consultamos, destaca-se:

- BODNAR (1983). Este autor descreve uma forma de cálculo do volume individual das microcavidades a partir de propriedades volumétricas dos fluidos inclusos. Desenvolve, partindo da fórmula que relaciona a massa da inclusão com sua densidade, uma equação básica onde os parâmetros exigidos são facilmente obtidos por medidas microtermométricas. São eles: volume de uma fase da inclusão, que em geral corresponde ao volume da fase vapor, densidade de todas as fases presentes, densidade global;

- HUMMEL e SUZUKI (1987). Realizam um estudo sobre a concentração de alcalinos presentes na solução das microcavidades, a partir do conhecimento de seu volume aproximado. Assumem hipóteses com relação à aplicação de modelos geométricos aos formatos das inclusões e com relação também a determinadas características, necessárias ao cálculo da aproximação proposta;

- KHETCHIKOV et alii (1966). Aprisiona inclusões em amostras de quartzo, determina seu volume através da medida de suas dimensões, 0.5 mm em comprimento e 0.1 mm em diâmetro com orientação ao longo do eixo c. Compara a composição química da solução hidrotermal com a solução aprisionada nas inclusões.

- KINNUNEN (1989). Estabelece um procedimento para obtenção do volume, baseado em medidas na dimensão linear das inclusões. Estas medidas são realizadas com o auxílio de uma escala micrométrica acoplada à ocular do microscópio. São consideradas somente as inclusões que interceptam a linha de medida. O volume em percentagem é calculado, dividindo a soma dos comprimentos interceptados pelo comprimento total da linha de medida. Entenda-se por comprimento total, o número de linhas utilizadas na análise, multiplicado pelo comprimento de uma linha. O quociente é apresentado em percentual. Logo, considera-se que a medida na dimensão linear corresponde a medida nas três dimensões, ou ao volume. Um aspecto importante na análise refere-se a cuidados na escolha da objetiva utilizada. A fim de minimizar efeitos de profundidade, deve-se trabalhar com objetivas de maior abertura numérica. É recomendado o uso de objetivas com aumento de 40x e abertura numérica em torno de 0.7. Assim, as inclusões presentes em outros planos da amostra não dificultam o procedimento de medida.

Empregamos o método anterior para cálculo do volume em percentual de inclusões fluidas nas amostras de quartzo e ametistas apresentadas no item anterior. Na Figura 5.1, a linha indicada por Lv, cujo comprimento corresponde a 200 μ m, foi considerada para as medidas de volume. Cerca de 130 linhas foram consideradas para o cálculo do volume de inclusões nas amostras selecionadas.

5.3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE INCLUSÕES FLUIDAS - RELAÇÃO ENTRE RESULTADOS OBTIDOS POR MICROTERMOMETRIA E POR MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO AQUOSA

Para a aproximação proposta inicialmente foram assumidos alguns parâmetros com o objetivo de estimar um valor para as taxas de lixiviação nos métodos "quench-leach" e "crush-leach". Com base no volume (%) de inclusões fluidas e uma vez estabelecidas as referidas taxas, foram calculados fatores de diluição para os métodos de lixiviação citados. Sendo assim, as concentrações de alcalinos determinadas por esses métodos foi corrigida pelos respectivos fatores de diluição e finalmente foram comparadas com os valores de salinidade obtidos por microtermometria.

A aproximação proposta pode ser analiticamente expressa pela equação:

$$V(H_2O) \times C(H_2O) = V(IF) \times C(IF)$$

onde,

$V(H_2O)$ = volume de água utilizado para o método "quench-leach" ou "crush-leach", $V_{H_2O}(a)$ ou $V_{H_2O}(c)$;

$C(H_2O)$ = concentração de cátions na solução obtida pela lixiviação, $Na(a)$, $Na(c)$, $K(a)$, ...;

$V(IF)$ = volume total da fase líquida das inclusões extraídas pelos processos de "quenching" ou "crushing", $V_{TL}(a)$ ou $V_{TL}(c)$;

$C(IF)$ = concentração de cátions na fase líquida da inclusão, $Na(IF)a$, $Na(IF)c$, $k(IF)a$, ...

Portanto esta equação é resolvida para a determinação de $C(IF)$, logo:

$$C(IF) = \frac{V(H_2O)}{V(IF)} \times C(H_2O)$$

onde,

$\frac{V(H_2O)}{V(IF)}$ = fator de diluição para o método "quench-leach" ou "crush-leach", $Fb(a)$ ou $Fb(c)$;

$C(H_2O)$ = concentração cátions (ppm) na solução de lixiviação.

Em resumo, esta aproximação é fundamentada no cálculo de um fator de diluição que aplicado sobre o valor da concentração de cátions na solução de lixiviação, resulta na concentração de cátions na inclusão fluida.

5.3.1 - Estimativa das taxas de lixiviação

Os parâmetros abaixo relacionados são necessários para o desenvolvimento dos cálculos:

- V_a : volume da amostra;
- $V_p(IF)$: volume(%) em IF na amostra;
- $Fp(L)$: fator de preenchimento da IF em relação a fase (L);
- $V(IF)$: volume da inclusão fluida;
- d : densidade do quartzo (2.6484 g/cm^3).

Adicionalmente foram assumidas as seguintes hipóteses;

- i) as inclusões fluidas possuem formato esférico com diâmetro igual ao tamanho médio das inclusões;
- ii) os grãos gerados no processo de "quenching" possuem formato cúbico com arestas de $1 \times 10^{-4} \text{ cm}$ (Figura 5.8);
- iii) os grãos produzidos após as três etapas do "crushing" possuem formato cúbico com arestas de $6 \times 10^{-4} \text{ cm}$ (Figura 5.8);



1000 μm

5.8(a) - Fratura (Q)
(500- 1000 μm).



500 μm

5.8(b) - Fratura (Q)
a partir de uma IF.



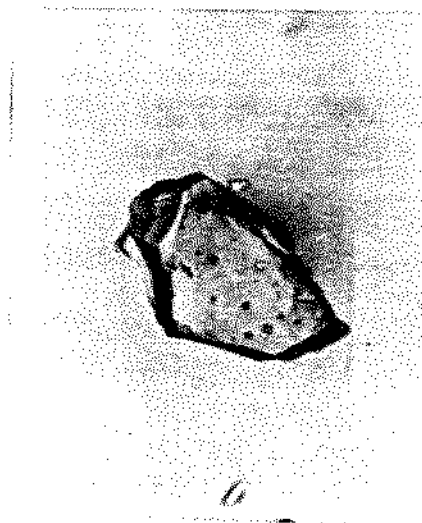
350 μm

5.8(c) - Grão (Q) com
IF no seu interior.



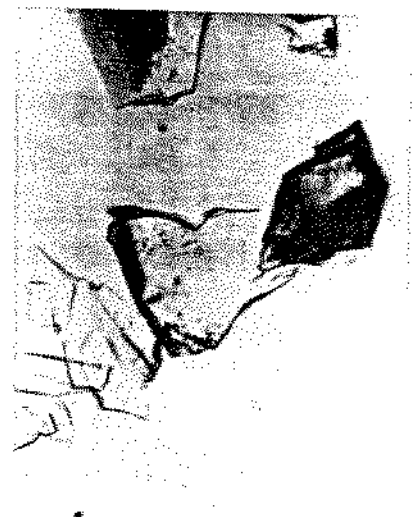
150 μm

5.8(d) - Grão com IF
1ª Etapa (CL).



100 μm

5.8(e) - Grão (C)
2ª Etapa (CL).



70 μm

5.8(f) - Grão (C)
2ª Etapa (CL).

Figura 5.8 - Fotomicrografias de fraturas e grãos gerados pelos processos de "quenching" (Q) e "crushing" (C). (CL: "crush-leach").

- iv) o fator de redução na densidade de inclusões fluidas causado pelo "quenching" como sendo 30%. Logo, o fator residual, $Fr(a) = 0.7$. É um parâmetro empregado para avaliar a ruptura de inclusões pelos processos descritos;
- v) o fator de redução na densidade de inclusões fluidas causado pelo "crushing" como sendo 30%. Logo, o fator residual, $Fr(c) = 0.7$.

Como exemplo, desenvolve-se os cálculos para a amostra ILH-3. Portanto:

- volume e massa da amostra (Tabela 5.2).

Para o método "quench-leach"

$$Ma(a) = 46.52 \text{ g}$$

$$d = 2.65 \text{ g/cm}^3$$

$$Va(a) = 17.55 \text{ cm}^3$$

Para o método "crush-leach"

$$Ma(c) = 19.87 \text{ g}$$

$$d = 2.65 \text{ g/cm}^3$$

$$Va(c) = 7.50 \text{ cm}^3$$

- volume em inclusões fluidas na amostra obtido pelo método descrito no item 5.2 (Tabela 5.1).

$$Vp(IF) = 1.488\%$$

- fator de preenchimento da IF em relação a fase (L) (Tabela 5.1).

$$Fp(L) = 0.9$$

- volume da inclusão, supondo o modelo esférico e diâmetro igual ao tamanho médio.

$$\phi = 8 \text{ } \mu\text{m} \text{ (} 8 \times 10^{-4} \text{ cm)}$$

$$V(IF) = \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow V(IF) = 2.68 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$$

A- Cálculo da taxa de lixiviação para o método "quench-leach".

[1] volume total em IF na amostra (cm^3)

$$Vt(IF)a = Va(a) \times Vp(IF) \rightarrow Vt(IF)a = 17.55 \text{ cm}^3 \times 0.01488 \rightarrow$$

$$Vt(IF)a = 0.261 \text{ cm}^3$$

[2] número de IF na amostra

$$N_{IF}(a) = \frac{V_{T(IF)}a}{V(IF)} \rightarrow N_{IF}(a) = \frac{0.261 \text{ cm}^3}{2.68 \times 10^{-10} \text{ cm}^3} \rightarrow$$

$$N_{IF}(a) = 9.74 \times 10^8$$

[3] densidade de IF no volume de amostra para o "quenching", $V_a(a)$

$$d_{IF}(a) = \frac{N_{IF}(a)}{V_a(a)} \rightarrow d_{IF}(a) = \frac{9.74 \times 10^8}{17.55 \text{ cm}^3} \rightarrow$$

$$d_{IF}(a) = 5.55 \times 10^7 \text{ IF/cm}^3$$

[4] número de grãos gerados pelo "quenching"

$$N_g(a) = V_a(a) / V_g(a) \quad \text{onde,}$$

$V_g(a)$ = volume do grão pelo "quenching", considerando o formato cúbico de aresta igual a 0.1 cm.

$$N_g(a) = 17.55 \text{ cm}^3 / 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \rightarrow$$

$$N_g(a) = 1.76 \times 10^4 \text{ grãos}$$

[5] número de IF em cada grão após o "quenching"

$$N_{IF(g)}a = V_g(a) \times d_{IF}(a) \times F_R(a) \quad \text{onde,}$$

$F_R(a)$ = fator residual de IF na amostra, considerando que 30% do conteúdo líquido das inclusões tenha sido lixiviado.

Logo, $F_R(a) = 0.70$. Deve-se considerar a redução na densidade devido a geração de fraturas no "quenching".

Então,

$$N_{IF(g)}a = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \times 5.55 \times 10^7 \text{ IF/cm}^3 \times 0.70 \rightarrow$$

$$N_{IF(g)}a = 3.89 \times 10^4 \text{ IF em cada grão}$$

[6] número total de IF residuais na amostra em grãos após o "quenching"

$$N_{R(IF)}a = N_{IF(g)}a \times N_g(a) \rightarrow$$

$$N_{R(IF)}a = 3.89 \times 10^4 \times 1.76 \times 10^4 \rightarrow$$

$$N_{R(IF)}a = 6.85 \times 10^8$$

Logo, 6.85×10^8 IF na amostra não foram rompidas pelo método empregado.

[7] taxa de lixiviação

$$TL(a) = \frac{N_{iIF}(a) - N_{rIF}(a)}{N_{iIF}(a)} \times 100 \quad \rightarrow$$

$$TL(a) = \frac{9.74 \times 10^8 - 6.85 \times 10^8}{9.74 \times 10^8} \times 100 \quad \rightarrow$$

$TL(a) = 29.67\% = 30\%$

B- Cálculo da taxa de lixiviação para o método "crush-leach" em três etapas.

[1] número de grãos no volume de amostra $V_a(c)$

$$N_g(a)c = V_a(c) / V_g(a) \quad \text{onde,}$$

$V_a(c)$ corresponde ao volume de amostra destinado ao processo de moagem. Originalmente a amostra está na forma de grãos resultantes do processo anterior ("quenching").

$$N_g(a)c = 7.50 \text{ cm}^3 / 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad \rightarrow$$

$$N_g(a)c = 7.50 \times 10^3 \text{ grãos}$$

[2] número total de IF no volume $V_a(c)$

$$N_{iF}(a) = N_{iF}(a) \times N_g(a)c \quad \rightarrow$$

$$N_{iF}(a) = 3.89 \times 10^4 \text{ IF/grão} \times 7.50 \times 10^3 \text{ grãos} \quad \rightarrow$$

$$N_{iF}(a) = 2.92 \times 10^8 \text{ IF}$$

[3] após as três etapas do procedimento de moagem considera-se que o grão gerado é um cubo de aresta $a' = 60 \mu\text{m}$. Logo, seu volume é:

$$V_g(c) = 2.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^3$$

[4] número de grãos resultantes da moagem em três etapas

$$N_g(c) = V_a(c) / V_g(c) \quad \rightarrow$$

$$N_g(c) = 7.50 \text{ cm}^3 / 2.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \quad \rightarrow$$

$$N_g(c) = 3.47 \times 10^7 \text{ grãos}$$

[5] número de IF em cada grão após as três etapas de moagem

$$N_{IF(g)C} = V_{g(C)} \times [(d_{IF(a)} \times F_{R(a)}) \times F_{R(c)}] \quad \text{onde,}$$

$d_{IF(a)}$ e $F_{R(a)}$, definidos anteriormente,

$F_{R(c)}$ = fator de redução na densidade de IF devido a moagem da amostra pelo método "crush-leach" em três etapas. Considera-se $F_{R(c)} = 0.70$ ou seja, houve ruptura de 30% das IF num volume de amostra $V_{a(C)}$. Logo,

$$N_{IF(g)C} = 2.16 \times 10^{-7} \times [(5.55 \times 10^7 \text{ IF/cm}^3 \times 0.70) \times 0.70] \rightarrow$$

$$N_{IF(g)C} = 5.87 \text{ IF}$$

[6] número total de IF residuais na amostra após o "crushing"

$$N_{R(IF)C} = N_{IF(g)C} \times N_{g(C)} \rightarrow$$

$$N_{R(IF)C} = 5.87 \text{ IF} \times 3.47 \times 10^7 \text{ grãos} \rightarrow$$

$$N_{R(IF)C} = 2.04 \times 10^8 \text{ IF}$$

[7] taxa de lixiviação

$$TL(C) = \frac{N_{IF(C)} - N_{R(IF)C}}{N_{IF(C)}} \times 100 \rightarrow$$

$$TL(C) = \frac{2.92 \times 10^8 - 2.04 \times 10^8}{2.92 \times 10^8} \times 100 \rightarrow$$

$TL(C) = 30.14\% = 30\%$

Concluindo, percebe-se que os valores das taxas de lixiviação são diretamente dependentes dos parâmetros $F_{R(a)}$ e $F_{R(c)}$. Esta dependência pode ser analiticamente expressa como:

$$TL(a) = 1 - F_{R(a)} \rightarrow$$

$$TL(a) = 1 - 0.70 \rightarrow$$

$TL(a) = 0.30 \text{ ou } 30\%$

Estes valores foram estipulados baseando-se numa análise dos resultados obtidos nas lixiviações ou seja, relacionando o conteúdo de Na, K, Ca e Mg obtidos pelos métodos "quench-leach" e

"crush-leach" com o conteúdo total dessas impurezas, incluindo aquelas associadas à estrutura. Obteve-se assim, para a taxa de lixiviação, um valor médio em torno de 50%. No exemplo anterior tem-se 30% para a extração pelo "quenching" e 30% para o "crushing", resultando num valor acumulativo de 51%. Portanto, muito próximo daquele calculado.

As taxas de lixiviação podem ser obtidas experimentalmente considerando:

- a eficiência dos métodos de extração para cada amostra, calculada a partir do somatório de impurezas relativas às inclusões e a estrutura. Supõe-se assim, que o conteúdo em alcalinos, Na, K, Ca e Mg está relacionado com a presença de inclusões e neste caso, a concentração residual desses elementos seria decorrência de IF que não foram extraídas pelos métodos de lixiviação. A Figura 5.8 mostra a presença de IF nos grãos após os processos empregados, justificando assim, esta consideração. Entretanto, a exemplo das amostras do grupo de ametistas é notório que o conteúdo mais significativo em alcalinos ocorre na estrutura, o que faz supor que a generalização anterior deva ser empregada com cautela.

- a contagem do número de inclusões originalmente presentes na amostra e do número de inclusões residuais, nos grãos, após as extrações (Figura 5.8). Este estudo pode ser realizado utilizando-se mesmo procedimento descrito no item 5.1. Contudo, consiste num estudo extremamente laborioso.

Para ambas possibilidades obtém-se, a princípio, taxas de lixiviação distintas nos métodos "quench-leach" e "crush-leach".

5.3.2 - Concentração de alcalinos nas inclusões pelos métodos de lixiviação aquosa

Os cálculos são desenvolvidos para a amostra ILH-3.

[1] dados necessários para o cálculo proposto

$$V_p(IF) = 1.488\%$$

$$TL(a) \text{ e } TL(c) = 30\%$$

$$F_p(L) = 0.9$$

Para o método "quench-leach"

$M_a(a) = 46.52 \text{ g}$
 $d = 2.65 \text{ g/cm}^3$
 $V_a(a) = 17.55 \text{ cm}^3 (17.55 \text{ ml})$
 $V_{H_2O}(a) = 116.30 \text{ ml}$
 $Na(a) = 0.121 \text{ ppm}$
 $K(a) = 0.006 \text{ ppm}$
 $Ca(a) = 0.017 \text{ ppm}$

Para o método "crush-leach"

$M_a(c) = 19.87 \text{ g}$
 $d = 2.65 \text{ g/cm}^3$
 $V_a(c) = 7.50 \text{ cm}^3 (7.50 \text{ ml})$
 $V_{H_2O}(c) = 49.68 \text{ ml}$
 $Na(c) = 0.212 \text{ ppm}$
 $K(c) = 0.032 \text{ ppm}$
 $Ca(c) = 0.071 \text{ ppm}$

Na Tabela 5.2 são apresentados os dados necessários ao desenvolvimento dos cálculos para todas as amostras. Os resultados referentes à concentração dos elementos Na, K, Ca e Mg constam nas Tabelas do item 4.2 e devem ser corrigidos para a razão 0.4 g/ml empregada ou seja, divididos pelo fator de diluição de 2.5.

Tabela 5.2 - Massa da amostra (g) e volume de água (ml) utilizado na lixiviação para os métodos "quench-leach" e "crush-leach"

AMOSTRA	$M_a(a)$ (g)	$V_a(a)$ (ml)	$M_a(c)$ (g)	$V_a(c)$ (ml)
ILH-1	42.56	106.41	20.26	50.67
ILH-3	46.52	116.30	19.87	49.68
SN-2	29.48	73.70	19.75	49.37
P0-3	28.48	71.20	19.66	49.14
P0-4	30.20	75.50	19.73	49.32
FC-3	33.89	84.73	19.21	48.02
PU-2	41.12	102.79	19.57	48.94
PU-4	33.41	83.53	19.65	49.12
SG-1	29.29	73.23	19.59	48.97
SG-3	26.36	65.90	19.76	49.39
MC-3	16.68	41.71	15.39	38.48
C0-2	22.63	56.58	20.71	51.77

$M_a(a)$ e $M_a(c)$ = massa (g) de amostra para o método "quench-leach" (a) e "crush-leach" (c)
 $V_a(a)$ e $V_a(c)$ = volume (ml) de água na lixiviação para o método "quench-leach" (a) e "crush-leach" (c).

[2] volume total de IF lixiviadas no método "quench-leach" considerando somente a fase líquida da inclusão

$$V_{TL}(a) = V_a(a) \times V_p(IF) \times F_p(L) \times TL(a) \rightarrow$$

$$V_{TL}(a) = 17.55 \text{ ml} \times 1.488 \times 10^{-2} \times 0.9 \times 0.30 \rightarrow$$

$$V_{TL}(a) = 7.05 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

[3] volume total de IF lixiviadas no método "crush-leach" considerando somente a fase líquida da inclusão

$$V_{TL}(c) = V_a(c) \times V_p(IF) \times F_p(L) \times TL(a) \times TL(c) \rightarrow$$

$$V_{TL}(c) = 7.50 \text{ ml} \times 1.488 \times 10^{-2} \times 0.9 \times 0.30 \times 0.30 \rightarrow$$

$$V_{TL}(c) = 9.04 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

[4] eficiência na extração de cada cátion. Definido como o percentual obtido para cada um dos elementos Na, K, Ca e Mg pelos processos empregados.

$$E_{Na}(a) = \frac{Na(a)}{\sum Na(a) + Na(c)} \times 100 \quad \text{idem, K, Ca, Mg... e}$$

$$E_{Na}(c) = \frac{Na(c)}{\sum Na(a) + Na(c)} \times 100 \quad \text{idem, K, Ca, Mg...}$$

Logo,

Para o método "quench-leach"

$$E_{Na}(a) = \frac{0.121 \text{ ppm}}{(0.121 + 0.212) \text{ ppm}} \times 100$$

$$E_{Na}(a) = 36.3\%$$

De igual forma:

$$E_K(a) = 15.8\% \quad \text{e}$$

$$E_{Ca}(a) = 19.3\% \quad \text{e}$$

Para o método "crush-leach"

$$E_{Na}(c) = 100 - E_{Na}(a) \rightarrow$$

$$E_{Na}(c) = 100 - 36.3 \rightarrow$$

$$E_{Na}(c) = 63.7\%$$

$$E_K(c) = 84.2\%$$

$$E_{Ca}(c) = 80.7\%$$

[5] Correção de $V_{TL}(a)$ e $V_{TL}(c)$ pela eficiência calculada para cada cátion

Para o método "quench-leach"

$$V_{TL}(a)(Na) = V_{TL}(a) \times E_{Na}(a) \rightarrow V_{TL}(a)(Na) = 7.05 \times 10^{-2} \times 0.363$$

$$V_{TL}(a)(Na) = 2.56 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

Logo,

$$V_{TL}(a)(K) = 1.11 \times 10^{-2} \text{ ml} \quad \text{e} \quad V_{TL}(a)(Ca) = 1.36 \times 10^{-2} \text{ ml}$$

Para o método "crush-leach"

$$V_{TL}(c)(Na) = V_{TL}(c) \times E_{Na}(c)$$

$$V_{TL}(c)(Na) = 9.04 \times 10^{-3} \times 0.637$$

$$V_{TL}(c)(Na) = 5.76 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

Logo,

$$V_{TL}(c)(K) = 7.61 \times 10^{-3} \text{ ml} \quad \text{e} \quad V_{TL}(c)(Ca) = 7.30 \times 10^{-3} \text{ ml}$$

[6] Fator de diluição, F_D , calculado pelo volume $V_{TL}(a)$ e $V_{TL}(c)$ corrigido

Para o método "quench-leach"

$$F_D(a)(Na) = \frac{V_{H_2O}(a)}{V_{TL}(a)(Na)} \rightarrow F_D(a)(Na) = \frac{116.30 \text{ ml}}{2.56 \times 10^{-2}} \text{ ml} \rightarrow$$

$$F_D(a)(Na) = 4543$$

Analogamente,

$$F_D(a)(K) = 10478 \quad \text{e} \quad F_D(a)(Ca) = 8552$$

Para o método "crush-leach"

$$F_D(c)(Na) = \frac{V_{H_2O}(c)}{V_{TL}(c)(Na)} \rightarrow F_D(c)(Na) = \frac{49.68 \text{ ml}}{5.76 \times 10^{-3}} \text{ ml} \rightarrow$$

$$F_D(c)(Na) = 8625$$

Analogamente,

$$F_D(c)(K) = 6528$$

$$F_D(c)(Ca) = 6806$$

[7] concentração de cátions nas inclusões

Para o método "quench-leach"

$$Na(If)a = Na(a) \times F_D(a)(Na) \rightarrow Na(If)a = 0.121 \text{ ppm} \times 4543$$

$$Na(If)a = 550 \text{ ppm}$$

Por analogia,

$$K(If)a = 63 \text{ ppm}$$

$$Ca(If)a = 145 \text{ ppm}$$

Para o método "crush-leach"

$$Na(If)c = Na(c) \times F_D(c)(Na) \rightarrow Na(If)c = 0.212 \text{ ppm} \times 8625$$

$$Na(If)c = 1829 \text{ ppm}$$

Por analogia,

K(If)c = 209 ppm

Ca(If)c = 483 ppm

$$\Sigma \text{ cation (Q+C)} = [\text{Na(Q+C)}] + [\text{K(Q+C)}] + [\text{Ca(Q+C)}] \quad +$$

$$\Sigma \text{ cation (Q+C)} = 2379 \text{ ppm} + 272 \text{ ppm} + 628 \text{ ppm} \quad +$$

$\Sigma \text{ cation (Q+C)} = 3279 \text{ ppm} \quad \text{ou} \quad 0.33\%$

5.3.3 - Comparação entre a concentração de cátions nas inclusões pelos métodos de lixiviação aquosa e pelos resultados de microtermometria.

A Tabela 5.3 relaciona os valores obtidos pelos diferentes procedimentos de análise, lixiviação aquosa com análise da concentração de alcalinos por AAS e microtermometria, com a determinação da salinidade pela depressão do ponto de fusão da solução aquosa na inclusão. Considerando que a aproximação proposta relaciona análises pontuais e análises do conteúdo total, a diferença verificada não é de grandes proporções e para ambas análises é possível classificar as inclusões fluidas como sendo de baixa, média ou alta salinidade.

As maiores discrepâncias verificadas são relacionadas às amostras FC-3 e SG-1, possivelmente atribuídas à presença de inclusões de outros minerais na matriz quartzo.

Na Figura 5.9 é mostrado a relação entre os dois procedimentos de análise. Exclui-se desta relação as amostras FC-3 e SG-1 pelos motivos citados e as ametistas, devido ao comportamento metaestável das inclusões dessas amostras. Nestas condições obtém-se um coeficiente de correlação igual a 0.95, para uma equação de reta:

$y = 1.015x - 1.734$

Tabela 5.3 - Composição química de inclusões fluidas - Comparação entre resultados por microtermometria e pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach"

AMOSTRA	NaCl (eq. %)	Σ cátions Q + C (%)	AMOSTRA	NaCl (eq. %)	Σ cátions Q + C (%)
ILH-1	2.2	0.5	PU-2	32.0	31.7
ILH-3	3.0	0.3	PU-4	32.0	29.0
SN-2	21.0	27.5	SG-1	2.0	26.9
P0-3	2.0	1.1	SG-3	3.0	0.2
P0-4	20.2	11.8	MC-3	3.5	5.6
FC-3	8.0	32.4	C0-2	-	4.9

(-) não-determinado

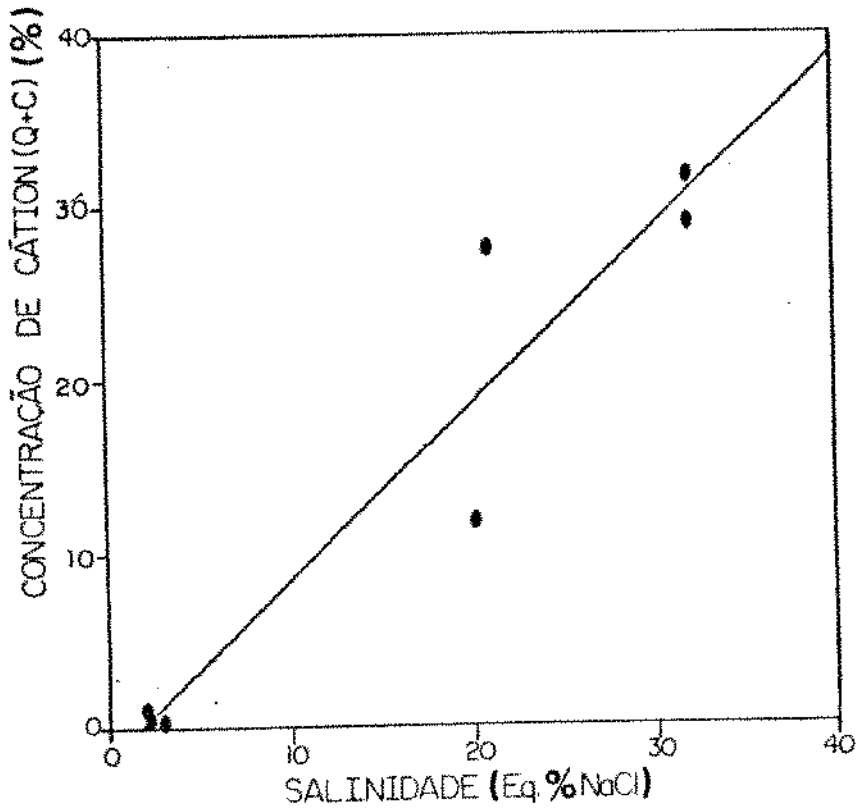


Figura 5.9 - Salinidade de IF - Microtermometria x Métodos de lixiviação aquosa ("quench-leach" + "crush-leach").

6 - CONCLUSÃO

O procedimento empregado para a investigação dos estados de impurezas no quartzo natural relativos à ocorrência de inclusões fluidas e impurezas estruturais é baseado no emprego de métodos de lixiviação aquosa de inclusões fluidas e após, métodos de solubilização ácida da amostra. As técnicas de caracterização empregadas compreendem a espectroscopia de absorção atômica para a determinação do conteúdo global de impurezas, técnica "bulk", microscopia ótica e microtermometria. Foram avaliadas as concentrações dos elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al por AAS e determinada a salinidade das inclusões por microtermometria. A análise dos resultados assim obtidos permite concluir:

- [1] Os métodos empregados para a ruptura e extração de inclusões fluidas são complementares e na sequência como foram utilizados, constituem um meio prático de obter-se informações quanto ao conteúdo de impurezas associadas às inclusões.
- [2] O método "quench-leach" apresenta boa reprodutibilidade para inclusões de média e alta salinidade. Também apresenta menor efeito de contaminação introduzida pela matriz mineral, inclusões sólidas e manuseio da amostra, se comparado ao método "crush-leach".
- [3] O quartzo apresenta vantagens na execução dos métodos "quench-leach" e "crush-leach" devido sua alta pureza e estabilidade química. Além disto, quando submetido ao choque térmico, mostra intenso fraturamento.
- [4] A realização dos processos de ruptura e extração de inclusões fluidas pode ser monitorada pelo estudo microtermométrico, facilitando e melhor direcionando o procedimento.

- [5] Não foi possível estabelecer nitidamente os limites de aplicação do método "crush-leach", na seqüência como foi realizado. Entretanto, a julgar pelos resultados obtidos para as amostras ILH-1 e ILH-3, é provável que este método seja efetivo para amostras cujas inclusões apresentem pequenas dimensões.
- [6] Muito embora a concentração das espécies aniônicas nas soluções de lixiviação não tenha sido determinada, a comparação entre os resultados obtidos pelos métodos de extração de inclusões fluidas e por microtermometria apresentaram boa aproximação indicando assim, a validade de tais métodos.
- [7] No quartzo, as impurezas Na, K, Ca e Mg concentram-se, principalmente, em inclusões fluidas. Para amostras de alta salinidade obteve-se cerca de 85% na remoção destes alcalinos pelos métodos de extração de inclusões.
- [8] Após lixiviação aquosa das inclusões fluidas, verificou-se que as impurezas restantes para a maioria das amostras são Al, Li e Fe. Estas impurezas são relacionadas à estrutura do quartzo uma vez excluída a ocorrência de inclusões sólidas.
- [9] Para as ametistas verifica-se maiores concentrações das impurezas Fe, Na, K e Al associadas à estrutura.
- [10] Foi observado uma relação de proporcionalidade entre o conteúdo de Al e Li para as amostras de quartzo. Estas relações são mais evidentes para amostras de formações pegmatíticas.
- [11] O conteúdo de impurezas no quartzo é muito individualizado e intrinsecamente relacionado à fatores geológicos condicionantes de sua formação.

Como sugestão à continuidade deste estudo, indicamos os seguintes temas:

- [1] Avaliar o conteúdo em cloratos nas soluções de lixiviação obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" com a finalidade de incluir tais resultados no cômputo da concentração salina. A relação entre o balanceamento de carga cátion/ânion também pode ser útil como critério para avaliar a fidelidade dos métodos de lixiviação empregados.
- [2] Utilizar técnicas adicionais para a caracterização de impurezas estruturais. Desta forma seria possível definir mais precisamente o conteúdo de impurezas na estrutura e conseqüentemente, também nas inclusões fluidas.
- [3] Crescer artificialmente inclusões fluidas no quartzo e realizar idêntico procedimento de análise deste estudo, visando melhor avaliar a exeqüibilidade dos métodos "quench-leach" e "crush-leach".
- [4] Realizar a contagem de inclusões fluidas não rompidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e assim, determinar com maior precisão as taxas de lixiviação de inclusões.
- [5] Por meio de técnicas pontuais avançadas de caracterização, estudar a interface inclusão-matriz (estrutura), a fim de definir as relações entre tais estados de impurezas.
- [6] As distintas características das variedades do quartzo como ametistas, citrino e quartzo fumê, contribuem para o conhecimento das relações entre o conteúdo e centros de impurezas no quartzo. Logo, estudos neste sentido devem prosseguir.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. (1984). "Water in Minerals? A Peak in the Infrared" *J. Geophys. Res.*, 89(B6): 4050-4071.
- AINES, R.D.; KIRBY, S.H.; ROSSMAN, G.R. (1984). "Hydrogen Speciation in Synthetic Quartz" *Phys. Chem. Minerals*, 11: 204-212.
- AINES, R.D.; ROSSMAN, G.R. (1986). "Relationships between Radiation Damage and Trace Water in Zircon, Quartz and Topaz" *Am. Miner.*, 71: 1186-1193.
- ALDERTON, D.H.M.; THOMPSON, M.; RANKIN, A.H.; CHRYSOULIS, S.L. (1982). "Developments of the ICP-Linked Decrepitation Technique for the Analysis of Fluid Inclusions in Quartz" *Chemical Geology*, 37: 203-213.
- ARENDS, J.; DEKKER, A.J.; PERDOK, W.G. (1963). "Color Centers in Quartz Produced by Crushing" *Phys. Stat. Sol.*, 3: 2275-2279.
- BAKKER, R. J.; JANSEN, B. H. (1990). "Preferential Water Leakage from Fluid Inclusions by means of Mobile Dislocations". *Nature*, 345: 59-60.
- BALLMAN, A.A.; LAUDISE, R.A. (1963). "The Art and the Science of Growing Crystals - Hydrothermal Growth", J. J. Gilman ed., J. Wiley and Sons, New York, 231 - 251.
- BALITSKY, V.S.; SAMOYLOVICH, M.I.; TSINOBER, L.I.; ZUBKOVA, E.I. (1969). "Some Characteristics of the Occurrence of Germanium in Quartz Crystals" *Geochemistry International*, 6(2): 322-328.
- BALITSKY, V.S. (1977). "Growth of Large Amethyst Crystals from Hydrothermal Fluoride Solutions" *Journal of Crystal Growth*, 41: 100-102.
- BALITSKY, V.S. (1978). "Les Conditions de Formation des Améthystes et leur Croissance Artificielle" *Bull. Mineral.* 101: 383-386.
- BALITSKY, V.S.; BALITSKAYA, O.V. (1986). "The Amethyst-Citrine Dichromatism in Quartz and Its Origin" *Phys. Chem. Minerals*, 13: 415-421.

- BENY, C.; GUILHAUMOU, N.; TOURAY, J.C. (1982). "Native-Suphur-Bearing Fluid Inclusions in the CO₂-H₂S-H₂O-S system - Microthermometry and Raman Microprobe (MOLE) Analysis - Thermochemical Interpretations" *Chem. Geol.*, 37: 113-127.
- BEURLIN, H.; CASSEDANNE, J.P. (1981). "The Brazilian Mineral Resources" *Earth-Science Reviews*, 17: 177-206.
- BODNAR, R.J. (1983). "A Method of Calculating Fluid Inclusion Volumes Based on Vapor Bubble Diameters and P-V-T-X Properties of Inclusion Fluids" *Economic Geology*, 78: 535-542.
- BODNAR, R.J.; REYNOLDS, T.J.; KUEHN, C.A. (1985). "Fluid-Inclusion Systematics in Epithermal Systems" *Reviews in Economic Geology*, 2(5): 73-97.
- BOSSI, J.; CAGGIANO, W. (1974). "Contribucion a la Geologia de los Yacimientos de Amatista del Departamento de Artigas (Uruguay)" *Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*, Porto Alegre - RS, Outubro, 5: 301-318.
- BOTTRELL, S.H.; YARDLEY, B.; BUCKLEY, F. (1988). "A Modified Crush-Leach Method for the Analysis of Fluid Inclusion Electrolytes" *Bull. Mineral.*, 111: 279-290.
- BRETON, J.; GIRARDET, C. (1986). "Al-M⁺ Centers (M=Li, Na, K) in a Quartz Crystal: Potential Surfaces" *Physical Review B*, 33(12): 8748-8754.
- BRETON, J. P.; GIRARDET, C. (1988). "Theoretical Model for the Electrodiffusion of M⁺ (M= Li, Na, K) Ions in a Quartz Crystal" *Physical Review B*, 38(5): 3482-3493.
- BRICE, J.C. (1985). "Crystal for Quartz Resonators" *Rev. Mod. Phys.*, 57(1): 105-146.
- BURGUESS, J. (1978). "Metals Ions in Solution" Ellis Horwood Limited - John Wiley and Sons, England, 481p.
- BURKE, E.A.J.; LUSTENHOUWER, W.J. (1987). "The Application of a Multichannel Laser Raman Microprobe (MICRODIL-29) to the Analysis of Fluid Inclusions" *Chem. Geol.*, 61: 11-17.
- CADY, W.G. (1964). "Piezoelectricity" Volume 1, Dover Public.Inc., New York , 405p.

- CAMPBELL, D.F. (1946). "Quartz Crystal Deposits in the State of Goiás, Brazil" *Econ. Geol.*, Vol. XLI, 8: 773-790.
- CASTRO, E.C.; FERREIRA, L.A.D. AKINAGA, R.M. (1974). "Ametista no Brasil. Localização. Tipos de Jazimentos. Lavra. Reservas. Padrões de Comercialização. Exportação. Sugestão para uma Política de Preços Mínimos" *Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia*, Porto Alegre - RS, Outubro, Volume 7: 239-247.
- CHEILLETZ, A.; DUBESSY, J.; KOSZTOLANYI, C.; MASSON-PEREZ, N.; RAMBOZ, C.; ZIMMERMANN, J. (1984). "Les Fluides Moléculaires d'un Filon de Quartz Hydrothermal: Comparaison de Techniques Analytiques Ponctuelles et Globales, Contamination des Fluides Occlus par des Composés Carbonés" *Bull. Mineral*, 107: 169-180.
- CHRYSSOULIS, S.L.; RANKIN, A.H. (1988). "Decrepitometry of Fluid Inclusions in Quartz from the Guadalucazar Granite of Mexico; Principles and Application to Mineral Exploration" *Mineral Deposita*, 23: 42-49.
- COHEN, A.J. (1956). "Anisotropic Color Centers in α -Quartz. Part I. Smoky Quartz" *The Journal of Chemical Physics*, 25(5): 908-914.
- COHEN, A.J.; HASSAN, F. (1974). "Ferrous and Ferric Ions in Synthetic α -Quartz and Natural Amethyst" *Am. Miner.*, 59: 719-728.
- COHEN, A.J. (1985). "Amethyst Color in Quartz, the Result of Radiation Protection Involving Iron" *American Mineralogist*, 70: 1180-1185.
- COLLINS, P.L.F. (1979). "Gas Hydrates in CO₂-Bearing Fluid Inclusions and the Use of Freezing Data for Estimation of Salinity" *Economic Geology*, 74: 1435-1444.
- COX, R.T. (1977). "Optical Absorption of the d⁴ Ion Fe⁴⁺ in Pleochroic Amethyst Quartz" *Journal of Physics c. Solid State Physics*, 10: 4631-4643.
- CRAWFORD, J.H. Jr.; SLIFKIN, L.M. (1972). "Point Defects in Solids" Volume I - General and Ionic Crystals, Plenum Press ed., New York, London, 556p.

- CROSS, J. (1991). "Producing High-Purity Water for Laboratory Applications" *International Laboratory*, April: 29-32.
- DANA, J.D.; HURLBUT, C.S. Jr. (1969). "Manual de Mineralogia" Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 1984, Rio de Janeiro, 642p.
- DELHAYE, M.; DHAMELIN COURT, P. (1975). "Application of a new Raman Microprobe Spectrometer to Nondestructive Analysis of Sulfate and Other Ions in Individual Phases in Fluid Inclusions in Minerals" *Geochim. Cosmoch. Acta*, 43: 1907-1915.
- DENNEN, W.H. (1964). "Impurities in Quartz" *Geological Society of America Bulletin*, 75: 241-246.
- DENNEN, W.H. (1966). "Stoichiometric Substitution in Natural Quartz" *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 30: 1235-1241.
- DHAMELIN COURT, P.; BENY, J.M.; DUBESSY, J.; POTY, B. (1979). "Analyse d'Inclusions Fluides à la Microsonde MOLE à Effect Raman" *Bull. Mineral.*, 102: 600-610.
- DUBESSY, J.; AUDEOUD, D.; WILKINS, R.; KOSZTOLANYI, C. (1982). "The use of the Raman Microprobe MOLE in the Determination of the Electrolytes dissolved in the Aqueous Phase of Fluid Inclusions" *Chem. Geol.*, 37:137-150.
- DUBESSY, J.; GEISLER, D.; KOSZTOLANYI, C.; VERNET, M. (1982). "The Determination of Sulphate in fluid Inclusions using the MOLE Raman Microprobe. Application to a Keuper Halite and Geochemical Consequences" *Geochim. Cosmoch. Acta*, 47: 1-10.
- EICHHOLZ, G.G.; NAGEL, A.E.; HUGHES, R.B. (1965). "Adsorption of Ions in Dilute Aqueous Solutions on Glass and Plastic Surface". *Analytical Chemistry*, 37 (7): 863-868.
- FARIA, A. (1985). "Geologia do Domo de Cristalina Goiás" *Revista Brasileira de Geociências*, 15: 231-240.
- FERRIS, A.P.; JEPSON, W.B.; SHAPLAND, R.C. (1970). "Evaluation and Correction of Interference between Aluminium, Silicon and Iron in Atomic-absorption Spectrophotometry" *Analyst*, 95: 674-678.
- FRIEDMAN, I. (1953). "Deuterium Content of Natural Water and other Substances" *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 4: 89-103.

- FRONDEL, C. (1962). "The System of Mineralogy - Silica Minerals" Vol. 3, J. Wiley and Sons Inc., 7^a ed., New York, 334p.
- FUJIKAWA, K. (1985). "Inclusões Fluidas: Métodos Usuais de Estudo e Aplicações". *Contribuição a Geologia e a Petrologia, SBGM*, 29-44.
- GRIFFITHS, J.H.E.; OWEN, J.; WARD, I.M. (1955). "Magnetic Resonance in Irradiated Diamond and Quartz" *Rept. of Conf. Defects in Crystalline Solids 1954 (Phys. Soc. London)*: 81-87.
- GUIDICINI, G.; CAMPOS, J.O. (1968). "Notas sobre a Morfogenese dos Derrames Basálticos". *Boletim da SBG*, 17(1): 15-28.
- GUZZO, P.L. (1992). "Caracterização de Impurezas Estruturais e de Centros de Defeitos Relacionados ao Al e OH no Quartzo Natural" *Tese de Mestrado FEM/UNICAMP, Campinas - SP*, 116p.
- GUZZO, P.L.; ARRUDA, A.C.F. (1992). "Estudo dos Efeitos da Radiação em Centros de Impurezas do Quartzo Natural" *Anais do Simpósio Franco-Brasileiro de Ciência dos Materiais, Ouro Preto - MG*, 16 a 21 de Março.
- HALL, W.E.; FRIEDMAN, I. (1963). "Composition of Fluid Inclusions, Cave-in-Rock Fluorite District, Illinois, and Upper Mississippi Valley Zinc-Lead District" *Economic Geology*, 58: 886-911.
- HALL, W.E.; FRIEDMAN, I.; NASH, J.T. (1974). "Fluid Inclusion and Light Stable Isotope Study of the Climax Molybdenum Deposits, Colorado" *Economic Geology*, 69: 884-901.
- HALLS, D.J.; TOWNSHEND A. (1966). "A Study of some Interferences in the Atomic Absorption Spectrophotometry of Magnesium" *Anal. Chim. Acta*, 36: 278-285.
- HASSAN, F.; COHEN, A.J. (1974). "Biaxial Color Centers in Amethyst Quartz" *American Mineralogist*, 59: 709-718.
- HAYNES, F.M. (1985). "Determination of Fluid Inclusion Compositions by Sequential Freezing" *Economic Geology*, 80: 1436-1439.
- HAYNES, F.M.; STERNER, S.M.; BODNAR, R.J. (1988). "Synthetic Fluid Inclusions in Natural Quartz. IV. Chemical Analyses of Fluid Inclusions by SEM/EDA: Evaluation of Method" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 969-977.

- HEGGIE, M.I. (1982). "A Molecular Water Pump in Quartz Dislocations". *Nature*, 355: 337-339.
- HOFF, R.T.; RHINES, F.N. (1968). "Quantitative Microscopy" McGraw-Hill ed., New York.
- HOLDEN, E.F. (1925). "The Cause of Color in Smoky Quartz and Amethyst" *American Mineralogist*, 10(9): 203-252.
- HOLLISTER, L.S.; BURRUSS, R.C. (1976). "Phase Equilibria in Fluid Inclusions from the Khtada Lake Metamorphic Complex". *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 40: 163-175.
- HOSAKA, M.; TAKI, S. (1983). "Hydrothermal Growth of Amethyst and Citrine in NaCl and KCl Solutions" *Journal of Crystal Growth*, 64: 572-576.
- HUMMEL, D.C.A.; SUZUKI, C.K. (1987). "Estimativa do Volume de Solução das Microcavidades e Concentração de Metais Alcalinos em Lascas de Quartzo" *Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília-DF, 24 a 27 de Maio, Volume I*, 443-472.
- HUMMEL, D.C.A. (1989). "Defeitos e Impurezas em Quartzo e Purificação por Processos de Lixiviação" *Tese de Mestrado FEM/UNICAMP, Campinas - SP.*, 328p.
- HURAI, V.; STRESKO, V. (1987). "Correlation between Quartz Crystal Morphology and Composition of Fluid Inclusions as Inferred from Fissures in Central Slovakia (CZECHOSLOVAKIA)" *Chemical Geology* 61: 225-239.
- HWANG, J.Y.; SANDONATO, L.M. (1989). "Some Chemical Interferences of Calcium in Atomic Absorption Spectrophotometry" *Anal. Chim. Acta*, 48: 188-191.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F. (1986). "Manuscripts for Technical Training in UNICAMP-JICA Cooperative Research", IFGW - UNICAMP, Campinas - SP., 147p.p.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; SUZUKI, C.K.; OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; SHINOHARA, A.H.; (1986). "Characterization of Brazilian Lascas from Various Regions and Their Use for Synthetic Quartz Growth - Part I : Lascas Study" *Proc. 40th Ann. Symp. on Frequency Control*, 39 - 46.

- IWASAKI, H.; IWASAKI, F. (1986). "Manuscripts for Technical Training in UNICAMP-JICA Cooperative Research", IFGW - UNICAMP, Campinas - SP., 147p.
- IWASAKI, H.; OLIVEIRA, V.A.R. (1990). "Tecnologia para Análises de Impurezas em Quartzo do Brasil", *Relatorio Tecnico Unicamp - JICA*, 123p.
- IWASAKI, H. (1990). "The Research for Utility of Low Grade Quartz Resources in Brazil", *Pers. Com.*, 7p.
- IWASAKI, H.; IWASAKI, F.; OLIVEIRA, V.A.R.; HUMMEL, D.C.A.; PASQUALI, M.A.; GUZZO, P.; WATANABE, N.; SUZUKI, C.K. (1991). "Impurity Contents Characterization of Brazilian Quartz Lascas" *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (7): 1489 - 1495.
- JEFFERY, P.G.; HUTCHISON, D. (1983). "Chemical Methods of Rock Analysis" 3a ed., Pergamon Press, Oxford, UK, 379p.
- JUCHEM, P.L.; HOFMEISTER, T.; DE BRUM, T.M.M. (1987). "Ágata e Ametista no Rio Grande do Sul". *Atas do III Simposio Sul-Brasileiro de Geologia*, Curitiba -PR, V.2: 601-613.
- KAMILLI, R.J.; OHMOTO, H. (1977). "Paragenesis, Zonig, Fluid Inclusion, and Isotopic Studies of the Finlandia Vein, Colqui District, Central Peru" *Economic Geology*, 72: 950-982.
- KATS, A. (1962). "Hydrogen in α -Quartz" *Philips Res. Repts.*, 17: 113-195, 201-279.
- KHETCHIKOV, L.N.; BALITSKII, V.S.; GASPARYANTS, N.R. (1966). "Possible Determination of Chemical Composition and Concentration of Mineralizing Solutions from the Chemical Composition of Gas-Liquid Inclusions in Minerals" *Akad. Nauk SSSR Doklady*, 168(5): 1179-1182.
- KINNUNEN, K.A. (1989). "Determination of Total Contents of Fluid Inclusions in Quartz using Modal Analysis: Examples from Proterozoic Rocks and Ore Deposits in Finland" *Bull. Geol. Soc. Finland*, 61(2): 197-208.
- KONNO, H. (1965). "On the Relations between Colors and Trace Elements of Smoky Quartz, Amethyst and Rose Quartz", *Tohoku University - Scientific Report*, Vol. III, 9: 313-345.

- KOSTA, L. (1982). "Contamination as a Limiting Parameter in Trace Analysis" *Talanta*, 29: 985-992.
- KOZLOWSKI, A. (1984). "Calcium-Rich Inclusion Solutions in Fluorite from the Strzegom Pegmatites, Lower Silesia" *Acta Geologica Polonica*, 34(1-2): 131-137.
- LANGMYHR, F.J.; PAUS, P.E. (1968). "The Analysis of Inorganic Siliceous Material by Atomic Absorption Spectrophotometry and the Hydrofluoric acid Decomposition Technique. Part I. The Analysis of Silicate Rocks" *Anal. Chim. Acta*, 43:392-408.
- LEHMANN, G. (1975). "On the Color Centers of Iron in Amethyst and Synthetic Quartz" *American Mineralogist*, 60: 335-337.
- LEHMANN, G. (1987). "Defects in Minerals" *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 14: 307-317.
- LEROY, J. (1979). "Contribution à l'étalonnage de la Pression Interne des Inclusions Fluides lors de leur Décrépitation" *Bull. Mineral.*, 102: 584-593.
- LIPSON, H.G.; KAHAN, A. (1985). "Infrared Characterization of Aluminum and Hydrogen Defect Centers in Irradiated Quartz" *J. Appl. Phys.*, 58(2): 963-970.
- LISITSYN, A.E. (1961). "Preparation of Aqueous Extracts of Minerals Containing Liquid and Gaseous Inclusions" *Byull. Nauchno-Tekhn. Inf., Min. Geol., Okhrany Nedr, SSSR*, 3(31): 81-82. Ref. Roedder (1972).
- MARTINI, G.; SPINOLO, G.; VEDDA, A. (1987). "Defects Dynamics in As-Grown and Electrodiffused Quartz: An Interpretation of the Predose Effect" *J. Appl. Phys.*, 61(7): 2486-2488.
- MASCHMEYER, D.; NIEMANN, K.; HAKE, H.; LEHMANN, G.; RAUBER, A. (1980). "Two Modified Smoky Quartz Centers in Natural Citrine" *Phys. Chem. Min.*, 6: 145-156.
- MASCHMEYER, D.; LEHMANN, G. (1983). "New Hole Centers in Natural Quartz" *Phys. Chem. Minerals*, 10: 84-88.
- MEUNIER, A.; FORMOSO, M.L.L.; PATRICK, P.; CHIES, J.O. (1988). "Altération Hydrothermale de Roches Volcaniques liée à la Genèse des Améthistes - Bassin du Paraná - sud du Brésil" *Geochimica Brasiliensis*, 2(2): 127-142.

- MOISEYEV, B.M.; MEL'NIKOV, P.V. (1986). "Paleodosimetric Properties of Al-O⁻ Centers in Quartz" *Geokhimiya*, 11: 1588-1595.
- NAUMOV, G.B.; MIRONOVA, O.F.; SAVELL'YEVA, N.I.; DANILOVA, T.V. (1984). "Concentration of Uranium in Hydrothermal Solution Obtained from Fluid Inclusion Studies" *Dokl. Akad. Nauk, SSR*, 279: 1486-1488.
- NUTTALL, R.H.D.; WEIL, J.A. (1980). "Two Hydrogenic Trapped-Hole Species in α -Quartz" *Solid State Communications*, 33: 99-102.
- NUTTALL, R.H.D.; WEIL, J.A. (1981). "The Magnetic Properties of the Oxygen-Hole Aluminum Centers in Crystalline SiO₂.I.(AlO₄)⁰" *Can. J. Phys.*, 59: 1696-1708.
- PADILHA, A.F.; AMBROZIO, F.F. (1986). "Técnicas de Análise Microestrutural" Hemus ed., São Paulo.
- PASQUALI, M.A.; IWASAKI, H.; SUZUKI, C.K. (1990). "Metodologia Aplicada à Separação de Diferentes Estados de Impurezas no Quartzo" *Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro - SP, 10 a 14 de Dezembro, Volume 2, 652 - 655.
- PASQUALI, M.A.; SILVA, D.; ARRUDA, A.C.F. (1992). "Estados de Impurezas no Quartzo Natural e Ametista: Um Estudo Comparativo" *Anais do Simposio Franco-Brasileiro de Ciencia dos Materiais*, Ouro Preto - MG, 16 a 21 de Março, 22p.
- PASTERIS, J.D.; WOPENKA, B.; SEITZ, J.C. (1987). "Practical Aspects of Quantitative Laser Raman Microprobe Spectroscopy for the Study of Fluid Inclusions" *Geochem. Cosmoch. Acta*, 52: 979-988.
- PATERSON, M.S. (1982). "The Determination of Hydroxyl by Infrared Absorption in Quartz, Silicate Glass and Similar Materials" *Bull. Mineral.*, 105: 20 - 29.
- PAVLISHIN, V.I.; MAZYKIN, V.V.; MATYASH, I.V.; VOZNYAK, D.K. (1978). "Variations in the Proportion of Substitutional Aluminum during Growth of a Quartz Crystal" *Geokhimiya*, 2: 266-275.

- PÉCHER, A.; BOULLIER, A. M. (1984). "Évolution à Pression et Température Élevées d'Inclusions Fluides dans un Quartz Synthétique" *Bulletin de Mineralogie*, 107(2): 139-153.
- PLATA, J.; BRETON, J.; GIRARDET, C. (1988). "Theoretical Mode for the Electrodifussion of M^+ ($M=Li, Na, K$) ions in a Quartz Crystal" *Physical Review B*, 38(5), 3842-3493.
- POTY, B.P. (1969). "La Croissance des Cristaux de Quartz dans les Filons sur L'Exemple du Filon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des Filons du Massif du Mont-Blanc" *Tese Univ. of Nancy I*, Publ. Sciences de la Terre, No 17, Nancy, France, 162p.
- POTY, B.P.; STALDER, H.A.; WEISBROD, A.M. (1974). "Fluid Inclusions Studies in Quartz from Fissures of Western and Central Alps" *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 54: 717-752.
- PRICE, W. J. (1985). "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption" Wiley & Heyden Publication, Chichester - UK, 392p.
- RAMAKRISHNA, T.V.; WEST, P.W.; ROBINSON, J.W. (1968). "The Determination of Calcium and Magnesium in Acetylene Flames" *Anal. Chim. Acta*, 40: 347-350.
- REEVES, R.D.; BROOKS, R.R. (1978). "Trace Element Analysis of Geological Materials" - Chemical Analysis, Vol. 51, John Wiley and Sons ed., New York, 421p.
- RICE, T.D. (1977). "Comparison of Dissolution Methods for the Determination of Potassium in Rocks and Minerals by Atomic Absorption Spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, 91: 221-228.
- ROBINSON, B.W.; OHMOTO, H. (1973). "Mineralogy, Fluid Inclusions, and Stable Isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu Deposits, Northwest Territories, Canada" *Economic Geology*, 68: 635-656.
- ROEDDER, E. (1968). "Technique for the Extraction and Partial Chemical Analysis of Fluid-Filled Inclusions from Minerals" *Economic Geology*, 53(3): 236-260.
- ROEDDER, E. (1963). "Studies of Fluid Inclusions II: Freezing Data and their Interpretation" *Economic Geology*, 58(2): 167-211.

- ROEDDER, E.; INGRAM, B.; HALL, W.E. (1963). "Studies of Fluid Inclusions III: Extraction and Quantitative Analysis of Inclusions in the Milligram Range" *Economic Geology*, 58: 353-374.
- ROEDDER, E. (1972). "Composition of Fluid Inclusions" *Data of Geochemistry*, Capítulo JJ, USGS, paper 440-JJ, Michael Fleisher ed., 6a ed., Washington, 164p.
- ROEDDER, E. (1977). "Fluid Inclusions as Tools in Mineral Exploration" *Economic Geology*, 72: 503-525.
- ROEDDER, E. (1984). "Fluid Inclusions", *Reviews in Mineralogy - Volume 12*, Mineralogical Society of America, Michigan, 646p.
- ROEDDER, E. (1990). "Fluid Inclusion Analysis - Prologue and Epilogue" *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 54: 498-507.
- ROSASCO, G.J.; ETZ, E.S. (1977). "The Raman Microprobe: a new Analytical Tool" *Research and Development*, 28: 20-35.
- ROSASCO, G.J.; ROEDDER, E. (1979). "Application of a New Raman Microprobe Spectrometer to Nondestructive Analysis of Sulfate and Other Ions in Individual Phases in Fluid Inclusions in Minerals" *Geochim. Cosmoch. Acta*, 43: 1907-1916.
- RYE, R.O.; HAFFTY, J. (1969). "Chemical Composition of the Hydrothermal Fluids Responsible for the Lead-Zinc Deposits at Providencia, Zacatecas, Mexico" *Economic Geology*, 64: 629-643.
- SAHA, P.; BANDYOPADHYAY, T. (1979). "Alpha-Quartz 2. Crystal Chemistry, and Nature and Distribution of Impurities" *Bull. Mater. Sci.*, 1(2): 79-93.
- SCHMIDT-MUMM, A. (1991). "Low Frequency Acoustic Emission from Quartz upon Heating from 90 to 610°C" *Phys. Chem. Minerals*, 17: 545-553.
- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. (1984). "Geologia do Brasil" DNPM-MME, Brasília, DF, 501p.
- SCOTT, H.S. (1948). "The Decrepitation Method Applied to Minerals with Fluid Inclusions" *Economic Geology*, 48: 637-654.
- SHEPHERD, T.J.; RANKIN, A.H.; ALDERTON, D.H.M. (1985). "A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies" Blackie ed., London, 230p.

- SHINOHARA, A.H. (1988). "Trace Elements and their Address in Graded Brazilian Lascas from Different Localities" Tohoku University, Com. Pes., 33p.
- SMITH, F.G.; PEACH, P.A. (1949). "Apparatus for the Recording of Decrepitation in Minerals" *Economic Geology*, 44: 449-451.
- SMITH, F.G.; LITTLE, W.M. (1953). "Sources of Error in the Decrepitation Method of Study of Liquid Inclusions" *Economic Geology*, 48: 233-237.
- SORBY, H.C. (1858). "On the Microscopic Structure of Crystals Indicating the Origin of Minerals and Rocks" *Quart. Journ. Geol. Soc., London*, 14(1): 463-500.
- STAVROV, O.D.; MOISEYEV, B.M.; RAKOV, L.T. (1978). "Relation between Content of Alkali Metals and Concentration of Aluminim Centers in Quartz" *Geokhimiya*, 3: 333-339.
- STEGGER, P.; LEHMAN, G. (1980). "The Structures of Three Centers of Trivalent Iron in α -Quartz" *Phys. Chem. Minerals*, 16: 401-407.
- STENINA, N.G.; BAZAROV, L.Sh.; SHCHERBAKOVA, M.Ya.; MASHKOVTSSEV, R.I. (1984). "Structural State and Diffusion of Impurities in Natural Quartz of Different Genesis" *Phys. Chem. Minerals*, 10: 180-186.
- STENINA, N.G.; SOTNIKOV, V.I.; KOROLYUK, V.N.; KOVALEVA, L.T. (1988). "Microstructural Features of Hydrothermal Vein Quartz as an Indicator of Mineralization". *Geokhimiya*, 5: 641-653.
- STEPHENSON, T.E. (1952). "Sources of Error in the Decrepitation Method of Study of Liquid Inclusions" *Economic Geology*, 47: 743-749.
- THOMPSON, M.; RANKIN, A.H.; WALTON, S.J.; HALLS, C.; FOO, B.N. (1980). "The Analysis of Fluid Inclusions Decrepitate by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: An Exploratory Study" *Chemical geology*, 30: 121-133.
- TORIKAI, D. (1990). "Estudos Experimentais de um Processo de Moagem de Lascas de Quartzó e as Características de Fusão em 'Quartz Glass'" *Tese de Mestrado FEM/UNICAMP, Campinas - SP.*

- TRENT, D.J.; SLAVIN W. (1964). "Determination of Various Metals in Silicate Samples by Atomic Absorption Spectrophotometry" *Atomic Absorption News Letter*, 3: 118-125.
- TRINDADE, C. (1943). "O Quartzo em Cristalina - Estado de Goiás" *Mineracao e Metalurgia*, Vol VI, 36: 267-272.
- VARIAN - CATÁLOGO: "Analytical Methods for Flame Spectroscopy" (1978). Publicação No. 85-100000-00 - VARIAN Techtron Pty. Ltd. - Australia.
- VARMA, A. (1982). "CRC Handbook of Atomic Absorption Analysis" Volume 1, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 47p.
- WEAST, R.C. (1986-1987). "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press, Inc., 67a ed., Florida.
- WEIL, J.A. (1976). "The Aluminum Centers in α -Quartz" *Rad. Effects*, 26: 261 - 265.
- WEIL, J.A. (1984). "A Review of Electron Spin Spectroscopy and Its Application to the Study of Paramagnetic Defects in Crystalline Quartz" *Phys. Chem. Miner.*, 10: 149 - 165.
- WOPENKA, B.; PASTERIS, J.D. (1986). "Limitations to Quantitative Analysis of Fluid Inclusions in Geological Samples by Laser Raman Microprobe Spectroscopy" *Appl. Spectrosc.*, 40: 144-151.
- YOSHIYAGAWA, M; IKEDA, Y. (1974). "High Pure Quartz Powder" (NIPPON STEEL GLASS CO. LTDA). *Japan Kokai* 76 28 596 (C1C01B33/12), 10 Mar. 1976, *Appl.* 74/101, 638, 03 Sept. 1974, 3p (C.A. 85: 35183u, 1976).
- ZAKHARCHENKO, A.I. (1960). "Study of Liquid Inclusions in Quartz" *L'vov. Geol. Obshch. Mineralog. Sbornik*, 4: 167-187.
- ZIEF, M.; MITCHELL, J.W. (1976). "Contamination Control in Trace Element Analysis" *Chemica Analysis*, Vol.47, John Wiley & Sons, 262p.

APÊNDICE 1

TÉCNICAS ANALÍTICAS

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

MICROTERMOMETRIA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta técnica foi utilizada para a determinação dos seguintes elementos, Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al. As amostras analisadas compreendem as soluções de lixiviação obtidas pelos métodos "quench-leach" e "crush-leach" e ainda, a amostra de quartzo em grãos solubilizada, após ter sido submetida aos processos de lixiviação citados.

O equipamento utilizado para as medidas foi um espectrofotômetro duplo feixe SHIMADZU, modelo AA-670.

As condições operacionais encontram-se na Tabela A1.1. Para todas análises realizadas foram preparadas curvas de calibração contendo no mínimo cinco pontos, obtidas a partir de soluções-padrão grau ultra-puro, contendo o sal do metal em meio estabilizado, na concentração original de 1000 ppm. Para cada elemento é mostrado na Tabela A1.2, a série de concentrações mantidas para a construção da curva de calibração onde observa-se melhores condições de linearidade. Aspectos como sensibilidade, precisão e rápida resposta em análises de rotina, fazem da espectrofotometria de absorção atômica um dos métodos analíticos mais empregados, especialmente para a determinação de elementos metálicos. É mais sensível para aqueles elementos cujo comprimento de onda característico é menor que 350 nm. Logo, na Tabela A1.1, a disposição segue a ordem decrescente com relação a tal parâmetro.

É comum a ocorrência de interferências nas análises por espectroscopia de absorção atômica. Necessariamente, não se traduzem em erro, desde que sejam aplicadas correções adequadas para minimizar ou suprimir tais ocorrências. A interferência é um efeito que muda o número de átomos no estado fundamental na chama, e conseqüentemente, a absorção. Amostras de composição complexa e variável, comparadas com padrões que não apresentem composição similar, podem induzir a interferências definidas como efeitos de matriz. Logo, deve-se ter a certeza que ambos, amostras e padrões, tenham idênticas condições de reação na chama.

Os fenômenos de interferência podem ser genericamente definidos como interferência física ou interferência química, de acordo com os aspectos que apresentam (PRICE, 1985; VARMA, 1982). Se a amostra em análise contém um composto termicamente estável com o elemento de interesse e que não seja totalmente decomposto pela energia da chama, ocorre interferência química por dissociação incompleta dos compostos. Consequentemente, o número de átomos na chama capaz de absorver a radiação será reduzido.

As interferências químicas podem normalmente ser superadas ou controladas por:

- operação com chama de temperatura mais alta;
- adição de um agente de liberação sobre a solução amostra, relaxador;
- adição de um elemento mais facilmente ionizável, tampão de ionização.

Como exemplo, temos a influência do fosfato na determinação do cálcio. Este composto é termicamente estável em chamas ar-acetileno. A fim de corrigir esta interferência, pode-se adicionar uma grande concentração de lantânio ou operar com chama óxido nítrico-acetileno. Na adição de lantânio, ocorre a reação preferencial com o fosfato, liberando assim o cálcio independentemente da quantidade de fosfato presente na solução-amostra. De outra forma, a decomposição do fosfato de cálcio é assegurada à temperaturas mais elevadas, o que representa uma outra possibilidade para corrigir este efeito de interferência. Entretanto, as chamas a altas temperaturas podem causar apreciável ionização do elemento a ser analisado, reduzindo o número de átomos no estado fundamental. Para controlar a ionização do elemento de interesse é necessário adicionar um outro elemento de menor potencial de ionização. Geralmente, alguns metais alcalinos (K, Rb, Cs) são empregados para este propósito.

Como verificado na literatura de referência, para os elementos analisados ocorre principalmente interferência devido a ionização na temperatura de chama selecionada ou então, reação preferencial com algum composto presente em solução (PRICE, 1985).

Verificamos por meio de alguns testes, a influência dos efeitos de interferência química, uma vez que são as mais frequentes em absorção atômica e devido às características próprias das soluções analisadas.

Para estes testes foram preparadas soluções contendo o elemento de interesse em meio simples, ou seja, meio contendo somente o sal do metal em água destilada-deionizada, por vezes estabilizado em ácidos como, HCl e HNO₃. Estas soluções foram preparadas a partir de soluções-padrão estoques, grau ultra-puro, logo, foram diluídas para a concentração desejada. As interferências foram avaliadas adicionando-se sais de Cs, K e La, grau ultra-puro, nas concentrações de 1000 e 5000 ppm e ainda, alternativamente, utilizado chama redutora de óxido nitroso-acetileno. Os resultados assim obtidos foram comparados com aqueles para os quais nenhuma correção fora aplicada.

As Tabelas A1.3 a A1.8 mostram os resultados para os elementos Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Fe e Al. Foram analisadas soluções com três concentrações distintas de cada elemento, sendo as respectivas curvas, Figuras A1.1 a A1.4, correspondentes a média de três análises realizadas em dias distintos. Excessão para Mn, Fe e Al.

Os elementos Na e K são parcialmente ionizados na temperatura da chama ar-acetileno, $T=2300^{\circ}\text{C}$ (PRICE, 1985). A variação na sensibilidade, verificada nas Figuras A1.1 e A1.2 é devida a adição na solução-amostra de um elemento de menor potencial de ionização. Para o sódio, o potencial de ionização é de 5.14 eV, logo a adição de potássio, 4.34 eV, inibe a ionização do sódio, aumentando significativamente a absorção. Identicamente, a adição de Cs (3.87 eV) par a correção do K. Verifica-se expressiva diferença na absorção do potássio.

De um modo geral, as interferências na detecção do Ca e Mg ocorrem devido a combinação dos átomos do elemento com um composto, formando moléculas não-dissociáveis nas condições de análise (TRENT e SLAVIN, 1964). Observa-se, por meio da análise da Tabela A1.5 e Figura A1.3

que a chama óxido nitroso-acetileno aumenta sensivelmente a absorção do cálcio. Interferências químicas nas determinações de cálcio e magnésio, tem sido avaliadas por inúmeros autores. HALLS e TOWNSHEND (1966) verificam a depressão do Mg em presença de ânions como SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , e de cátions H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} . Propõe mecanismos para as reações de interferência a partir de sais de Mg formados pelos ânions citados e da mesma forma, em meio complexo, a partir dos cátions. HWANG e SANDONATO (1969) estudaram a interferência catiônica e aniônica para o cálcio. Concluem que o efeito depressivo decresce na ordem: $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, mesmo alterando as condições da chama. Verificam ainda que elementos como ferro e alumínio, causam uma diminuição na absorção do cálcio, independentemente do tipo de chama empregado. Já os elementos Na, K e Mg, praticamente não alteram a absorção do cálcio. Da mesma forma, RAMAKRISHNA et alii (1968), estudaram a influência de cátions e ânions na detecção do cálcio e magnésio em chamas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. Verificam que as interferências químicas diminuem com a utilização da chama óxido nitroso-acetileno, não sendo satisfatoriamente resolvidas no caso da presença de metais alcalinos de igual ou maior valência. Propõe o emprego de inibidores para tais efeitos, como SrCl_2 .

Reagentes como cloreto de lantânio e estrôncio, tem sido amplamente empregados na determinação de cálcio e magnésio por espectroscopia de absorção atômica. São, por excelência, corretores de interferência química, denominados relaxadores.

No item 3.3.4 do corpo da dissertação, comentamos o trabalho de BOTTRELL et alii (1988). Estes pesquisadores fazem uso de sais de lantânio como inibidores de efeitos de adsorção, causados principalmente devido a moagem da amostra. É freqüente a introdução de espécies catiônicas para tal propósito (ROEDDER, 1972).

Os autores citados, realizam análises por espectroscopia de absorção atômica para a determinação de cálcio e magnésio, porém não fazem qualquer menção ao fato de que os resultados obtidos possam ter sido corrigidos pela adição de lantânio, devido a efeitos de interferência química comentados anteriormente. Absolutamente, não exclui-se a possibilidade também, do efeito do lantânio na correção da adsorção. No entanto, é preciso definir limites para que efetivamente, a diferença analítica observada possa ser atribuída a um ou a outro efeito.

Nas condições nos quais foram realizados os testes, nenhuma variação foi observada na absorbância dos elementos Mn, Fe e Al. FERRIS *et alii* (1970), avaliam efeitos de interferência química entre os elementos alumínio, ferro, e silício, empregando a chama ar-acetileno para as determinações de Fe e óxido nitroso-acetileno para as determinações de Al e Si. Na determinação do alumínio, verificam que o silício tem um efeito depressivo por propiciar a formação de compostos refratários e o ferro, até concentrações de 50 ppm, não interfere na análise. Para o silício, ambos ferro e alumínio alteram a absorção, devido a supressão da ionização de átomos de Si na chama. Na presença de átomos de Si e Al, a detecção do Fe sofre um intenso efeito depressivo, tanto maior, quanto maior a concentração de Fe. Atribuem a interferência, à formação de compostos refratários na chama como silicatos, óxidos,... Para análises de soluções de composição binária, isenta de átomos de Si, comprovam a interferência do Al sobre o Fe.

A influência do silício na detecção do alumínio tem registro em várias publicações (PRICE, 1985; VARIAN, 1978). Logo, a dissolução completa da matriz mineral de silício é fundamental na análise de impurezas em quartzo e silicatos.

Além dos efeitos de interferência que devem ser cuidadosamente avaliados, outro aspecto de fundamental importância nas análises por espectroscopia de absorção atômica refere-se ao intervalo ótimo de concentração do elemento para a realização das medidas. Livros textos e catálogos comumente trazem, especificadamente, a faixa ótima de trabalho. De um modo geral, estes intervalos são estabelecidos tendo-se em conta o comprimento de onda selecionado, a largura da faixa espectral e a partir daí, estabelecendo o intervalo de menor erro analítico que em geral é definido na faixa entre 0.2 a 0.7 de absorbância, para qualquer elemento.

Tabela A1.1 - Espectroscopia de Absorção Atômica -
Condições Operacionais

Elemento	Parâmetros do Instrumento			Condições de atomização (chama)		
	λ (nm)	HCL (mA)	band pass (nm)	Composição	Vazão (l/min)	
					O	C
Fe	248.3	8	0.2	ar-acetileno	8.0	2.0
Mn	279.5	5	0.4	ar-acetileno	8.0	1.9
Mg	285.2	4	0.5	ar-acetileno	8.0	1.6
Al	309.3	4	0.5	óxido nitroso-acetileno	6.5	7.0
Ca	422.7	6	0.3	óxido nitroso-acetileno	6.5	6.6
Na	589.0	6	0.5	ar-acetileno	8.0	1.6
Li	670.7	4	0.5	ar-acetileno	8.0	1.6
K	766.5	5	0.5	ar-acetileno	8.0	1.9

HCL: lâmpada de cátodo ôco

"band pass": largura da faixa espectral isolada

O: oxidante

C: combustível

Obtenção dos resultados:

- representam a média de duas determinações;
- tempo de integração para processamento do sinal = 6''

Queimador:

- comprimento da fenda: 10 cm para a chama ar-C₂H₂;
5 cm para a chama N₂O-C₂H₂
- largura proporciona uma chama de 0.5 mm

Tabela A1.2 - Concentração das Soluções-Padrão
 Curvas de Calibração

Elemento	CONCENTRAÇÃO (ppm)				
	S1	S2	S3	S4	S5
Na	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
K	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Ca	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Mg	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Li	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Mn	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Fe	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Al	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

Soluções originais: 1000 ppm

Na: NaCl em 0.02 N HCl
 K: KCl em 0.02 N HCl
 Ca: CaCl₂ em 1 N HCl
 Mg: MgCl₂ em 0.02 N HCl
 Li: LiCl em 0.01 N HCl
 Mn: MnCl₂ em 0.02 N HCl
 Fe: FeCl₃ em 0.1 N HCl
 Al: AlCl₃ em 1 N HCl

Tabela A1.3 - Efeito da adição de K na absorbância do Na

Na	ABSORBÂNCIA					
CHAMA REAGENTE	AR + C ₂ H ₂ --			AR + C ₂ H ₂ KCl		
CONCENTRACAO (ppm)	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Determinação 1ª	0.208	0.813	1.331	0.332	0.927	1.450
2ª	0.201	0.775	1.291	0.324	0.889	1.375
3ª	0.192	0.778	1.323	0.330	0.901	1.389
Média	0.200	0.792	1.315	0.329	0.906	1.405
Desvio Padrão	0.008	0.019	0.021	0.004	0.019	0.040

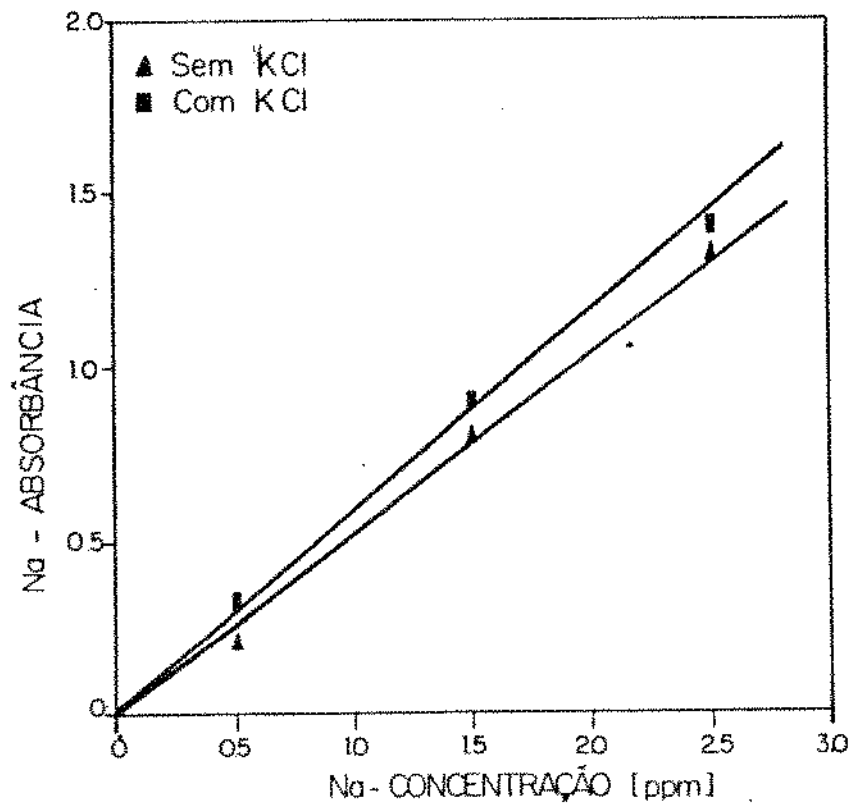


Figura A1.1 - Variação na Absorbância do Na devido a adição de KCl

Tabela A1.4 - Efeito da adição de Cs na absorbância do K

K	ABSORBÂNCIA					
CHAMA REAGENTE	AR + C ₂ H ₂ --			AR + C ₂ H ₂ CsCl		
CONCENTRAÇÃO (ppm)	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Determinação 1ª	0.108	0.487	0.913	0.320	0.992	1.470
2ª	0.101	0.479	0.872	0.318	0.909	1.472
3ª	0.103	0.435	0.834	0.256	0.746	1.194
Média	0.104	0.467	0.873	0.298	0.869	1.379
Desvio Padrão	0.004	0.028	0.040	0.036	0.098	0.160

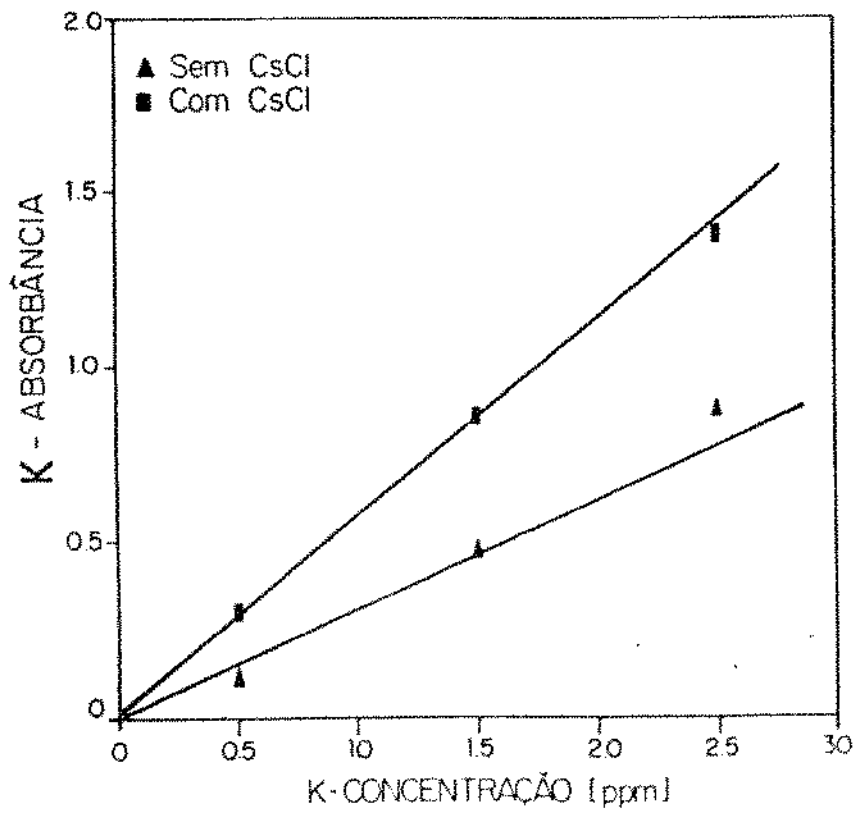


Figura A1.2 - Variação na Absorbância do K devido à adição do CsCl

Figura A1.2 - Variação na Absorbância do K devido à adição do CsCl

Tabela A1.5 - Efeito da utilização da chama $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$
na absorbância do Ca

Ca	ABSORBÂNCIA					
	AR + C_2H_2			$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$		
	--			--		
CHAMA REAGENTE	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
CONCENTRAÇÃO (ppm)	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Determinação						
1ª	0.036	0.108	0.177	0.110	0.377	0.624
2ª	0.031	0.089	0.148	0.129	0.370	0.610
3ª	—	—	—	0.139	0.397	0.649
Média	0.034	0.099	0.163	0.126	0.381	0.628
Desvio Padrão	0.004	0.013	0.021	0.015	0.014	0.020

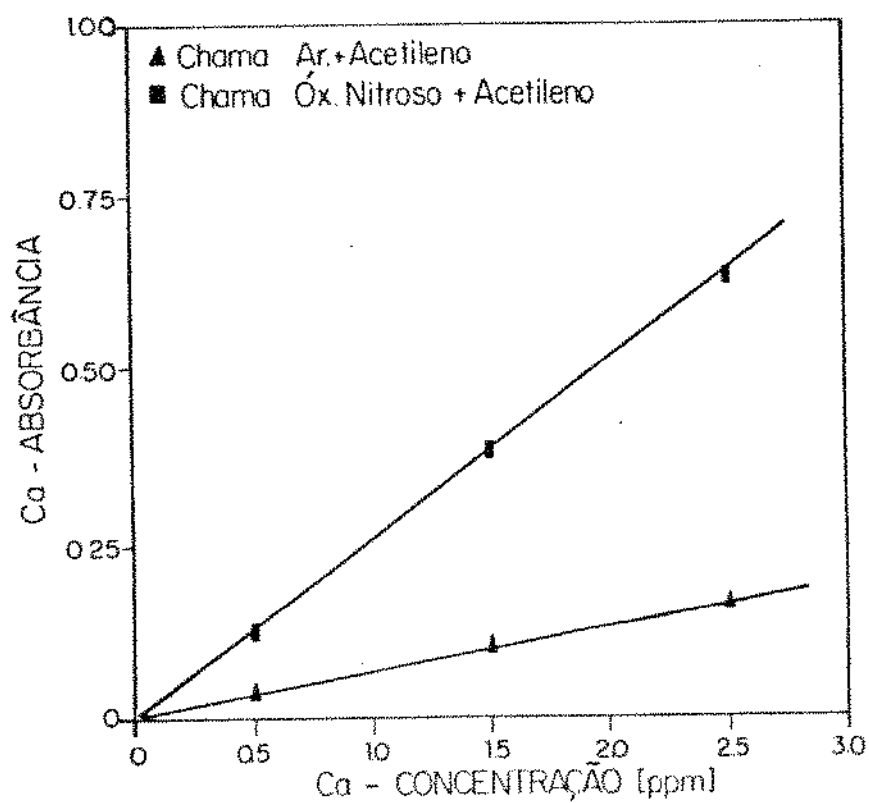


Figura A1.3 - Variação na Absorbância do Ca devido a
utilização da chama $\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$

Tabela A1.6 - Efeito da adição de La na absorvncia do Mg

Mg	ABSORVNCIA					
CHAMA REAGENTE	AR + C ₂ H ₂ --			AR + C ₂ H ₂ La ₂ O ₃		
CONCENTRACO (ppm)	0.2	0.6	1.0	0.2	0.6	1.0
Determinação 1*	0.209	0.685	1.105	0.302	0.852	1.268
2*	0.205	0.664	1.066	0.304	0.857	1.279
3*	0.193	0.550	0.899	0.248	0.723	1.141
Média	0.202	0.633	1.023	0.285	0.811	1.229
Desvio Padrão	0.008	0.073	0.109	0.032	0.076	0.077

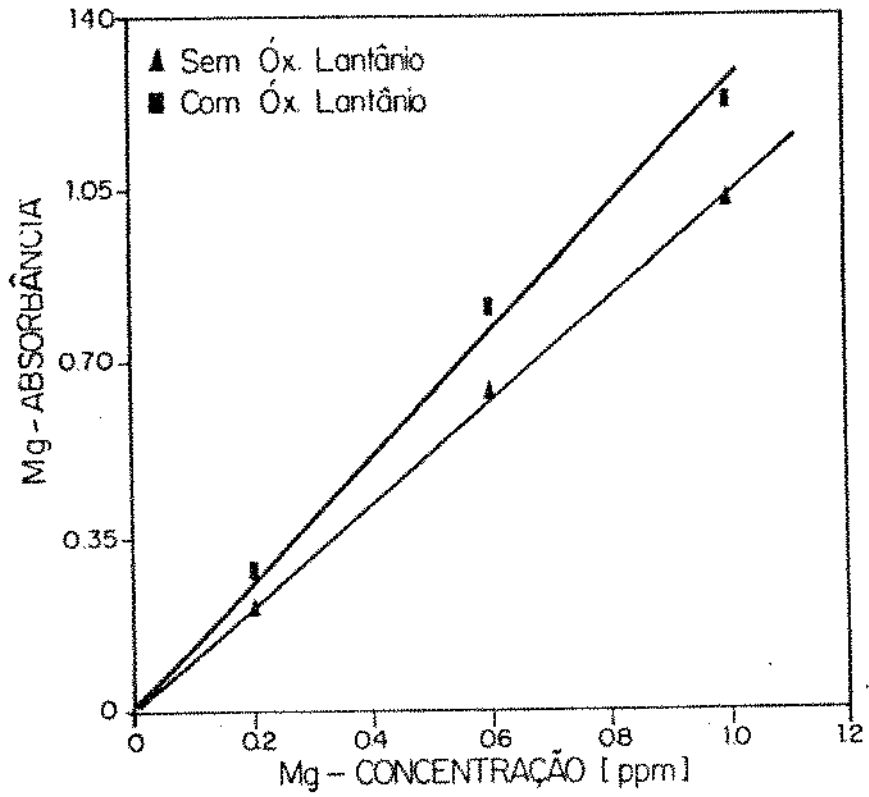


Figura A1.4 - Variação na Absorvncia do Mg devido a adição de La₂O₃

Tabela A1.7 - Efeito da adição de K na absorbância do Li

Li	ABSORBÂNCIA					
CHAMA REAGENTE	AR + C ₂ H ₂ — —			AR + C ₂ H ₂ KCl		
CONCENTRACAO (ppm)	0.2	0.6	1.0	0.2	0.6	1.0
Determinação						
1*	0.046	0.176	0.293	0.061	0.201	0.316
2*	0.040	0.147	0.243	0.050	0.166	0.256
3*	0.049	0.169	0.272	0.057	0.179	0.272
Média	0.045	0.164	0.269	0.056	0.182	0.281
Desvio Padrão	0.005	0.015	0.025	0.006	0.018	0.031

Tabela A1.8 - Mn, Fe e Al - Valores de absorbância:
sem adição de Cs e La; com adição de Cs e La

Mn, Fe e Al	ABSORBÂNCIA					
CHAMA REAGENTE	AR + C ₂ H ₂ — —			AR + C ₂ H ₂ La ₂ O ₃		
CONCENTRACAO (ppm)	0.5	1.5	2.5	0.5	1.5	2.5
Mn	0.096	0.252	0.419	0.097	0.254	0.418
Fe	0.046	0.129	0.187	0.049	0.130	0.187
CHAMA REAGENTE	N ₂ O + C ₂ H ₂ — —			N ₂ O + C ₂ H ₂ CsCl + La ₂ O ₃		
ppm	2.0	6.0	10.0	2.0	6.0	10.0
ABSORBÂNCIA	0.012	0.033	0.055	0.011	0.036	0.059

MICROTERMOMETRIA

Consiste na medida, sob o microscópio, das temperaturas de mudança de estado físico nas fases fluidas das inclusões, considerando sistemas isocóricos.

As mudanças de fases em geral são observadas no intervalo compreendido entre -180 a $+600^{\circ}\text{C}$, limites estes estabelecidos pelo equipamento a fim de cobrir a faixa de temperatura onde se verificam tais mudanças para vários sistemas. O modo como ocorrem e a temperatura registrada fornecem subsídios para a determinação da composição química, densidade, temperaturas e pressões de formação das inclusões.

A salinidade das inclusões é obtida após o congelamento dos fluidos das inclusões. Os fenômenos que ocorrem devido a depressão do ponto de fusão da solução aquosa são explicados pela criometria. O abaixamento na temperatura de fusão devido à dissolução de um soluto não-volátil, como exemplo NaCl, indicará a salinidade do sistema.

Na prática o resfriamento é realizado circulando-se N_2 líquido na platina microtermométrica. As inclusões são então rapidamente congeladas e o registro das temperaturas onde ocorrem os fenômenos são obtidos durante o aquecimento espontâneo da inclusão. Este procedimento minimiza erros no registro das temperaturas devidos à efeitos de metaestabilidade no superresfriamento das inclusões (ROEDDER, 1984). Geralmente o congelamento é conduzido até formação de fases distintas, podendo alcançar temperaturas próximas ao limite (-160°C). Em alguns casos pode-se visualizar a nucleação de bolhas e cristais que se dissociam da fase homogênea original. As seguintes temperaturas são, principalmente, registradas:

$T_{(\text{CO}_2)}$ = temperatura de fusão do CO_2 em temperaturas próximas a $-56,6^{\circ}\text{C}$. A presença de CO_2 é muito comum em inclusões fluidas.

Esta temperatura é particularmente importante, uma vez que pode indicar a presença de outros componentes voláteis dissolvidos, como CH_4 , N_2 , SO_2 , entre outros.

T_e = temperatura inicial de fusão, que corresponde a temperatura do eutético do sistema, ou seja, temperatura de coexistência entre as fases. Visivelmente é indicada pelo aspecto granular, "craquelê", da inclusão. Se o último cristal de gelo fundir a uma temperatura abaixo do ponto eutético do sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ($-21,1^\circ\text{C}$), tem-se a indicação de outros cátions dissolvidos além de NaCl , como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} (ROEDDER, 1984). Para o caso da presença de CaCl_2 , as T_e registradas normalmente são muito baixas (-40°C ou menores) (KOZLOWSKI, 1984);

T_{fg} = temperatura final de fusão, indicada pela fusão do último cristal de gelo. Na prática, também é percebida pelo movimento da bolha, tendendo a acomodar-se na posição original. Esta temperatura fornece a salinidade do sistema, dada em função do equivalente da percentagem em peso de NaCl no sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (Figuras A1.5 e A1.6).

T_{fcl} = temperatura de fusão de compostos clatratos* de gases nos sistemas $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$. Quando o hidrato de gás CO_2 cristaliza em solução aquosa, tais como

* Clatratos: Compostos clatratos de hidratos de gases são substâncias cristalinas nas quais uma rede cristalina expandida de gelo forma "cavidades" ou "espaços" que contém moléculas de gases. No caso mais comum de CO_2 , a fórmula ideal incluiria 46 moléculas de água e 8 "espaços" com moléculas de CO_2 . ($8\text{M.46H}_2\text{O}$, isto é, $n=5,75$) (COLLINS, 1979)

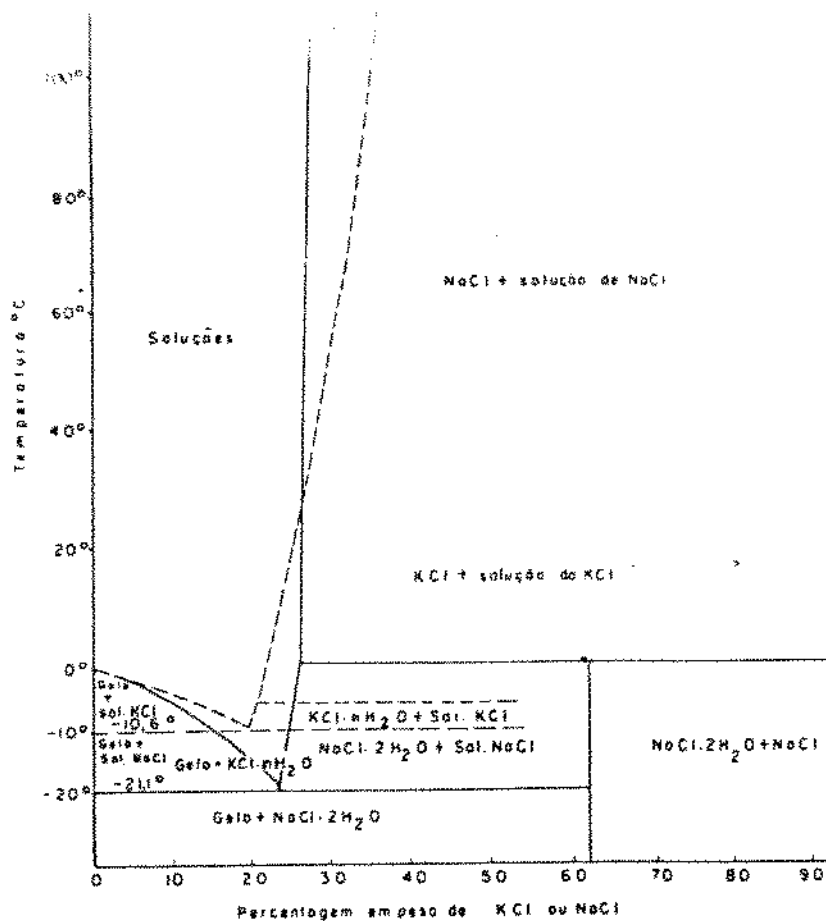


Figura A1.5 - Diagrama das fases do sistema NaCl-H₂O e KCl-H₂O.
(FUZIKAWA, 1985)

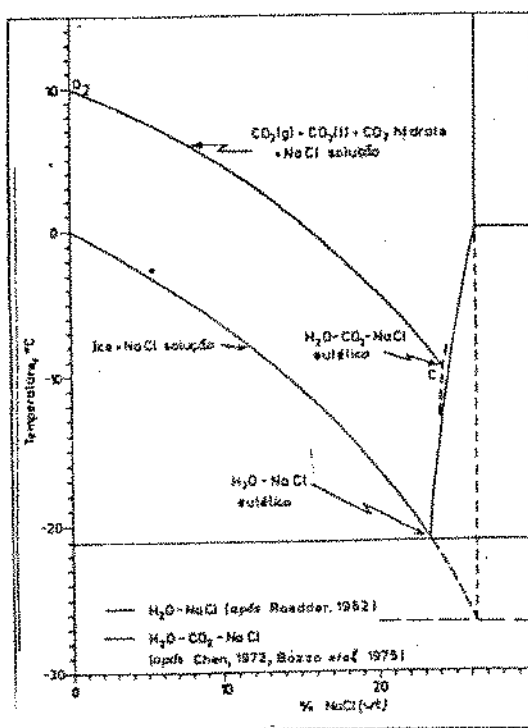


Figura A1.6 - Depressão da temperatura de decomposição de hidrato de CO₂ pelo NaCl, na presença de CO₂(l) e CO₂(a). (COLLINS, 1979).

na fase CO₂(l) da inclusão, a água é removida da fase aquosa e a concentração de sal remanescente é aumentada. Logo, a T_{fg} será menor e indicará uma salinidade maior do que a salinidade real do fluido. Para estes casos, a salinidade necessita ser corrigida, como por exemplo, pela utilização do diagrama proposto por COLLINS (1979) (Figura A1.6). Percebe-se pelo referido diagrama que ocorre a depressão da temperatura de decomposição do hidrato de CO₂ pelo NaCl de maneira similar ao efeito do NaCl na temperatura de fusão do gelo. Conclui-se assim, que a T_{cd} é função da salinidade da fase aquosa da inclusão (COLLINS, 1979). Enquanto que a salinidade tende a baixar o ponto de fusão de clatratos de CO₂, a presença de CH₄ tem o efeito oposto (HOLLISTER e BURRUSS, 1976; COLLINS, 1979).

Se o último cristal de gelo fundir-se antes dos clatratos, a temperatura que indicará a salinidade do sistema será tomada com relação à fusão de clatratos, observada através do desaparecimento de irregularidades na bolha, na fase CO₂ ou ainda pelo cessamento do movimento caótico da bolha (COLLINS, 1979).

ROEDDER (1963) e HAYNES (1985) apresentam estudos detalhados sobre a composição de inclusões fluidas através de dados obtidos pelo resfriamento dos fluidos.

Pelo aquecimento são registradas as seguintes temperaturas:

T_{hco2} = temperatura de homogeneização da fase CO₂, a temperaturas próximas a 31 °C. É principalmente útil na identificação do CO₂ e na indicação da presença de CH₄;

T_{ht} = temperatura de homogeneização total. Corresponde a temperatura na qual a inclusão apresenta uma única fase fluida homogênea. Considerando uma inclusão

bifásica (L+V), a temperatura de homogeneização será determinada pelo desaparecimento de uma das duas fases. Pode ocorrer das seguintes formas:

- homogeneização na fase líquida;
- homogeneização na fase vapor;
- homogeneização no ponto crítico, pelo subto desaparecimento do menisco que separa os dois fluidos.

A temperatura de homogeneização é útil no cálculo de densidades das inclusões e para obter-se a reta de densidade ou volume molar constante, denominada isócora. Esta reta fornece o intervalo P-T relacionado ao aprisionamento do fluido na inclusão. A temperatura de homogeneização geralmente não corresponde diretamente à temperatura de aprisionamento da inclusão ou formação do mineral (ROEDDER, 1984).

T_{fNaCl} = temperatura de dissolução de cristais de saturação*.

Num sistema NaCl-H₂O saturado, a temperatura de dissolução de cristais de halita é diretamente proporcional a salinidade da inclusão. É obtida pelo diagrama do equilíbrio das fases do sistema H₂O-NaCl (Figura A1.6 ou através das curvas de solubilidade para o NaCl em solução aquosa (Figura A1.7). Neste trabalho as taxas de aquecimento empregadas para a obtenção da T_{fNaCl} foram de 5 °C/min até temperaturas de 200 °C sendo após, reduzidas para 1 °C/min e 0.5 °C/min, próximo ao ponto de homogeneização das fases da inclusão.

As observações das temperaturas de congelamento e aquecimento foram realizadas em uma platina acoplada a um microscópio. Foram empregadas as platinas CHAIXMECA-MTM 85 e

* Cristais de saturação: São formados a partir de um fluido homogêneo supersaturado aprisionado nas inclusões. São nucleados e crescidos a partir do resfriamento do sistema. Mais comumente ocorrem cristais de halita

LINKAM TH - 600 RMS, respectivamente para medidas de congelamento e aquecimento. Inicialmente, para a utilização da técnica foi preciso calibrar a platina, através da medida de pontos de fusão e solidificação de substâncias conhecidas. Os fenômenos observados na calibração são as mudanças de fases de compostos sólidos e líquidos, ao ar e a pressão atmosférica. Esses compostos são colocados como amostras no microscópio e em geral são empregados produtos "Merck" para a calibração da platina, pois os mesmos apresentam boa reprodutibilidade quando novos. Essa reprodutibilidade decresce rapidamente com o tempo de estocagem do produto, devido à alterações na composição, como exemplo, hidratação. Anexamos uma ilustração da montagem da platina LINKAM TH -600 RMS (Figura A1.8) e listamos os resultados obtidos da calibração (Platina CHAIXMECA), apresentando os valores reais fornecidos pelo fabricante e os valores obtidos (Tabela A1.9). Obteve-se assim, a curva de calibração da platina com o qual os resultados são corrigidos (Figura A1.9). Periodicamente, a calibração é realizada, a fim de confirmar os resultados analíticos

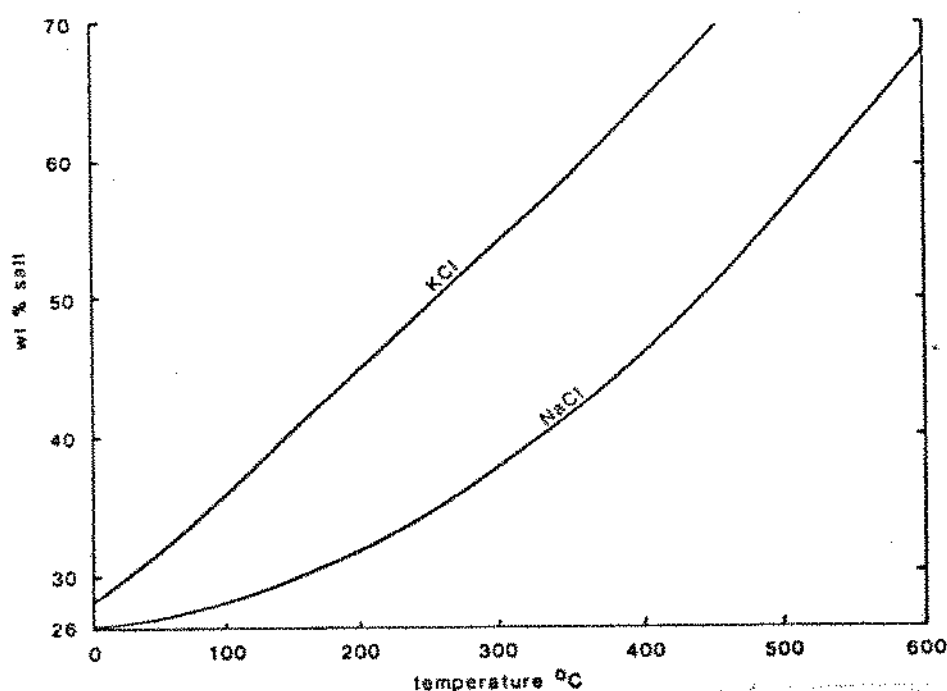


Figura A1.7 - Curvas de solubilidade para o NaCl e KCl em solução aquosa. (SHEPHERD et alii, 1985)

Figura A1.8 - Montagem esquemática da platina LINKAM.

- PLATINA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO
LINKAM THL 600 RMS"

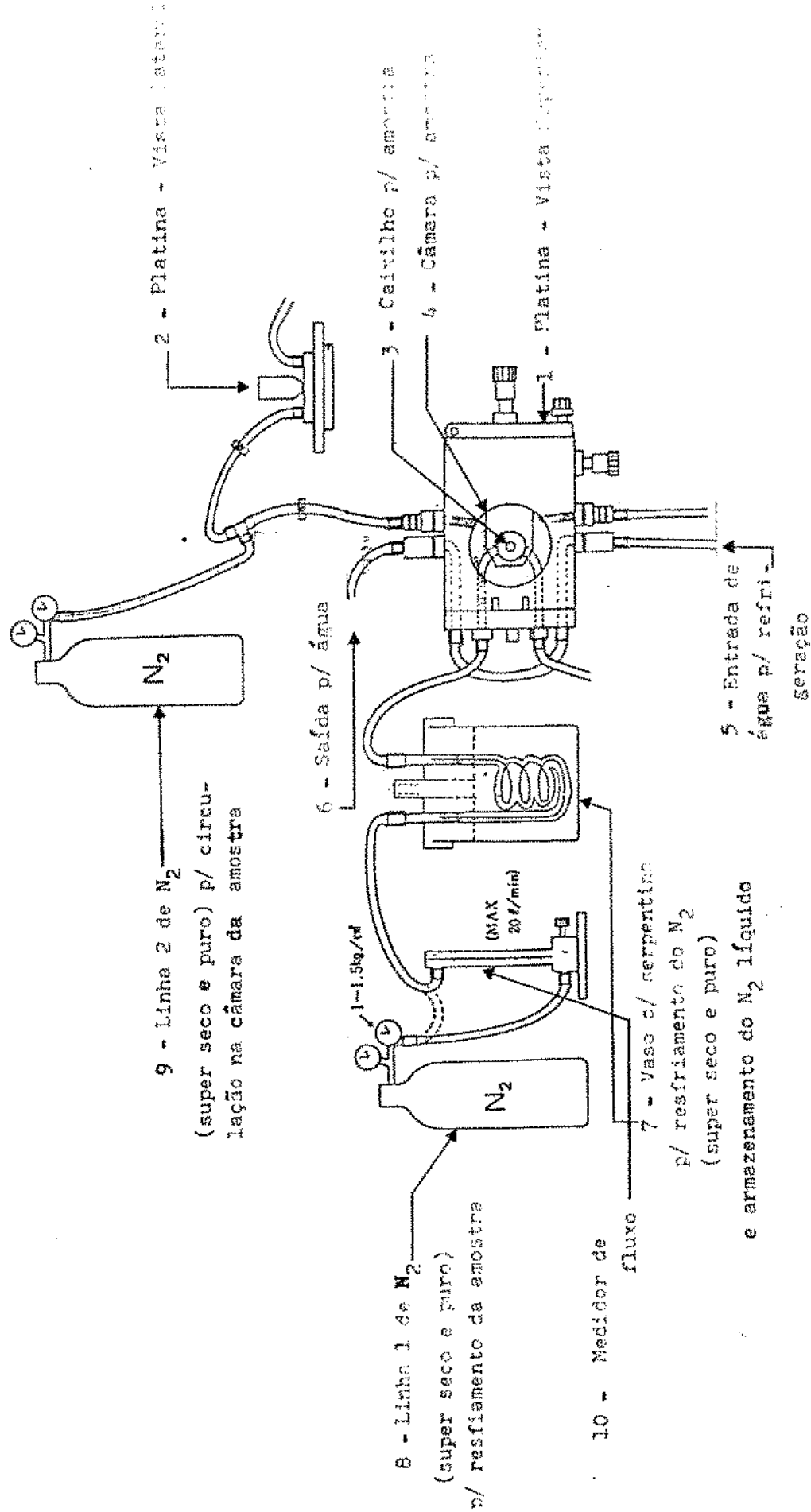


Tabela A1.9 - Resultados obtidos para a curva de calibração.

(T MUDANÇA DE FASE DE VÁRIOS COMPOSTOS)

PRODUTO	TEMPERATURA REAL (°C)	TEMPERATURA OBTIDA (°C)
$C_6H_5 - CH_3$	- 95,0	- 94,4
*CALANDA (CO ₂)	- 56,6	- 56,6
C CL ₄	- 22,8	- 22,7
C_6H_6	5,2	4,5
MSP Nº 9670	70,0	69,3
MSP Nº 9700	100,0	99,9
MSP Nº 9735	135,0	136,2
MSP Nº 9760	180,0	182,0
MSP Nº 9800	200,0	201,8
MSP Nº 9847	247,0	248,1
Na NO ₃	306,8	311,5
K ₂ CR ₂ O ₇	398,0	400,5

MSP= MERK SCHMELZKÖRPER PRODUCT

* Amostra utilizada como padrão para medida da
Temperatura de fusão do CO₂ puro.

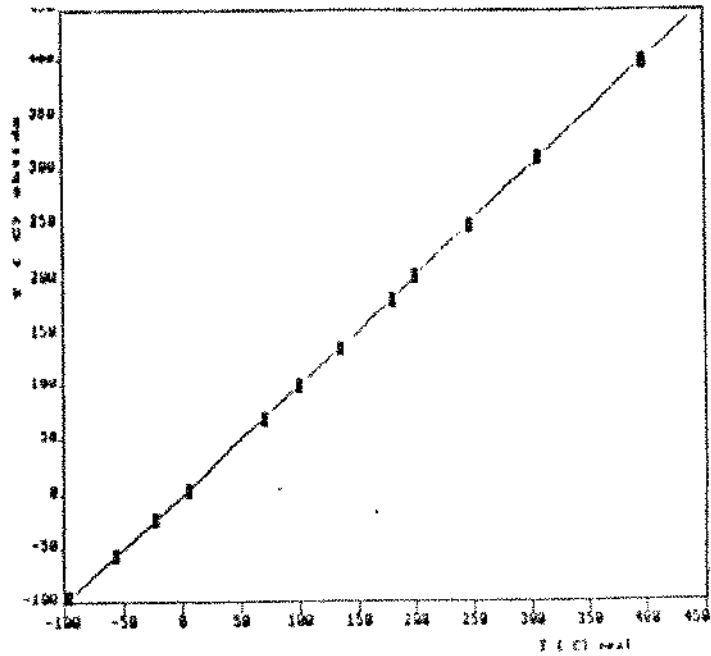


Figura A1.9 - Curva de calibração obtida para análises por microtermometria (coeficiente de correlação: 0,99).

APÊNDICE 2

CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DO QUARTZO E AMETISTAS

OURO FINO

SÃO GABRIEL E MORRO CRISTAL

INFORMAÇÕES ADICIONAIS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DAS AMOSTRAS DE QUARTZO

Ouro Fino

A jazida de Ouro Fino situa-se entre a região de Bragança Paulista e Ouro Fino, no município de Ouro Fino, divisa entre os estados de São Paulo e Minas Gerais.

O pegmatito é constituído por veios de quartzo de aspecto leitoso até róseo e fumê, feldspato ortoclásio e mica, encaixados em granitos e gnaisses bandados. A turmalina é o mineral acessório mais característico e apresenta-se estriada ou em ramificações.

A amostragem foi realizada considerando três pontos distintos da área de mineração:

- ponto 1: setor limitado por um paredão, corresponde ao fundo da mina.
- ponto 2: ponto central, correspondente à frente de mineração;
- ponto 3: entrada à mina.

A Figura A2.1 representa a distribuição esquemática destes pontos e na Figura A2.2 são mostradas fotos que ilustram alguns setores de coleta e aspectos da geologia do depósito.

As especificações das amostras quanto à características e ponto de coleta são relacionadas na Tabela A2.1. Para a totalidade destas amostras foi determinado a composição química. No Capítulo 4 constam as análises referentes às seis amostras de quartzo coletadas. As análises da composição da rocha encaixante e feldspato foram realizadas por espectrofotometria de fluorescência de raios-x, utilizando instrumental ZEISS (JENA), modelo VRA-30 e padrões da Geostandards. Os resultados são listados na Tabela A2.2 com excessão de Na₂O e perda ao fogo. Pode-se observar elevadas concentrações de Al e alcalinos na composição da rocha encaixante (gnaisses) e minerais associados (feldspatos).

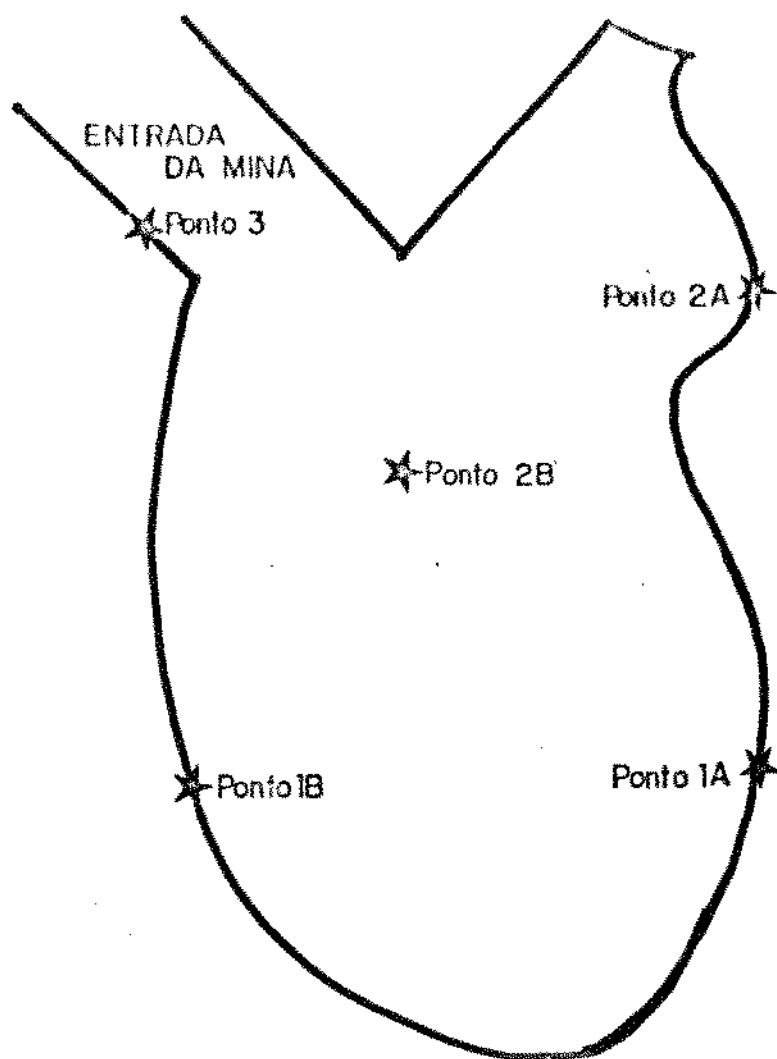
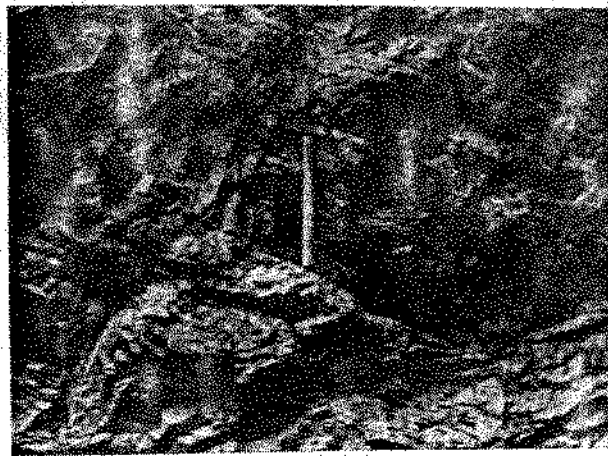


Figura A2.1 - Distribuição dos pontos de coleta - Representação esquemática da mina Ouro Fino.

Entre as amostras de quartzo selecionadas, o quartzo de Ouro Fino revelou as maiores concentrações dos alcalinos Na e K detectadas (item 4.2). DENNEN (1964) relaciona o conteúdo de impurezas em diversas amostras de quartzo e associa as maiores concentrações a quartzo de formação riolítica, granítica e pegmatítica nesta mesma ordem. As concentrações de Al e Li para o quartzo de Ouro Fino são também elevadas. Recentemente, IWASAKI *et alii* (1991) verificam que o quartzo associado à micas e feldspatos, com rochas envaixantes como granito e gnaisses, apresentam altas concentrações de Al. Constatam ainda, relações de proporcionalidade entre Al e Li, diferenciadas para cada depósito. No mesmo sentido, STAVROV *et alii* (1978) relacionam as maiores concentrações de Al no quartzo à formações pegmatíticas de alta temperatura.



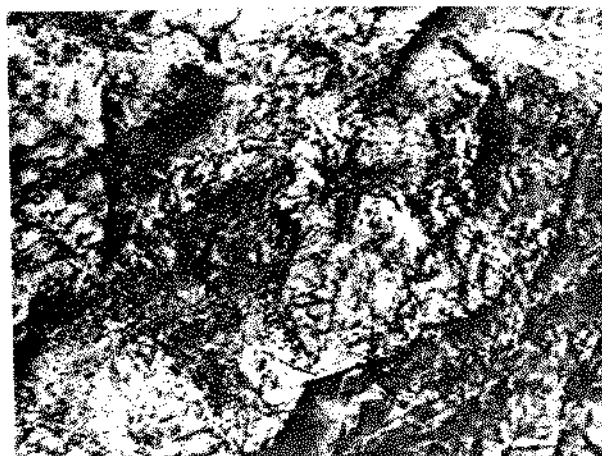
[A] Ponto de Coleta 1(A)



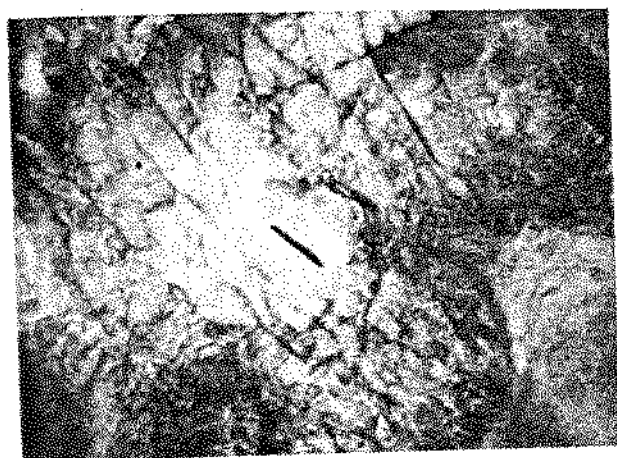
[B] Ponto de Coleta 1(A)



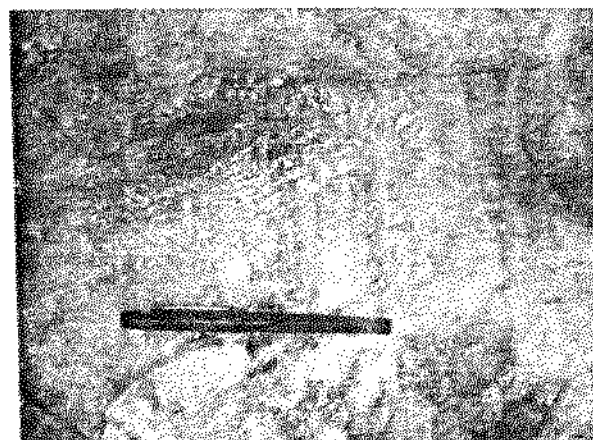
[C] Turmalina em estrias



[D] Foto anterior ampliada



[E] Ponto de Coleta 1
Amostra OF-1.



[F] Ponto de Coleta 1
Amostra OF-1. Campo
anterior ampliado.

Figura A2.2 - Pontos de amostragem e aspectos da geo-
do depósito de Ouro Fino.

Tabela A2.1 - Relação das amostras de Ouro Fino - Características e pontos de coleta.

Identificação	Características	Coleta
OF-1	quartzo leitoso	ponto 1(A) - Figura A2.2(A), (E) e (F).
OF-2	quartzo rosado	ponto 1(A) - Figura A2.2(A).
OF-3	quartzo rosado	ponto 1(A) - Figura A2.2(A).
OF-4	feldspato	ponto 1(A) - Figura A2.2(B).
OF-5	quartzo rosado	ponto 2(A)
OF-6	feldspato	ponto 1(B)
OF-7	feldspato	ponto 2(A)
OF-8	quartzo fumê	ponto 1(A) - Figura A2.2(A).
OF-9	gnaisse	ponto 2(A)
OF-10	quartzo leitoso	ponto 2(B)
OF-11	gnaisse	ponto 3

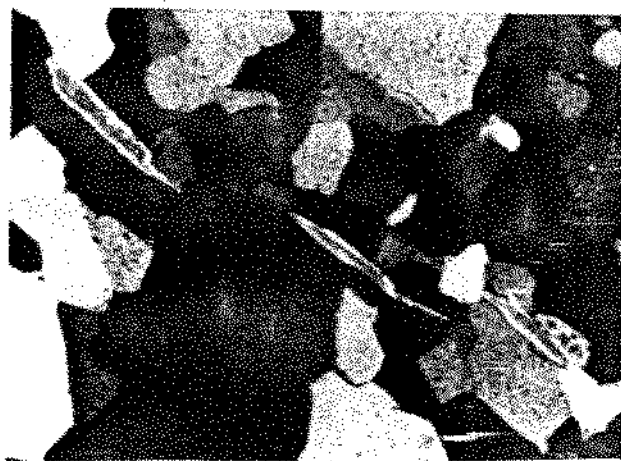
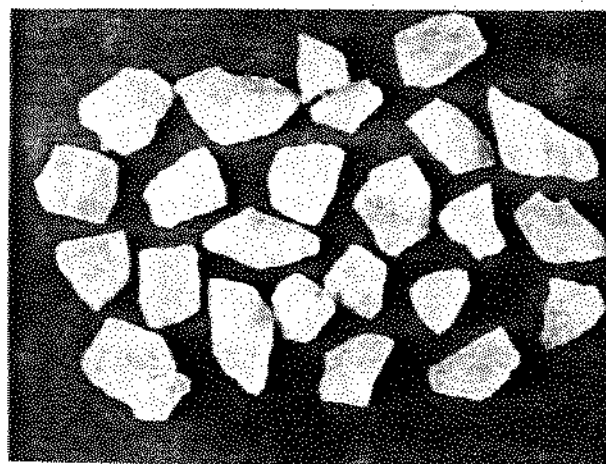
Tabela A2.2: Composição química mineralógica dos minerais associados e da rocha encaixante da jazida de Ouro Fino.

Composição (%) Amostra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
OF-4 feldspato	64,34	<0,01	19,91	—	<0,01	0,08	0,02	12,55	—
OF-6 feldspato	66,08	<0,01	19,74	—	<0,01	0,06	0,04	12,55	—
OF-7 feldspato	66,34	<0,01	19,84	—	<0,01	0,16	0,05	12,59	—
OF-9 granitos	76,88	0,18	14,08	0,96	0,02	0,60	1,58	4,53	—
OF-11 granitos	69,40	0,38	15,38	4,26	0,09	1,39	3,54	1,83	0,10

Com base nas referências citadas sugerimos que as elevadas concentrações em Al e alcalinos no quartzo de Ouro Fino provavelmente são decorrentes das formações granito-pegmatíticas, que a princípio favorecem a incorporação destas impurezas na estrutura.

A presença de inclusões sólidas é constante nas amostras de quartzo de Ouro Fino. Logo, foram preparadas lâminas delgadas para as amostras de quartzo com a finalidade de identificar, através da análise petrográfica, as espécies minerais presentes. Foram observadas com maior frequência as inclusões de mica, rutilo, turmalina, feldspato e zircão.

As amostras de quartzo coletadas no ponto 2 possuem o aspecto visual mostrado na Figura A2.3(A). A fotomicrografia ao lado corresponde à inclusões de mica em uma dessas amostras, identificada como OF-10.



[100 μ m]

Figura A2.3 - (A): aspecto visual da amostra OF-10
(B): fotomicrografia ilustrando inclusão de mica na amostra OF-10.

Sao Gabriel e Morro Cristal

As ocorrências de ametistas no Rio Grande do Sul estão relacionadas a derrames basálticos da bacia do Paraná, pertencentes à Formação Serra Geral (Grupo São Bento) de idade Jurássico-cretáceo (GUIDICINI e CAMPOS, 1968; CASTRO *et alii*, 1974). As rochas vulcânicas básicas e intermediárias da formação Serra Geral são predominantemente basaltos toleíticos. As rochas ácidas são compostas de riolitos e riodacitos (MEUNIER *et alii*, 1988). O vulcanismo de filiação ácida compreende uma extensa área no Rio Grande do sul, onde mostra suas maiores exposições, cobrindo uma superfície em torno de 80.000 Km² somente neste estado (SCHOBENHAUS *et alii*, 1984).

Integrando o perfil típico de um derrame basáltico, a ocorrência de ametistas se verifica na zona vesicular, aparecendo como mineral secundário na forma de grãos e drusas, arredondadas

ou ovóides e de tamanhos diversos. Associados à ametista são encontrados cristal de rocha, ágata, calcita, zeolita, jaspe e opala. Os geodos encontram-se disseminados de forma aleatória na zona vesicular, podendo ocorrer em abundância como também inexistirem (JUCHEM *et alii*, 1987).

As ametistas de São Gabriel ocorrem no município de Frederico Westphalen e de Morro Cristal, no município de Caxias do Sul.

Informações sobre os demais depósitos de quartzo e ametistas são encontradas nas referências abaixo relacionadas: TRINDADE (1943), CAMPBELL (1946), BEURLEN e CASSEDANNE (1981), SCHOBENHAUS *et alii* (1984), FARIA (1985).