

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

*Este exemplar corresponde à
Redação Final da Tese defendida por
Daniele Cristina de Almeida Hummel,
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 10/Julho/1989.*



DEFEITOS E IMPUREZAS EM QUARTZO E PURIFICAÇÃO
POR PROCESSOS DE LIXIVIAÇÃO

Daniele Cristina de Almeida Hummel

34/89

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Campinas- UNICAMP
como parte dos requisitos neces-
sários para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Mecânica.

- Campinas -
1989



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tese de : Mestrado

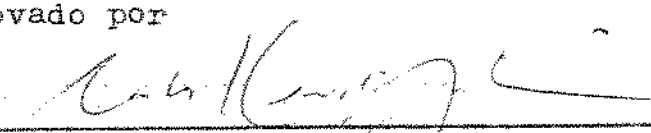
Título da Tese: Defeitos e Impurezas em Quartzo e Purificação
por Processos de Lixiviação

Autor : Daniele Cristina de Almeida Hummel

Orientador : Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Co-orientador :

Aprovado por



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei



Prof. Dr. Asit Choudhuri

Prof. Dr.

Prof. Dr.

Campinas, 10 de julho

1989

Ao executar um trabalho, mentalize o seguinte:

Não sou eu próprio quem realiza as minhas obras; é a
Força de Deus-Fai que vive imanente no Universo.

Portanto, ninguém poderá impedir a realização de minhas
obras.

O êxito deste trabalho está relacionado com o êxito do
trabalho de Deus.

Deus necessariamente me protege.

((Watashi wa Kooshite Inoru, p. 26))

Aos meus pais ,

Emílio e Mary Lourdes.

Agradecimentos:

- . A Deus,
- . A Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
- . Ao Laboratório de Quartzo - DEMA-FEC, que proporcionou recursos e equipamentos para realização deste trabalho,
- . Ao CNPQ, pelo suporte financeiro, através de bolsa de estudos,
- . Ao Professor Doutor Carlos Kenichi Suzuki, pela minha orientação desde os trabalhos de iniciação científica até o presente,
- . Ao Professor Doutor Paulo Roberto Mei, pelo apoio e orientação inicial do programa de mestrado,
- . Ao Professor Doutor Caticha Ellis, coordenador do Laboratório de Cristalografia no Instituto de Física-UNICAMP, pelo uso de aparelhos de difração de raios-x e incentivos,
- . Ao Professor Doutor Asit Choudhuri, Instituto de Geociências-UNICAMP,

- . Ao Professor Roberto Xavier, Instituto de Geociências- UNICAMP, pela introdução às técnicas microtermométricas em inclusões fluidas e utilização de equipamentos no Laboratório de Microtermometria IG - UNICAMP,
- . Ao técnico Dailto da Silva Lab. Microtermometria,
- . Ao geólogo Walter Lins Arcoverde, DNPM, pela intensa colaboração e discussões sobre caracterização geológica dos depósitos de quartzo no Brasil,
- . A todos os colaboradores do Laboratório de Quartzo - UNICAMP,
- . Aos colegas, Engenheiro Armando H. Shinohara, Engenheiro Delson Torikai, pelo convívio, discussões científicas, apoio e contínuo incentivo,
- . A Cláudio da Silveira, pelo valioso apoio técnico durante todo o trabalho,
- . As técnicas, Luciana Paula e Noêmia, pela incansável dedicação no preparo das amostras,
- . A química Virginia A.R. Oliveira, que muito contribuiu para o desenvolvimento dos métodos de análise química de quartzo por AAS,

. FAPESP,

. Toshiba Ceramics,

. JICA (Japan International Cooperation),

. Mineração Estrela do Sul,

. A toda a minha família pelo apoio e compreensão,

. Em especial ao meu noivo Genivaldo, pela confecção de gráficos e figuras, mas principalmente pela compreensão, dedicação e carinho,

. A todas as pessoas que colaboraram para o êxito deste trabalho.

ABSTRACT

In this work, the characterization of Brazilian lascas and their structure defects, such as twins, cracks, dislocations and fluid inclusions was carried out by X-ray diffraction, density measurement and optical microscopy. The quartz impurity content was analysed by AAS using a high accuracy method which was used at first time in the Brazil. The fluid inclusion study was made by microthermometry.

The results provided a background to study the quartz powder purification by lixiviation. The parameters, such as time, temperature, grain size, acid concentration and their mixture were used to evaluate the efficacy of the lixiviation. Some results obtained were $\text{Fe} < 0.1 \text{ ppm}$ and $\text{Na} < 0.05 \text{ ppm}$.

The lixiviation process have been usually used in the industries, however this work is the first study which covered the geological aspects of the quartz deposits, the lascas physicalchemical characterization and the quartz powder purification by lixiviation with H_2O and the acids HF , HCl and HNO_3 .

Key Words : Quartz, Lascas, Purification, Lixiviation

RESUMO

Neste trabalho foi realizado a caracterização das lascas de quartzo do Brasil, segundo defeitos estruturais (germinações, fraturas, inclusões) utilizando as técnicas de difração de raios-X, medidas de densidade e inspectoscopia óptica. A análise de impureza no quartzo foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), com métodos de alta confiabilidade desenvolvidos pela primeira vez no país e complementada pelo estudo microtermométrico de inclusões.

O conjunto de resultados obtidos, forneceram um fundamento técnico-científico para a purificação do pó de quartzo, a partir de lascas, realizado envolvendo variadas condições de tempo, temperatura, tamanho de grãos, concentração e misturas ácidas ou aquosas em processo de lixiviação obtendo-se concentrações de $Fe < 0.1$ ppm e $Na < 0.05$ ppm.

Os processos de lixiviação são utilizados em larga escala industrialmente, entretanto, este trabalho é uma iniciativa pioneira que inclui aspectos geológicos, propriedades e defeitos no material, e a eficiência de purificação por lixiviação aquosa e ácida dos pós de quartzo.

Palavras chaves: Quartzo, Lascas, Purificação, Lixiviação.

INDICE

	pag.
AGRADECIMENTOS	i
ABSTRACT	ii
RESUMO	iii
 CAPITULO I	
- Introdução, Objetivos e Conteúdo do Trabalho ..	1
1 - Introdução	
1.1 - O que é Quartzo	2
1.2 - Quartzo e suas aplicações	5
1.3 - Situação do Quartzo no Brasil e no Mundo.....	7
2 - Objetivos do Trabalho	11
3 - Conteúdo do Trabalho	12
 CAPITULO II	
- Caracterização Geológica dos Depósitos de Quartzo	22
1 - Informações Gerais	23
1.1 - Região de Cristalândia (TO)	24
1.2 - Região de Diamantina (MG)	25
1.3 - Região de Crateus (CE)	26
1.4 - Região de Bragança Paulista (SP) - Ouro Fino (MG)	27
 CAPITULO III	
- Caracterização do Quartzo Natural Brasileiro....	32

1 - Introdução	33
2 - Defeitos Estruturais em Lascas	
2.1 - Trabalhos Anteriores	34
2.1.1 Topografia e Goniometria de RX	35
2.1.2 - Seleção e Preparação de Amostras	36
2.2 - Resultados	37
2.3 - Avaliação de Densidade em Lascas de Quartzo ..	39
2.3.1 - Método Prático (Princípio de Arquimedes) .	39
2.3.2 - Resultados	41
2.4 - Caracterização Óptica das Lascas	43
2.4.1 - Metodologia Prática	43
2.4.2 - Resultados	44
2.5 - Discussão	44
3 - Análises de Impurezas por AAS - (Espectrofotometria de Absorção Atômica)	
3.1 - Trabalhos Anteriores	62
3.2 - Localização de Impurezas no Quartzo	64
3.3 - Metodologia de Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)	67
3.3.1 - Princípio e Instrumentação	67
3.3.2 - Preparação de Soluções Padrão, Normalização, Limites Mínimos de Detecção por AAS.	68
3.3.3 - Preparação de Soluções Amostras	71
3.4 - Seleção de Amostras e Resultados	76
3.5 - Discussão	77
4 - Inclusões Fluidas	

4.1 - Trabalhos Anteriores	95
4.2 - Preparação de Amostras	97
4.3 - Avaliação da Concentração Numérica de Inclusões Fluidas em Lascas de Quartzo Graduadas	98
4.4 - Observação Microscópica de Inclusões Fluidas em Quartzo a Temperatura Ambiente	99
4.5 - Análise Microtermométrica	104
4.6 - Análise da Composição Química das Inclusões Fluidas por "Método Quench-Leach"	112
4.7 - Discussão dos Resultados	116

CAPITULO IV

- Purificação do Pó de Quartzo por Lixiviação Aquosa e Ácida	152
1 - Introdução	153
2 - Trabalhos Anteriores	154
3 - Origem dos Pó de Quartzo	155
4 - Processo de Lixiviação	158
5 - Métodos e Resultados	159
5.1 - Efeito do Tempo na Lixiviação (Teste 1)	160
5.2 - Efeito da Temperatura na Lixiviação (Teste 2).	162
5.3 - Efeito de Concentração e Tipos de Solventes (Teste 3)	162
5.4 - Tamanho do Grão e Lixiviação (Teste 4)	164
5.5 - Etapas Sucessivas na Lixiviação Aquosa (Teste 5)	165
5.6 - Lixiviação Sucessiva e Simultânea (Misturas)	

(Teste 6)	165
5.7 - Discussão dos Resultados	167
CAPITULO V	
- Conclusões	189
ANEXO - Aspectos Práticos da Análise Microtermométrica..	195
REFERENCIAS :	
- Capitulo I	207
- Capitulo II	210
- Capitulo III	212
- Capitulo IV	218
- Capitulo V (nihil)	
- Anexo	222
GLOSSARIO (Capitulo II)	223
SUGESTOES PARA LINHAS DE PESQUISAS DECORRENTES DESTA	
TRABALHO	226

LISTA DE TABELAS

	pág.
Tabelas (Cap. I) - Nihil.	-
Tabelas (Cap. II) - de n- 01	28
Tabelas (Cap. III) - de n- 02 usque n- 20	46
Tabelas (Cap. IV) - de n- 21 usque n- 29	174
Tabelas (Cap. V) - Nihil.	-
Tabela 01 - Descrição geológica dos depósitos de quartzo em Diamantina - B, Cristalândia - X, Cratéus - α e Bragança Paulista (SP) - Ouro Fino, (MG).	
Tabela 02 - Valores de H.W. nos perfis de difração de lascas graduadas de primeira à quarta.	
Tabela 03 - Valores de densidade ($\frac{g}{cm^3}$) para lascas graduadas de 1a à 4a em três jazidas diferentes.	
Tabela 04 - Valores de densidade em lascas graduadas antes e após choque térmico "quenching".	
Tabela 05 - Densidade para lascas de terceira graduação.	
Tabela 06 - Absorvâncias medidas e concentrações nominais de soluções padrões para cada elemento e fatores de calibração padrão.	

Tabela 07 - Limite mínimo de detecção por AAS.

Tabela 08 - Análise química de lascas de quartzo graduados das jazidas B na região de Diamantina (MG), X na região de Cristalândia (TO) e α na região de Crateus (CE).

Tabela 09 - Distribuição de inclusões fluidas em lascas de quartzo graduadas de primeira a quarta para a jazida A de região de Diamantina, e comportamento exponencial de distribuição de tamanhos das inclusões em cada graduação.

Tabela 10 - Distribuição de inclusões fluidas em lascas de quartzo graduadas de primeira a quarta para a jazida B de região de Diamantina e X de região de Cristalândia.

Tabela 11 - Caracterização das inclusões fluidas em lascas de quartzo em jazidas brasileiras nos estados de MG, BA, TO e CE.

Tabela 12 - Dados da microtermometria para o sistema NaCl-H₂O de inclusões fluidas nas amostras da região de Diamantina (Jazida B).

Tabela 13 - Dados da microtermometria para o sistema

$\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$ de inclusões fluidas da região
de Crateus. (jazida α).

Tabela 14 - Dados da microtermometria para o sistema
 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl (s)}$ em inclusões fluidas
da região de Cristalândia (jazida-X).

Tabela 15 - Comparação de inclusões fluidas pelo método
"Quench-Leach" e razão atômica (K/Na) para as
amostras da jazida Diamantina-B (MG).

Tabela 16 - Comparação de inclusões fluidas pelo método
"Quench-Leach" e razão atômica (K/Na) para as
amostras da jazida Crateus α (CE).

Tabela 17 - Comparação de inclusões fluidas pelo método
"Quench-Leach" e razão atômica (K/Na) para as
amostras da jazida Cristalândia X (TO).

Tabela 18 - Parâmetros A0 e A1 e correspondentes razões
atômica (K/Na).

Tabela 19 - Parâmetros de análise entre as razões atômicas
(K/Na) para "água" e "lascas".

Tabela 20 - Temperaturas de fusão do último gelo $T_m(^{\circ}\text{C})$
para inclusões fluidas.

Tabela 21 - Análise química de pó não lixiviado.

Tabela 22 - Testes de lixiviação Aquosa e Ácida nos Pós de Quartzo.

Tabela 23 - Tempo na lixiviação aquosa.

Tabela 24 - Tempo na lixiviação aquosa.

Tabela 25 - Efeito do tempo na lixiviação ácida, HCl 36% (1:1).

Tabela 26 - Estimativa de tempos mínimos e máximos para purificação total em lixiviação ácida (HCl, 1:1).

Tabela 27 - Efeito da temperatura na lixiviação em água e ácido. HCl 36% (1:1).

Tabela 28 - Etapas de lixiviação aquosa sucessivas (teste 6).

Tabela 29 - Concentração mínima dos elementos Al, Na, Fe, K, Mn, Mg, e Li antes e após lixiviação de quartzo.

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 01 - Fases polimórficas da sílica	15
Figura 02 - Formas enantiomórficas do quartzo. Identificam-se $r(10\bar{1}1)$ a maior face romboédrica, $z(01\bar{1}1)$ é a menor face romboédrica, $s(11\bar{2}1)$ é a face trigonal piramidal, $x(51\bar{6}1)$, face trapezoidal e $m(10\bar{1}0)$ é face prismática,	16
Figura 03 - Simetria Trigonal do quartzo- α e eixos cristalográficos. Eixos de Miller α_1 , α_2 , α_3 , quando projetados na base (normal ao eixo Z) são os eixos Y. Eixos de Bravais a_1 , a_2 , a_3 e c paralelos respectivamente a CO, EO, GO e OA, são chamados eixos-X. O conjunto de eixos X, Y, Z são denominados piezoelétricos	17
Figura 04 - Tipos de geminações em quartzo. a)- Morfologia externa; b)- Diagramas ilustrando a relação entre os sistemas de eixos axiais e a "mão" dos cristais geminados nos três tipos: Combinado, Lei-do-Brasil e Lei-do Deuflinado. As rotações das retas indicam a "mão" do cristal	18
Figura 05 - Campos de aplicações do quartzo	19
Figura 06 - Classificação visual das lascas de	

quartzo	20
Figura 07 - Cinturões de produção do quartzo no Brasil	21
(Stoiber, 1946).	
Figura 08.1- Natureza e idade de rochas encaixantes de alguns tipos de quartzo nos estados de Minas Gerais (MG), Bahia (BA), Goiás (GO), Ceará (CE), Tocantins (TO) e São Paulo (SP)	29
Figura 08.2- Natureza e idade de rochas encaixantes de alguns tipos de quartzo nos estados de Minas Geras (MG), Bahia (BA), Goiás (GO). Ceará (CE), Tocantins (TO) e São Paulo (SP)	30
Figura 09 - Localização dos principais depósitos de quartzo em regiões de eventos termotectônicos no Brasil, definida por Schobbenhaus (1984)	31
Figura 10 - Sistema Topográfico/goniométrico de raios-x de dupla reflexão de arranjo não paralelo	50
Figura 11 - Comparação entre a imagem topográfica e a fotografia óptica de uma amostra de lasca	51
Figura 12 - Imagem topografica e respectivas	

	"rocking-curves" das lascas graduadas de 1a à 4a	52
Figura 13	- H.W. em lascas graduadas de primeira à quarta	53
Figura 14	- Método prático de avaliação de densidade usando uma balança analítica	54
Figura 15	- Avaliação de Densidade em lascas de Diamantina - A.	55
Figura 16	- Avaliação de Densidade em lascas de Cristalândia - X	56
Figura 17	- Avaliação de Densidade em lascas de Diamantina - B	57
Figura 18	- Efeito de fraturas ("cracks") na densidade de lascas graduadas de primeira à quarta	58
Figura 19	- Densidade de lascas de terceira graduação	59
Figura 20	- Esquema do método de inspectoscopia óptica	60
Figura 21	- Imagens obtidas por Inspectoscopia óptica em lascas graduadas de primeira à quarta	61
Figura 22	- Canais hexagonais ao longo do eixo -	

	c (0001) e eixo - a (2110)	81
Figura 23	- Diagrama esquemático dos canais livres nos eixos - c(0,85 Å) e eixo - a(0,75 Å) e as dimensões de algumas possíveis impurezas	83
Figura 24	- Esquema do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS).	84
Figura 25	- Preparação de Soluções Padrões para AAS.	85
Figura 26	- Curva de Calibração Padrão	86
Figura 27	- Normalização de Concentrações Medidas por AAS.	87
Figura 28	- Procedimento experimental para determinação dos limites mínimos de detecção por AAS.	88
Figura 29	- Método de "limpeza" de vidraria, almofariz	89
Figura 30	- Metodologia de Calibração e Normalização de medidas por AAS.	90
Figura 31	- Análise química em lascas de Diamantina (ja-zida - B).	91
Figura 32	- Análise química em lascas de Cristalândia	

	(jazida - X).	92
Figura 33	- Relação entre a concentração de Al e Li nas jazidas B e X	93
Figura 34	- Relação entre a concentração de Na e K nas jazidas B e X	94
Figura 35	- Dimensões máximas observadas das inclusões fluídas na amostra de quartzo	131
Figura 36	- Distribuição exponencial de tamanhos inclusões em lascas de 2a à 4a	132
Figura 37	- Inclusões fluídas em Quartzo Natural Brasileiro, dimensões máximas tipos segundo as fases G, L, LG, e LGM e concentração numérica de inclusões em diversas jazidas	133
Figura 38	- Cristais de halita em inclusões "tardias e maturadas", com relação entre as fases constantes entre inclusões (mesmo fator de preenchimento) nas amostras da jazida Cristalândia X (TO).	134
Figura 39	- Coexistência de fases predominantes L, G e LG em inclusões de jazida X (CE).	135
Figura 40	- Presença de CO nas inclusões do Ceará...	136
Figura 41	- Modo de ocorrência das inclusões: a)	

inclusões tardias em amostras de TO; b) uma amostra de cristal facetado da jazida (CE) onde são encontradas evidências de inclusões "precoces" mostradas em detalhes nas figuras (b1 e b2). 137

Figura 42 - Processo de divisão de inclusões fluidas por "NECKINGDOWN" em amostra Ceará (CE).. 138

Figura 43 - Figura esquemática do aparelho de microtermometria. 139

Figura 44 - Mudanças de fases durante o resfriamento de inclusões fluidas (LG) da jazida Diamantina B, a) duas fases L e G a T^o (ambiente) = +30,1 C, b) Congelamento total T^o (c) = -44,2 C, c) Temperatura de fusão do "primeiro gelo" (T^o - eutético) T (FM) = -33,4 C d) Contínuo descongelamento T^o T = -24,6 C e) Divisão da "bolha de gás" em T^o T = -20,2 C f) Colapso das "bolhas de gás" em T^o T = -14,2 C g) T = -12,4 C, h) Temperatura de fusão do último gelo T^o T (M) = 10,2 C, com a bolha de gás voltando a posição original. 140

Figura 45 - Sequência de resfriamento de uma inclusão fluida LG (Diamantina B); a) Início e T^o T = +16,6 C, b) Congelamento

total $T_c = -44,6^{\circ}\text{C}$, c) Temperatura de fusão do primeiro gelo $T = -27,6^{\circ}\text{C}$ (eutético), d) e e) Contínuo descongelamento, f) Início do movimento da bolha de gás próximo a T_M , g) Tempo de fusão do último gelo, T_M com a bolha de gás voltando a posição original $T_M = -8,1^{\circ}\text{C}$, h) Aquecimento $T = +100^{\circ}\text{C}$.
 141

Figura 46 - Inclusões gasosas em amostras da região de Cratêus (CE) identificando as fases H_2O (líquido), CO_2 (líquido) e CO_2 (gasoso)..... 142

Figura 47 - Sequência de aquecimento de uma inclusão do tipo LGM na jazida de Cristalândia-X.. 143

Figura 48 - Inclusão fluída LGM na jazida Cristalândia-X (TO) decrepitada a 270°C .. 144

Figura 49 - Salinidade (wt% NaCl) de inclusões das jazidas de Diamantina - B, Cratêus - α e Cristalândia - X 145

Figura 50 - Temperatura de homogeneização x salinidade (wt% NaCl). As linhas diagonais fornecem densidades fluídas $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$ no sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ (dados de Haas, 1976). 146

Figura 51 - Método "Quench - Leach"	147
Figura 52 - Relação entre as concentrações (ppm) de Na e K nas lascas	148
Figura 53 - Relação entre as concentrações (ppm) de Na e K na "água"	149
Figura 54.1- Relação entre as razões (K/Na) nas lascas e na água determinada pelo processo "Quench Leach"	150
Figura 54.2- Concentração de Na (ppm) nas "lascas" e "água"	151
Figura 55 - Lixiviação aquosa x tempo	160
Figura 56 - Tempo x lixiviação ácida (HCl) 37% (1:1) (teste 1)	181
Figura 57 - Temperatura x Lixiviação aquosa e ácida (teste 2)	182
Figura 58 - Concentração ácida x Lixiviação (teste 3) concentração ácida (100%)	183
Figura 59 - Tipo de solvente x tamanho do grão x lixiviação ácida (teste 4)	184
Figura 60 - Tamanhos de grãos do pó de quartzo x lixiviação ácida (teste 5)	185
Figura 61 - Fotomicrografias de pós de quartzo -	

Distribuição Granulométrica (mesh) nas	
faixas: a) maior que 80	
b) 80-120	
c) 120-150	
d) 150-200	
e) 200-325	
f) menor que 325	186

Figura 62 - Fotomicrografias de pós de quartzo em 120	
- 150(mesh)	
a) antes da lixiviação,	
b) após lixiviação aquosa (em H ₂ O),	
c) após lixiviação com HCl, e,	
d) após lixiviação em HF (teste 3)	187

Figura 63 - Lixiviação do pó de quartzo em etapas	
sucessivas:	
AI: H ₂ O - HCl - H ₂ O - HF - H ₂ O,	
AII: HF - H ₂ O - HCl - H ₂ O	
AIII: H ₂ O - (HF + HCl) - H ₂ O	
(Teste 7)	188

CAPITULO I

INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CONTEUDO DO TRABALHO

1. INTRODUÇÃO

1.1 - O que é Quartzo

Até fins do século XVIII, o quartzo era denominado como "Crystallum", termo em latim derivado do grego κρύσταλλος, composto por κρύος, gelo e στελλν, arranjo e organização. Acreditava-se que o quartzo era uma forma de gelo. Há evidências que o termo "Quartz", a forma original "Quartz" é uma contração de "Querklutter", veios cortantes de ouro, usados por mineiros na Saxônia (TOMKEREFF, 1942).

O quartzo é um composto mineral formado por átomos de silício e oxigênio, SiO_2 , integrante do grupo de sílica da família dos tectossilicatos. O sistema de cristalização é romboédrico. Na natureza o quartzo ocorre com uma das formas polimórficas da sílica, coexistindo de maneira metaestável, inicialmente conhecia-se as formas cristobalita (α - tetragonal e β - cúbica) e tridimita (hexagonal) (FENNER, 1913, SINGER, 1926), atualmente adicionou-se outras duas formas a coesita (monoclínica) e a stishovita (tetragonal) (MASON e MOORE, 1982). Os diagramas mostrando a coexistência das fases polimórficas da sílica encontram-se na Figura 1. O quartzo apresenta duas modificações conhecidas e .

O quartzo- α , é de simetria trigonal e estável a temperaturas inferiores a 573°C , é encontrado em abundância na natureza, enquanto seu paramorfo o quartzo- β é de simetria hexagonal formado a temperaturas acima de 573°C . O

quartzo- α e β - são também conhecidos como quartzo de baixa e alta temperatura, respectivamente. Muitos são os estudos envolvendo as modificações no quartzo a temperatura de transição $\alpha - \beta$, seja na utilização como geotermômetro (WRIGH E LARSEN, 1909), bem como, geobarômetro (COUENEY e KELLY, 1970) ou no estudo de geminações "twins" (FRONDEL, 1945).

No quartzo- α o arranjo cristalográfico dos tetraedros SiO_4 sob a forma de hélice orientada no sentido ⁴ direito ou esquerdo caracteriza a natureza ("mão") dos cristais gerando o quartzo direito ou quartzo esquerdo, formas enantiomorfas descritas na Figura 2. A propriedade de elevada polarização rotacional do quartzo facilita a identificação da "mão" do cristal através da observação do desvio de um feixe de luz plana polarizada incidindo em direção paralela ao eixo de simetria trigonal denominado como eixo c, eixo z ou eixo óptico do cristal (GORDON, 1945). No quartzo ainda são encontrados eixos de simetria binária coincidentes com eixos cristalográficos, ^o perpendiculares ao eixo c, distanciados de 120° entre si, como mostra a Figura 3 (FRONDEL, 1962).

Freqüentemente os cristais direitos e esquerdos associam-se em geminações já bastante conhecidas. Se dois cristais direitos ou dois esquerdos crescem entrelaçados em um ângulo de 180° ^o, forma-se a geminação de acordo com a "Lei do Deufinado" ou geminação elétrica (Dauphiné Twin), se os cristais forem especulares, direito-esquerdo, forma-se a

geminacão de acordo com a "Lei do Brasil" ou geminacão óptica (Brazilian Twin), ou ainda podem ocorrer combinações entre ambos. Raras geminacões são formadas segundo a "Lei do Japão" (Japanese Twin), na qual os cristais entrelaçam-se segundo um ângulo de $84^{\circ} 33'$. A Figura 4 ilustra os tipos de geminacões dos cristais de quartzo (FRONDEL, 1962).

As propriedades físico-químicas que caracterizam o mineral quartzo são: 7.0 na escala de Mohs, ponto de fusão de 1775°C , densidade de $2,65\text{ g/cm}^3$, índice de refração de 1,54 a 1,55, solúvel apenas em ácido fluorídrico a temperatura e pressão ambiente, possui baixo coeficiente de dilatacão e é mau condutor de eletricidade (DANA e HURLBUT, 1984). A composicão química é de 46,7% Si e 53,3% O. Apesar de ser considerado um composto químico de alta pureza são encontrados elementos traços de Al, Na, K, Fe, Ca, Mn, Li, Cu, Cr, e Ti (P. ex. ANGINO e BILLINGS, 1972; FANDERLIK e DUBSKY, 1981; ASLANIAN, 1985; IWASAKI, et alii 1986; HUMMEL e SUZUKI, 1988).

A piezoeletricidade é a propriedade que rege grande parte das aplicações do quartzo e foi descoberta pelos irmãos Pierre e Jacques Curie em 1880. Eles observaram em alguns cristais quando comprimidos em direções particulares mostram cargas positivas e negativas em determinadas posições de suas superfícies, as cargas são proporcionais a pressão aplicada e desaparecem quando a pressão é retirada (CADY, 1946).

1.2 - Quartzo e Suas Aplicações

A teoria piezoelétrica foi largamente utilizada a partir da Primeira Guerra Mundial em 1914, onde os estudos intensificaram visando dar ao quartzo natural uma aplicação prática. Um grande impulso ocorreu por ocasião da Segunda Guerra Mundial variadas em suas formas as aplicações até então atendiam principalmente as necessidades militares, entre muitas estão o radar, o emissor de quartzo estabilizador, o osciloscópio, piezoelétrico, o frequencímetro microfones piezoelétricos, alto falantes, medidores de pressão e o relógio a quartzo (MATTOS, 1946).

A partir da década de 60 o quartzo natural com propriedades piezoelétricas foi substituído em grande parte por cristais de quartzo sintéticos crescidos por processo hidrotérmicos utilizando "lascas" ⁽¹⁾ de quartzo com nutrientes e encontrando aplicações bastantes diversificadas como componentes eletrônicos em comunicações e controle de frequência (BALLMAN e LAUDISE, 1963).

O quartzo também encontra aplicações tecnológicas como material fundido através de suas propriedades

(1) Lascas: Termo aceito internacionalmente para fragmentos de 20 a 200 g obtidos artesanalmente pelos garimpeiros através do lascamento de blocos de quartzo natural usando pequenos martelos nas jazidas.

ópticas. Ao contrário do vidro o quartzo fundido além do aspecto visível permite a passagem dos raios ultra-violeta de menor comprimento de onda proporcionando o emprego do quartzo em instrumentos ópticos, nas lâmpadas a vapor de mercúrio e tubos de fabricação de fibras ópticas. Outra aplicação do quartzo fundido é na indústria de recipientes para química fina e ainda "fillers" utilizados em semicondutores (IIDA e KURODA, 1985) onde a alta pureza do material é imprescindível.

A Figura 5 descreve o amplo campo de aplicações do quartzo a partir de lascas, blocos e quartzo leitoso, submetidos a etapas de processamento, tais como, a obtenção de quartzo sintéticos, fundido, silício metalúrgico ou ligas Fe-Si chegando a produtos finais que englobam aplicações de alta tecnologia como componentes microeletrônicos "fillers", filtros ópticos, ressonadores, fibras ópticas, até jóias, abrasivos e materiais de construção.

O crescente aprimoramento tecnológico das aplicações do quartzo tem acentuado a demanda de materiais cada vez mais puros. São exemplos a utilização de lascas com baixo teor de Al no crescimento do quartzo sintético. Embora, o método hidrotérmico de crescimento de cristais seja um processo alto purificador (IWASAKI, et alii, 1988) a presença de Al pode gerar imperfeições que limitam as aplicações do quartzo sintético além de minimizar a eficiência e rendimento da produção (SUZUKI, et alii, 1986).

Na obtenção de quartzo fundido ("quartz glass") a

partir de lascas ou pó de quartzo a presença de elementos pesados como o Fe, entre outros, pode acentuar propriedades como o espalhamento ou absorção de luz, inviabilizando o uso dos produtos (FULLER, 1972). Portanto, métodos e processos de purificação do pó de quartzo têm sido largamente estudados, mas nem sempre os resultados são divulgados, dificultando o progresso das pesquisas em benefício da especulação econômica.

1.3 - Situação do Quartzo no Brasil e no Mundo

O silício e o oxigênio são elementos de maior ocorrência na crosta terrestre, portanto o quartzo está presente em quase toda parte, mas apenas alguns depósitos apresentam viabilidade econômica e características necessárias as aplicações tecnológicas. Entre estes, destacam-se os depósitos brasileiros devido à abundância, do quartzo de qualidade óptica e principalmente pelo alto grau de perfeição e pureza do material. Fato que coloca o Brasil como principal exportador de quartzo "in natura", seja em blocos com propriedade piezoelétrica ou lascas, detendo uma hegemonia de aproximadamente meio século.

Depósitos de quartzo não piezoelétrico e quartzo leitoso são encontrados em Arkansas (EUA), Madagascar, URSS, África do Sul, Angola e Índia.

Durante a Segunda Guerra Mundial o Brasil abasteceu os países do bloco ocidental e forneceu praticamente 100% de cristal de quartzo necessitado pelo Estados

Unidos. Nesta época iludidos da crença da potencialidade do "Quartzo-Um Mineral Estratégico" e incentivados pelos americanos que aproveitavam-se do apelo de ajuda as Forças Aliadas, como por exemplo,

"...Aviões, navios, tanques e submarinos dependem grandemente da comunicação pelo rádio e o quartzo nela desempenha o mais importante papel. Nossos inimigos tem feito esforços para garantir o suprimento do quartzo. A Alemanha e o Japão estiveram ativos no mercado brasileiro até recentemente e os aeroplanos italianos transportavam cristais de quartzo através do Atlântico..." (KERR, 1942),

Os órgãos responsáveis permitiram a exploração desenfreada do quartzo no Brasil sem a menor preocupação quanto a assimilação ou transferência de conhecimentos técnicos. Com isso todo o "Know-How" desenvolvidos pelos americanos envolvendo desde técnicas de extração, caracterização, assim como as especificações necessárias as aplicações perderam-se no tempo e apenas poucas técnicas básicas mais usuais, ainda hoje, continuam a ser utilizadas da mesma maneira. Um exemplo é a tradição passada de pai a filho da obtenção de lascas de quartzo, que como o próprio nome sugere é realizado através do lascamento de blocos retirando as partes de cor escura ou manchadas, de forma artesanal pelos garimpeiros, ainda nas jazidas e também, o critério de classificação das lascas, o qual considera apenas o grau de transparência do material. As lascas são classificadas em primeira, mista, segunda, terceira e quarta segundo o de-

crêscimo do grau de transparência como mostrada na Figura 6.

Os principais estudos relacionados ao quartzo brasileiro datam do período entre guerras e foram realizadas por missões técnicas estrangeiras no Brasil, ou envolvendo geólogos brasileiros a pedido de informações acompanhadas de especificações para determinados usos tecnológicos, principalmente, dos Estados Unidos (WALLS, 1929, MORAES, 1933, LEONARDOS e MORAES, 1936, TRINDADE, 1943, PATURY, 1944, STOIBER, et alii., 1945, JOHSTON e BUTLER, 1946, KRYNINE, 1946). Estes estudos demarcaram as áreas de ocorrência do quartzo no Brasil destacando os Estados de Minas Gerais, Bahia e Goiás em quatro "cinturões" principais: Norte de Goiás, Sul de Goiás, Minas-Bahia e Costal como pode ser visto na Figura 7. Foram identificados também, depósitos de quartzo no Rio Grande do Norte, Ceará, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina. Ocorrências nos Estados do Pará e Mato Grosso do Sul foram observados posteriormente (SCHOBENHAUS FILHO, et alii 1975, FRANCO, 1981).

Atualmente o consumo global do quartzo incluindo os setores de silício metalúrgico e ligas Fe-Si é de aproximadamente 300.000 ton/ano. A exportação de lascas é de 7.500 ton/ano distribuída entre a Alemanha Ocidental, Japão, Estados Unidos, Europa e Países Baixos, Polônia e URSS, (P.ex. ARCOVERDE, 1987), o que gera ao país não mais US\$10 milhões/ano.

A ABC X-TAL Microeletrônica no Rio de Janeiro, sob

o controle acionário do grupo ABC-Agropecuária do Brasil Central e tecnologia adquirida da Motorola Inc. (USA). Iniciou duas operações em meados da década de 70 e atualmente apresenta apenas 1% da produção mundial estimada em 2.000 ton/ano, sendo o Japão e Estados Unidos responsáveis por 90% desta.

Um esforço no desenvolvimento do quartzo sintético no Brasil tem sido realizado no Centro Tecnológico de MINAS GERAIS - CETEC que vem desenvolvendo pesquisas próprias em cooperação com empresas privadas. Com expansão no mercado mundial preve-se um aumento no consumo não só de lascas de quartzo, mas também de sementes para geração de barras cultivadas cortadas de blocos de material "in natura", um segmento que está sendo desenvolvido pelo Laboratório de Quartzo UNICAMP, juntamente com a colaboração da ABC X-TAL Microeletrônica (SUZUKI, et alii, 1988).

As lascas de quartzo brasileiras suprem também em larga escala a indústria de quartzo fundido, a exemplo da Heraeusquartzmeltze - GMBH na Alemanha Ocidental, que detém o monopólio mundial do setor. Outras indústrias de expressão são a Toshiba Ceramics e a General Electric. Recentemente as lascas brasileiras têm sofrido uma grande concorrência com os pós de quartzo obtidos a partir de material bastante inferior às lascas (alaskitos) da região de Casalima do Norte (EUA), que após sofrerem um intenso e complexo processo de purificação atingem níveis satisfatórios às aplicações. Da mesma forma, o quartzo proveniente de algumas

regiões da Índia, que após purificados no Japão fornecem um material com níveis bastante baixos de impurezas (SUZUKI, 1989).

Embora o Brasil tenha dominado o processo de fabricação de fibras ópticas (MCUD) através de pesquisas conjuntas UNICAMP e do Centro de Pesquisas e desenvolvimento da Telebrás, e tecnologia repassada a ABC X-TAL - Campinas ainda não detem a tecnologia de quartzo fundido, sendo obrigado a importar tubos de quartzo a aproximadamente US\$ 150/metro, principalmente da Heraeus. Alemanha Ocidental que importa lascas brasileiras a cerca de US\$ 6,00/Kg (DNPM, 1988). As únicas empresas que produzem quartzo fundido no Brasil são a Philips e a Osram que o utilizam para a fabricação de tubos para lâmpadas mistas de mercúrio.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Face à situação atual do quartzo e as perspectivas de expansão do mercado mundial, faz-se necessário ao Brasil, como maior produtor, um aprimoramento do controle de qualidade das lascas, assim como, um estudo mais detalhado de suas reservas e potencialidade de aplicações, para tornar o quartzo competitivo no mercado mundial e proporcionar um embasamento científico para o beneficiamento do quartzo no país.

A contribuição deste trabalho é utilizar técnicas básicas de caracterização de materiais e aplicá-las

a caracterização do quartzo, em forma de lascas, objetivando o estudo de propriedades físico-químicas necessário ao estabelecimento de um critério de padronização na classificação das lascas no país como também iniciar um estudo de vários depósitos e de suas características geológicas e geofísico-químicas, visando auxiliar na compreensão dos processos de purificação do pó de quartzo por lixiviação ácida e aquosas.

3. CONTEUDO DO TRABALHO

Este trabalho divide-se basicamente em duas partes, a caracterização de lascas brasileiras e suas propriedades físico-químicas e um estudo de purificação do pó de quartzo por processos de lixiviação aquosa e ácida.

Os principais depósitos de quartzo envolvidos no presente trabalho localizam-se nas regiões de Diamantina, no Estado de Minas Gerais, região entre Ouro Fino no Sul de Minas Gerais a Bragança Paulista no Estado de São Paulo, Cristalândia em Tocantins (Antigo norte do Estado de Goiás), Crateus, Solonopole e Granja no Estado do Ceará e algumas regiões da Bahia. O ambiente geológico de formação de alguns depósitos de quartzo foi analisado a partir de informações de trabalhos anteriores ou nas áreas de interesse, bem como uma atualização e descrição dos depósitos considerando idade e natureza das rochas encaixantes, morfologia dos depósitos e para gênese do quartzo sugestionando hipótese de gênese dos depósitos analisados.

Na primeira parte do trabalho lascas de quartzo classificadas visualmente em primeira, mista, segunda, terceira e quarta ainda nas jazidas, foram caracterizadas segundo os principais defeitos apresentados pelo quartzo. Defeitos relativos a cristalinidade das lascas, incluindo fraturas, discordâncias, geminações e inclusões foram inspecionados por técnicas de difração de raios-x (topografia e goniometria), auxiliados por técnicas de inspeção óptica (microscopia e inspectoscopia). Um estudo de trabalho foi realizado sob influência dos defeitos na densidade de lascas de diversas graduações de primeira a quarta. A determinação de valores de densidade foi obtida através de um método prático desenvolvido a partir do princípio de Arquimedes (HUMMEL, et alii, 1986).

Inclusões fluidas nas lascas de quartzo foram observadas em microscópio óptico quanto aos tipos genéticos, precoces ou tardias, dimensões e concentrações numéricas, relações entre as fase (líquido, gasosa, líquido-gasosas) e presença de cristais de saturação (ROEDDER, 1984). Amostras de cerca de treze jazidas localizadas nos principais estados produtores foram observadas. Através da microtermometria (heating/cooling stage) um estudo detalhado foi desenvolvido para os tipos mais característicos entre o grupo de amostras citado acima, presentes em lascas de três regiões distintas, Cristalândia (TO), Diamantina (MG) e Crateus (CE.). Um método de análise de composição química de inclusões fluidas "Método Quench-Leach" foi desenvolvido.

A concentração de impurezas em lascas de várias jazidas e diferentes graduações foi realizada utilizando-se a espectrofotometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica aprimorada de preparação de amostras. Os elementos principais analisados foram Al, Fe, Na, Ca, K, Li, Mn, e Mg.

A segunda parte do trabalho constitui-se de testes de lixiviação aquosa e ácida para tipos diferentes de pós de quartzo: um obtido em laboratório a partir de lascas de segunda graduação da região de Cristalândia (TO) e outro obtido industrialmente a partir de blocos leitosos da região de Ouro Fino (MG) - Bragança Paulista (SP).

Os parâmetros de estudo foram:

- Granulometria dos pós,
- Tipo de concentração dos ácidos,
- Tempo / Agitação,
- Temperatura,
- Etapas sequenciais aquosas e ácidas,
- Misturas ácidas.

Todas as análises antes e após as lixiviações dos pós de quartzo foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) usando o "Método Auto-Consistente de Análise" (OLIVEIRA, et alii, 1986) que assegura a confiabilidade dos resultados.

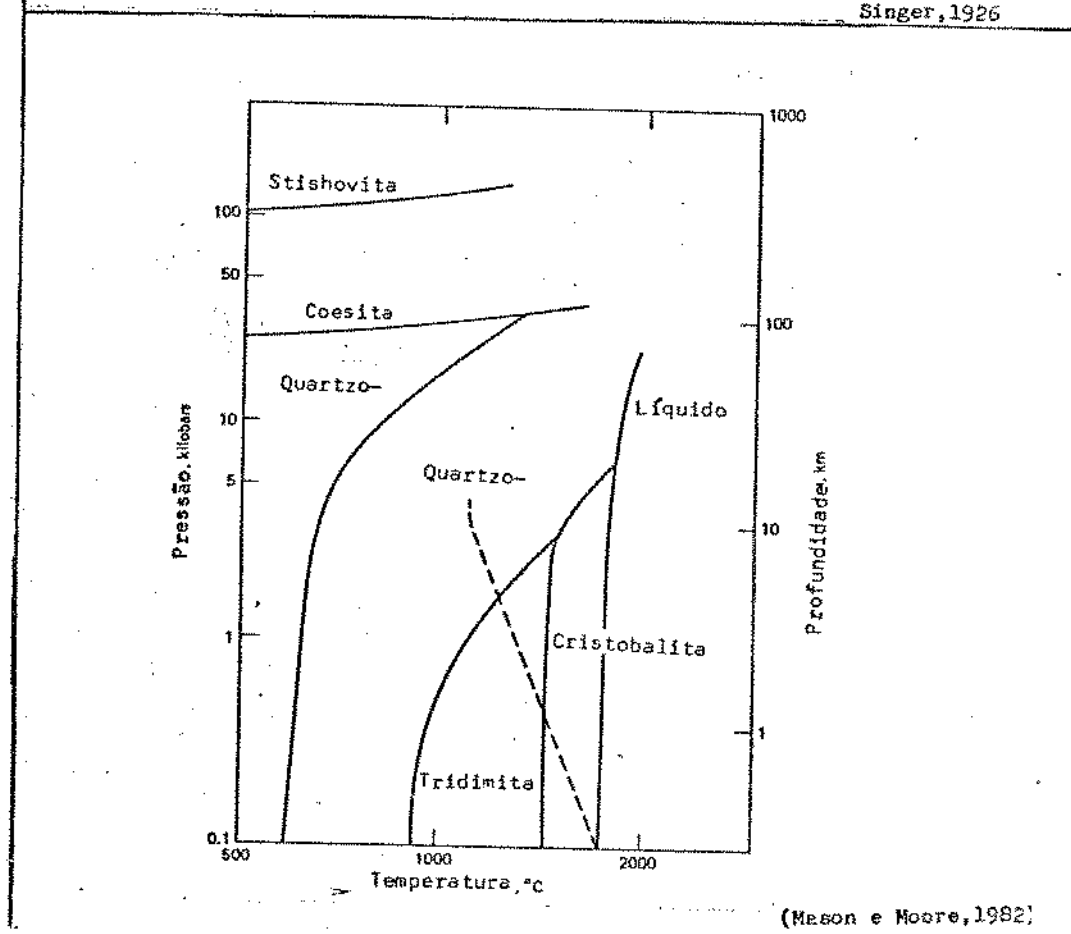
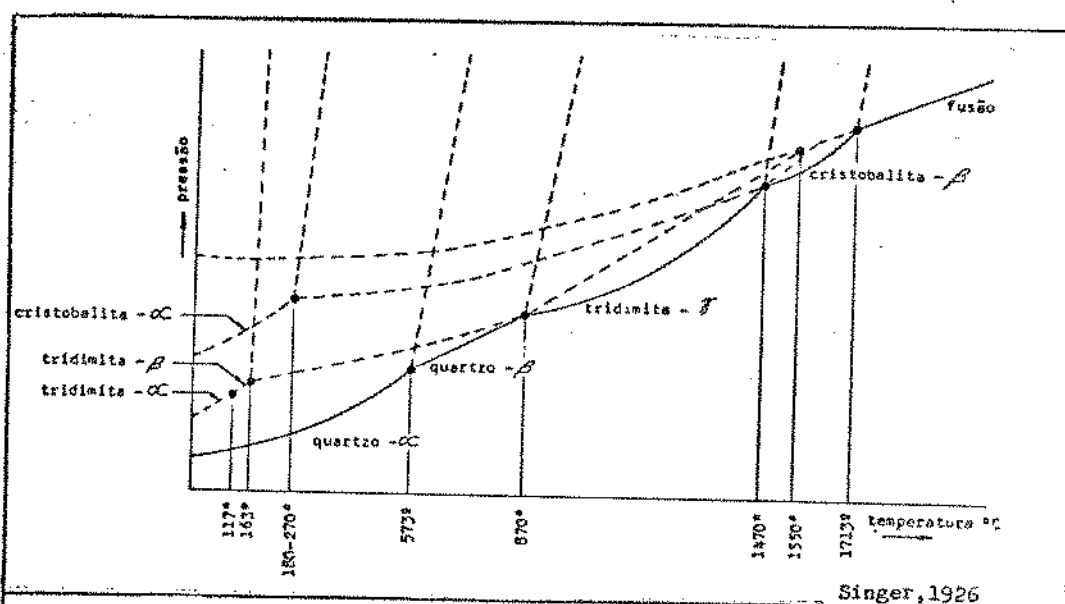
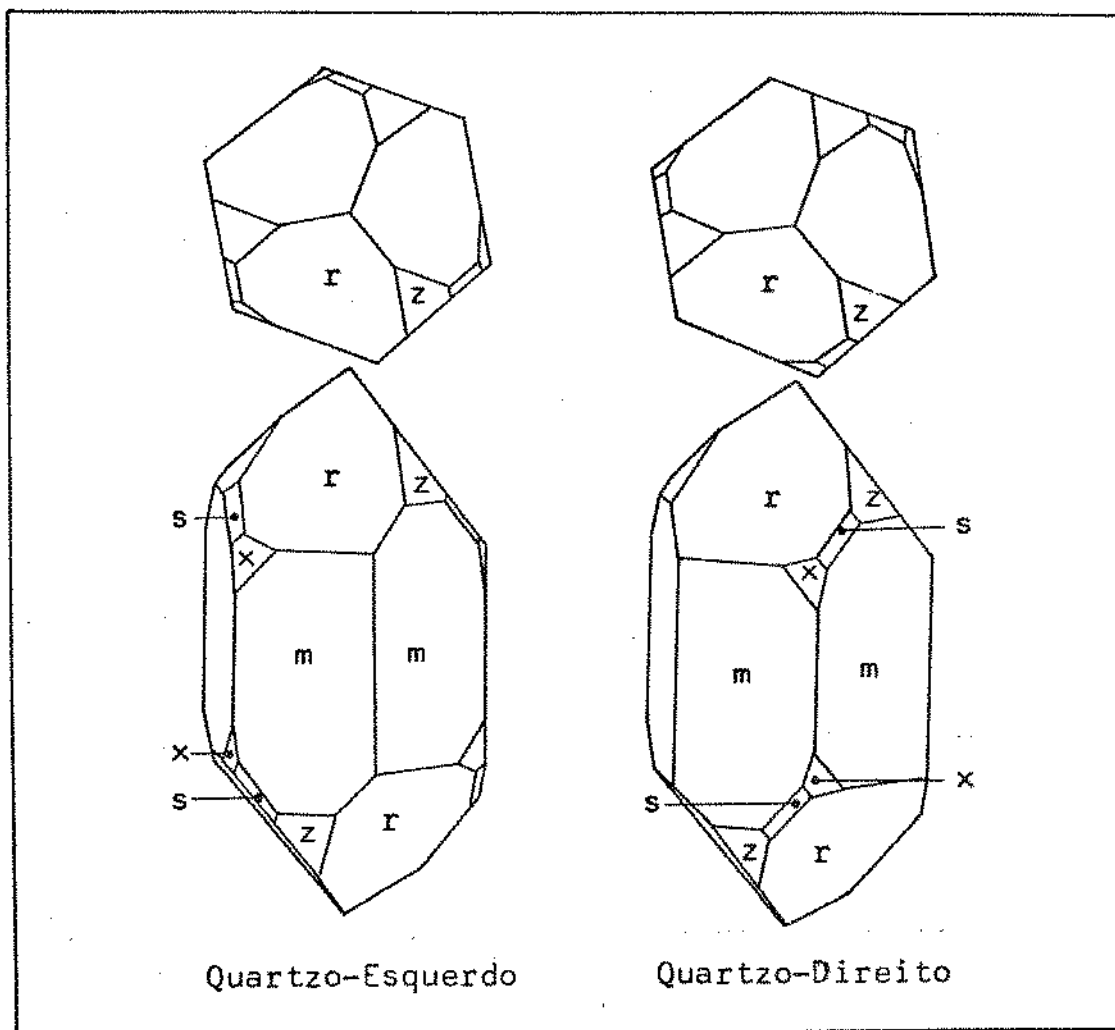


Figura 1 Fases polimórficas da sílica



Frondel C. (1962)

Figura 2 Formas enantiomórficas do quartzo. Identificam-se $r(10\bar{1}1)$ a maior face romboédrica, $z(01\bar{1}1)$ é a menor face romboédrica, $s(11\bar{2}1)$ é a face trigonal piramidal, $x(51\bar{6}1)$, face trapezoidal e $m(10\bar{1}0)$ é face prismática.

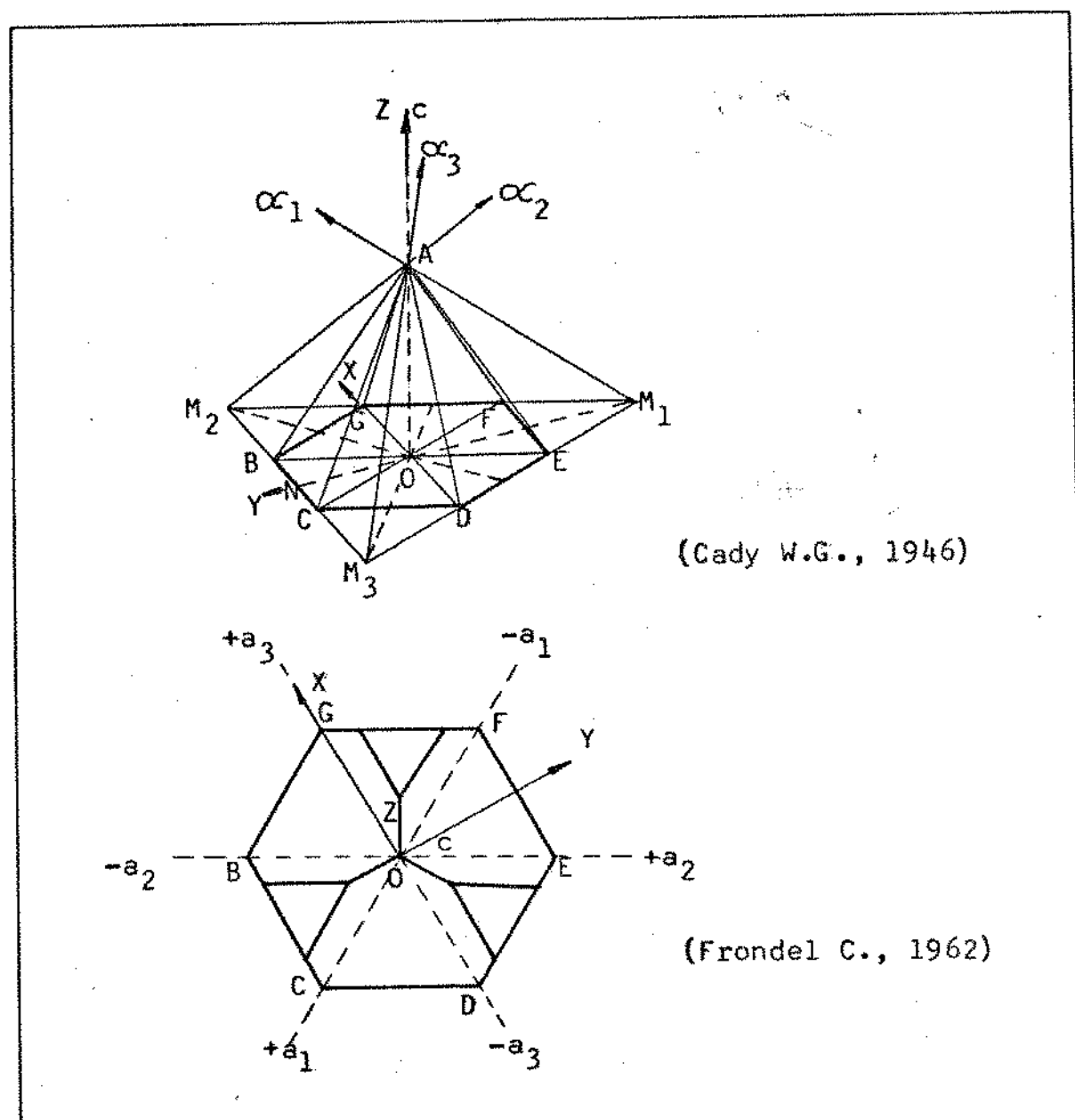


Figura 3 Simetria Trigonal do quartzo- α e eixos cristalográficos. Eixos de Miller α_1 , α_2 , α_3 , quando projetados na base (normal ao eixo Z) são os eixos- Y . Eixos de Bravais a_1 , a_2 , a_3 e c paralelos respectivamente a CQ , EO , GO e OA , são chamados eixos- X . O conjunto de eixos X , Y , Z são denominados eixos pizoelétricos.

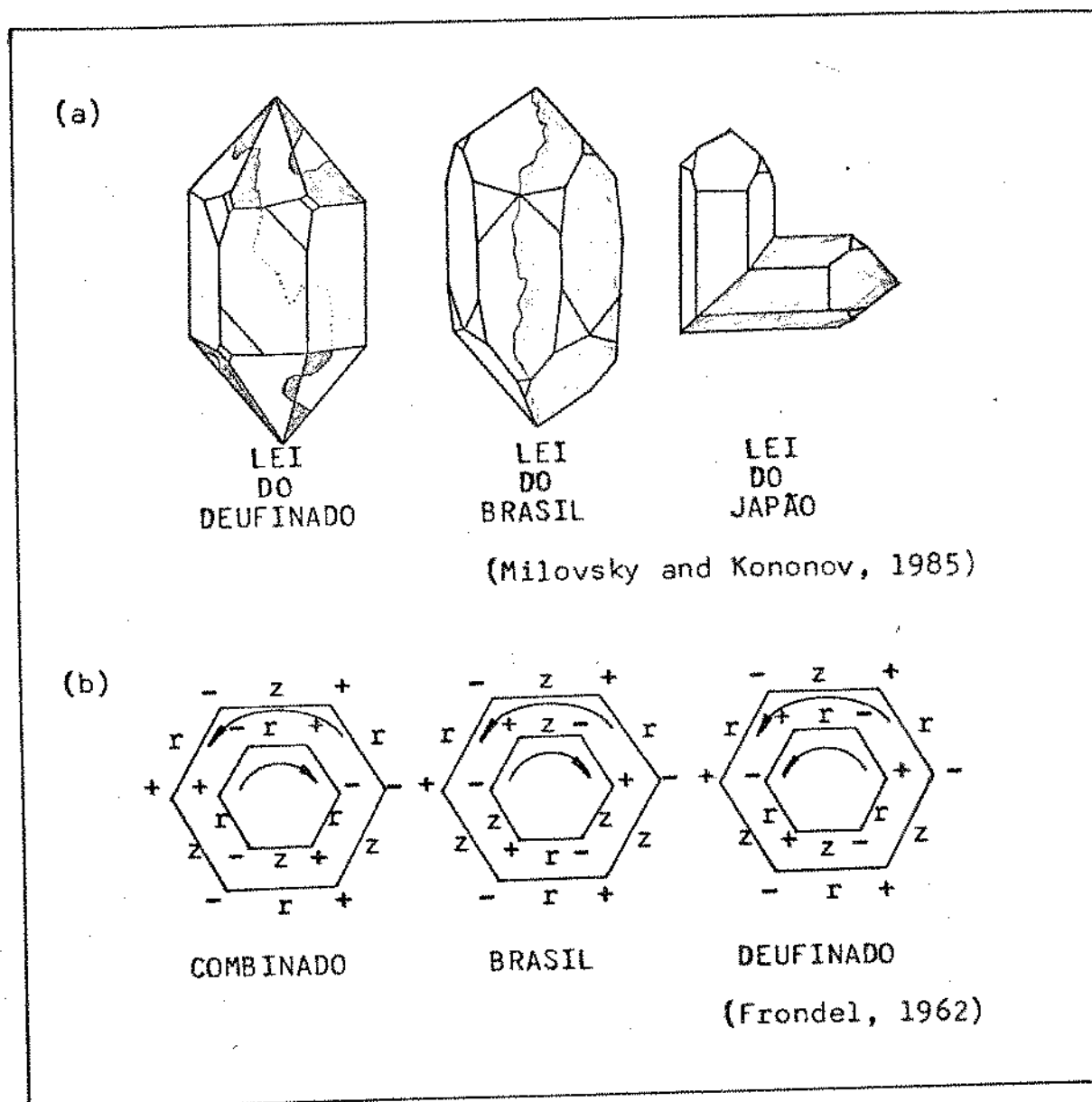


Figura 4 Tipos de geminações em quartzo
 a) Morfologia externa, b) Diagramas ilustrando a relação entre os sistemas de eixos axiais e a "mão" dos cristais geminados nos três tipos: Combinado, Lei-do-Brasil e Lei-do-Deufinado. As rotações das setas indicam a "mão" do cristal.

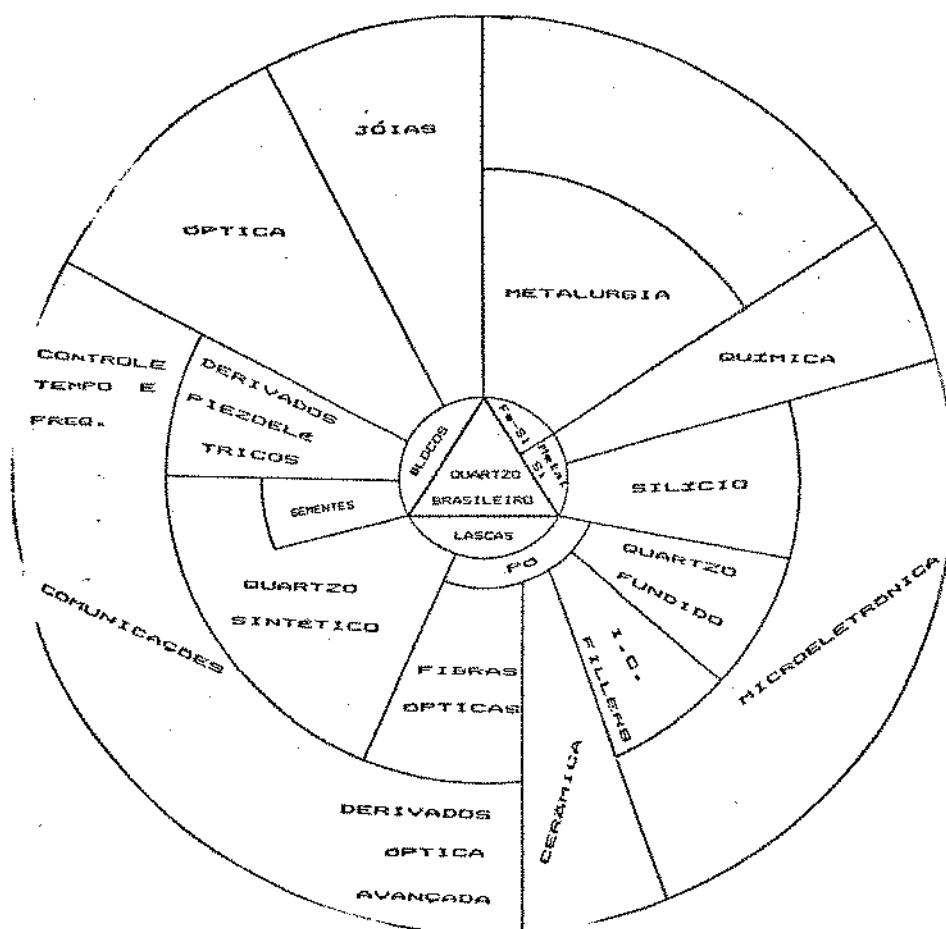


Figura 5 Campos de aplicações do quartzo. (SUZUKI, et alli, 1986).

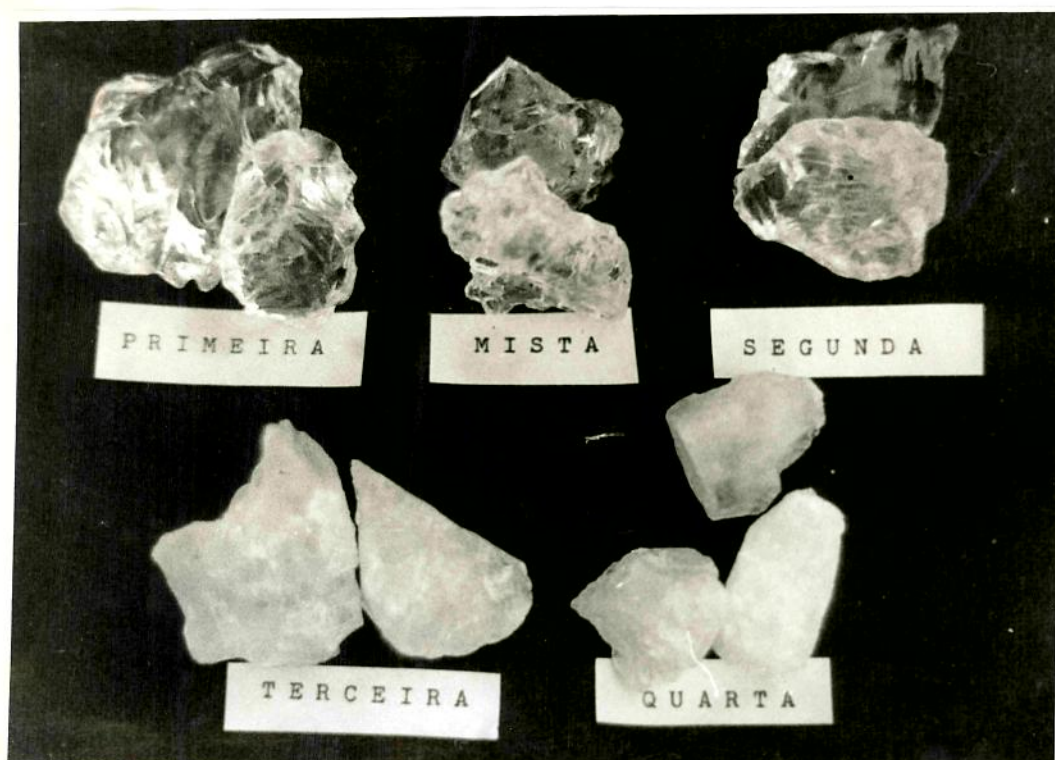


Figura 6 Classificação visual das lascas de quartzo.

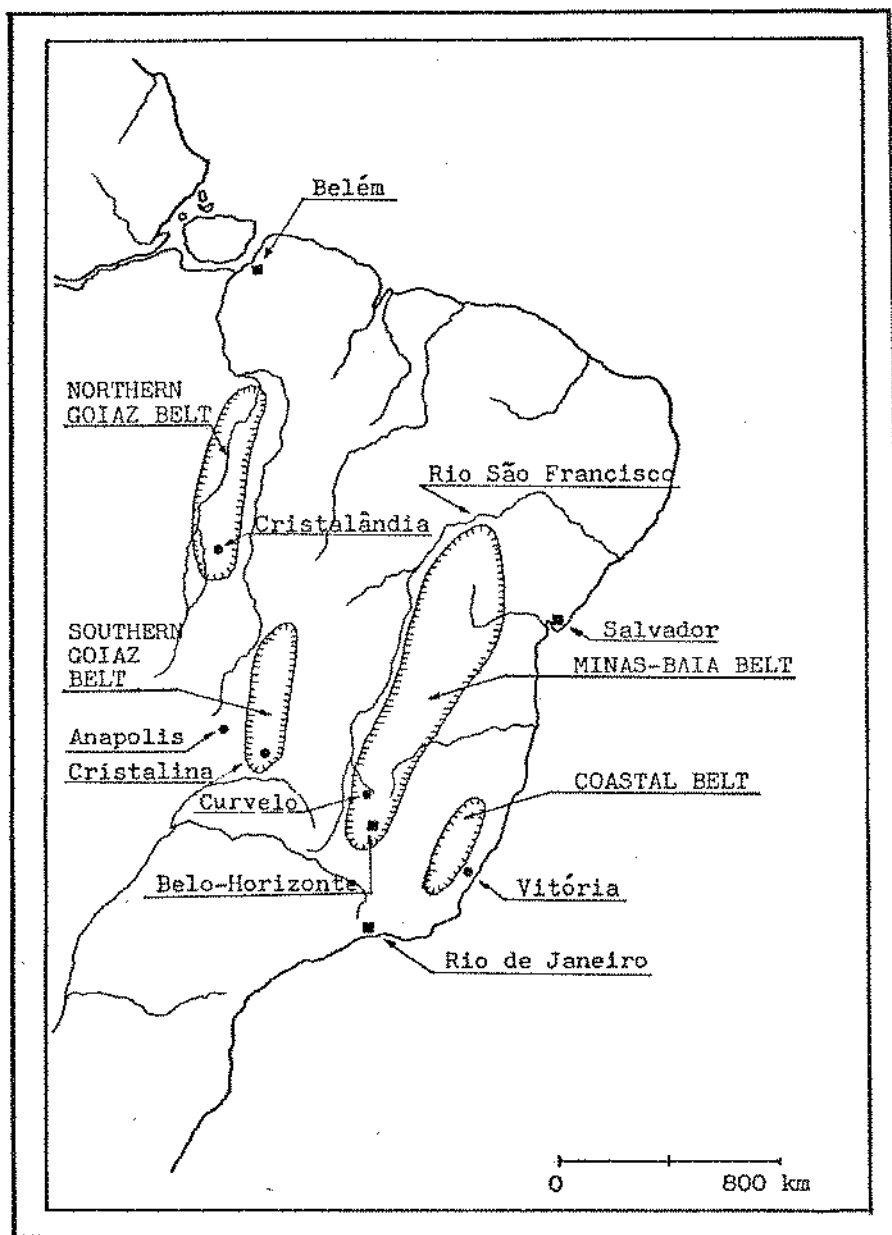


Figura 7 Cinturões de produção do quartzo no Brasil.
(Stoiber, 1945).

CAPITULO II

CARACTERIZAÇÃO GEOLOGICA DOS DEPOSITOS DE QUARTZO

1. Informações Gerais

Vários são os estudos sobre a caracterização geológica dos depósitos de quartzo com associação mineralógica aurífera, entretanto por razões óbvias, os depósitos estéreis não despertaram interesse. Existem apenas alguns trabalhos datando do período entre guerras sobre os depósitos brasileiros (JOHSTON E BUTLER, 1946, STOIBER et alii, 1948) e do início da década de 70, devido ao interesse da exportação de lascas para a produção de quartzo sintético (FREITAS, 1973).

Na caracterização do quartzo natural é fundamental o estudo do ambiente geológico de formação dos depósitos, portanto, neste trabalho foi feito um levantamento de informações anteriores relativas as áreas dos depósitos ou proximidades bem como, uma descrição atual dos principais depósitos de interesse, considerados:

- Idade das rochas encaixantes,
- Morfologia dos depósitos,
- Natureza das rochas encaixantes,
- Composição química e mineralógica das principais rochas encaixantes,
- Hipótese de gênese dos depósitos.

Os depósitos estudados localizam-se nos estados de Minas Gerais, na região de Diamantina, atual Tocantins (antigo norte de Goiás), na região de Cristalândia, no Ceará, região de Crateus e em uma região que estende-se de Bragança Paulista no Estado de São Paulo até sul de Minas Gerais, Ouro Fino. A Tabela 1 resume a caracterização realizada para os depósitos citados acima.

A Figura 8 mostra as características de idade e natureza das rochas encaixantes nas áreas dos depósitos de quartzo de interesse no estudo fundamental das lascas brasileiras realizado neste trabalho. Os depósitos são denominados de A a Z e α a ϵ e localizam-se nos estados produtores Minas Gerais, Bahia, Goiás (Tocantins), Ceará e São Paulo. A localização dos depósitos envolvidos neste estudo estão representadas na Figura 9 com os principais eventos termotectônicos ocorridos no Brasil.

1.1 Região de Cristalândia (TO)

A região de Cristalândia figura como uma das três áreas produtoras de quartzo no antigo estado de Goiás em que destacam-se também Cristalina e Cavalcante-Tocantins. A região é caracterizada por filões de quartzo cortando mica-xistos (JOHSTON e BUTLER, 1945, CAMPBELL, 1946), associados ao Proterozóico Médio pertencente a formação Xambioá do Grupo Estrondo (ABREU, 1978). Estão presentes algumas

intercalações de quartizitos, xistos, e mica-xistos (sendo tipos granatíferos) (COSTA, et alii, 1988). Ocasionais cristais de pirita e limonita são encontrados associados ao quartzo e óxidos de Ferro e Magnésio formados por processos secundários posteriores que podem ocorrer manchando, cobrindo ou entremeio a massa de quartzo (CAMPBELL 1946). As composições médias em xistos (ppm) para alguns elementos foram obtidas (KRAUSKOPF, 1972) e estão relacionadas na Tabela 1.

A hipótese de gênese dos depósitos de Cristalândia é descrita como veios epigenéticos, ou seja de formação posterior a rocha encaixante, constituídos pela saturação de soluções hidrotermais preenchendo zonas de falhas ou fendas tensionais possivelmente associadas aos eventos termo-tectônicos do Brasileiro (700-450Ma), ocorridos entre os Crátons Amazônico e São Francisco, formando o complexo Paraguai-Araguai ao norte de Goiás (JOHNSTON e BUTLER, 1945, ABREU, 1978, ARCOVERDE, 1989).

1.2 Região de Diamantina (MG)

A região de Diamantina localiza-se a cerca de 30 Km ao norte de Belo-Horizonte e é uma grande região produtora de quartzo no estado de Minas Gerais, em meio ao cinturão Minas-Bahia, Figura 7, (STOIBER et alii, 1945). Os depósitos na região caracterizam-se pela morfologia filoniana e estratiforme, cortando quartzitos puros de

granulação variável, seixos e intercalações de filitos. (CHARDER e CHAMBERLIN, 1915, MORAES, 1933, KERR, 1942, JOHNSTON e BUTLER, 1945). A área foi associada ao Proterozóico Médio pertencendo a formação Galho do Miguel no Super-Grupo Espinhaço (PFLUG, 1968).

A hipótese de gênese dos depósitos de Diamantina também é descrita pela formação de veios epigenéticos, onde as soluções hidrotermais parecem ter sido geradas em pacotes de quartizitos puros preenchendo zonas de falhas dando origem a morfologia filoneana e estratiforme dos veios de quartzos encontrados (ARCOVERDE, 1989).

1.3 Região de Crateus (CE)

Crateus (CE) não se encontra localizada entre os cinturões produtores de quartzo, Figura 7 (STOIBER, et alii 1945), mas foram registrados na região ocorrências de quartzo róseo (LEONARDOS e MORAES, 1936) e ametistas (BRAGA, 1977). Os cristais de quartzo ocorrem em núcleos pegmatíticos encaixados em unidades litológicas em denominação, compostas de migmatitos, gnaisses diversos com lentes de metacalcários atribuídos ao Proterozóico Inferior com retrabalhamentos nos ciclos Transamazônico ($-+2.000\text{Ma}$) e Brasileiro ($700-450\text{Ma.}$) (BARRETO, 1967, CAMPOS, et alii, 1976). A presença de minerais-minérios como columbita, tantalita, amblygonita, berilo, turmalina e feldspatos caracterizam, os pegmatitos da região (JOHNSTON e BUTLER, 1946, OLIVEIRA e RIBEIRO, 1983).

Os pegmatitos da região seriam produtos de anatexia ou palingênese que afetaram uma sequência supra-crustal como decorrência de intensos fluxos termais em áreas orogenéticas características que descrevem a hipótese de gênese dos depósitos de quartzo (MARINHO e CUNHA, 1971, ARCOVERDE, 1989).

1.4 Região de Bragança Paulista (SP)-Ouro Fino (MG)

Na região de Bragança Paulista-Ouro Fino na divisa dos estados de São Paulo e Minas Gerais há ocorrência de quartzo leitoso e róseo em grandes veios de corpos pegmatíticos, ora encaixados em granitos tardiorogênicos e relacionados ao Proterozóico Superior e Inferior, ora seccionado gnaisses bandados com intercalações de quartzitos, xistos anfibolitos e rochas granulíticas e migmatizadas do Grupo Amparo de idade Proterozóica Inferior (EBERT, 1968). Há presença secundária de feldspatos e micas além de calcita, serita e limonita. As análises químicas dos granitos da região foram realizadas e são descritas na Tabela 1 (CONSTANTINO, 1974).

A hipótese de gênese dos depósitos de quartzo na região é de corpos pegmatitos constituídos de filões intercalados a intrusões graníticas tardiogêneas atribuídas ao ciclo Brasileiro (700-450Ma) (CAVALCANTE et alii, 1977, EBERT, 1968, ARCOVERDE, 1989).

Tabela 1 Descrição geológica dos depósitos de quartzo em Diamantina-B, Cristalândia-X, Cratêus-α e Bragança Paulista (Ouro Fino, MG)

Substância mineral		Quartzo	Quartzo	Quartzo leitoso, Rosa, Iúme	Quartzo leitoso, Rosa, Iúme
Município U. F.		Diamantina MG	Cristalândia TO	Cratêus CE	Bragança Paulista SP
Coordenadas geográficas		18° 33' S, 43° 51' W	10° 18' S, 49° 07' W	05° 18' S, 40° 30' W	23° 00' S, 46° 34' W
Morfologia de depósito		Filoneana, Estratiforme	Filoneana	Filoneana (?)	Filoneana
Rochas encaixantes	Natureza	Quartzitos puros de granulacao variavel, Seixos e intercalacoes de filitos.	Quartzo-Mica-Xistos	Hignolitos, Gnaisses	Granitos, Seccionario gnaisses, intercalado de quartzitos xistos
	Formacao e Idade	Galho do miquel - Super grupo do Espinhaco / Proterozoico medio	Xambioa-Grupo Istrondo / Proterozoico medio	Unidade estratigrafica s/ denominacao / Proterozoico inferior retrabalhamente Brasileiro	Grupo Amparo / Idade Proterozoico inferior
	Composicao quimica, Mineralogia	Quartzos puros, (1) (ppm) SiO ₂ = 98 × 10000 Al ₂ O ₃ = 0.48 × 10000 Fe ₂ O ₃ = 0.4 × 10000 CaO = n. e H ₂ O = 0.01 × 10000 MnO = n. e 2 - -	Xistos (2) (ppm) Si = 23.6 × 10000 Al = 8.0 × 10000 Fe = 4.7 × 10000 Ca = 2.5 × 10000 Na = 0.66 × 10000 Hg = 1.34 × 10000 K = 2.3 × 10000 Mn = 850 Li = 60	Gnaisses (4) (ppm) Al ₂ O ₃ = 15.0 × 10000 Fe ₂ O ₃ = 1.0 × 10000 CaO = 3.6 HgO = 0.62 Mn = 600 - -	Granitos (3) (ppm) SiO ₂ = 72.8 × 10000 Al ₂ O ₃ = 14.1 × 10000 Fe ₂ O ₃ = 2.4 × 10000 Na ₂ O = 3.03 × 10000 K ₂ O = 5.3 × 10000 TiO ₂ = 2100 outros 2.06 × 10000
Rochas ocorrência secundaria		Mica, rochas calcárias feldspato, Sericita, Mica branca.	Quartzitos-micaceo, Xistos granatíferos, Perita-limonita	Rochas calcissilicáticas, anfibolitos, Anfibolita, feldspato muscovita	Rochas granulíticas e migmatizadas, Anfibolitos, muscovita, Biotita, feldspato, Calcita, limonita
Hipótese de Genese dos Depósitos		Veios epigenéticos de formacao posterior originais de solucoes hidrotermais geradas em pacotes de quartzitos puros preenchendo zonas de falhas.	Veios epigenéticos, ou seja, de formacao posterior e rocha encaixante, constituídos pela saturacao de solucoes hidrotermais preenchendo zonas de falhas ou fendas tensionais possivelmente associados a eventos termo-tectonicos do Brasileiro.	Os pegmatitos da regio seriam produtos de anatexia/patrigenese que afetou uma sequencia supra-crustal com decorren- cia de intensos fluxos termais em areas orogeneticas.	Os corpos pegmatitos da regio constituem filues interligados a intrusoes granulíticas tardiogenicas atribui- das os tectonismo do ciclo Brasileiro. (4)

- (1) Composição mineralógica de quartzitos puros na area de Talocupeva (SP) por Vandoro, P. e Oliveira, A.F. (1969)
 (2) Composição de impurezas em xistos e granitos na crosta terrestre por Krauskopf, K.H. (1972)
 (3) Composição mineralógica de granitos de região de Bragança Paulista por Constantino, W. (1974)
 (4) Wedepohl, K.H., "Handbook of Geochemistry", Vol. II, Pt. I (1969), Pt. II (1970), Pt. III (1972), Pt. IV (1974), Pt. V (1978), Springer, Berlin.

Características das Jazidas de Quartzo - 1

Jazida	Município	U.F.	Coord. geogs.	Idade	Natureza das rochas encaixantes
A	Diamantina	M.G.	18°07' S 44°14' W	P.S.	Filito, metacasco, Metassilito, Quartzito, Conglomerados
B	Diamantina	M.G.	18°33' S 43°51' W	P.M.	Quartzitos Filitos
C	Bicas	M.G.	20°00' S 43°00' W	A	Migmatitos, Charnockito retrabalhado no Transamazonico e Brasileiro.
D	Bragança Paulista	S.P.	23°00' S 46°34' W	P.I.	Granitos, Seccionando gnaiss Intercalados por quartzitos e xistos
E	Desconhecido	M.G.	—	—	—
F	Desconhecido	M.G.	—	—	—
G	Curvelo	M.G.	17°50' S 44°11' W	P.M.	Quartzitos,
H	Curvelo	M.G.	17°58' S 44°00' W	P.M.	Quartzitos.
I	Desconhecido	BA	—	P.M.	—
J	Desconhecido	BA	—	P.M.	—
K	Desconhecido	BA	—	P.M.	—
L	Desconhecido	BA	—	P.M.	—
M	Desconhecido	BA	—	P.M.	—
N	Brejinhos	BA	14°17' S 42°30' W	P.M.	Meta arenitos
O	Desconhecido	BA	—	—	—
P	Brunado	BA	14°00' S 41°50' W	P.I.	Xistos.

Figura 8-1 Natureza e idade de rochas encaixantes de alguns tipos de quartzo nos estados de Minas Gerais (MG), Bahia (BA), Goiás (GO), Ceará (CE), Tocantins (TO) e São Paulo (SP).

Características das Jazidas de Quartzo - 2

Jazida	Município	U.F.	Coord. geogs.	Idade	Natureza das rochas encaixantes
Q	Pium	TO	10°33' S	P.M.	Quartzo-Mica-Xistos Xisto grafitosos Calcixisto.
R	Pium	TO	49°13' W		
S	Cristalândia	TO	10°37' S		
T	Cristalândia	TO	49°13' W		
U	Cristalândia	TO			
V	Cristalândia	TO	Desconhecido	-	-
W	Sambaíba	BA	12°15' S 42°37' W	P.M.	Quartzitos, Filitos, Mica, Metassilitito.
Y	Itapetinga	BA	15°22' S 40°14' W	A	Rochas básicas e ultra básicas re- trabalhada no Brasili- ano
X	Cristalândia	TO	10°18' S 47°07' W	P.M.	Quartzitos Mica Xisto
Z	Cristalina	GO	16°17' S 47°36' W	P.M.	Quartzitos
α	Crateus	CE	05°18' S 40°42' W	P.I.	Migmatitos, Gnaisses
β	Solenópolis	CE	05°40' S 39°56' W	P.I.	Granitos pegmati- ticos. Rochas calcissilicáticas
γ	Granja	CE	03°10' S	P	Quartzitos, Xistos, Filitos.
δ	Granja	CE	41°13' W		
δ	Marlianópolis	CE	05°40' S 38°21' W	P	Filitos, Xistos Gnaisses
ϵ	Grossos	CE	06°27' S 39°11' W	P	Filitos, Xistos, Gnaisses

Figura 8-2 Natureza e idade de rochas encaixantes de alguns tipos de quartzo nos estados de Minas Gerais (MG), Bahia (BA), Goiás (GO), Ceará (CE), Tocantins (TO) e São Paulo (SP).

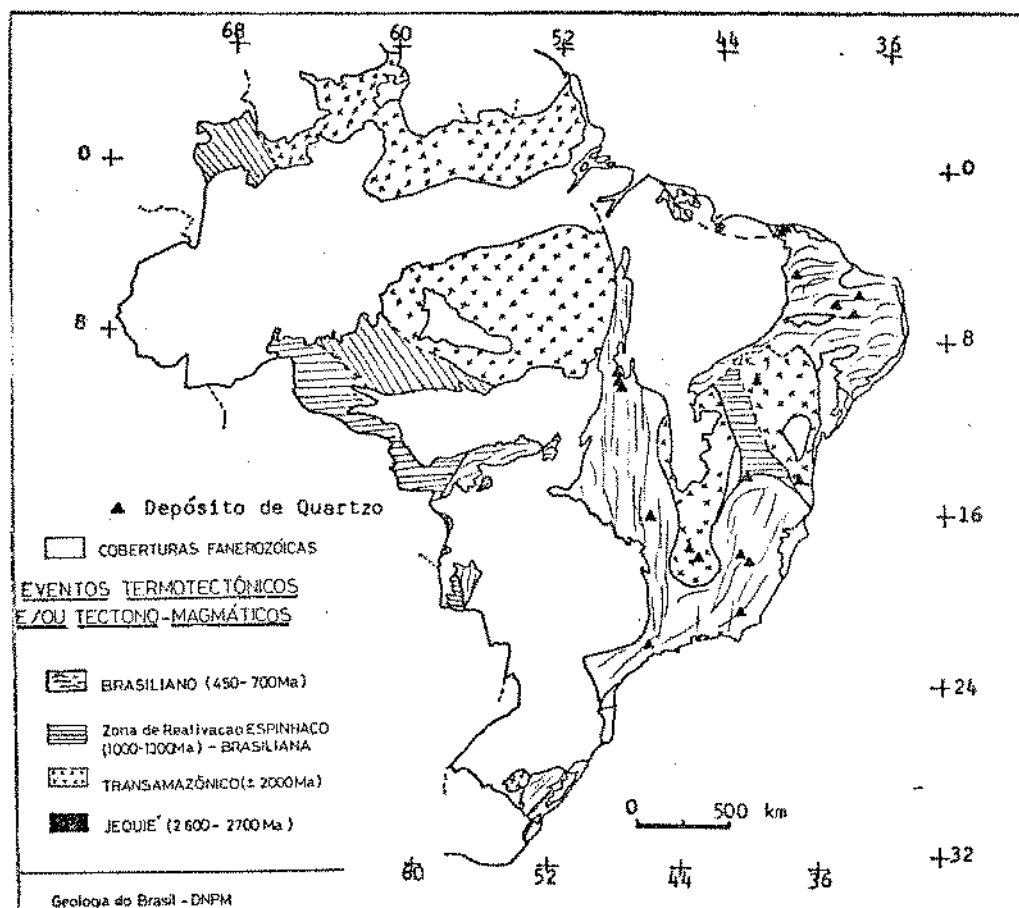


Figura 9 Localização dos principais depósitos de quartzo existentes em regiões de eventos termotectônicos no Brasil definidos por SHOBHENHAUS, 1984.

CAPITULO III

CARACTERIZAÇÃO DO QUARTZO NATURAL BRASILEIRO

1. Introdução

Até início da década de 60, os blocos de quartzo eram utilizados "in natura" para fins piezoelétricos e ópticos o que exigia uma inspeção e caracterização rigorosa, pois o material deveria ser desprovido totalmente de certos defeitos, tais como geminações, tensões, fraturas ("cracks"), inclusões e impurezas (GORDON, 1945). Fato que gerou muitos estudos sobre os defeitos em quartzo e seus derivados.

Hoje os estudos dos defeitos em quartzo focalizam-se principalmente nos cristais sintéticos, sejam defeitos propagados a partir das sementes (SUZUKI, et alii, 1986 a), ou concentração de impurezas (YOSHIMURA, et alii, 1979, SUZUKI, et alii, 1986 b), ou ainda defeitos provenientes das próprias condições de crescimento dos cristais (YOSHIMURA e KONHA, 1976, IMASAKI e KURASHIGE, 1978).

A caracterização do quartzo natural, ainda hoje, é realizada como a décadas atrás, ou seja, apenas por uma inspeção visual que em alguns casos dependendo do tipo de aplicação do material, como por exemplo blocos de quartzo para sementes é auxiliada pela identificação de "mão" do cristal através da incidência de luz polarizada, sendo raramente inspecionados defeitos fundamentais como, geminações (Brazilian twins) ou elétricas (Dauphiné twins) (SUZUKI, et alii, 1988).

Quanto a caracterização das lascas de quartzo, estas apenas sofrem uma inspeção visual que usualmente as classificam em primeira, segunda, terceira e quarta de acordo com o grau de transparência do material. Esta classificação é utilizada na atribuição de valores de mercado, visando as exportações e também para aplicações tradicionais, tais como, o uso de lascas de terceira como insumo para quartzo sintético e lascas de primeira para quartzo fundido de qualidade óptica.

Este trabalho constitui-se num estudo pioneiro no Brasil sobre as propriedades físico-químicas e defeitos que caracterizam as lascas de quartzo.

Estão descritos neste capítulo os estudos de caracterização das lascas segundo seus defeitos e suas estruturas através das técnicas de topografia e goniometria de raios-X, avaliação de densidade, inspectoscopia e microscopia óptica, o estudo de inclusões fluídas utilizando além da microscopia óptica e microtermometria e análise de impurezas por espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

2. Defeitos Estruturais em Lascas

2.1 Trabalhos Anteriores

As técnicas de difração de raios-X tem sido amplamente utilizadas na caracterização de defeitos estruturais nos cristais de quartzo sintético. Geralmente

são classificadas em topografia e goniometria. Na goniometria as posições de picos de intensidade difratadas são medidos e registrados em função do ângulo de difração de Bragg, fornecendo um perfil de difração ("rocking-curve") que é diretamente influenciado por defeitos e tensões na amostra. Na topografia as imagens difratadas tem uma correspondência espacial com a amostra fornecendo a distribuição espacial dos defeitos através de contrastes em diferentes intensidades (BONZE, et alii, 1966). Alguns trabalhos usando as técnicas de difração de raios-X (topografia e goniometria) foram realizados no estudo de geminações, tensões e fraturas no quartzo natural (LANG, 1959, KAWAI e KIRIYAMA, 1970, YASUDA, 1982).

2.1.1. Topografia e Goniometria de R-X

No estudo dos defeitos nas lascas de quartzo foi utilizado o sistema topográfico e goniométrico de raios-X de dupla reflexão não paralelo com a geometria da reflexão (+, -), (+, +) representado na Figura 10 (BONZE, et alii, 1966, IWASAKI, et alii, 1986). Neste sistema, a primeira reflexão ocorre num cristal de silício assimétrico Si (111), de modo que a largura do foco efetivo de raios-X é ampliada a fim de abranger toda a amostra evitando-se efetuar a varredura. A difração assimétrica também torna o feixe de raios-X altamente paralelo (neste arranjo a divergência do feixe incidente é de 1,5 segundos de arco). Nestas condições

torna-se possível obter imagens topográficas de alta resolução e a sensibilidade de detecção de tensões na estrutura cristalina é de $\Delta d/d = 10^{-5}$. O arranjo permite duas posições geométricas de difração $(+,+)$ e $(+,-)$ mostradas na Figura 10, sendo que a geometria $(+,+)$ é conveniente às amostras com alta concentração de defeitos. As medidas foram realizadas utilizando um tubo de raios-X convencional operando a 40KV e 16 mA.

2.1.2. Seleção e Preparação de Amostras

A partir de lascas de quartzo previamente classificadas em primeira, mista, segunda, terceira e quarta segundo o decréscimo do grau de transparência do material, provenientes da região de Diamantina em Minas Gerais, a preparação de amostras para análise topográfica e goniométrica foi realizada segundo as etapas:

(a) determinação e orientação do eixo óptico do quartzo em forma de lascas usando o método de dupla polarização da luz (precisão na orientação em $\pm 4^\circ$),

(b) orientação do eixo z através do método de "Laue Back-Reflection" de raios-X Back-Laue (precisão na orientação de $\pm 1^\circ$),

(c) corte usando serra diamantada em placas-z com espessura de 2 mm,

(d) polimento mecânico usando pó abrasivo de SiC na sequência 320#, 600# e 2000# reduzindo a espessura da amostra a aproximadamente 1 mm,

(e) polimento químico em solução de HF 48% (1:1) durante um intervalo de 10 a 15 min para aliviar tensões superficiais na amostra.

2.2. Resultados

A Figura 11, mostra a comparação entre uma imagem topográfica de reflexão (0003) (+,-) relativa a uma amostra de lasca classificada como segunda e a sua respectiva fotografia óptica. Observa-se contornos de contrastes claro-escuro ("boundaries") que delimitam regiões homogêneas, as quais foram denominadas "mosaicos". Verifica-se que os "boundaries" seguem uma orientação preferencial de propagação coincidentes com as direções dos eixos cristalográficos de simetria trigonal a_1 , a_2 , e a_3 do quartzo- α . Observa-se também que as fraturas correspondem aos "boundaries" na imagem topográfica, mas há presença de outros "boundaries" que evidenciam a ocorrência de outros tipos de defeitos no material e perceptíveis visualmente.

Topografias e perfis de difração na reflexão (0003) caso Bragg e geometrias (+,+) e (+,-) foram obtidas em cerca de 25 amostras de lascas classificadas em primeira, mista, segunda, terceira e quarta provenientes de duas jazidas da região de Diamantina (MG), correspondendo a cinco lascas de cada graduação.

A Figura 12 mostra as imagens representativas de cada graduação e seus respectivos perfis de difração.

Na Figura 12 observa-se que as lascas de primeira apresentam-se bastante homogêneas e praticamente perfeitas fornecendo um perfil de difração com boa resolução em relação aos picos de intensidades máximas correspondentes às radiações $\text{Cu K}\alpha_1$ e $\text{Cu K}\alpha_2$. A medida que a graduação das lascas decresce de mista, segunda, terceira, e quarta aumenta o número de "boundaries" e "mosaicos" nas imagens topográficas acompanhadas de um alargamento nos picos de difração sendo que para as lascas de terceira e quarta, os perfis devido as raias $\text{Cu K}\alpha_1$ e $\text{Cu K}\alpha_2$ não estão resolvidos em virtude do acúmulo de tensão correspondentes a alta concentração de defeitos nas lascas. A ocorrência do alargamento dos perfis de difração para amostras de quartzo brasileiro "leitoso" com alta concentração de defeitos em relação a amostras transparentes perfeitas, também foram verificadas no estudo topográfico e goniométrico de reflexões $(\bar{1}011)$ e $(10\bar{1}1)$ (KAWAI, 1970).

Através da razão entre o valor da largura (faixa-angular de 2θ - caso Bragg) e da meia altura do pico de máxima intensidade difratada, H.W. ("half width"), correspondente a radiação $\text{Cu K}\alpha_1$ pode-se obter perfis de difração dados quantitativos sobre o grau de perfeição das lascas. Na tabela 2 estão descritos os valores de H.W. em função da graduação das lascas de Diamantina (MG) para o

total de 25 amostras analisadas. Os valores da Tabela 2 foram plotados no gráfico da Figura 13, onde verifica-se que as lascas de primeira não apresentam dispersões significantes. Os valores médios de H.W. apresentam uma certa correlação com a graduação das lascas, e a partir das lascas de mista o desvio em relação ao valor médio se pronuncia, mostrando regiões de superposições dos intervalos de dispersão dos valores de H.W., o que denota que o processo visual de classificação atual apresenta uma larga margem de erro em termos de defeitos estruturais, especialmente para lascas com alta concentração de defeitos.

2.3 Avaliação de Densidade em Lascas de Quartzo

2.3.1 Método Prático (Princípio de Arquimedes)

O procedimento de avaliação de densidade através do princípio de Arquimedes é extremamente simples, prático e de boa sensibilidade. O método não requer preparação especial de amostras, apenas uma limpeza superficial. A precisão dos resultados é estabelecida pelo instrumento de medida, no caso foi utilizada uma balança analítica com uma sensibilidade da ordem de 10^{-4} g. A Figura 14 mostra a montagem prática, onde são exemplificadas as etapas do método.

Fundamentada no princípio de Arquimedes, "... Todo corpo mergulhado em um fluido fica submetido a ação de uma força vertical orientada de baixo para cima de módulo igual

ao peso do fluido deslocado..." e na definição de densidade; razão entre a massa e o volume de um corpo, a avaliação de densidade das lascas pode ser realizada através da pesagem de lascas a seco e imersas em água calculadas por:

$$\text{Densidade da lasca} = \frac{\text{Massa da Lasca}}{\text{Volume Deslocado de Água Relativo a Massa de Lasca}}$$

o que é equivalente a:

$$\text{Densidade da lasca} = \frac{\text{Massa da Lasca}}{\text{Massa Aparente da Lasca imersa em água}} \times \text{Densidade (da água) em função da Temperatura.}$$

Esta relação foi transcrita para o método prático, utilizando-se uma balança analítica (HUMMEL, et alii, 1986a), mostrada na Figura 14:

$$\rho = \frac{\frac{(M_1 - H)}{1} - \frac{(M_2 - H)}{1}}{\frac{(M_1 - H)}{2} - \frac{(M_2 - H)}{1}} \times \frac{H_2O}{4} \text{ (C)}^{\circ}$$

onde ρ = densidade da amostra (g/cm³)

M_1 = massa da amostra - haste a seco (Figura 14a)

M_2 = massa da amostra - haste mergulhada em água

(Figura 14b)

H = massa da haste seca
 H_1 = massa da haste parcialmente mergulhada em água
 H_2 = densidade da água a temperatura em que foi realizada a medida.

2.3.2 Resultados

A avaliação de densidade das lascas classificadas em primeira, mista, segunda, terceira e quarta foi realizada utilizando-se lotes de cinco lascas de cada graduação, no total de vinte e cinco lascas para cada jazida.

A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais obtidos em três jazidas diferentes Diamantina A, Diamantina B e Cristalândia X e estão plotadas nas Figuras 15, 16 e 17 que descrevem o comportamento típico verificado entre as jazidas analisadas independentemente da origem ou tipo de formação das jazidas. Observa-se que os valores médios de densidade para cada graduação apresentam um comportamento decrescente de primeira a quarta, enquanto que, o desvio em relação aos valores médios aumentam entre a primeira e as demais graduações, assim como, há superposições de faixas de dispersão entre valores máximos e mínimos de densidade, principalmente entre as graduações, mista, segunda, terceira e quarta.

Visto que os valores de densidade situam-se em faixas de valores definidos nas diferentes graduações,

a observação deste comportamento sugeriu um método de avaliação do critério de classificação das lascas utilizando atualmente, através do emprego de métodos estatísticos aos valores experimentais da avaliação de densidade.

Observou-se na Tabela 3, os valores médios de densidade sofrem um decréscimo para lasca de graduação terceira e quarta, onde a concentração de defeitos é visualmente acentuada por fraturas e inclusões. A influência de defeitos como os "cracks" (fraturas) nos valores de densidade foi verificada através de introdução de fraturas "artificiais" através de choque térmico e posteriores medidas. As lascas foram aquecidas a 450 °C em forno elétrico e mergulhadas rapidamente em água a 10 °C. Os resultados são apresentados na Figura 18 e Tabela 4. Verifica-se que os valores de densidade de modo geral sofrem uma redução com a introdução de fraturas artificiais nas lascas.

A avaliação de densidade para uma mesma graduação terceira, em diferentes jazidas foi realizada utilizando-se cerca de 120 lascas coletadas em 24 jazidas nos três principais estados produtores Minas Gerais, Bahia e Goiás. Os resultados apresentados na Tabela 5 e Figura 19. Observou-se que o valor médio para este lote de lascas de terceira foi de $2,6418 \pm 0,0039 \text{ g/cm}^3$, entretanto, há desvios de valores médios para uma mesma jazida, assim como, entre as várias jazidas.

As amostras coletadas de jazidas no estado da

Bahia passaram por uma etapa adicional de classificação, o "bandejamento", onde as lascas são selecionadas e reclassificadas através de uma inspeção mais detalhada em bacias preenchidas com água nas quais as lascas com defeitos e pontos escuros são rejeitados. Nos demais estados as lascas foram coletadas diretamente das jazidas sem a etapa do bandejamento. Verificou-se através dos resultados de densidade na Tabela 5 que os desvios de valores médios para as jazidas do estado da Bahia são menores quando comparados aos demais estados, portanto evidenciando a etapa de seleção do bandejamento, o que sugere a boa sensibilidade do método de avaliação de densidade para o uso no controle do critério de classificação das lascas nas jazidas e depósitos.

2.4 Caracterização Óptica das Lascas

2.4.1 Metodologia Prática

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de caracterização óptica a inspectoscopia e a microscopia para o estudo de defeitos nas lascas. A inspectoscopia consiste em mergulhar a amostra e iluminá-la com um feixe de luz (GORDON, 1945). A figura 20 mostra o esquema prático do método, onde a observação pode ser realizada a olho nú ou com o auxílio de microscópio óptico. A preparação das amostras não se faz necessário. Este método também pode ser

utilizado na posição de geminações ópticas (Brazilian - twins) através do cruzamento de polaróides perpendiculares ao eixo óptico (eixo z) do cristal (GORDON, 1945, SUZUKI e TORIKAI, 1988).

2.4.2. Resultados

Lascas graduadas de primeira a quarta foram submetidas a inspectoscopia óptica que evidenciou a presença de defeitos como "cracks" e inclusões em todas as graduações, até mesmo em lascas de primeira, supostamente isentas de defeitos. A observação detalhada por meio de microscópio óptico identificou a presença de inclusões nos pontos de contrastes claros correspondentes as imagens inspectoscópicas mostradas na Figura 21, para lascas de primeira e quarta. Foram também observadas muitas heterogeneidades entre lotes de amostras da mesma graduação evidenciando a não eficiência do critério atual de classificação das lascas.

2.5. Discussão

Os resultados do estudo de topografia de raios-x fornece uma caracterização detalhada dos defeitos estruturais de quartzo (geminados, contornos de grão "mosaicos", discordâncias, inclusões, entre outros), e por

outro lado a goniometria fornece uma medida quantitativa média dos defeitos na rede que se traduzem em termos de tensão. A imagem topográfica das lascas revela a direção preferencial das microfraturas, ao longo de direções cristalográficas, o que sugere a introdução de impureza e inclusões em planos de crescimento (frente de crescimento) e a variação de concentração ao longo do tempo.

A medida da densidade em lascas de quartzo na faixa de sensibilidade obtidas representa uma importante avaliação quantitativa dos defeitos.

A inspectoscopia óptica fornece uma excelente avaliação qualitativa e semiquantitativa das inclusões e microfraturas em quartzo, que pode ser relacionada às medidas de densidade. Como foi observado, a densidade decresce em função da opacidade da lasca, ou seja, com o aumento das microfraturas e inclusões.

As três técnicas de caracterização são complementares para a avaliação dos defeitos estruturais em lascas de quartzo, e principalmente para a graduação precisa das mesmas (primeira, mista, segunda, terceira e quarta). Se acrescentamos a estas, dados sobre as análises de impurezas temos informações para a graduação precisa das lascas de grande interesse para aplicações tecnológicas. Em especial para o estudo de purificação por lixiviação em quartzo a ser desenvolvido neste trabalho.

Tabela 2 Valores de H.W. nos perfis de difração de lascas graduadas de primeira e quarta.

Graduação	Amostra	H.W. (min.)	Medía(min.) Desvio (σ)
Primeira	A-1	0.6	0.48 $\sigma=0.08$
	A-1-1	0.5	
	A-1-2	0.4	
	B-1-2	0.4	
	B-1-5	0.5	
Mista	A-M	0.7	2.80 $\sigma=2.07$
	A-M-1	1.4	
	A-M-2	3.5	
	B-M-2	2.4	
	B-M-3	6.0	
Segunda	A-2	4.4	2.72 $\sigma=2.23$
	A-2-1	5.8	
	A-2-2	1.2	
	B-2-1	1.2	
	B-2-4	1.0	
Terceira	A-3	9.5	6.70 $\sigma=3.09$
	A-3-2	3.9	
	A-3-3	4.4	
	B-3-1	5.0	
	B-3-4	10.5	
Quarta	A-4	6.3	8.34 $\sigma=4.33$
	A-4-1	5.3	
	A-4-3	14.3	
	B-4-1	4.3	
	B-4-5	11.5	

Tabela 3 Valores de densidade (g/cm^3) para lascas graduadas de 1a a 4a em três jazidas diferentes

Jazidas	Graduação das Lascas				
	Primeira	Mista	Segunda	Terceira	Quarta
Diamantina(A) (27°C)	2.6477	2.6513	2.6466	2.6417	2.6403
	2.6470	2.6552	2.6467	2.6422	2.6392
	2.6469	2.6460	2.6478	2.6421	2.6345
	2.6462	2.6537	2.6476	2.6497	2.6401
	2.6467	2.6492	2.6425	2.6399	2.6363
Média	2.6469	2.6511	2.6462	2.6431	2.6381
Desvio	0.0005	0.0036	0.0021	0.0038	0.0026
Diamantina(B) (25°C)	2.6488	2.6497	2.6382	2.6347	2.6356
	2.6494	2.6483	2.6479	2.6348	2.6151
	2.6487	2.6497	2.6482	2.6231	2.6349
	2.6495	2.6459	2.6438	2.6379	2.6338
	2.6412	2.6485	2.6427	2.6414	2.6342
Média	2.6495	2.6484	2.6442	2.6344	2.6307
Desvio	0.0010	0.0016	0.0041	0.0069	0.0088
Cristalândia-X (24°C)	2.6496	2.6492	2.6487	2.6457	2.6308
	2.6492	2.6485	2.6442	2.6418	2.6417
	2.6495	2.6482	2.6483	2.6418	2.6374
	2.6496	2.6449	2.6511	2.6428	2.6333
	2.6498	2.6465	2.6435	2.6496	2.6431
Média	2.6496	2.6475	2.6472	2.6443	2.6373
Desvio	0.0003	0.0017	0.0032	0.0033	0.0053

Tabela 4 Valores de densidade em lascas graduadas antes e após choque térmico "quenching".

Lascas graduadas	Densidade (g/cm ³) (27°C, $\rho(\text{água})=0.99637 \text{ g/cm}^3$)	
	A n t e s	A p ó s
Primeira	2.6477	2.6383
Mista	2.6465	2.6387
Segunda	2.6440	2.6350
Terceira	2.6396	2.6290
Quarta	2.6376	2.6325

Tabela 5 Densidade para lascas graduada de terceira.

Estado	Jazida	Densidade (g/cm ³)			
		V. Máximo	V. Mínimo	Média	Densidade média por Estado
Minas Gerais	A	2.6484	2.6379	2.6432	$\bar{X}=2.6393$ $\sigma=0.0045$
	B	2.6439	2.6248	2.6344	
	C	2.6479	2.6363	2.6421	
	D	2.6472	2.6458	2.6425	
	E	2.6474	2.6431	2.6452	
	F	2.6488	2.6338	2.6362	
	G	2.6446	2.6345	2.6378	
	H	2.6377	2.6261	2.6333	
Bahia	I	2.6454	2.6418	2.6440	$\bar{X}=2.6431$ $\sigma=0.0025$
	J	2.6464	2.6424	2.6439	
	K	2.6477	2.6463	2.6472	
	L	2.6465	2.6398	2.6436	
	M	2.6457	2.6418	2.6437	
	N	2.6467	2.6379	2.6409	
	O	2.6456	2.6355	2.6424	
	P	2.6406	2.6370	2.6388	
Goiás	Q	2.6468	2.6393	2.6430	$\bar{X}=2.6430$ $\sigma=0.0035$
	R	2.6472	2.6412	2.6442	
	S	2.6464	2.6440	2.6452	
	T	2.6447	2.6403	2.6420	
	U	2.6477	2.6404	2.6440	
	V	2.6463	2.6383	2.6423	
	X	2.6345	2.6340	2.6355	
	Z	2.6487	2.6469	2.6478	
Densidade média para lascas de 3a graduação=2.6418, $\sigma=0.0039$					

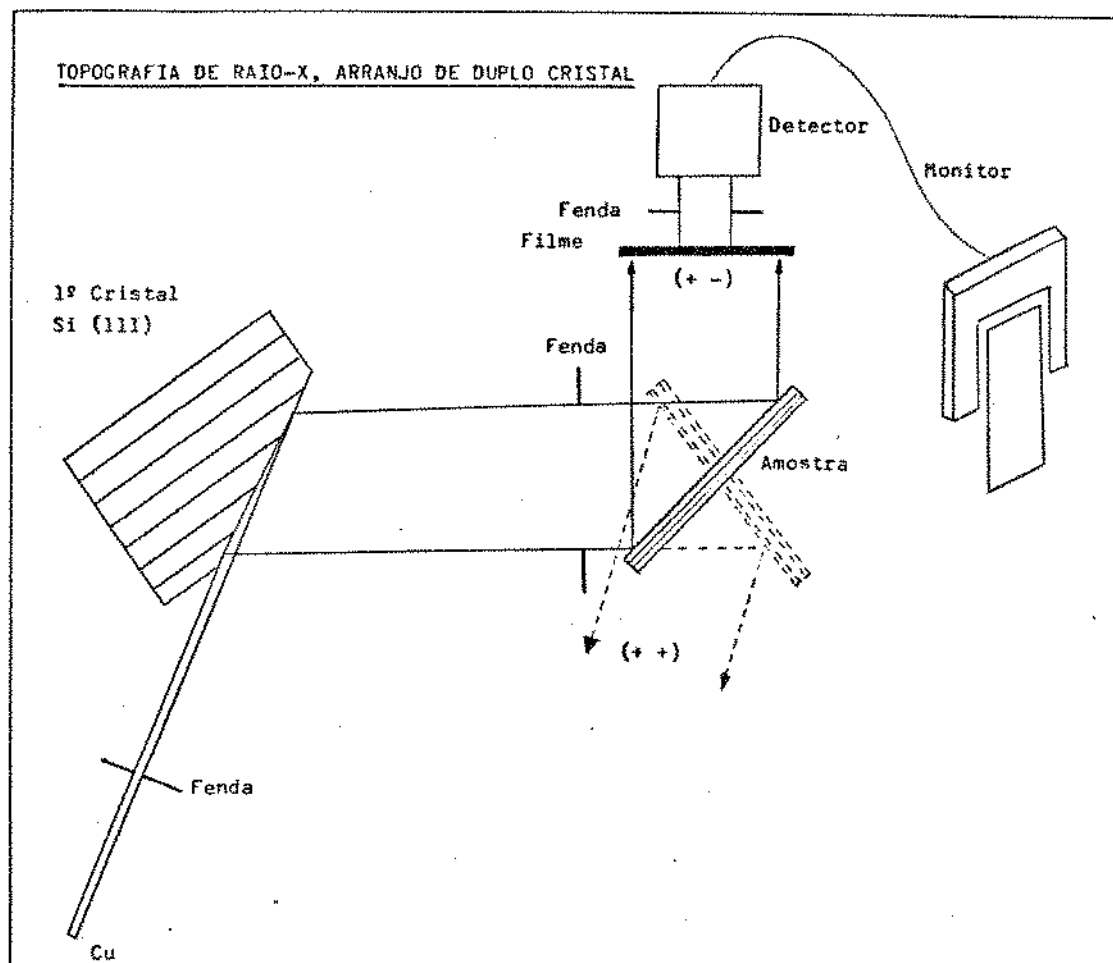


Figura 10 Sistema topográfico/goniométrico de raios-x
de dupla reflexão de arranjo não paralelo.
(SUZUKI, et alii, 1986).

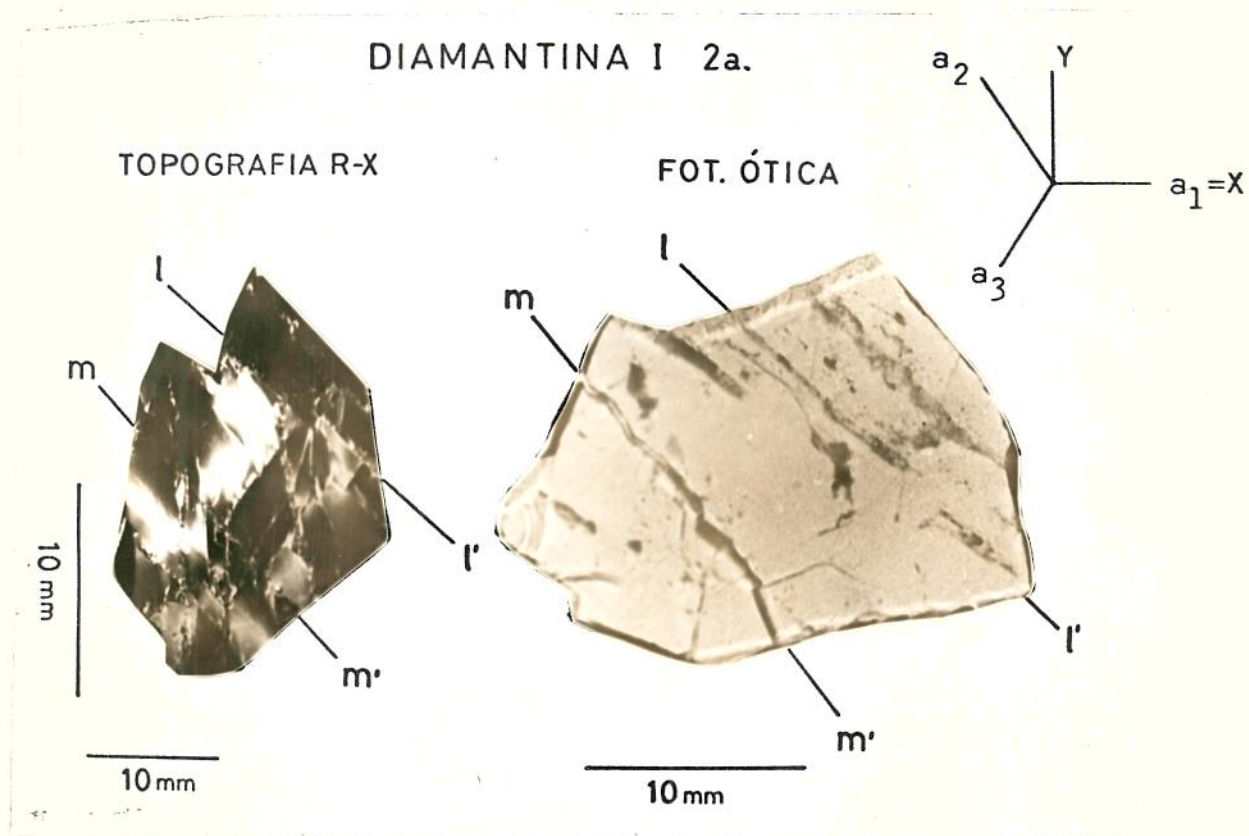


Figura 11 Comparação entre a imagem topográfica e a fotografia óptica de uma amostra de lasca. (HUMMEL, et alii, 1986).

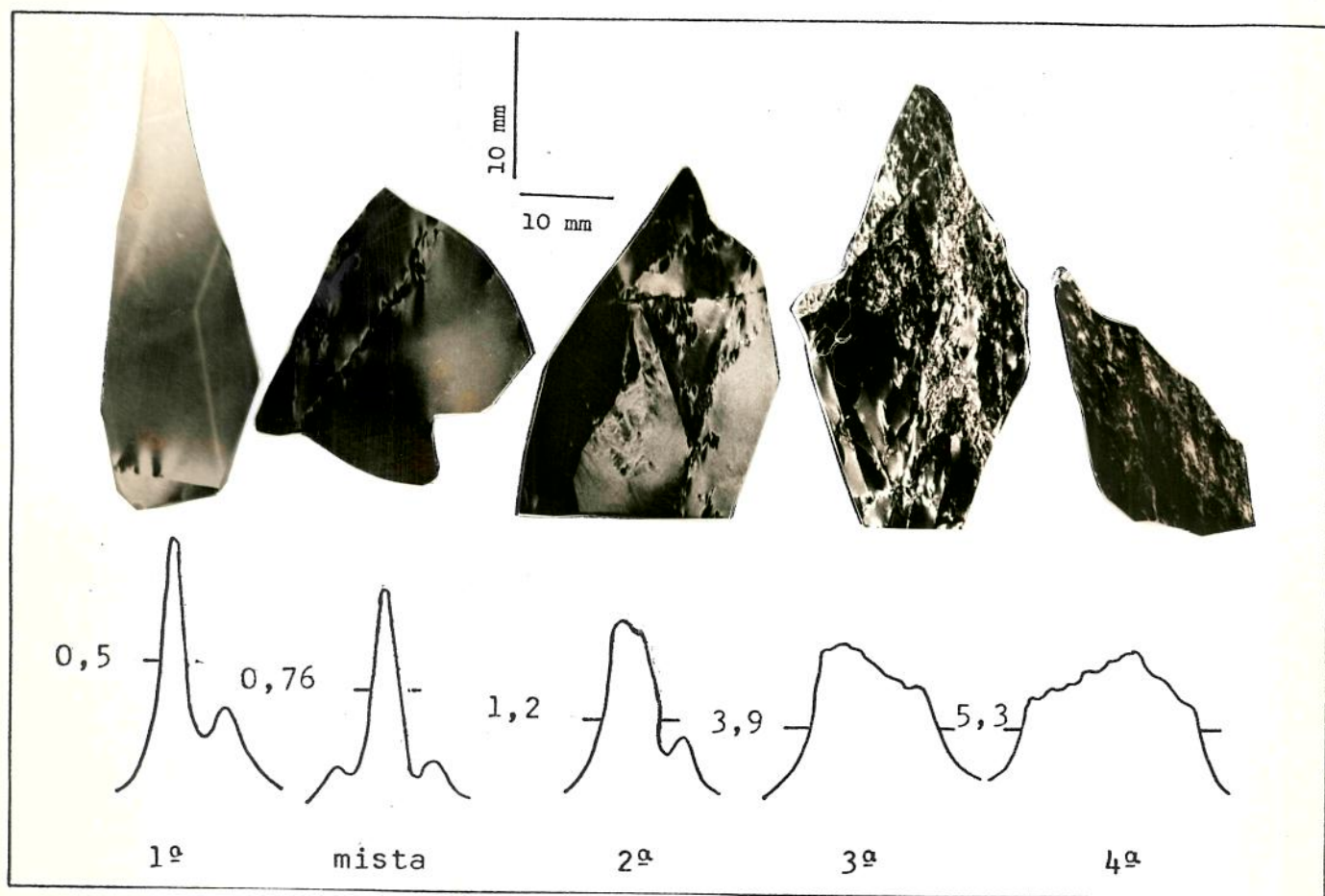


Figura 12 Imagem topográfica e respectivos "rocking-curves" das lascas graduadas de 1^a a 4^a (HUMMEL, et alii, 1986b)

LARGURA DOS PERFÍS DE DIFRAÇÃO R-X

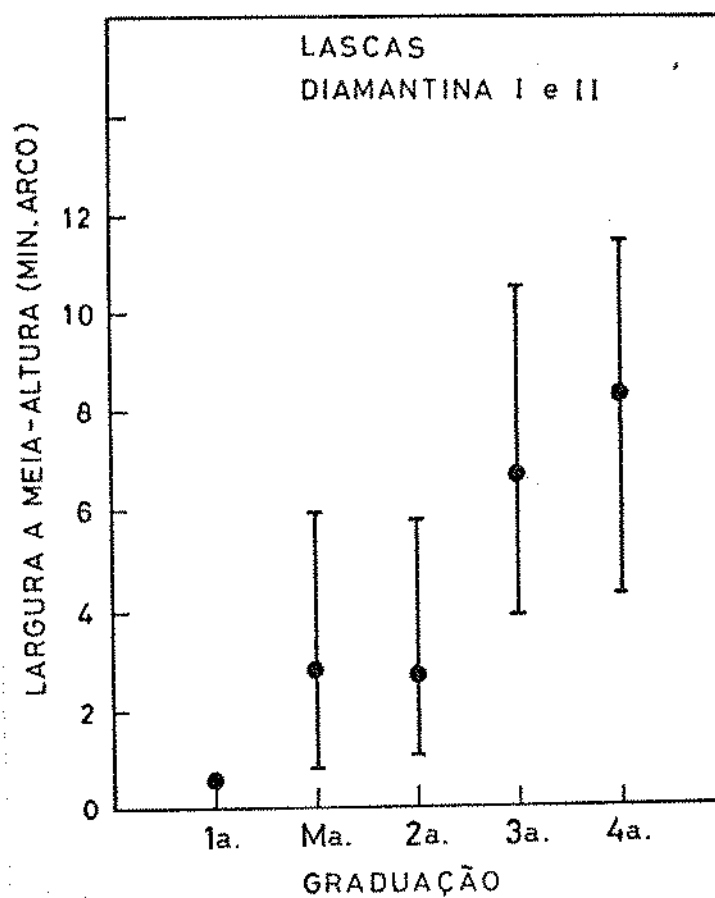


Figura 13

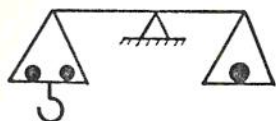
H.W. em lascas graduadas de primeira a quarta. (HUMMEL, et alii, 1986 b).

Método de Arquimedes (Densidade)

ETAPA: (1)

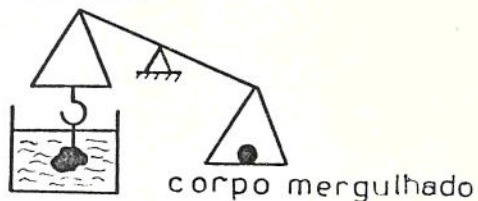


corpo suspenso

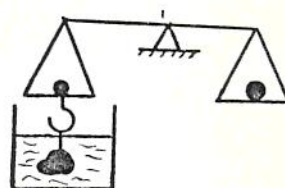


a) pesagem a seco

ETAPA: (2)



corpo mergulhado



b) pesagem em água



Figura 14 Método prático de avaliação de densidade usando uma balança analítica.
(HUMMEL, et alii, 1986 a).

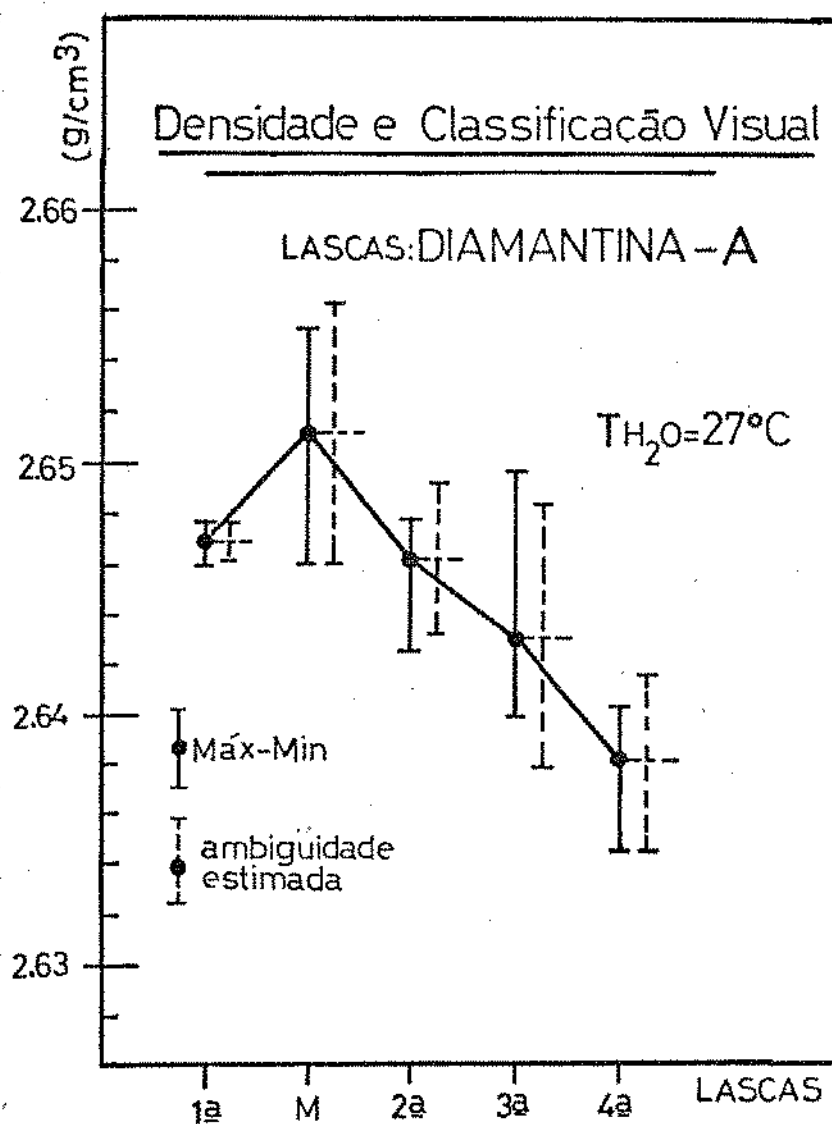


Figura 16 Avaliação de densidade em lascas de Diamantina - A. (HUMMEL, et alii, 1986).

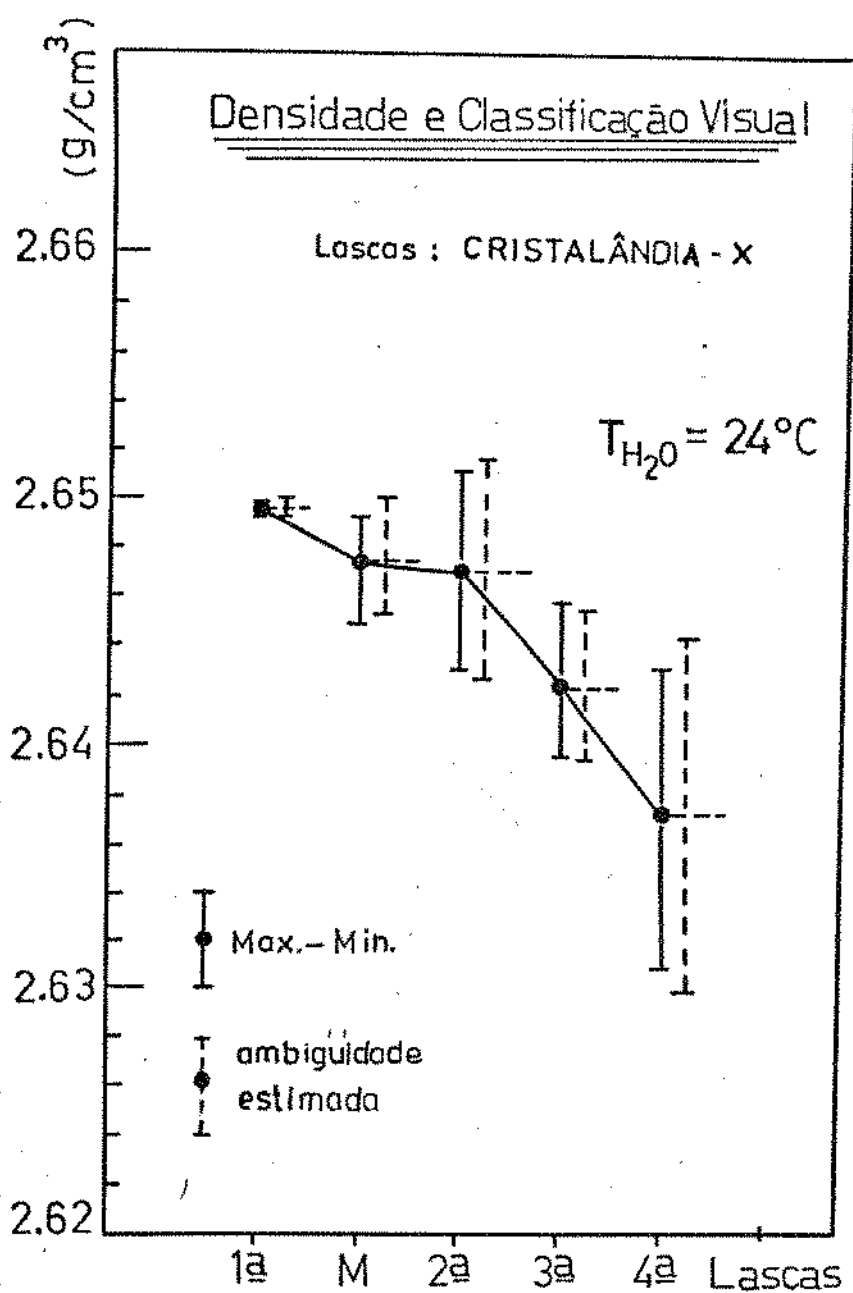


Figura 16 Avaliação de densidade em lascas de Cristalândia - X (HUMMEL, et alii, 1986).

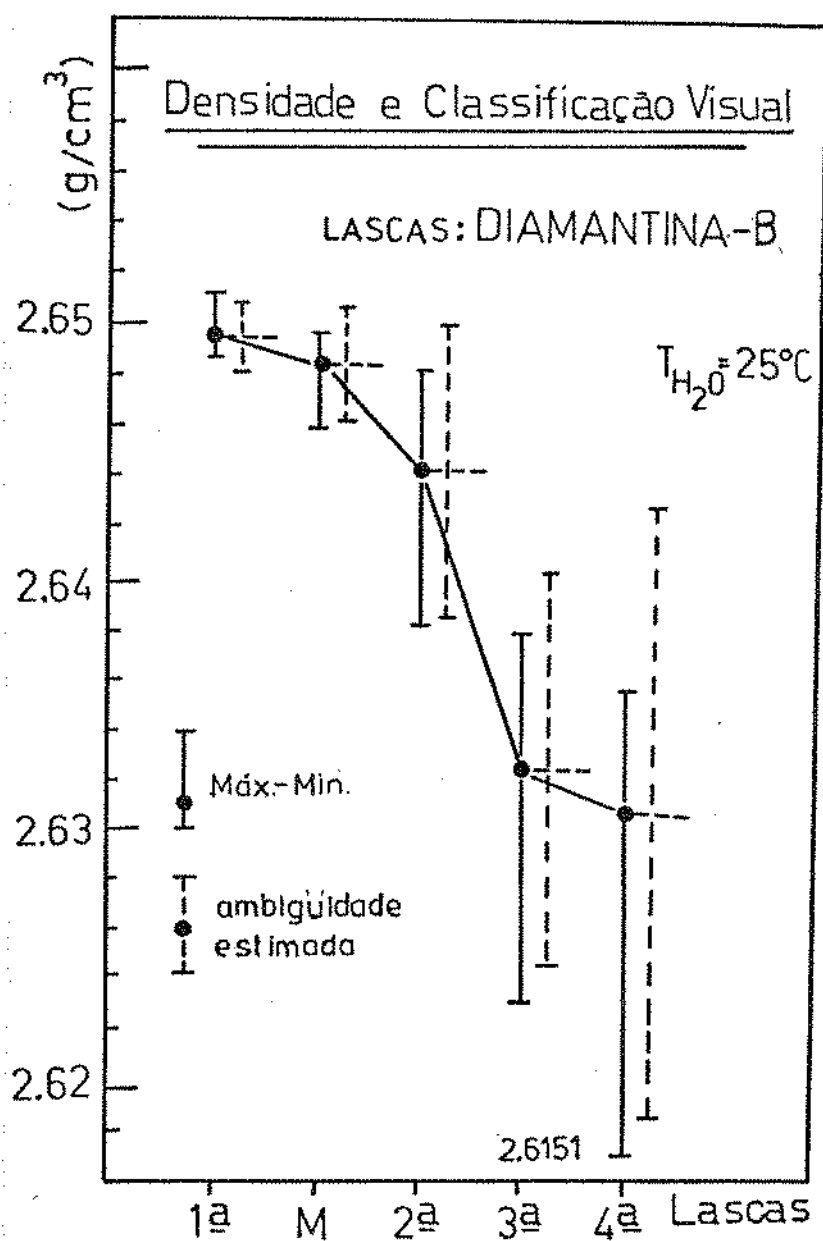


Figura 17 Avaliação de densidade em lascas de Diamantina - B (HUMMEL, et alii, 1986).

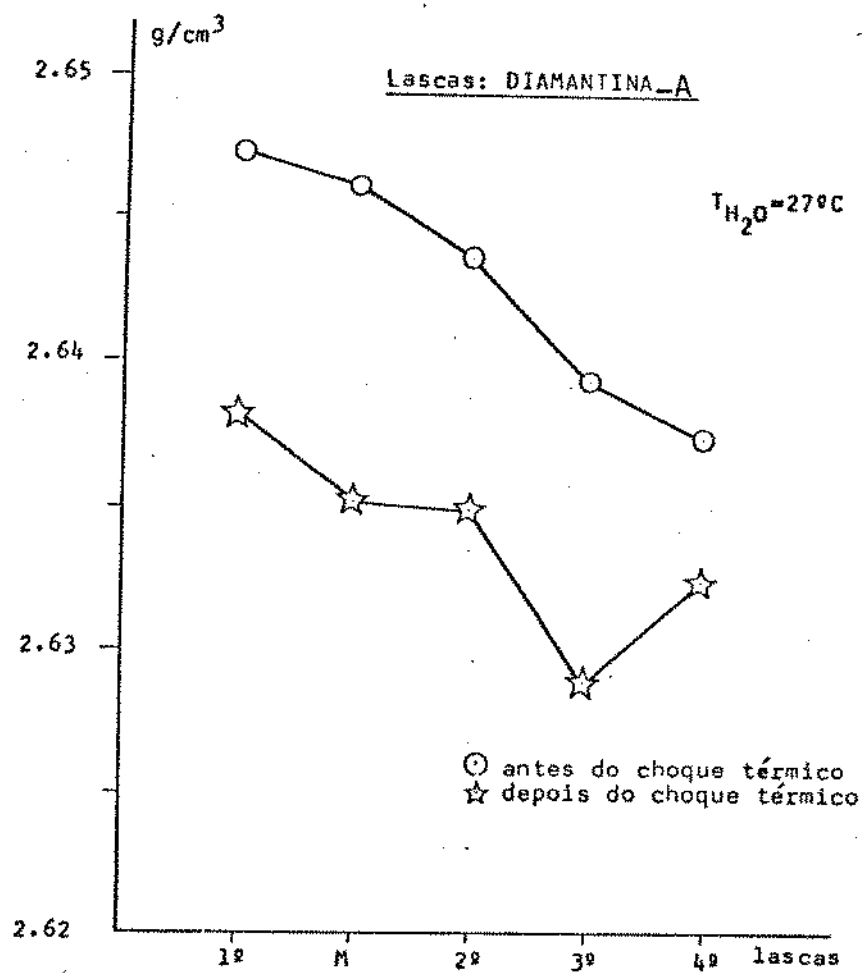


Figura 18 Efeito de fraturas ("cracks") na densidade de lascas graduadas de primeira a quarta.

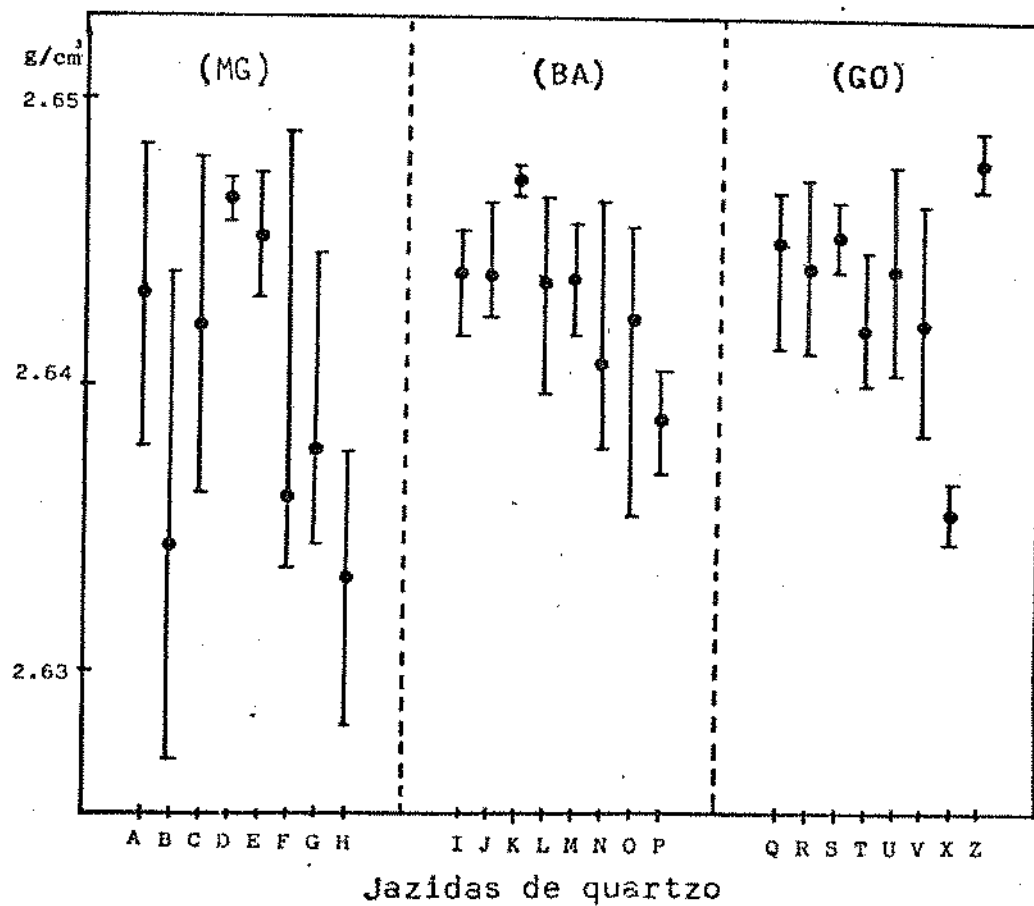


Figura 19 Densidade de lascas de terceira graduação.
(HUMMEL, et alii, 1988).

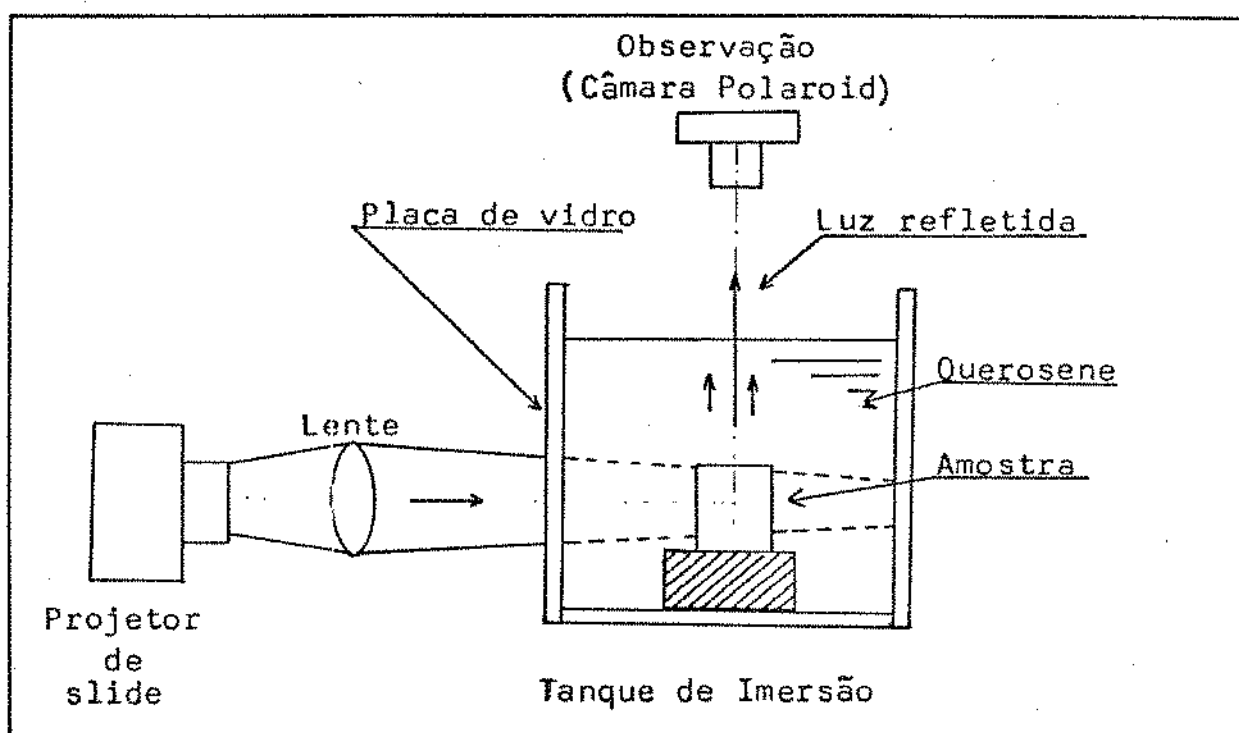


Figura 20 Esquema do Método de Inspectoscopia Óptica. (SHINOHARA, 1986).

3. Análises de Impureza por AAS (Espectrofotometria de Absorção Atômica)

3.1 Trabalhos Anteriores

Historicamente o quartzo foi considerado até meados do século XVIII como um elemento primitivo, principalmente devido a sua infusibilidade e resistência ao ataque químico. Sua fórmula química variava entre SiO , SiO_2 e SiO_3 e apenas foi definida em SiO_2 com o estabelecimento da quadrivalência do Si por volta de 1860. A primeira análise química foi realizada por Bergman (1779) que verificou a presença de Al e Ca. Outros elementos foram verificados em trabalhos que visavam estudar a natureza de coloração das variedades de quartzo como Fe e Mn em ametista por Rose (1800), Ti no quartzo rosa, Rabenstein por Fruchs (1831) e Li por Curie e Gleditsch (1908) (FRONDEL, 1962).

Poucos foram os trabalhos publicados em análises químicas quantitativas no quartzo natural, especialmente envolvendo amostras de quartzo brasileiro. Elementos como Al, Fe, Na, K, Ca, Mg, Mn, Li, Ti, Cu, Cr, Ni e Ag foram encontrados em pequenas, mas significantes quantidades (ordem ppm) (FRONDEL, 1962, FANDERLIK e DUBSKY, 1981, ASTANIAN, 1985).

A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica largamente aplicada a determinação de impurezas

nos mais diversos materiais (EWING, 1972), sendo também indicada a análises de materiais geológicos incluindo o quartzo com precisão e confiabilidade (BILLINGS e ADAMS, 1964, TREND e SLAVIN, 1964, ANGINO e BILLINGS, 1972, BELT (1964).

Entretanto, devido ao elevado grau de pureza do quartzo as principais dificuldades encontram-se nos métodos de preparação de amostras a fim de evitar possíveis contaminações, interferências químicas, em que foram desenvolvidos vários estudos, como por exemplo as interferências envolvidas na determinação de Al (VAN LOON, 1968), Fe (FULLER, 1972), Na (STRELOW, et alii, 1970), K (RICE, 1977, STRELOW, et alii, 1970), Ca (LINHARES e PEREIRA, 1978), Mg (RUBESKA e MOLDAN, 1965, NESBITT, 1966, LINHARES e PEREIRA 1978), Li (ILLNER, 1970), Cu (FULLER, 1972, BELT, 1964) e Ti (WALSH, 1977) em materiais geológicos e na própria metodologia de análise.

Em virtude destes fatos, e ainda, o alto interesse econômico que envolvem o quartzo, no Brasil apesar da grande abundância e variedade de ocorrência muito pouco ou quase nada tem sido divulgado ou publicado sobre estudos de impurezas em lascas ou qualquer outro tipo de quartzo.

Os resultados da análise de impurezas por absorção atômica em lascas de quartzo provenientes de diferentes regiões brasileiras descritas a seguir foram obtidas utilizando-se uma metodologia de preparação de amostras desenvolvida no laboratório de quartzo a partir de

cooperação técnica com a JICA (Japan International Cooperation Agency), e também através de colaboração com o Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Toshiba Ceramics e SENKEN (Research Institute of Mineral Dressing and Metalurgy), Tohoku University, Japão.

Os elementos analisados foram Al, Na, K, Fe, Ca, Li, Mg, e Mn.

3.2 Localização de Impurezas no Quartzo

Os elementos contaminantes no quartzo podem ocorrer preferencialmente em dois "estados", como parte integrante da rede cristalina em posições intersticiais e ou substitucionais, ou aprisionados em inclusões fluidas ou sólidas durante as etapas de crescimento dos cristais, portanto, são intimamente ligados ao ambiente geológico de origem do material (FRONDEL, 1962, KONNO, 1969, STENINA, et alii, 1984).

Um dos mecanismos mais importantes e estudados é a variação composicional envolvendo a substituição de Si^{+4} por Al^{+3} na rede cristalina durante o crescimento. A aparente compensação de valência é efetuada através da introdução de íons alcalinos Na^{+} e Li^{+} além de H^{+} em posições intersticiais. O arranjo tridimensional dos tetraedros SiO_4 no quartzo- α proporciona uma estrutura compacta, entretanto há canais hexagonais interligados ao longo dos eixos-c e eixo-a propícios ao abrigo de íons, átomos ou moléculas extra-rede, como ilustrado na Figura 22.

As dimensões destes canais foram estimadas em aproximadamente $0,85 \text{ \AA}$ e $0,75 \text{ \AA}$ em diâmetros para secções perpendiculares aos eixos c e a respectivamente (SAHA e BANDYOPADH YAY, 1978).

Na figura 23 é apresentado um diagrama esquemático da configuração dos canais e alguns possíveis átomos contaminantes e suas proporcionais dimensões estimadas através de raios iónicos.

Considerações químicas sugerem que o hidrogénio é atraído por oxigénios da rede formando grupos OH livres, com dimensões de aproximadamente $0,81 \text{ \AA}$ possibilitando o alojamento de H^+ em canais intersticiais sem causar tensões na rede, o mesmo acontecendo para íons menores como Li^+ que encontra passagem livre nos canais. No caso do Na^+ , K^+ íons maiores, estes podem ser acomodados nas espirais formadas pelos canais livres entre os tetraedros de SiO_4 , embora provoquem tensões a rede.

Hidrogénio e outras impurezas também podem ocorrer como moléculas $NaOH$, $LiOH$ e H_2O , que devido a suas dimensões, são acomodadas em regiões de descontinuidades da rede (KATS, 1962).

Significativos estudos tem sido desenvolvidos em relação a incorporação de impurezas e os efeitos no crescimento dos cristais, na temperatura de transição $\alpha - \beta$ e principalmente em relação aos defeitos decorrentes da acomodação de impurezas na rede (KATS, 1962, COHEN e SUMNER, 1958).

Um exemplo é o excesso de grupos OH que ocorrem quebrando ligações SiOH, encontrada na "Quartz Glass" causando descontinuidades na rede altamente prejudiciais a aplicações como fibras ópticas (EKENBERG, et alii, 1964), como também, a presença de elementos pesados como Fe e Cu que reduzem as propriedades de transmissão óptica do "quartz glass" (FULLER, 1972).

A presença de elementos contaminantes no sistema periódico de hidrogênio a argônio foram estudados e são altamente prejudiciais as propriedades elétricas do quartzo - α quando destinados a aplicações em derivados da tecnologia de semicondutores (NYLEN, 1986).

Pode-se mencionar também a deteriorização do Fator Q (FRASER, 1968), em quartzo sintético que é diretamente influenciada pela presença de impurezas introduzidas pelo mecanismo de compensação de cargas eletrônicas descritos acima (BRETON e GIRARDET, 1966, COHEN e SUMNER, 1958), e a influência de elementos contaminantes como Al que concentra-se em setores preferenciais de crescimento "S" em detrimento dos setores "Z" utilizados nas indústrias de ressonadores (SUZUKI, 1966).

Outro mecanismo de introdução de impurezas no quartzo é através de inclusões que podem ser diferenciadas em inclusões fluidas e inclusões sólidas.

As inclusões fluidas contribuem basicamente para a introdução de elementos como Na, K, Ca, Cl, SO₄ e CO₂ e em

menor quantidade HN , H S , N e CH e alguns minerais inclusos denominados "daughter minerals" dependendo do tipo de solução envolvida na formação do quartzo (FRONDEL, 1962, ROEDDER, 1984). Um estudo detalhado sobre inclusões fluidas será apresentado na seção seguinte deste capítulo.

As inclusões sólidas geralmente apresentam formas aciculares denominadas "rutilos", vários exemplares foram encontrados com hematita e turmalina no quartzo de Minas Gerais. Inúmeros outros minerais são ocasionalmente encontrados como inclusões sólidas em quartzo como arsenopirita, pirrotita, esfalerita, pirita, hematita, anatase, ilmenite, magnetite, calcita, dolomita, mica e outros (FRONDEL, 1962).

3.3. Metodologia de Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS)

3.3.1. Princípio e Instrumentação

O princípio da absorção atômica é bem fundamentado e consiste na dissociação do elemento a ser analisado através de uma dispersão atômica obtida pela vaporização da amostra em chama. A dissociação proporciona átomos excitados e um número maior de átomos que permanecem em estado fundamental apesar da alta temperatura da chama. Os átomos em estado fundamental absorvem energia radiante de seus próprios comprimentos de onda característicos emitidos por lâmpadas de cátodo oco do respectivo elemento, por exemplo a

intensidade de absorção ocorre através da transição do estado fundamental a um estado de mais alta energia, portanto, é uma medida do número de átomos na chama do estado fundamental proporcional a concentração do elemento na amostra (EWING, 1972, OHLWEILER, 1974).

A Figura 24 contém um diagrama esquemático de um espectrofotômetro de absorção atômica. O espectrofotômetro utilizado neste trabalho foi o modelo AA-670 SHIMADZU capaz de proceder análise quantitativa em módulo de absorção atômica ou emissão de chama. Este espectrofotômetro emprega um microcomputador que automatiza e controla a maioria das funções operacionais como, controle de gases, seleção de lâmpadas e comprimentos de onda com a capacidade para oito elementos e grande variedade de funções de processamento de dados permitindo a construção de curvas de trabalho através de absorção de soluções padrões e fornecendo resultados analíticos automaticamente registrados em impressora.

Para a análise de elementos tais como o Fe, Mn, Mg, Li, K, Ca e Na foram utilizados a mistura de gases ar/acetileno com chama atingidos temperatura de 2.200 °C e para Al utilizou-se chama de óxido nítrico/acetileno a temperaturas de 2.955 °C.

3.3.2. Preparação de Soluções Padrão, Normalização, Limites Mínimos de Detecção por AAS.

As soluções padrões foram preparadas a partir de

soluções concentradas de 1000 ppm para cada elemento em meio ácido (HCl) segundo o esquema apresentado na Figura 25, mantendo-se constante a mesma série de concentrações para cada elemento a fim de assegurar a supressão de flutuações através de um método de preparo de fácil treinamento e habitual manipulação.

As etapas de diluição em água destilada e deionizada da Figura 25 fornece uma série de concentrações de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 e 2.5 ppm para os elementos Fe, Na, K, Li, Mn, Mg, e Ca e 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 e 10 ppm para o Al.

Com o objetivo de obter com segurança a integridade e reprodutibilidade na preparação de soluções padrões as relações entre as concentrações nominais das soluções padrões e as correspondentes absorvâncias medidas a cada operação do AAS foram arranjadas durante um período de 1985 a 1988 no Laboratório de Quartzo. A Tabela 6 mostra os valores de absorvância médias e concentrações nominais das soluções padrões para cada elementos e os respectivos valores de calibração padrão "a" calculados nos vários períodos por meio de aproximações lineares, descrita na Figura 26.

A partir da determinação deste fatores de calibração padrão, todos os resultados de análises químicas realizadas passaram a ser normalizadas através de um fator de normalização "N" descrito pela Figura 27. Este procedimento ajuda na interpretação de dados comparativos

uma vez que minimiza as variações devido ao preparo de soluções padrões e flutuações, durante a medição, relativas ao instrumento.

Em geral as mínimas concentrações detectadas por AAS são determinadas basicamente por dois fatores como a "sensitividade" e "ruído" no instrumento. Na relação entre a concentração do elemento calculado, conc (ppm) e absorvância medida, abs, definida por, " $abs = a_1 \cdot conc (ppm)$ ", o valor de a_1 pode ser tomado como um valor representativo de sensibilidade e ruído que depende da performance do instrumento, condições de chama, características das soluções e propriedades dos elementos a serem detectados. Os valores médios de a_1 foram determinados como " a_{1S} " e são mostrados na Tabela 6 para oito elementos diferentes.

No espectrofotômetro de AA-670 SHIMADZU, os valores de absorvância medidas e das concentrações são impressas em:

Abs

Conc

e os cálculos de a_1 processam-se automaticamente em microcomputador a cada operação do AAS. No procedimento de medida, o valor mínimo detectável de absorvância é limitado não mais que 0.0001 por imposição do instrumento. Portanto os limites mínimos de detecção da concentração de impurezas "Cmin" podem ser estimados em relação a:

$$C_{min} (ppm) = 0.0001 / a_1$$

Os valores de C_{min} (ppm) calculados para oito elementos a partir dos dados de a da Tabela 6 são mostrados na Tabela 7, assim como os dados de C_{min} (ppm) medidos experimentalmente através das medidas de soluções padrões utilizadas como amostras com concentrações controladas por diluições. A influência do ruído na operação foi detectado pelo uso de água destilada como solução amostra. A Figura 28 mostra o procedimento experimental utilizado na determinação dos limites mínimos de detecção da concentração de impurezas por AAS.

3.3.3. Preparação de Soluções Amostras

A preparação de amostra requer um cuidado especial a fim de evitar contaminações durante todas as etapas envolvidas. A sala de preparação de amostras é totalmente isolada e equipada com filtros de ar. Os materiais utilizados na preparação sofrem uma limpeza especial descrita na Figura 29 e são armazenados em caixas fechadas de vidro "tipo aquário" totalmente isentos de contaminação, luvas, máscaras, aventais e botas foram de uso obrigatório durante o manuseio das amostras.

Os reagentes utilizados na preparação foram os ácidos fluorídrico HF (48%) e ácido nítrico HNO_3 (65%), grau P.A. . Periodicamente foram realizados testes para verificação do teor de pureza dos ácidos utilizados.

As etapas de preparação de amostras de lascas de quartzo para análise por AAS constituem-se em duas partes, o

"preparo do pó" e a etapa de "dissolução". Neste trabalho foi utilizado o "Método DRY" de dissolução de amostras desenvolvido no Laboratório de Quartzo.

A preparação do pó a partir de lascas é descrita por:

- (1) Lavagem de lascas com solução de HF (1:1) por 30min e posterior lavagem com H_2O destilada (3 vezes) para remoção de impurezas superficiais.
- (2) As amostras são secas a temperatura ambiente em dessecadores.
- (3) As amostras são submetidas a choque térmico "quenching" a fim de obter-se fragmentos menores e introduzir fraturas para facilitar a obtenção de pó. As amostras são introduzidas em cadinhos de porcelana em um forno elétrico e aquecidas a aproximadamente 450 °C, então são resfriadas bruscamente em água deionizada a temperatura ambiente.
- (4) Esgota-se a água e os fragmentos são colocados em dessecadores por aproximadamente 12 horas, até estarem totalmente secos.
- (5) Após a secagem procede-se a preparação do pó em almofariz de ágata, ou em alguns casos para materiais bastante puros, em almofariz de quartzo fundido.

No "Método DRY" de dissolução do pó estão

envolvidas as etapas:

- (1) Pesagem de 1g de pó em balança analítica, por diferença, para evitar o contato com a amostra.
- (2) Dissolução de 1g pó em 30 ml HF puro em bequer de teflon a aproximadamente 120 °C. Esta etapa estende-se até a evaporação total da solução restando apenas um resíduo.
- (3) O resíduo é dissolvido em solução de 10 ml HNO_3 + 10 ml de H_2O , mantido em aquecimento até o volume de solução reduzir a 2ml nesta etapa os bequers de teflon são tampados com "vidros relógios" também de teflon.
- (4) A diluição é efetuada em 50 ml de água destilada para a análise "padrão", onde a solução é colocada em balões previamente lavados de acordo com o método da Figura 29.

NOTAS :

- As soluções amostras devem ser medidas no prazo máximo de 24 horas após o preparo, principalmente para Na, quando armazenados em balões de vidro "pirex", que proporcionam a difusão do elemento através das paredes.
- Observando-se a granulometria do pó e

$$\text{Conc}_{\text{RB}} (\text{ppm}) = \text{conc}_r (\text{ppm}) - \text{conc}_B (\text{ppm})$$

onde Conc_B é a concentração medida da solução "branco", conc_r é a concentração real do elemento na amostra e Conc_{RB} é a concentração real corrigida.

Há vários fatores que influenciam a confiabilidade das análises por AAS (OHLWEILER, 1976). Portanto, a metodologia desenvolvida envolvendo, calibrações, normalização e correções sucessivas, mostrada em resumo na Figura 30, é aplicada a fim de minimizar os erros e ambiguidades comuns à técnica de análises de impurezas por AAS resultantes de fatores como:

- (1) Processo de preparação de soluções padrões, que envolvem a calibração de aparelhos volumétricos, pipetas e balões e erros cometidos pelo próprio analista.
- (2) Processo de preparação de soluções amostras, que pode estar sujeita a contaminações por reagentes, recipientes, o ambiente ou erros na pesagem das amostras.
- (3) Processo de medida, relativos a performance do espectrômetro, lâmpadas, instabilidade da chama, variações no ajuste dos queimadores, que é efetuado manualmente ou erros atribuídos ao operador.

3.4. Seleção de Amostras e Resultados

Foram realizadas análises de impurezas por AAS em amostras de lascas graduadas em primeira, ~~segunda~~, mista, segunda, terceira e quarta segundo a inspeção visual, já discutidas na seção III 2., proveniente das regiões de Diamantina (MG), Crateus (CE) e Cristalândia (TO). A descrição do ambiente geológico que envolvem as jazidas e localizações foram realizadas no Capítulo II para as jazidas B, α e X pertencentes as regiões citadas acima.

A amostragem para cada graduação é de 3 a 4 lascas coletadas aleatoriamente. Duas soluções amostras distintas foram preparadas e medidas para cada graduação.

As medidas a serem apresentadas na Tabela 8 foram realizadas no período anterior ao estabelecimento da metodologia de normalização descrita na Figura 30 devido ao número insuficiente de resultados que foram acumulados até referida época. Entretanto o objetivo da apresentação dos dados constantes na Tabela 8 é representar um comportamento entre as impurezas nas lascas verificado em várias jazidas.

Os resultados das médias entre as duas medidas para cada graduação de uma mesma jazida foram calibrados e estão apresentados na Tabela 8 para os elementos Al, Na, Fe, K, Ca, Li, e Mg.

3.5. Discussão

Em termos de impurezas de Al nas lascas neste trabalho a maior incidência, ocorre na faixa de 30-40 ppm. De acordo com Oliveira e Suzuki (1986), a concentração de Al em lascas situa-se entre 20-40 ppm, resultando da análise em grande número de amostras provenientes dos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia, onde foram também registrados algumas concentrações de Al de até 200ppm.

As variações na concentração de Al sugerem uma íntima ligação entre a composição química do quartzo e o ambiente geológico de formação do material. Embora a concentração de Al não varie entre as graduações das lascas dentro de uma mesma jazida, como mostra as Figuras 31 e 32, diferenças significativas ocorrem entre as lascas de duas regiões, Diamantina (jazidas-B) e Cristalândia (jazida-X) com resultados similares e a região de Crateus (jazida- α).

As jazidas B e X são associadas a regiões onde o quartzo provém de veios epigenéticos tardios de origem hidrotermal cortando quartizitos e xistos respectivamente. De acordo com a Tabela 1 estas rochas possuem uma concentração mineralógica em relação a Al O de menor valor ^{2 3} que em gnaisses em pegmatitos comuns na região de Crateus.

Através de uma relação linear entre a concentração de Al e Li observada nas duas jazidas, mostrada na Figura 33, pode-se sugerir a introdução do par Al-Li por mecanismo

de substituição Al-Si e introdução de Li como um dos íons compensadores de carga (KATS, 1962, FRONDEL, 1962), como foram verificados em lascas brasileiras em trabalhos anteriores (KANO e MATSUI, 1987).

A concentração de Na, K e Ca mostra uma relação crescente com a graduação de lascas de primeira a quarta para as jazidas B e X, Figuras 31 e 32. Este fato pode ser associado a alta concentração de inclusões fluidas encontrada nas lascas de menor grau de transparência como o de mista, segunda intensificando-se em terceira e quarta, que podem contribuir para a introdução de elementos alcalinos (HUMMEL, et alii, 1986). Uma relação linear é verificada entre as concentrações de Na e K na ordem de 3:1 em lascas das jazidas B e X, como mostrados na Figura 34. No caso de jazida α esta relação Na:K é bem maior em função das condições geológicas de formação do depósito.

A concentração de Fe nas lascas das três jazidas apresentam valores médios entre 3,0-6,0 ppm, contudo a jazida X de Cristalândia revela um acréscimo particularmente para as lascas de graduação inferiores. Isto pode estar relacionado com a presença anômala de (óxido de Fe) no quartzo da região de Cristalândia (CAMPBELL, 1946).

O elemento Mg não apresenta variações entre as graduações das lascas. Foram encontrados concentrações de Mg na faixa de 0,3-5,2 ppm e em média aproximadamente 1,0 ppm.

A análise química realizada em lascas de diferentes graduações, provenientes de jazidas situadas em

ambientes geológicos distintos demonstram que existem significativas variações na concentração ou tipos de impurezas nas lascas de jazida para jazida e de região para região. Portanto, em termos de controle de qualidade a classificação visual atualmente utilizada no país para as lascas é completamente ineficiente para expressar a qualidade do material, bem como para provar sua aplicação em tecnologia de ponta. Também, para aplicações que exigem um alto grau de pureza é indicado que seja realizado um estudo nas jazidas e homogeneidade, escolhida a que o material melhor adapta-se para cada aplicação.

Tabela 6 Absorvâncias medidas e concentrações nominais de soluções padrões para cada elemento e fatores de calibração padrões " a_{1s} ".

Conc. nominal (ppm)	Absorvância Média							
	Fe	Na	Li	K	Ca	Mg	Mn	Al
0.5	0.025	0.23	0.135	0.099	0.046	0.436	0.057	2 0.016
1.0	0.049	0.494	0.259	0.248	0.051	0.856	0.119	4 0.031
1.5	0.077	0.711	0.395	0.422	0.136	1.202	0.180	6 0.045
2.0	0.101	0.953	0.528	0.591	0.177	1.458	0.231	8 0.059
2.5	0.124	1.181	0.634	0.774	0.215	1.664	0.286	10 0.072
a_{1s}	0.0501	0.4750	0.2565	0.3154	0.0865	0.6704	0.1150	0.0072
Numero de medidas	8	23	14	19	9	14	9	7

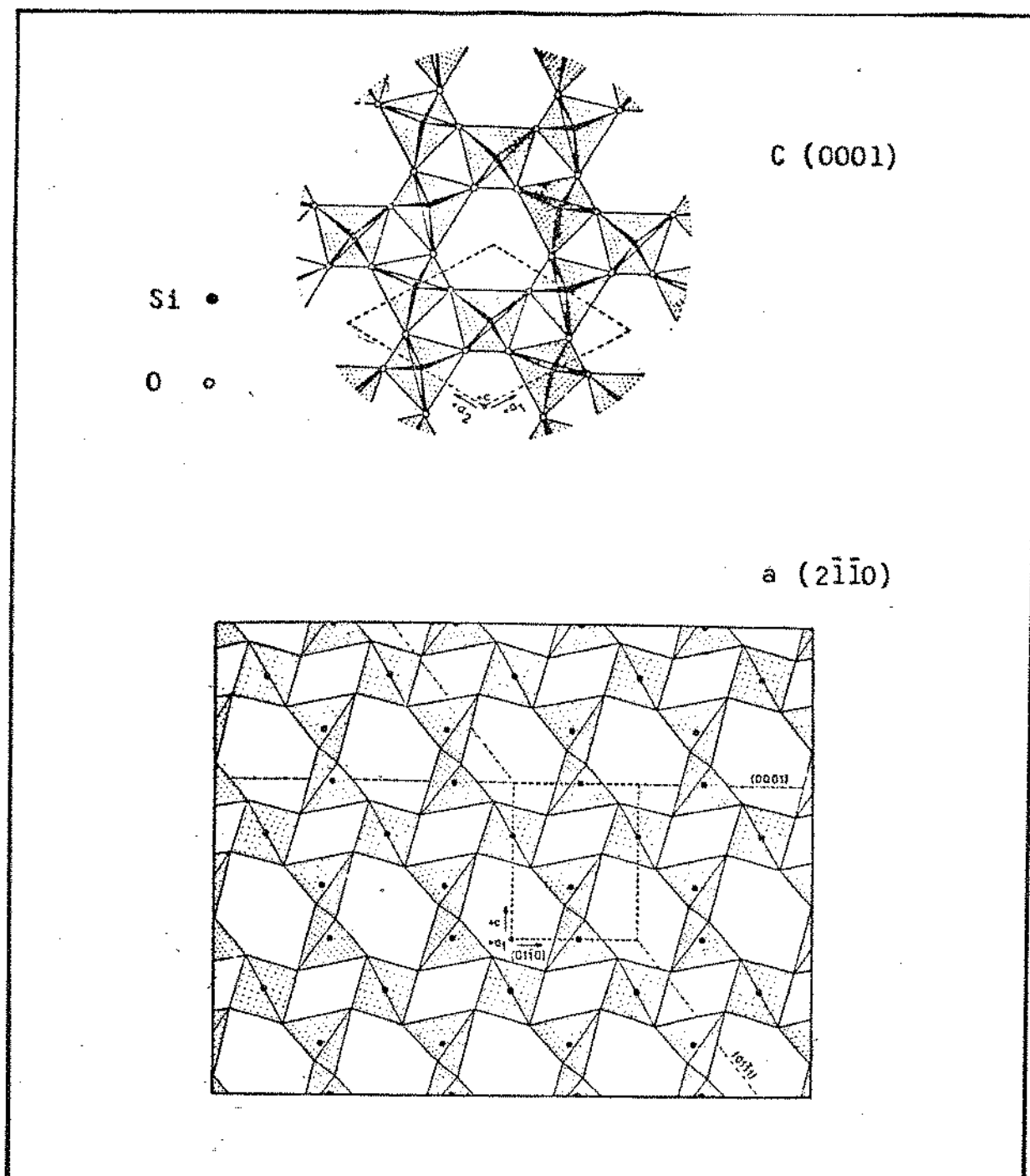
Tabela 7 Limite mínimo de detecção por AAS.

Elemento	Sensitividade (a_{1s})	Concentração mínima detectada (ppm)		
		Teórica: Calculada por a_{1s}	Limite Aparente (L.A.): (Abs. min. detectada)	Limite de detecção: (experimentalmente)
Al	0.0072	0.0139	0.014	0.05
Fe	0.0501	0.0020	0.002	0.01
Na	0.4750	0.0002	0.001	0.001
K	0.3154	0.0003	0.001	0.002
Li	0.2565	0.0004	0.001	0.001
Ca	0.0865	0.0012	0.001	0.002
Mn	0.1150	0.0009	0.001	0.002
Mg	0.6704	0.0001	0.001	0.001

Tabela 8 Análise química de lascas de quartzo graduadas das jazidas B na região de Diamantina (MG), X na região de Cristalândia (TO) e de região de Crateus (CE).

Jazida	Graduação das lascas	Al (ppm)	Fe (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	Li (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)
B	1a.	28.5	3.0	9.7	3.8	2.4	*	0.9
	Ma.	33.0	7.8	14.5	4.3	2.3	*	0.8
	2a.	40.8	4.8	29.2	10.1	2.5	0.2	0.9
	3a.	27.6	4.8	71.8	26.0	1.6	12.0	0.8
	4a.	33.4	6.0	79.0	24.8	1.7	21.8	0.7
X	1a.	32.2	3.2	7.9	3.5	1.1	0.1	5.2
	Ma.	36.6	4.1	18.6	4.5	1.5	0.1	1.5
	2a.	28.1	3.7	14.0	4.0	1.4	0.2	1.5
	3a.	31.0	5.8	25.2	7.5	0.1	0.1	2.0
	4a.	28.0	20.8	117	38.5	0.5	1.6	1.7
α	Ma.	120	2.9	35.4	1.9	6.6	*	0.3
	2a.	250	4.4	112.	3.4	4.3	*	0.3
	3a.	150	5.1	77.	2.0	4.0	*	0.6
Limite de detecção (ppm)		0.05	0.01	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001

* Não detectado.



Shara e Bandyopadhyay, 1979

Figura 22 Canais Hexagonais ao longo do eixo-c (0001) e eixo-a($2\bar{1}10$).

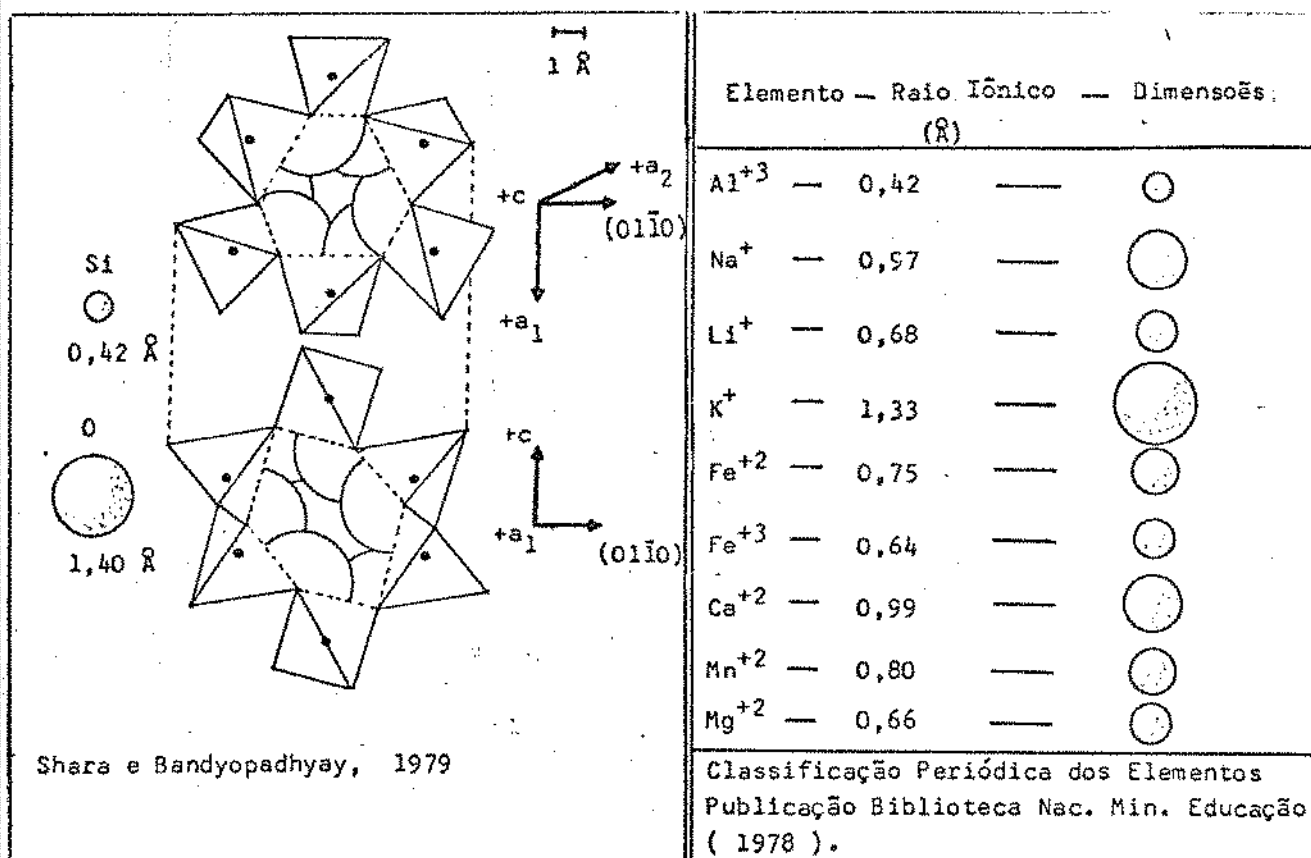


Figura 23 Diagrama Esquemático dos Canais Livres nos eixos-c (0.85Å) e eixo-a (0.75Å) e as dimensões de algumas possíveis impurezas.

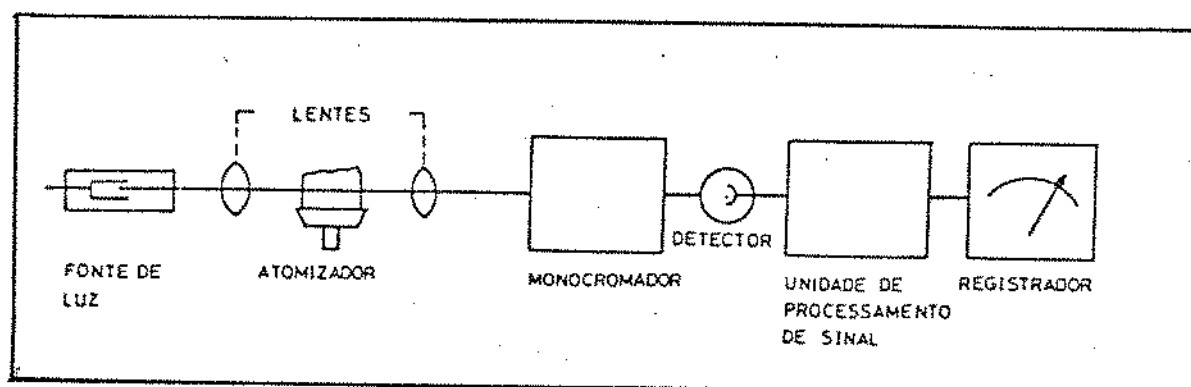


Figura 24 Esquema do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS).

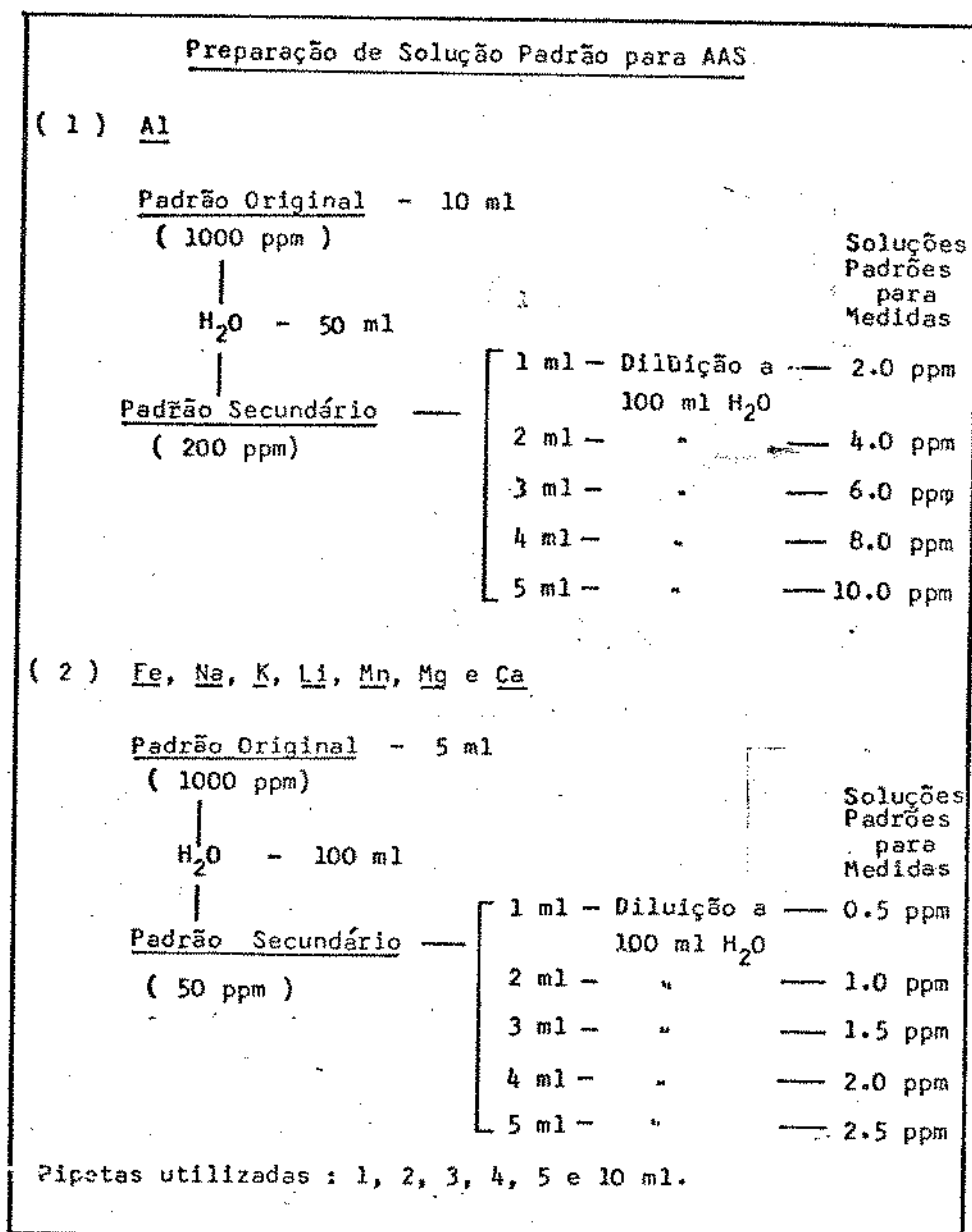


Figura 25 Preparação de Soluções Padrões para AAS.

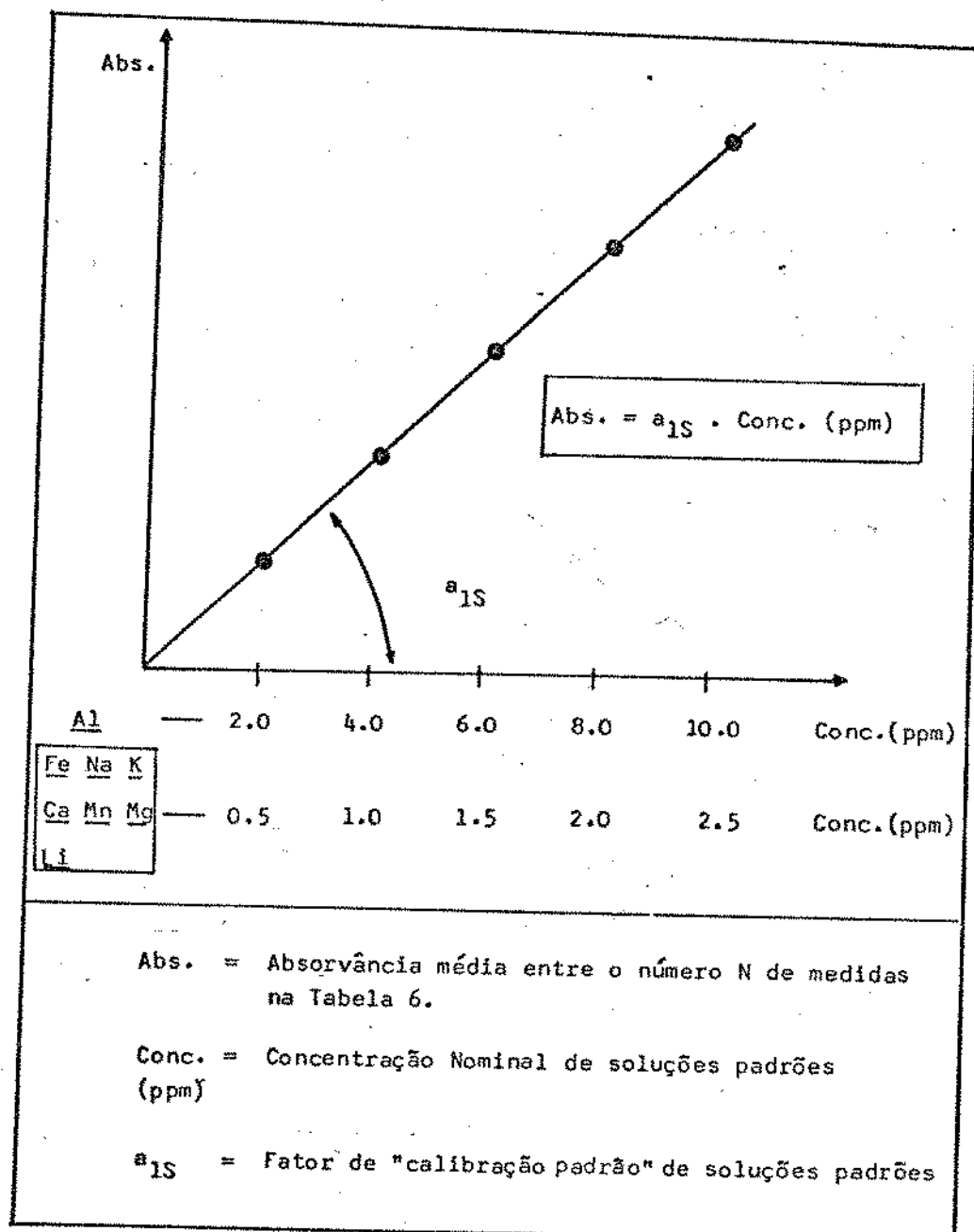


Figura 26 Curva de Calibração Padrão.

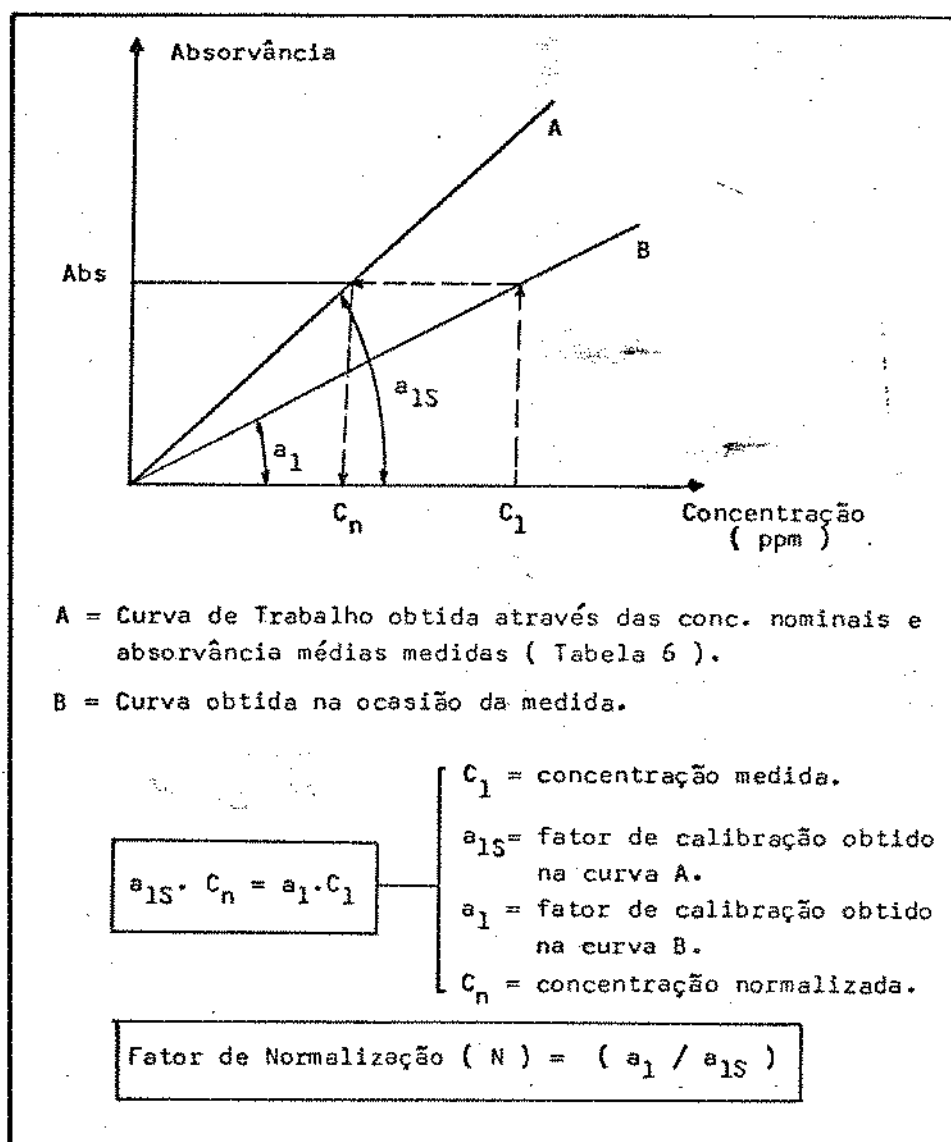


Figura 27 Normalização de Concentrações Medidas por AAS.

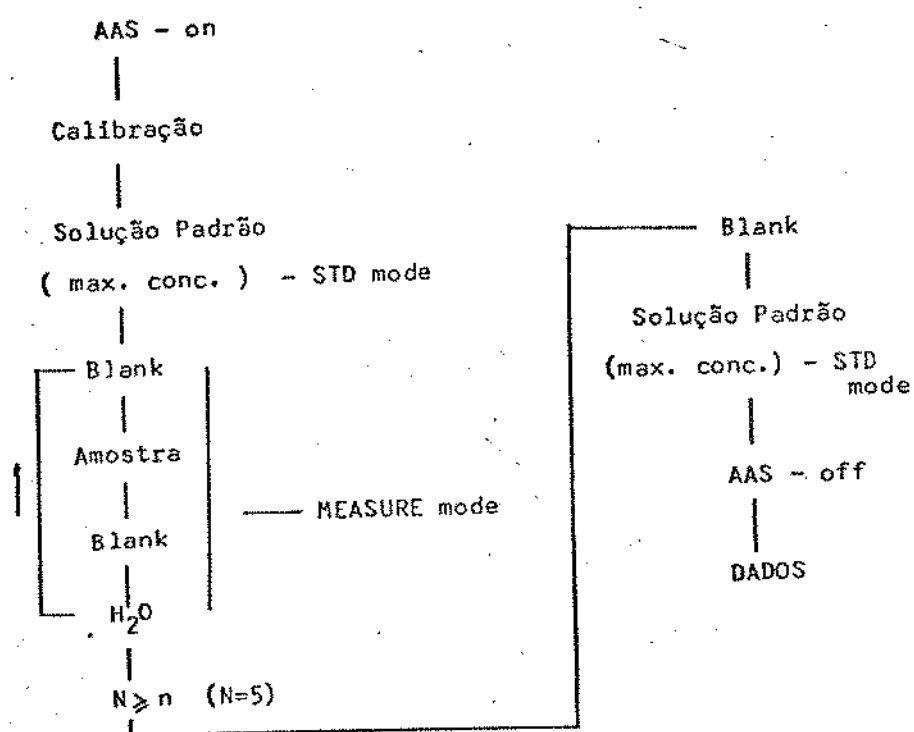


Figura 28 Procedimento Experimental para Determinação dos limites Mínimos de Detecção por AAS.

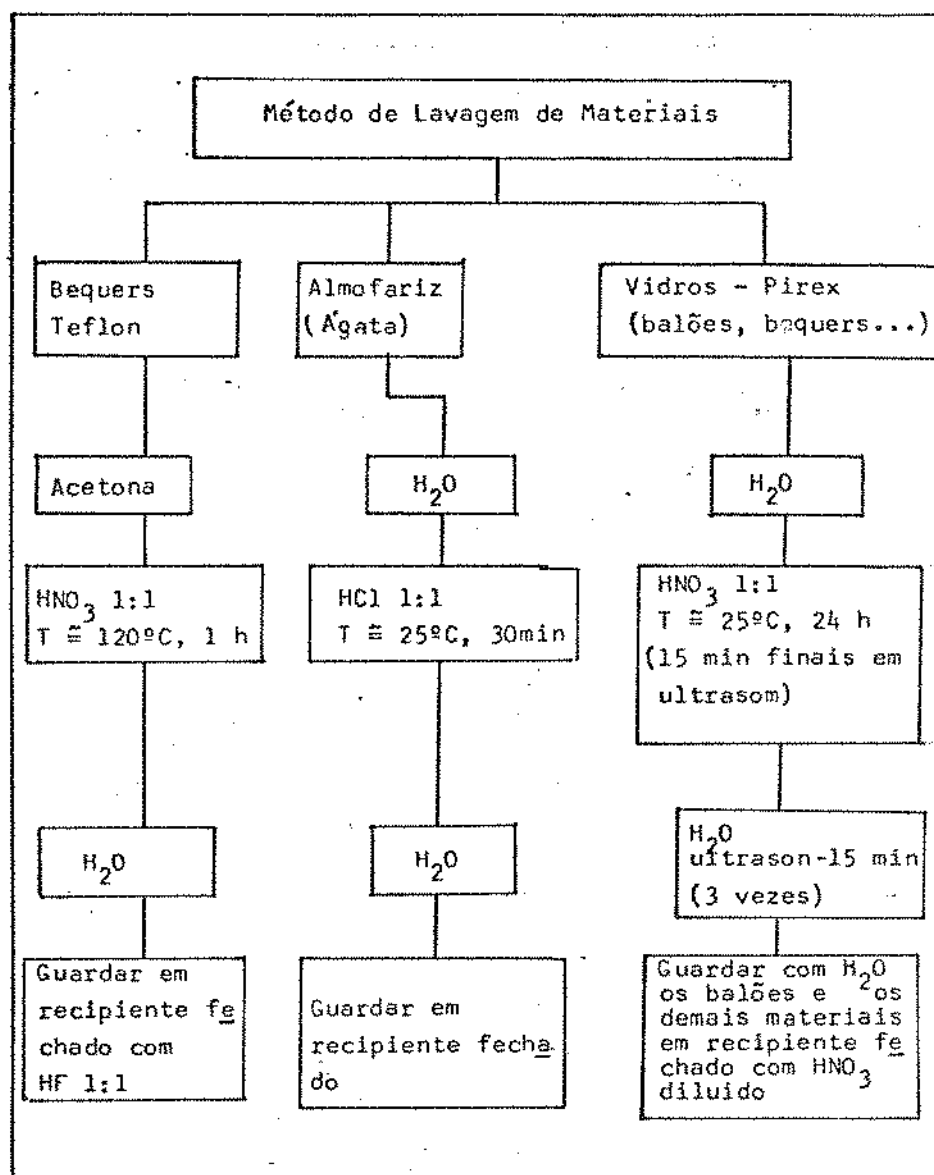


Figura 29 Método de "limpeza" de vidraria, almofariz ...

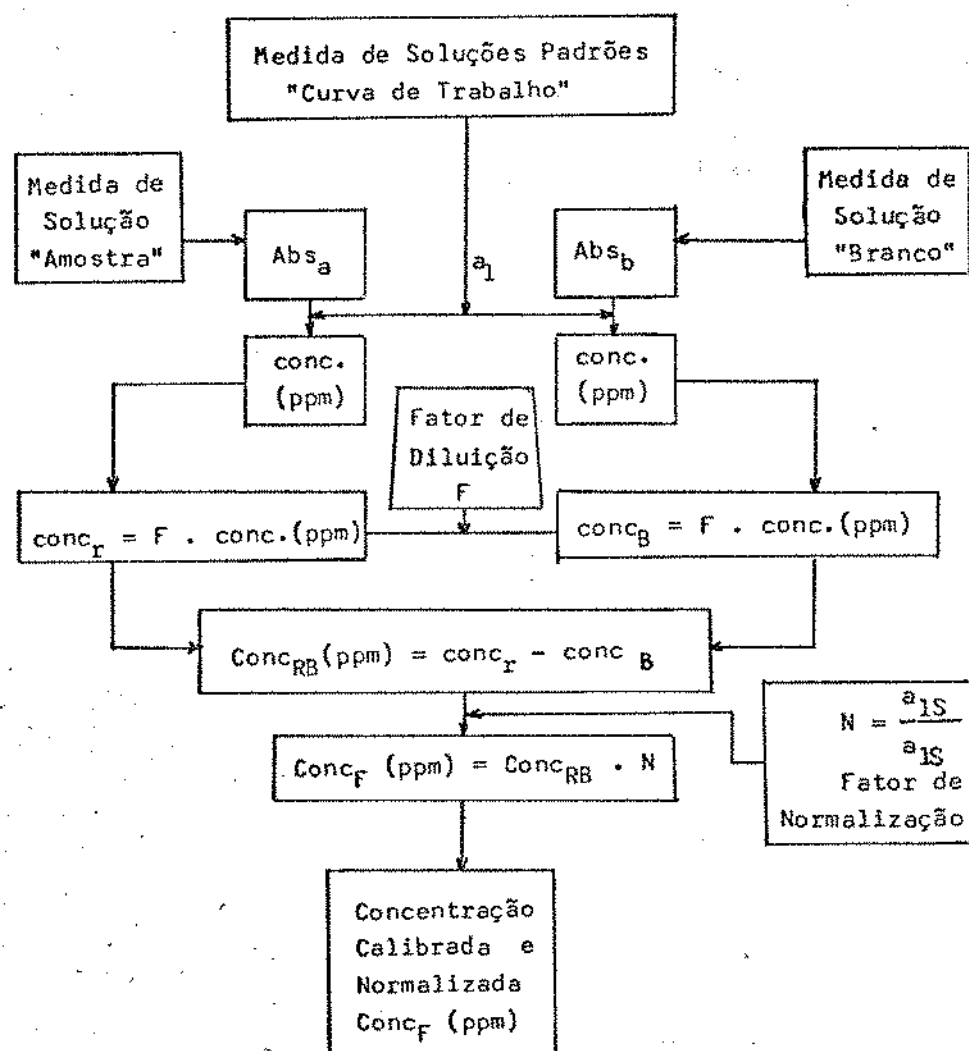


Figura 30 Metodologia de Calibração e Normalização de Medidas por AAS.

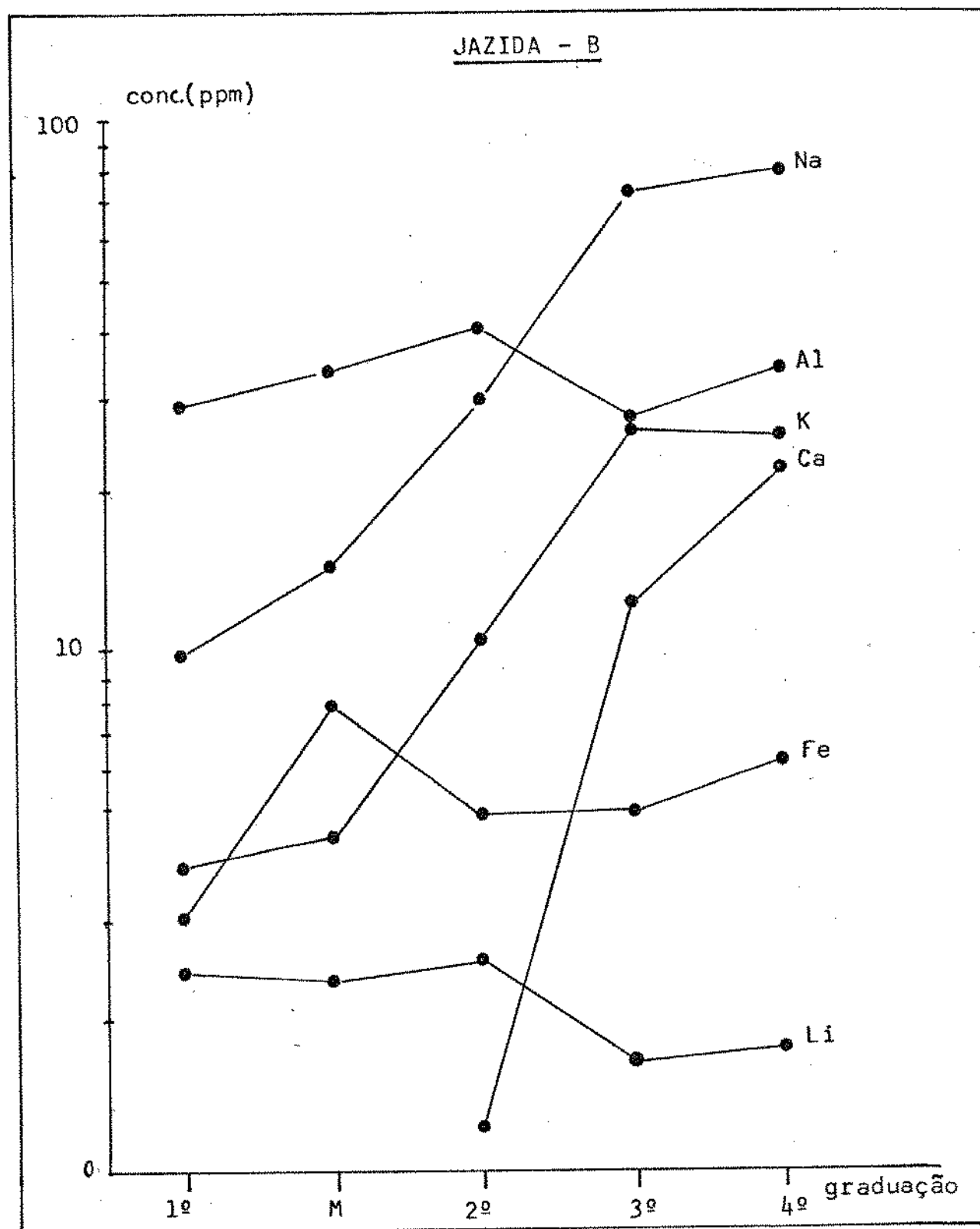


Figura 31 Análise química em lascas de Diamantina (jazida - B).

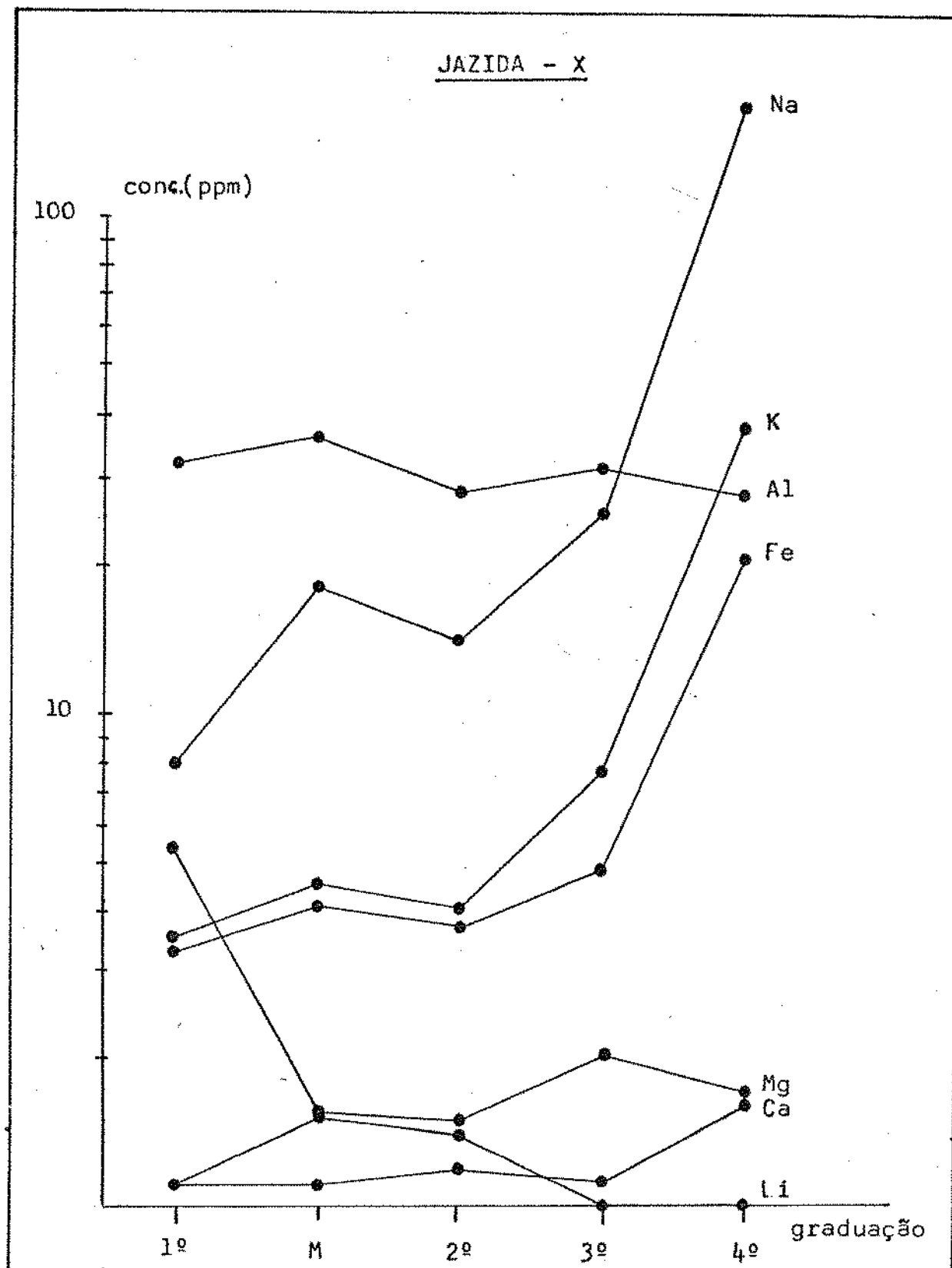


Figura 32 Análise química em lascas de Cristalândia (jazida - X).

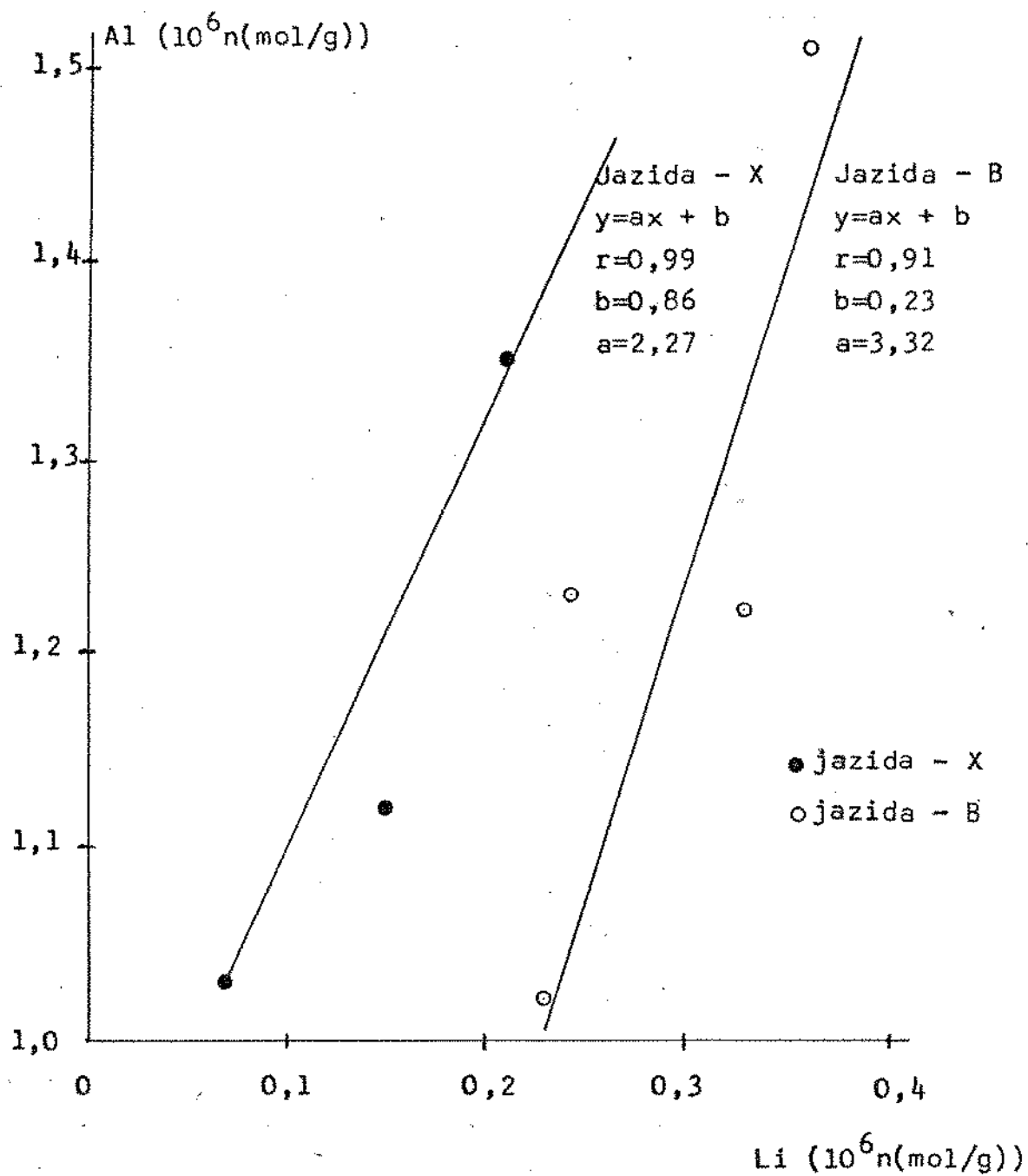


Figura 33 Relação entre a concentração de Al e Li nas jazidas B e X.

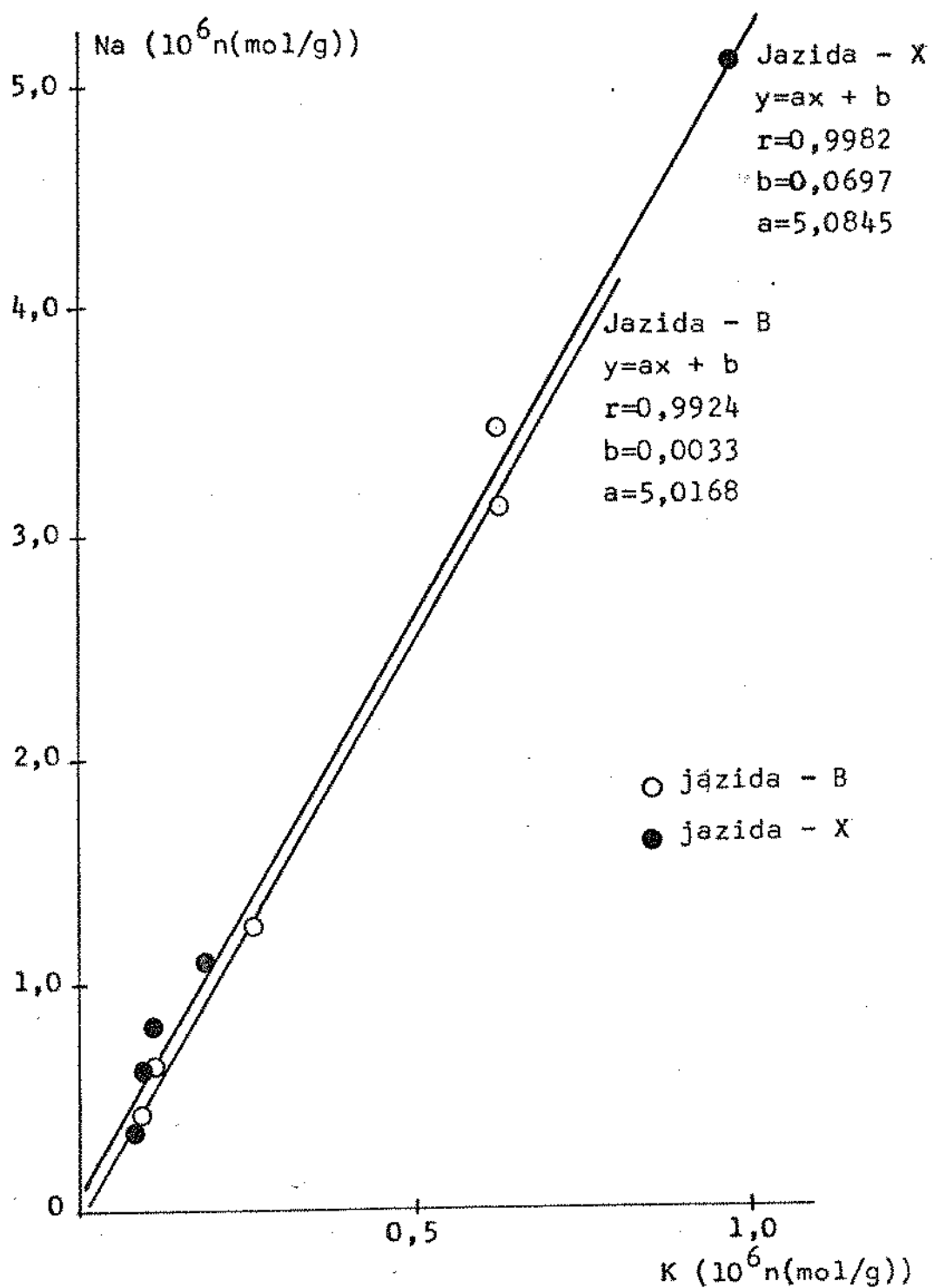


Figura 34 Relação entre a concentração de Na e K nas jazidas B e X.

4. Inclusões Fluidas

4.1. Trabalhos Anteriores

Uma vasta literatura é encontrada sobre estudos de inclusões fluidas em quartzo natural, principalmente por sua abundância e transparência. Estudos de caráter descritivo iniciaram no século XI na Ásia-Central e intensificaram-se com o invento do microscópio, descrevendo por exemplo, a movimentação da bolha gasosa por Boyle (1672), a presença de fluidos orgânicos por Davy (1822) e CO₂ por Brewster (1823) e a ocorrência de "cubos", cristais de NaCl nas inclusões fluidas por Brewster (1826). Entretanto um trabalho clássico afirmou que as inclusões fluidas são pequenas amostras de líquido, gases e sólidos que foram aprisionados durante o crescimento dos cristais, e portanto, poderiam ser utilizadas na descrição das condições geológicas que envolviam os fluidos na ocasião de formação do material (SORBY, 1858).

A partir da idéia de Sorby, vários estudos de inclusões foram realizados por análises termométricas. Durante o aquecimento das inclusões temperaturas nas quais ocorrem o desaparecimento da fase gasosa foram registradas e associadas as temperaturas e pressões na ocasião de formação de quartzo em depósitos pegmatíticos (IGERSON, 1947, VERMAKOU, 1957), enquanto que alguns estudos utilizaram além do aquecimento, também o resfriamento de inclusões fluidas (P.ex CAMERON, 1953), onde foram medidas as temperaturas de

congelamento da fase líquida. Observando que as soluções inclusas eram preferencialmente ricas em sais NaCl e que a depressão do ponto de congelamento de soluções aquosas é atribuído a concentração de NaCl por Crawford, (1961) foi possível determinar as concentrações de NaCl nas inclusões fluidas por meio de análises individuais (SHEPHER, et alii, 1985).

Trabalhos de relevante importância no estudo de inclusões fluidas foram publicados por volta dos anos sessenta, com o aprimoramento dos equipamentos utilizados no aquecimento e resfriamento de inclusões sob a observação microscópica "microtermometria" (ROEDDER, 1962b, ROEDDER, 1963a), assim como, na determinação da composição das inclusões fluidas (ROEDDER, 1958, ROEDDER, 1963b). A valiosa contribuição dos estudos de Roedder apresentam-se em destaque durante os últimos trinta anos com centenas de publicações fluidas em diversos materiais além do quartzo, variadas técnicas de análises e em numerosos campos de aplicações (ROEDDER, 1984).

Entre as mais variadas aplicações dos estudos de inclusões fluidas na geologia destacam-se o grande número de trabalhos em inclusões fluidas em quartzo na avaliação da origem e evolução de fluidos hidrotermais formadores de depósitos auríferos (NASH e THEODORE, 1971), ROEDDER, 1971a, ROEDDER, 1979, CRHYSSOULLIS e WILKINSON, 1983, SANTOSH, 1984, SANTOSH 1986, STUDEMEISTER e KILIAS, 1987, SUGAKI, et alii 1988).

Apesar da extensa literatura, há poucos trabalhos publicados sobre inclusões fluidas em quartzo brasileiro, especialmente em depósitos estéreis, assunto deste trabalho. Foram encontrados estudos utilizando algumas poucas amostras de quartzo no Brasil (IGERSON, 1947, ROEDDER, 1963a).

4.2. Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir de lascas de quartzo seguindo as seguintes etapas:

- (1) Determinação e orientação das lascas segundo o eixo óptico (Z) do quartzo usando o método de dupla polarização da luz (precisão na orientação de $\pm 4^\circ$).
- (2) Amostras foram cortadas em placas-Z com espessuras de aproximadamente 3mm para a observação microscópica e 2 mm para microtermometria.
- (3) Um polimento mecânico de dupla face usando pó abrasivo de SiC na sequência # 320 , # 600 e # 2000, foi realizado eliminando riscos e imperfeições superficiais provocadas durante o corte e reduzindo as amostras para observação a 2 mm e para a microtermometria a menos de 1 mm.

(4) Em etapa seguinte um polimento mecânico "fino" é realizado na sequência, pó denominado comercialmente como "Tripoli" e pasta diamante ($1\ \mu\text{m}$) fornecendo uma superfície de alta transparência óptica.

4.3. Avaliação da Concentração Numérica de Inclusões Fluídas em Lascas de Quartzo Graduadas.

Foram selecionadas três lotes de 25 lascas graduadas visualmente em primeira, segunda, mista, terceira e quarta com cinco lascas em cada graduação pertencentes respectivamente às jazidas A e B da região de Diamantina (MG) e X da região de Cristalândia (TO). Todas as três jazidas tem suas características geológicas descritas no Capítulo II deste trabalho.

A contagem das inclusões fluídas nas amostras foi realizada em uma área de aproximadamente $4\ \text{cm}^2$ escolhida aleatoriamente nas amostras com 3 mm de espessura independentemente do tipo genético, morfologia ou fase predominante, considerando apenas dimensões máximas observadas em planos-Z paralelos ao plano de observação do microscópio óptico é esquematizado na Figura 35. A resolução do microscópio utilizado para estimativa da dimensão das inclusões é de $\sim 5\ \mu\text{m}$.

Para a dimensão das inclusões foi adotada a

medida da projeção no plano Z, como representado na Figura 35 e classificado de acordo com o intervalo de $w - 2 \mu m$, 40-60 μm , 60-80 μm , 80-100 μm , 100-120 μm e maiores que 120 μm . Onde w é o limite de resolução do microscópio utilizado. As Tabelas 9 e 10 contêm as concentrações numéricas de inclusões fluidas (número de inclusões/cm³) em lascas graduadas das jazidas de A, B e X descritas acima.

Observou-se que a distribuição de tamanhos das inclusões seguem um comportamento exponencial para cada nível de graduação, como mostrado na Figura 36, em lascas de 2ª e 4ª graduação, e Tabela 9 para os dados da jazida A.

O número de inclusões fluidas com as menores dimensões de (5 a 20 μm) é predominante em todas graduações sendo que as lascas de "quarta" contêm as mais elevadas concentrações numéricas em relação às demais graduações. Nas lascas de "primeira" observadas não foram encontradas inclusões fluidas, exceto em uma lasca de jazida A da região de Diamantina (MG), mostrada na Tabela 9.

4.4. Observação Microscópica de Inclusões Fluidas em Quartzo a Temperatura Ambiente.

A observação microscópica cuidadosa e detalhada de inclusões fluidas a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ C$) foi realizada em cerca de 32 amostras coletadas em treze jazidas brasileiras de quartzo. As figuras 8-1 e 8-2 representam a descrição das características geológicas das regiões e localização da jazidas utilizadas no estudo; A, B, C no

estado de Minas Gerais, W e Y no estado da Bahia, R, S e X no estado de Tocantins e α , β , γ , θ e δ no estado do Ceará.

Os resultados da observação microscópica é mostrado na Tabela 11. As inclusões fluidas foram classificadas de acordo com o tipo de ocorrência genética, morfologia, modo de apresentação, coexistências, fases predominantes e concentração numérica de inclusões. A Figura 37 resume os dados da dimensões máximas observadas em relação aos tipos de inclusões segundo as fases e concentrações numéricas de inclusões para cada jazida observada.

Variadas são as classificações adotadas para o tipo de inclusões fluidas segundo as fases predominantes (ROEDDER, 1962a, VERMAKOV, 1957, TACHENOUCI, 1962). Os tipos de inclusões fluidas observadas segundo as fases predominantes a temperatura ambiente, neste trabalho, foram classificadas como: gasosas (G), líquidas (L), líquido-gasosas (LG) e líquido-gasosas com cristais de saturação (LGM). Os cristais de saturação "Daughter Minerals" são cristais nucleados e crescidos a partir do resfriamento de fluidos supersaturados que foram aprisionados durante a formação dos cristais. A tendência é a nucleação de apenas um cristal de cada espécie, por exemplo, halita (NaCl) ou silvita (KCl) devido a configuração de mínima energia no sistema (ROEDDER, 1971b), como foram observados nas inclusões do tipo LGM em TO, identificando a presença de NaCl na Figura 38 através da regularidade que apresenta (s)

os cubos (ROEDEER, 1984). Os cristais de saturação diferem de cristais capturados ("Captive") que acidentalmente são aprisionados com a porção de fluidos na inclusão (SHEPHERD et alii, 1985). Estes cristais capturados também foram encontrados nas inclusões da jazida X - Cristalândia (TO), e foram associadas a presença de Dolomita ou Pirita (SHINOHARA, 1988).

O fator de preenchimento de inclusões é um parâmetro de caracterização de inclusões fluidas que fornecem as relações entre as fases observadas a temperatura ambiente e é definido como a razão entre o volume ocupado pela fase líquida na inclusão e o volume total das demais fases presentes na inclusão (ROEDDER, 1984).

Os fatores de preenchimento observados em quase todas as inclusões líquido-gasosas nas amostras de MG, BA, CE e TO foram estimadas como sendo em maiores que 90%. Sendo que as inclusões tipo gasosas do CE apresentaram fator de preenchimento menor que 10% e as inclusões tipo líquido-gasosas com cristais de saturação de TO, mostraram fatores de preenchimento de aproximadamente 50%, como mostrado na Tabela 11.

A observação da relação entre as fases (fator de preenchimento) nas jazidas de TO, MG e BA mostraram comportamentos bastante similares entres as inclusões nas amostras analisadas exceto uma ocorrência na jazida R (TO). Portanto, os fluidos de origem parecem ser bastante homogêneos (RAMBOZ et alii, 1982). No caso das inclusões da

amostras do CE foram identificadas coexistências de inclusões com fases predominantes de G, L e Gl, com diferentes fatores de preenchimento mostrado na Figura 39. Uma observação a parte foi realizada resfriando a superfície da amostra com algumas gotas de álcool etílico identificando a presença de CO₂ (ROEDDER, 1922) como mostra a Figura 40 em amostras do CE. A presença dos fenômenos de coexistências e a presença de CO₂ sugerem fenômenos de "boiling", devido a heterogeneidade e imiscibilidade dos fluidos originais (RAMBOZ, 1982, ROEDDER, 1984).

A clássica distinção das inclusões fluidas de acordo com o tipo genético de aprisionamento é realizada entre "primárias", que surgem de irregularidades nas frentes de crescimento do cristal e tem localização dispersa, "secundárias" que ocorrem por processos de cicatrização de fraturas ou divisão de grandes inclusões ("neckingdown") após finalizada a cristalização, apresentando pequenas dimensões e distribuições em planos orientados (ROEDDER, 1962a) e "pseudo secundárias", decorrentes da cicatrização de fraturas ocorridas durante o crescimento do cristal com aspectos de "secundárias", mas características de fluidos do tipo "primárias" (ROEDDER, 1949).

Há uma grande dificuldade de distinção relativa ao grande número de informações e controvérsias entre trabalhos publicados a respeito. Portanto neste trabalho a classificação de inclusões segundo os tipos genéticos foi adotada como "precoces" para inclusões aprisionadas durante

o crescimento e "tardias" para inclusões ocorridas após terminado o processo de crescimento dos cristais (TOURET, 1977).

A Tabela 11 mostra que foram observadas inclusões "tardias" em quase a totalidade das amostras, enquanto que as inclusões "precoces" foram observadas apenas nas jazidas e no Ceará. A Figura 41 mostra o modo de ocorrência das inclusões nas amostras de jazida X (TO) classificadas como "tardias maturadas" e inclusões fluidas precoces numa amostra de quartzo facetada da jazida no CE.

O termo "maturadas" foi empregado para inclusões tardias ou precoces que sofreram um processo de recristalização ou deposição sobre as paredes a partir de soluções bastante concentradas tendendo a formatos regulares de mínima energia, geralmente direcionados pela configuração cristalográfica do cristal, tradicionalmente denominados "cristais negativos" (ROEDDER, 1967). Os formatos de cristais negativos foram encontrados em inclusões fluidas das jazidas R, S e X em TO e da jazida no CE e podem ser observados nas Figuras 37 e 38.

A identificação de inclusões fluidas "tardias" foi facilitada devido a ocorrência de fenômenos como "neckingdown" (ROEDDER, 1962a). A maioria destes fenômenos foram encontrados nas amostras de MG e BA, mas uma típica evidência é mostrada na Figura 40 em uma amostra do CE e outra de TO.

Quanto a concentração numérica de inclusões

fluidas foram definidas a partir da contagem de inclusões realizada em lascas graduadas, descrita anteriormente na secção 3.3 deste capítulo, três faixas para a classificação das amostras observadas: "Baixa" na ordem de 10^2 inclusões / 10^3 cm³ ou inferior, "Média" na ordem de 10^3 inclusões / 10^3 cm³ e "Alta" da ordem de 10^4 inclusões / 10^3 cm³ ou superior. O tamanho das inclusões referido na Tabela 11 é definido como a máxima dimensão da projecção do plano Z como mostra a Figura 35.

Os resultados da Tabela 11 resumidos na Figura 37 mostraram que as inclusões Tipo (LG) são as mais comuns, encontradas em todas as jazidas observadas (exceto na jazida X (TO)) em altas e médias concentrações numéricas com dimensões variando de 5 a 200 μ m. As inclusões tipo (LGM) foram encontradas somente nas jazidas do estado de TO, em altas e médias concentrações com dimensões variando de 150 a 500 μ m. As inclusões tipo (L) foram encontradas nas amostras das jazidas α , β e δ no CE em médias concentrações, e em apenas uma jazida em TO o tipo (G) foi identificado nas jazidas α , β e δ no CE em altas e médias concentrações numéricas com dimensões de 50 a 300 μ m.

4.5. Análise Microtermométrica

Muitas são as técnicas utilizadas na determinação da composição das inclusões fluidas, entre as análises não destrutivas destacam-se os métodos de difração de raios-X, a espectroscopia Raman, "electron microprobe analysis",

análise de ativação de neutrons e a microtermometria entre outros.

A microtermometria tem sido deste Sorby um método específico para o estudo de inclusões fluídas, por meio do qual é realizada a determinação de temperaturas de mudanças de fases nas inclusões sob a observação microscópica. Inicialmente foram publicados trabalhos utilizando aquecimento (P.ex. VERMAKOV, 1949) e posteriormente por aquecimento e resfriamento (P.ex. ROEDDER, 1962, POTY, 1969). O método apresenta muitas vantagens, além de ser não destrutivo e de fácil execução, requer uma instrumentação simples e permite o estudo individual das inclusões, há entretanto, alguns fatores limitantes como a determinação apenas da concentração de NaCl (wt%), e a temperatura mínima para o congelamento de inclusões, que devido a metaestabilidade (ROEDDER, 1971b) requer temperaturas bastante baixas, a dificuldade de estudos em pequenas inclusões, e a precisão de resultados (TOURET, 1977, ROEDDER, 1984).

Neste trabalho foi utilizado o instrumental "CHAIXMECA" constituído com base no modelo original (POTY, et alii 1976) e possui uma faixa de variação de temperaturas de -180° a 600° C (ROEDDER, 1984). Este instrumental foi associado ao microscópio óptico CARLZEISS de fabricação alemã, como mostra a figura esquemática 43. Todas as medidas microtermométricas foram realizadas no Laboratório de Microtermometria do Instituto de Geociências - UNICAMP.

Com base na observação detalhada a temperatura ambiente de inclusões fluidas descrita na seção 3.3, três tipos característicos segundo as fases predominantes gasosas (G), líquido-gasosas (LG) e líquido-gasosas com "cristais de saturação" (LGM) encontradas em inclusões fluidas nas amostras de quartzo provenientes das jazidas, A na região de Crateus (CE), da jazida B da região de Diamantina (MG) e jazida X da região de Cristalândia (TO), mostrada na Tabela 11 foram selecionadas para o estudo microtermométrico.

As amostras foram preparadas segundo o método mencionado na seção 221. deste Capítulo.

Numa primeira etapa todas as amostras foram observadas cuidadosamente a temperatura ambiente e foram selecionadas as inclusões mais adequadas ao estudo microtermométrico considerando o tamanho, a forma evitando-se irregularidades que possam proporcionar "escape de fluidos" durante a análise, a razão entre as fases (fator de preenchimento), verificando homogeneidades ou não que podem decidir e identificar a presença de "neckingdown" entre as inclusões. E ainda, nas amostras de inclusões com cristais inclusos, se eram ou não "cristais de saturação" ou foram aprisionados acidentalmente (SHEPHERD et alii, 1985).

O estudo microtermométrico foi realizado em inclusões fluidas classificadas como "tardias", de acordo com aspectos morfológicos observados.

Foram analisadas cerca de setenta inclusões distribuídas entre cinco amostras diferentes provenientes da

jazida de Diamantina B (MG), caracterizada como inclusões fluidas líquido-gasosas (90% liq.) representada pelo sistema $H_2O - NaCl$, um total de quarenta e quatro inclusões fluidas do tipo gasosas (10% liq.) distribuídas em cinco amostras da jazida Cratêus (CE) representada pelo sistema $H_2O - NaCl - CO_2$ e vinte e quatro inclusões fluidas do tipo líquido-gasosas com cristais de saturação distribuídas em três amostras da jazida de Cristalândia-X (TO) representada pelo sistema $H_2O - NaCl - CO_2 - NaCl$.

As inclusões fluidas referentes a cada sistema foram caracterizadas por várias temperaturas de mudanças de fases, durante o resfriamento e aquecimento da inclusão. Estas temperaturas estão representadas nos diagramas de fases e esquemas apresentados no Anexo - Aspectos Práticos da Análise Termométrica.

A sequência da figura 44 são fotos micrográficas ilustrando as mudanças de fases ocorridas durante o procedimento micrográfico de resfriamento de uma inclusão fluida de 30 μm do tipo LG (>90% liq.) na amostra B-3 da jazida Diamantina-B (MG). As modificações de fases registradas estão descritas no Anexo através do diagrama de fase $H_2O - NaCl$ e o esquema mostrado na Figura A-1.

Na figura 44 pode-se verificar o resfriamento da inclusão da temperatura ambiente ($t = +30.1^\circ C$) ao congelamento total ($t = -44.2^\circ C$) (Posição 4-Figura A-1). Com o aquecimento espontâneo de temperatura é registrado a fusão do primeiro gelo (T (Posição 3- Figura A-1-Ponto Eutético)

a $T = -33.4^{\circ}\text{C}$ e o contínuo descongelamento, mostrado na Figura 44 (c). A $T = -20.2^{\circ}\text{C}$ observa-se uma divisão da "bolha" em duas que foram colapsadas a $T = -14.2^{\circ}\text{C}$, como mostra a Figura 44 (f). A temperatura de fusão do último gelo (T_M) foi verificada a $T = -10.2^{\circ}\text{C}$ (Posição 2- Figura A-1), com a bolha voltando à posição original. A inclusão passa a ter, então, novamente duas fases (LG) em proporções iniciais como mostrado a $T = -10.2^{\circ}\text{C}$ na Figura 44h.

O movimento da "bolha" de gás como indicação do ponto de fusão do último gelo (T_M) pode ser observado claramente na sequência da Figura 45, que ilustra as mudanças de fases ocorridas numa inclusão fluída de $50\ \mu\text{m}$ do tipo LG (>90% liq.) na amostra B-2 da jazida de Diamantina (MG). O resfriamento da inclusão é realizado a partir de $T = -16.6^{\circ}\text{C}$ e há o congelamento total a $T = -44.6^{\circ}\text{C}$, Figura 45b. O ponto de primeira fusão do gelo foi verificado a $T = -27.6^{\circ}\text{C}$, na Figura 45c, sendo que a movimentação da bolha iniciou-se em $T = -10.9^{\circ}\text{C}$, Figura 45f, até voltar a sua posição de origem a $T = -8.1^{\circ}\text{C}$ (Temperatura de fusão do último gelo- T_M), Figura 45g.

O estado de resfriamento foi utilizado também nas inclusões fluídas das amostras da jazida Cratêus- α (CE) que são representadas pelo sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$. A fase gasosa na maioria das inclusões ocupa cerca de 90% da cavidade, portanto, a identificação de temperaturas eutéticas (T_{FM}), temperaturas de fusão do último gelo (T_M), temperaturas de

fusão de clatratos (T_m), foram difíceis de registrar na maioria das amostras. A Figura 46 mostra uma inclusão típica da jazida de Crateus- α a $T = -22.0^\circ\text{C}$ com a distinção entre $\text{CO}_2^{(v)}$, $\text{CO}_2^{(l)}$ e $\text{H}_2\text{O}^{(l)}$. Embora as etapas de mudança de fases não puderam ser registradas fotograficamente, estão descritas no esquema da Figura A-4 no Anexo.

No estágio de aquecimento foram determinadas as temperaturas de homogeneização (T_h) das inclusões tipo LG de Diamantina-B ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$) na fase líquida na faixa de $160-161,5^\circ\text{C}$, enquanto que a homogeneização de inclusões do tipo G de Crateus- α ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$) ocorreu na fase gasosa na faixa de $T = 270-280^\circ\text{C}$.

As inclusões fluidas do tipo LGM ($\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$) sofreram em sua maioria "escape de fluido" ("leakage") ou decreptação, mesmo antes de ocorrer a fusão total do cristal de saturação. Este comportamento é comum para inclusões com alta salinidade e presença de CO_2 (ROEDDER, 1964, LEROY, 1979), as pressões internas previstas para a decreptação em quartzo é cerca de 850 bars para inclusões de aproximadamente $35\ \mu\text{m}$ (ROEDDER, 1964). A figura 47 mostra uma sequência durante aquecimento de uma inclusão de aproximadamente $50\ \mu\text{m}$, com a dissolução da halita a $T = 100^\circ\text{C}$ e o escape de fluido, com expansão da bolha de gás a $T = 187^\circ\text{C}$, antes de ocorrer a fusão total do cristal de saturação, os cristais opacos capturados parecem inalterados. A Figura 48 mostra uma inclusão decreptada a

$T = +270^{\circ}\text{C}$ após uma tentativa de determinar a temperatura de fusão do cristal de saturação. Este comportamento foi verificado na maioria das inclusões LGM da jazida Cristalândia -X (TQ).

Os dados microtermométricos das inclusões fluidas nas três jazidas Diamantina-B, Crateus- α e Cristalândia-X estão mostrados nas Tabelas 12, 13 e 14 nas temperaturas características as mudanças de fase de cada sistema.

A salinidade (wt% NaCl) de inclusões fluidas foi calculada a partir dos dados de T_{M-2} para o sistema (H₂O-NaCl) nas inclusões fluidas de Diamantina-B, T_{M-Cl} para o sistema (H₂O-NaCl-Cl₂) das inclusões de Crateus- α , sendo que para as inclusões na jazida X de Cristalândia foram utilizadas as temperaturas de decretação como temperaturas aproximadas de fusão do cristal de saturação (T_{M-NaCl}) portanto para estes casos foram calculados a mínima salinidade (wt % NaCl). Os métodos e equação empregadas no cálculo estão no Anexo e os dados são apresentados em histogramas na Figura 49. Verifica-se que as inclusões fluidas de Diamantina-B apresentaram salinidades na faixa de 10.4 a 11.0 wt% NaCl, as inclusões de Crateus apresentam salinidades baixas de 1.0 a 2.0 wt% NaCl, enquanto que as inclusões de Cristalândia-X apresentam salinidades "mínimas" de 32.6 a 35.7 wt% NaCl.

Os dados de salinidades wt% NaCl e as respectivas temperaturas de homogeneização para cada tipo de inclusões fluidas analisadas nas diferentes jazidas apresentadas nas tabelas 15, 16 e 17 foram plotados em gráfico na Figura 50.

As diagonais fornecem a densidade do fluido (g/cm^3) no sistema H₂O-NaCl (HAAS, 1976).

Verifica-se que as inclusões fluidas (LG) da jazida de Diamantina-B apresentam densidade de aproximadamente $1,0 \text{ g/cm}^3$, enquanto a densidade de inclusões (LGM) de Cristalândia-X são estimadas entre $1,0$ e $1,1 \text{ g/cm}^3$ e as inclusões (G) Cratêus em $0,8 \text{ g/cm}^3$.

Considerando a densidade de $1,0 \text{ g/cm}^3$ e salinidade de aproximadamente 10 wt% NaCl para a jazida de Diamantina-B pode-se estimar as pressões de vapor do fluido a T de aproximadamente 3.4 bars a pressão mínima absoluta em que as inclusões foram aprisionadas.

As temperaturas eutéticas das inclusões fluidas analisadas nas jazidas de Cratêus e Diamantina estão por volta de $-24,0^\circ \text{C}$, enquanto que as inclusões fluidas LGM de Cristalândia, apresentam temperatura eutética de aproximadamente $-33,0^\circ \text{C}$. Estas temperaturas podem ser associadas aos sistemas H₂O-NaCl-KCl (Teutética= $-29,5^\circ \text{C}$) e H₂O-NaCl-MgCl₂ (Teutética= $-35,0^\circ \text{C}$) ou H₂O-NaCl-FeCl₂ (Teutética= $-37,0^\circ \text{C}$) (SHEPHERD et al, 1965), especialmente, no caso da região de Cristalândia como descrito no Capítulo II, onde há a presença de grande quantidade de óxidos de Mn e Fe, além deste fato são encontrados cristais opacos nas inclusões que foram classificadas como possíveis ocorrências de pirita ou dolomita que justificam a temperatura encontrada para o sistema referido.

No caso dos demais tipos de inclusões LG e G,

verifica-se através de análise química, como descrito anteriormente, que a quantidade de inclusões está diretamente associada a concentração de Na e K para as jazidas de Diamantina B e Cratêus respectivamente, sugerindo a presença destes dois elementos na composição das inclusões, portanto, indicando o sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O-KCl}$.

A presença de CO_2 nas inclusões das regiões de Cristalândia e Cratêus podem estar associados a processos de metamorfismo onde a presença de CO_2 é bastante comum pela dissolução de carbonatos (FVFE et alii, 1978, TOURET, 1977, ROEDDER, 1984). Na observação microtermométrica foram verificadas temperaturas de fusão de CO_2 bastante próximas a $T = -56.7^\circ\text{C}$ (Temperatura para o ponto triplo de CO_2 puro), o que sugere que o CO_2 é o gás predominante na inclusão.

4.6 Análise da Composição Química das Inclusões Fluidas por "Método Quench-Leach".

As pequenas dimensões inviabilizam qualquer método de análise química direta do fluido incluso. Portanto, desde Sorby há alguns métodos clássicos de análise que o fluido é liberado em um solvente através da decretação das inclusões pelo esmagamento das amostras e posterior análise do solvente, como por exemplo o "Método Crush-Leach" (ROEDDER, 1958, ROEDDER, et alii, 1963).

Neste trabalho o processo "Quench-Leach" é proposto como um método simplificado para análise da

composição de inclusões em lascas de quartzo substituindo o processo usual "Crush-Leach".

O método quench-leach foi baseado na primeira etapa do procedimento rotineiro de preparação de soluções amostras para a análise química por AAS já citada, onde parte do fluido das inclusões é liberado na água através da decretação das inclusões durante o aquecimento em forno elétrico a aproximadamente 450 °C ("Quenching"). As análises químicas na "água" e também nas lascas utilizadas foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica para os elementos Na, K, Fe, Ca, Al, Mg, Mn e Li.

O esquema do método "Quench-Leach" é mostrado na Figura 51.

Há fatores limitantes do método relativo aos limites mínimos detectados por AAS, que devem ser controlados através da relação entre a quantidade de lascas e o volume de "água" empregado no "quenching". Outro fator limitante é a impossibilidade da análise individual das inclusões fluidas. Entretanto, este método apresenta vantagens em relação ao método "Crush-Leach", pois suprime as etapas de filtração, decantação além de evitar o contato com o almofariz de ágata ou qualquer outro recipiente que possa introduzir elementos contaminantes externos alterando a confiabilidade dos resultados.

O método "Quench-Leach" foi aplicado a análise de três tipos de inclusões fluidas selecionadas previamente para análises microtermométricas, inclusões tipo líquido

gasosas (Liq. > 90%) da jazida Diamantina-B, inclusões do tipo gasosas (Liq. < 10%) da jazida de Crateus e inclusões líquido-gasosas com cristais de saturação (Liq. 50%) da jazida de Cristalândia-X.

A análise química por AAS das "águas" utilizadas durante o método "quench-leach" e nas "lascas" de origem são mostradas nas Tabelas 15, 16 e 17 para as jazidas de Diamantina-B, Crateus- α e Cristalândia-X, respectivamente.

A composição das inclusões fluidas é obtida através dos resultados de análise das "águas" (II) mostrados nas tabelas citadas acima. Os resultados mostram a predominância de Na e K preferencialmente e Ca entre todos os tipos de inclusões fluidas analisados. A presença de Fe e Mn foi observada somente nas inclusões LGM da jazida Cristalândia-X, na Tabela 17, Mg foi encontrado em mínimas quantidades em todas as inclusões, enquanto que Al e Li foram detectadas em quantidades mínimas de Crateus (G) e Cristalândia (LG), Tabelas 16 e 17.

Verifica-se que as concentrações de Na e K determinadas na "água", ou seja, do fluido das inclusões apresentam maiores desvios nas inclusões do tipo G, Tabela 16, provavelmente devido a baixa salinidade nas inclusões (G), enquanto que as medidas para inclusões LG e LGM apresentam os menores desvios, Tabelas 15 e 17 respectivamente.

As concentrações de Na e K para análise de "lascas" e "água" após o método "quench-leach" são mostradas na Figura 52 e 53 para as três jazidas. Observa-se que os

valores para jazidas de Cratêus apresentam um espalhamento considerável. Entretanto para as jazidas de Diamantina B e Cristalândia-X as concentrações de Na e K na água podem ser descritas por uma relação linear do tipo: $K \text{ (ppm)} =$

$(Na \text{ (ppm)} \cdot A_1) + A_0$, onde os parâmetros A_1 e A_0 correspondem aos coeficientes angular e linear respectivamente. Através de um ajuste de curvas dos dados na Figura 53, obtemos os valores dos parâmetros A_1 e A_0 para o caso da "água". Estes valores de A_1 e A_0 são apresentados na Tabela 18.

Considerando a razão entre os pesos atômicos de K/Na com valor de 0,59 e para valores muito pequenos de pode-se medir o produto ou valores pequenos comparados a medidas do produto $(Na \cdot A_1)$, o valor de " $A_1 \cdot 0,59$ " poderá ser utilizado para estimar-se como razões atômicas (K/Na) , os valores calculados por A_1 e os valores medidos (K/Na) na Tabela 18.

Verificou-se que apenas as amostras de Diamantina-B mostram valores de (K/Na) comparáveis entre a aproximações linear dos valores e os valores médios. Considerando que o fluido da inclusão é totalmente liberado no "Método Quench-Leach", as razões (K/Na) nas lascas e (K/Na) na "água" pode-se fornecer uma interpretação entre as concentrações de impurezas nas lascas e a composição de inclusões fluidas respectivas. A Figura 54 apresenta a relação entre os valores das razões atômicas (K/Na) nas "lascas" e "água" para amostras com alta (A) e médias (M) concentrações numéricas de inclusões fluidas para as três jazidas. Verifica-se que

os valores da razões (K/Na) água são muito maiores que (K/Na) lasca no caso das jazidas de Cristalândia-X e Diamantina-B, em relação a razão (K/Na) lasca para amostras de Crateus.

4.7. Discussão dos Resultados.

O estudo de inclusões fluídas é bastante complexo e minucioso, especialmente tratando-se da análise de ocorrências de inclusões da ordem de microns que podem descrever macro-eventos geológicos, onde há uma variedade de parâmetros a serem considerados.

Os resultados da observação de inclusões fluídas a temperaturas ambiente apresentam a observação de uma variedade de formas, tamanhos entre 5 e 500 μm , concentrações numéricas de ordem de 10^2 a 10^4 inclusões por cm^3 , entre as jazidas de quartzo estudados.

Entretanto, foram verificados três tipos característicos de ocorrências segundo as fases predominantes, líquido-gasosas (LG-90% liq., gasosas - liq. 10%) e líquido-gasosas com cristais de saturação (LGM - liq. ~ 50%). Amostras representantes dos três tipos provenientes das regiões de Diamantina (MG), Crateus (CE) e Cristalândia (TO).

No estudo microtermométrico das inclusões destas regiões acima mostraram salinidades distintas em cerca de 10 wt% NaCl, 1.0-2.0 wt% NaCl e 32.8 ~ 35.7 wt% NaCl respectivamente. Assim como, as temperaturas de homogeneização (Temperatura mínima obtida de formação dos

depósitos (TH) na faixa de 160-166 °C para Diamantina, 270-280 °C, na inclusão de Cratêus.

As temperaturas de homogeneização para inclusões LGM da região de Cristalândia não foram possíveis de serem determinadas, pois as inclusões apresentaram "escape de fluidos" ou sofreram "decrepitações", geralmente antes da fusão total dos cristais de saturação, muitas são as causas que provocam estes fenômenos (LEROV, 1979), mas no caso de Cristalândia pode ser atribuído a alta salinidade das inclusões e presença de CO₂ (ROEDDER, 1984). As temperaturas de decrepitação total das inclusões foram determinadas na faixa de 300 a 350 °C.

Portanto observa-se que as três localidades produtoras de quartzo analisadas por microtermometria apresentam características distintas quanto as condições de formação dos cristais de quartzo como mostra a Figura 50. Os resultados sugerem que as inclusões fluidas do tipo LGM com alta salinidade são de gerações mais recentes que as inclusões do tipo LG e G observadas nas amostras de Diamantina e Cratêus (CRHYSSOULLIS e WILKINSON, 1983).

Os resultados da análise de composição de inclusões fluidas pelo método "quench leach" mostra a presença predominante Na, K, Ca em todas as jazidas e Fe e Mn observado nas inclusões de Cristalândia-X, pela evidência dos cristais capturados.

Verificou-se que a razão (K/Na) apresenta maiores valores na água comparados a (K/Na) nas lascas para as

jazidas de Cristalândia e Diamantina, evidenciando a presença que ocorre preferencialmente nas inclusões líquidas ("água") que na "lasca" (matriz). No caso de Na, figura 54b, observa-se que para a região de Cristalândia, a concentração de Na água em relação a Na lasca apresenta uma tendência de saturação independentemente da concentração de Na na lasca. O inverso ocorre na região de Cratêus onde a concentração de Na apresenta uma saturação na lasca, independentemente da concentração de Na na água considerando dentro da tolerância de desvios nas medidas em ambos os casos.

Para tais jazidas observadas a concentração de Na na água, que se relaciona apresenta uma boa correlação com dados de salinidade obtida através da microtermometria.

O Na aumenta proporcionalmente na lasca e água para a jazida de Diamantina, a partir destes resultados existe uma evidência de que há aumento de impureza de Na independentemente das inclusões fluidas em função da graduação.

Verifica-se que os métodos como a técnica de microtermometria e o processo de "quench" e a observação microscópica são complementares, portanto podem fornecer informações fundamentais a caracterização química do quartzo, principalmente quanto a localização e estimativa da concentração de elementos contaminantes (impurezas).

Aspectos científicos e tecnológicos fundamentais relacionados ao material que podem fornecer premissas ao desenvolvimento, por exemplo, de estudo de purificação como a lixiviação, assunto apresentado a seguir.

Tabela 9 Distribuição de inclusões fluidas em lascas de quartzo graduadas de primeira a quarta para a jazida A de região de Diamantina e comportamento exponencial de distribuição de tamanhos das inclusões em cada graduação.

Tamanhos des inclusões (μm)			Graduação das lascas Numero de inclusões/ cm^3				
			Primeira ⁽²⁾	Segunda	Terceira	Quarta	
ω (1)	—	20	800	1820	1856	6020	29300
20	—	40	40	346	456	1358	5370
40	—	60	—	251	167	738	2912
60	—	80	—	95	43	258	602
80	—	100	20	98	33	84	102
100	—	120	—	70	13	22	30
>		120	—	33	2	4	—
Total			860	2713	2570	8484	38316
$Y = a_0 \exp(b_0 x)$			a_0	307.23	907.57	1126.3	6317.75
			b_0	-0.76	-0.56	-0.87	-1.15
Fator de correlacao				-0.80	-0.94	-0.97	-0.99

(1) ω é o limite de mínimo de resolução ($\sim 5\mu\text{m}$).

(2) Ocorrência em apenas uma amostra.

— não observado.

x = Faixas de distribuição de tamanhos das inclusões, ($\omega-20$, $20-40$, [μm]).

Y = Numero de inclusão/ cm^3 em cada graduação.

Tabela 10 Distribuição de inclusões fluidas em lascas de quartzo graduadas de primeira a quarta para a jazida B de região de Diamantina e X de região de Cristalândia.

Jazidas	Tamanhos das inclusões (μm)	Graduação das lascas Número de inclusões/ cm^3				
		Primeira	Mista	Segunda	Terceira	Quarta
Diamantina-B	$\omega^{(1)}$ - 20	-	3430	720	9750	57200
	20 - 40	-	555	92	2032	8485
	40 - 60	-	418	113	1395	7250
	60 - 80	-	173	44	540	1505
	80 - 100	-	175	16	165	255
	100 - 120	-	125	4	40	75
	> 120	-	83	-	-	-
	Total	-	4929	1062	13922	74770
Cristalândia-X	ω - 20	-	5966	116	3195	2368421 ⁽²⁾
	20 - 40	-	135	33	327	-
	40 - 60	-	117	-	497	-
	60 - 80	-	30	-	114	-
	80 - 100	-	-	16	15	-
	100 - 120	-	-	-	-	-
	> 120	-	-	-	-	-
	Total	-	6248	165	4148	2368421

(1) ω : Limite mínimo de resolução ($5\mu\text{m}$).

(2) Inclusão fluido menor que $10\mu\text{m}$.

- Não observado.

Tabela 11 Caracterizações das inclusões fluidas em lascas de quartzo em jazidas brasileiras nos estados de MG, BA, TO, e CE.

Jazida (U.F.)	Caracterizações das Inclusões Líquidas							
	Gasosas(G)	Líquidas(L)	Líquido- Gasosas (LG)	Líquido-Gasosas c/minerais (LGM) de saturação	Co- existência	Tipo de ocorrência	Morfologia modo de apresentação	Número de amostras observadas
	Tamanho(μm) Concentração	Tamanho(μm) Concentração	Tamanho(μm) Concentração	Tamanho (μm) Concentração				
A(MG)	—	—	200 alta	—	—	Tardias	Irregulares isoladas	4
B(MG)	—	—	20 alta	—	—	Tardias	Irregulares Planos orientados	2
C(MG)	—	—	5 alta	—	—	Tardias	— Planos orientados	1
Y(BA)	—	—	40 alta	—	—	Tardias	Irregulares Planos orientados	2
W(BA)	—	—	5 alta	—	—	Tardias	Irregulares Planos orientados	2
X(TO)	300 baixa	150 baixa	—	500 alta	G/LG/LGM	Tardias Maturadas	Hexagonais Planos orientados	3
S(TO)	—	—	5 alta	500 media	LG/LGM	Tardias Maturadas	Hexagonais Planos orientados	2
R(TO)	—	—	5 media	150 media	LG/LGM	Tardias Maturadas	Hexagonais Planos orientados	3
α (CE)	300 alta	100 media	100 media	—	G/L/LG	Tardias Maturadas	Hexagonais Planos orientados	4
β (CE)	50 alta	—	50 media	—	G/LG	Tardias	Irregulares Planos orientados	1
δ (CE)	100 media	100 media	100 baixa	—	G/L/LG	Tardias	Irregulares Planos orientados	3
γ (CE)	—	—	10 media	—	—	Precoces	Irregulares Planos orientados	3
θ (CE)	—	—	5 baixa	—	—	Precoces	Irregulares Planos orientados	2

Tabela 12 Dados da microtermometria para o sistema
 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$
 do inclusões fluidas nas amostras des região de Diamantina
 (Jazida B).

Amostra	Numero de inclusoes na observacao de I(M)	Tamanho medio de inclusoes (μm)	F. P. % Liq. Temperatura (Ambiente)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)					
				I(CT)	I(FN)	T (M)			T(HT-L)
						max.	medio	min.	
B-2	14	—	>90%	-42,3	-24.1	-10.1	-9.5	-9.1	161.5 166.1 160.1 —
B-3	14	50	↓	-44.6	-23.5	-13.5	-10.7	-9.2	
B-4	13	100	↓	-46.6	-24.0	-10.6	-9.9	-9.2	
B-5	17	30	↓	-46.9	-27.0	-10.5	-9.7	-8.4	
B-9	13	40	↓	-44.9	-24.5	-10.3	-9.5	-8.3	

T(CT) =Temperatura de total congelamento.

T(FN) =Temperatura de fusão do "primeiro gelo",
 Temp. eutética ($\text{NaCl-H}_2\text{O}$)

T(M) =Temperatura de fusão do "último gelo",

T(HT-L)=Temperatura de homogenização total na fase líquida.

Tabela 13 Dados da microtermometria para o sistema
 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2$
 de inclusões fluidas nos amostras da região de Cratêus.
 (Jazida a),

Amostra	Numero de inclusoes na observacao de T(H)	Tamanho medio de inclusoes (μm)	F.P.% Liq. Ambiente	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)							
				T(C)	T(H) (CO_2)	T(FH)	T(H)	T(H-Cla)			T(HT-G)
								min.	media	max.	
α -1	8	50	<10%	—	-56.6	-23.7	—	8.1	9.6	9.6	—
α -2	6	—	↓	-91.1	-56.5	-23.8	-2. ~3	8.6	10.0	12.6	—
α -4	11	20	↓	-94.0	-56.5	—	-1.5	8.2	9.0	9.8	270
α -5	9	—	↓	-95.0	-56.6	—	-1.5~1.3	9.0	9.6	9.8	270
α -10	10	—	↓	-94.1 ~ -102.0	-56.3	-24.7	-3.1~6.6	9.0	9.5	9.9	280

T(C) = Temperatura de total congelamento,
 T(FM) = Temperatura de fusão do "primeiro gelo",
 T(M) = Temperatura de fusão do "último gelo",
 T(HT-G) = Temperatura de homogeneização total na fase gasosa
 T(M- CO_2) = Temperatura de fusão do CO_2 (s)
 T(M-Cla) = Temperatura de fusão de clatratos.

Tabela 14 Dados microtermometria por o sistema
 $\text{NaCl-H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl(s)}$
 em inclusões fluídas de região de Cristalândia (Jazida X).

Amostra	Numero de inclusoes	Tamanho (μm)	F.P.% Liq. Temp. Ambiente	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)								
				T(C) *	T(M) (CO_2) *	T(FM) *	T(M) *	T(M-Cla) *	Td			T dT
									min.	media	max.	
X-1	9	—	~50%	-73.1	-56.5	-33.0	-11.1	9.0	277	280	282	300.
X-2	6	100	↓	-73.1	-56.5	-33.1	-16.4	5.8	272	278	328	330.
X-9	8	<10	↓	—	—	—	—	—	275	302	334	350.

* Observação apenas de uma inclusão em cada amostra.

T(C) = Temperatura de total congelamento,

T(FM) = Temperatura de fusão do "primeiro gelo",

T(M) = Temperatura de fusão do "ultimo gelo",

T(M-Cla) = Temperatura de fusão de clatratos.

Td = Temperatura de decretação,

TdT = Temperatura de decretação total.

Tabela 15 Comparação de inclusões fluidas pelo método Quench-Leach e razão atômica (K/Na) para os amostras de jazida Diamantina-B (MG).

Características das inclusões fluidas	Amostra (1)	Massa Amostra (g)	lasca (I) Água (II)	Conc. (ppm)		Razão Atômica (K/Na) (%)	Concentração (ppm)					
				Na	K		Fe	Ca	Al	Mg	Li	Mn
Tipo Líquido-Gasosas (liq. >90%) Salinidade ~10wt%NaCl	B-6(A)	25.9	I II	12.3 6.69	2.5 1.57	12.0 13.8	3.9 *	* 0.6	17.8 *	0.83 0.004	2.2 *	* *
	B-7(A)	17.2	I II	8.92 3.89	0.9 0.18	5.9 2.7	6.7 —	* 0.11	33.4 *	1.05 0.009	4.4 *	* *
	B-2(A)	12.3	I II	1.69 3.04	0.62 1.91	21.6 37.1	* —	0.18 0.59	— *	— —	— —	— —
	B-3(A)	5.94	I II	2.50 0.91	0.96 0.56	22.7 36.3	0.07 —	0.49 0.32	— 0.06	— —	— —	— —
	B-4(A)	6.17	I II	4.83 3.29	1.54 2.14	18.8 38.4	0.11 *	0.26 0.55	— —	— —	— —	— —
	B-5(A)	8.16	I II	8.19 3.22	2.46 1.35	17.7 24.7	* —	— 0.22	— —	— —	— —	— —
	B-3(S)	1.66	I II	1.53 0.16	0.62 0.07	23.9 25.8	0.15 —	0.26 0.03	— 0.04	— —	— —	— —
	B-2(B)	1.97	I II	0.52 0.35	0.44 0.18	49.9 30.3	* —	— 0.06	— *	— —	— —	— —
	B-1(H)	2.59	I II	0.66 1.53	0.99 0.92	8.59 35.5	0.68 *	0.18 0.34	— 0.03	— —	— —	— —
Valores médios			lasca (I)	média (K/Na)=34.4, $\sigma=0.253$ média Na =2.85 ppm, $\sigma=0.276$ média K =1.1 ppm, $\sigma=0.704$						(K/Na)água =1.03		
			Água (II)	média (K/Na)=35.9, $\sigma=9.7$						(K/Na)lasca		
Limite de detecção (ppm) — Na:0.001, K:0.002, Fe:0.01, Ca:0.002, Al:0.05, Mg:0.001, Li:0.001, Mn:0.002,												

* Não detectado: — Não analisado

(1) Conc. numérica de inclusões fluidas. (incl./cm³)

(A): Alto, >10⁴, (M): Média, 10³, (B): Baixa, <10²,

(S): Livre de inclusões.

(Volume de água usado para "Quench-leach": 50ml.)

As amostras B-7(A) e B-6(A) não foram utilizadas para o cálculo de valores médios.

Tabela 16 Comparação de inclusões fluidas pelo método Quench-Leach e razão atômica (K/Na) para os amostras de jazida Grateús- α (Ce).

Características das inclusões fluidas	Amostra (1)	Massa Amostra (g)	lasca (I) Água (II)	Conc. (ppm)		Razão Atômica (K/Na) (%)	Concentração (ppm)					
				Na	K		Fe	Ca	Al	Mg	Li	Mn
Tipo GASOSAS (Liq<10%) Salinidade 1.0-2.0 wt% NaCl (Presença de CO ₂)	α-6(A)	21.8	I II	5.77 2.94	2.0 0.06	20.4 1.2	5.5 *	* 0.04	35.5 *	0.4 0.004	5.7 0.003	* *
	α-7(A)	28.8	I II	7.17 0.15	0.55 0.01	4.5 3.5	4.9 *	* 0.01	36.1 *	0.95 0.001	6.3 0.002	* *
	α-1(H)	24.9	I II	1.75 2.57	0.15 0.05	5.1 1.1	3.2 *	* 0.17	20.33 0.07	— —	— —	— —
	α-2(A)	9.78	I II	1.60 1.07	0.05 0.11	1.8 6.1	0.85 *	* 0.03	8.25 *	— —	— —	— —
	α-3(H)	16.4	I II	0.83 0.80	0.05 0.03	3.3 2.2	0.71 *	* 0.23	22.5 0.02	— —	— —	— —
	α-3(A)	28.3	I II	1.42 4.46	0.15 0.24	6.2 3.2	1.48 *	* 0.78	15.2 0.04	— —	— —	— —
	α-1(B)	5.54	I II	1.34 0.75	0.17 0.29	7.5 22.8	2.06 *	* 0.02	15.3 0.08	— —	— —	— —
	α-4(H)	2.75	I II	— 0.02	— 0.02	— 59.0	— —	* *	— —	— —	— —	— —
	α-4(A)	20.4	I II	0.90 0.15	* 0.07	— 28.0	0.89 *	* 0.02	12.76 0.01	— —	— —	— —
	α-5(A)	19.1	I II	1.77 0.27	* 0.14	— 31.0	0.84 *	* 0.05	13.65 *	— —	— —	— —
Valores médios			lasca (I)	média (K/Na)=4.80, σ=2.30 média Na =1.40ppm, σ=0.327 média K =0.11ppm, σ=0.059						(K/Na)água — (K/Na)lasca =1.47		
			Água (II)	média (K/Na)=7.10, σ=0.90								
Limite de detecção (ppm) — Na:0.001, K:0.002, Fe:0.01, Ca:0.002, Al:0.05, Mg:0.001, Li:0.001, Mn:0.002,												

* Não detectado: — Não analisado

(1) Conc. numérica de inclusões fluidas.(incl./cm³)

(A): Alta, >10⁴, (M): Média, ~10³, (B): Baixa, <10²

(Volume de água usado para "Quench-leach":50ml.)

O valores para amostras α -6(A), α -7(A), α -4(M) e α -5(A) não foram utilizada para o calculo dos valores médios e desvios padrões.

Tabela 17 Comparação de inclusões fluidas pelo método Quench-Leach e razão atômica (K/Na) para os amostras de jazida Cristalândia-X (To).

Características des Inclusões fluidas	Amostra (1)	Massa Amostra (g)	Lasca (I) Água (II)	Conc. (ppm)		Razão Atômica (K/Na) (%)	Concentração (ppm)					
				Na	K		Fe	Ca	Al	Mg	Li	Mn
Tipo Líquido-Gasosas com cristais saturação (Liq: ~50%) Salinidade 32~36wt%NaCl (Presença CO ₂ e alguns cristais opacos: pirita(?), dormita(?)).	X-11(A)	17.7	I II	52.8 7.14	5.4 1.88	6.0 15.5	28.5 0.10	* 0.62	13.6 *	1.6 0.001	0.75 0.003	0.55 0.04
	X-10(A)	26.5	I II	43.0 6.9	3.4 3.39	4.7 2.9	17.9 0.32	* 0.86	64.1 0.07	1.35 0.004	1.2 0.03	0.3 0.07
	X-1(A)	29.9	I II	1.03 5.22	0.15 2.67	8.6 30.2	1.63 0.44	* 1.64	— —	— —	— —	— —
	X-2(M)	21.2	I II	6.02 5.45	0.52 3.59	5.1 38.6	3.52 1.98	* 2.83	— —	— —	— —	— —
	X-4(A)	15.1	I II	5.22 4.72	0.27 0.79	3.1 9.9	1.85 0.19	* 0.18	— —	— —	— —	— —
	X-9(A)	17.6	I II	2.67 4.97	0.21 1.84	4.6 21.8	0.95 0.59	* 0.94	16.28 *	— —	— —	— —
	X-8(A)	19.6	I II	3.63 5.32	0.24 1.03	3.9 11.4	2.31 0.26	* 1.33	— —	— —	— —	— —
	X-2(B)	11.5	I II	1.33 4.16	0.27 0.82	12.0 11.6	1.31 0.17	* 0.19	— —	— —	— —	— —
	X-8(B)	11.6	I II	1.94 4.30	0.32 2.87	9.7 39.4	1.06 0.20	* 0.24	— —	— —	— —	— —
	X-9(S)	4.82	I II	0.28 0.28	0.09 0.08	19.0 16.0	0.40 *	* 0.02	— —	— —	— —	— —
	X-4(S)	4.59	I II	1.57 2.32	0.28 0.13	10.5 3.3	1.2 0.02	* 0.02	— —	— —	— —	— —
	X-1(S)	10.8	I II	0.74 1.52	0.23 0.30	18.3 11.6	0.76 0.02	* 0.02	— —	— —	— —	— —
Valores médias			Lasca (I)	média (K/Na)=9.75, $\sigma=0.057$ média Na =2.44ppm, $\sigma=1.93$ média K =0.26ppm, $\sigma=0.114$						(K/Na)água =2.0 (K/Na)lasca		
			Água (II)	média (K/Na)=19.5, $\sigma=12.6$								
Limite de detecção (ppm) — Na:0.001, K:0.002, Fe:0.01, Ca:0.002, Al:0.05, Mg:0.001, Li:0.001, Mn:0.002,												

* Não detectado: — Não analisado

(1) Conc. numérica de inclusões fluidas. (incl./cm³)

(A): Alto, >10⁴, (M): Média, ~10³, (B): Baixa, <10²

(S): Livre de inclusões.

(Volume de água usado para "Quench-leach": 50ml.)

As amostras X-10(A) e X-11(A) não foram utilizados para cálculo de valores médios.

Tabela 18 Parâmetros A_0 e A_1 e correspondente razões atômicas (K/Na).

Parâmetros		Diamantina-B	Cristalândia-X
A_0	água	0.027	-0.461
A_1	água	0.558	0.489
Fator correlacao	água	0.925	0.489
(K/Na) calculado por A_1	água	32.9	28.9
media (K/Na)	água	35.5	19.5

Tabela 19 Parâmetros de análise entre as razões atômicas (K/Na) para "água" e "lasca".

Jazida	parametros	lascas com altas(A) e medias(H) concentrações numericas de inclusões	lascas livres de inclusões(S) ou baixa concentrações numericas(B)
Cristalândia (X)	a_1	3.62	1.37
	a_0	-0.035	-11.35
	r	0.51	0.94
$(K/Na)_{\text{água}}=0$		0.009	8.24
Diamantina (B)	a_1	2.20	21.66
	a_0	-10.75	0.173
	r	0.95	1.00
$(K/Na)_{\text{água}}=0$		4.88	-125.0

$$(K/Na)_{\text{água}} = a_1 (K/Na)_{\text{lasca}} + a_0$$

r = fator de correlação.

Tabela 20 Temperaturas de fusão do último gelo TM(°C)
para inclusões fluidas,

Amostra	Localidade	Volume % gas Temperatura ambiente	Temperatura 1a. fusao (T ₁ PM)	Temp. fusao ultimo gelo (IM)			Ref.
				max.	media	min.	
B-2	Diamantina-B Minas Gerais 18-33-S, 43-51-W	<10	-24.1	-10.1	-9.5	-9.1	Presente trabalho (1989)
B-3			-23.5	-13.5	-10.7	-9.2	
B-4			-24.	-10.6	-9.9	-9.2	
B-5			-27.	-10.5	-9.7	-8.4	
B-9			-24.5	-10.3	-9.5	-8.3	
ER 61-3	unspecified	<10		-3.5		-3.4	Roedder (1963)
ER 61-4	similar to above	<10		-8.5		-8.4	
ER 61-49	similar to above	~5	~-25	-15.1		-14.0	
ER 61-27	Alegre, Mimoso, Bahia	<10		-6.1		-5.7	
ER 61-31	10-04-S, 41-24-W Capao, Minas Gerais	<10	>-26		-8.3		
ER 61-32	19-50-S, 44-30-W Curral Frig, Mimoso Bahia	10-15	-22±0.8	-6.4		-4.9	
ER 61-33	10-03-S, 41-13-W Espirito Santo	<10		-0.8		-0.2	
ER 61-34	Similar to above	<10	<-21		-4.7		
ER 61-35	Sete lagoas, Minas Gerais	22 <10	-24		±0.1 -0.2		
ER 61-36	19-30-S, 44-18-W Rosilho, Mimoso, Bahia 10-06-S, 41-20-W	<10	>-24	-6.9 -8.7		-6.7 -5.2	

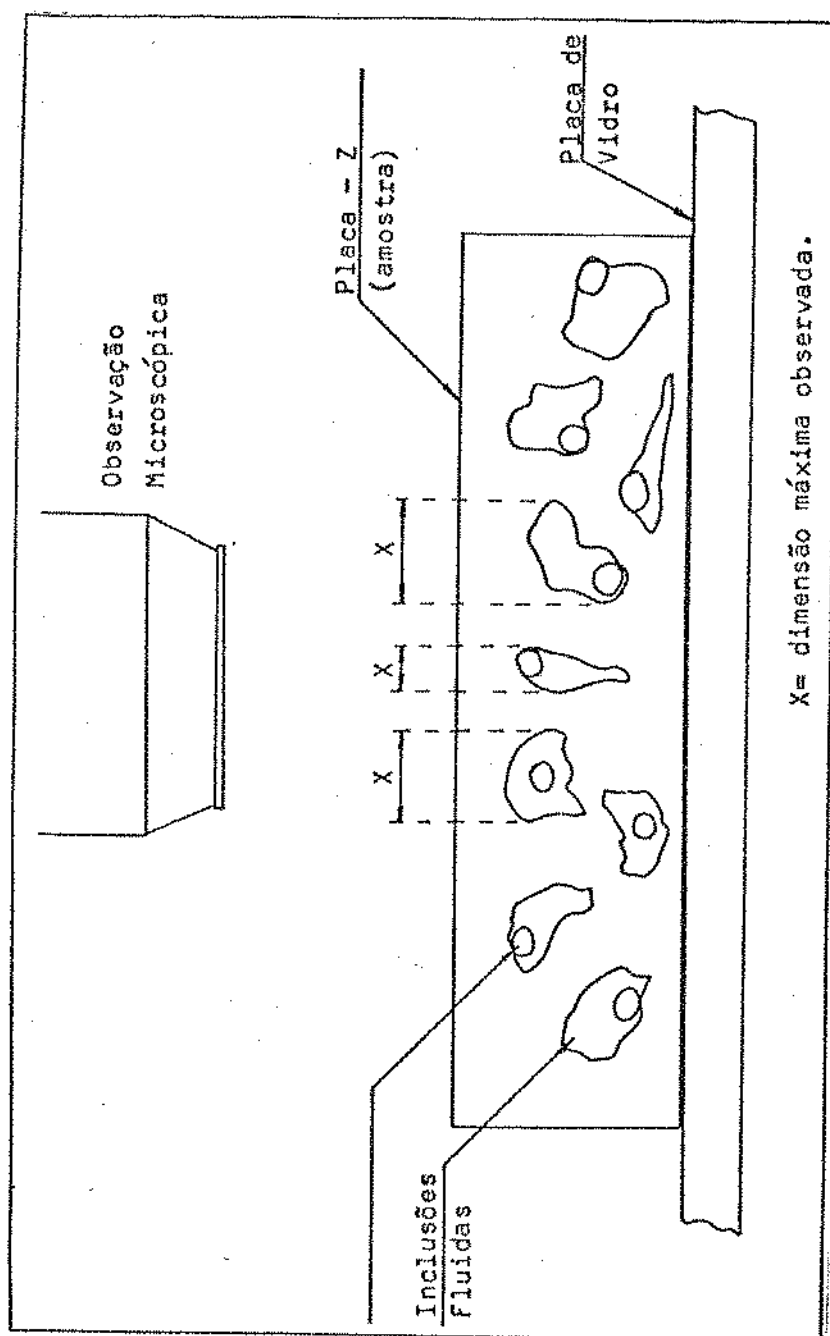
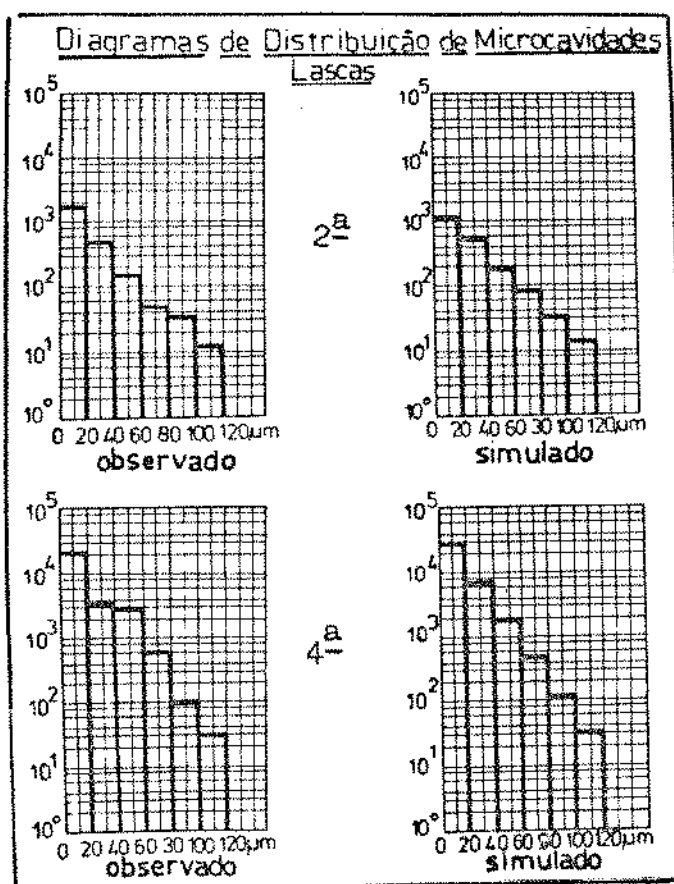


Figura 35 Dimensões máximas observadas das inclusões fluidas na amostra de quartzo.



(HUMMEL, et alii, 1986).

Figura 36 Distribuição exponencial de tamanhos para as inclusões em lascas de 2a e 4a. Os dados experimentais são referentes às lascas das jazidas A e B da região de Diamantina.

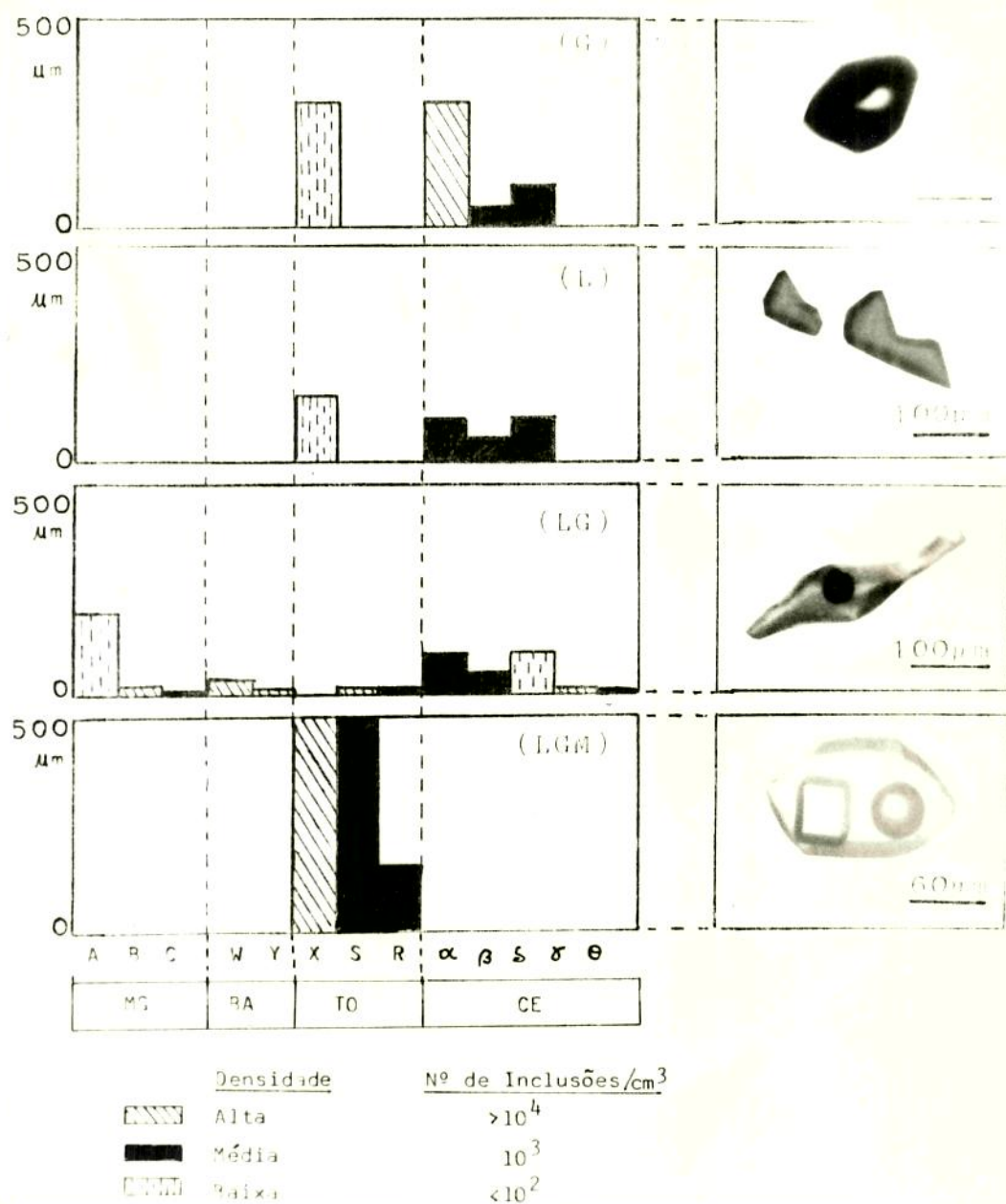


Figura 37 Inclusões Fluidas em Quartzo Natural Brasileiro
dimensões máximas, tipos segundo as fases G, L,
LG e LGM e concentração numérica de inclusões em
diversas jazidas. HUMMEL, et alii, 1988.



Figura 38 Cristais de halita em inclusões "tardias" e "maturadas", com relação entre as fases constantes entre inclusões (mesmo fator de preenchimento) nas amostras da jazida Cristalândia-X (TO), denominado "cristais negativos". As cavidades de aspectos regulares são denominadas "cristais negativos"

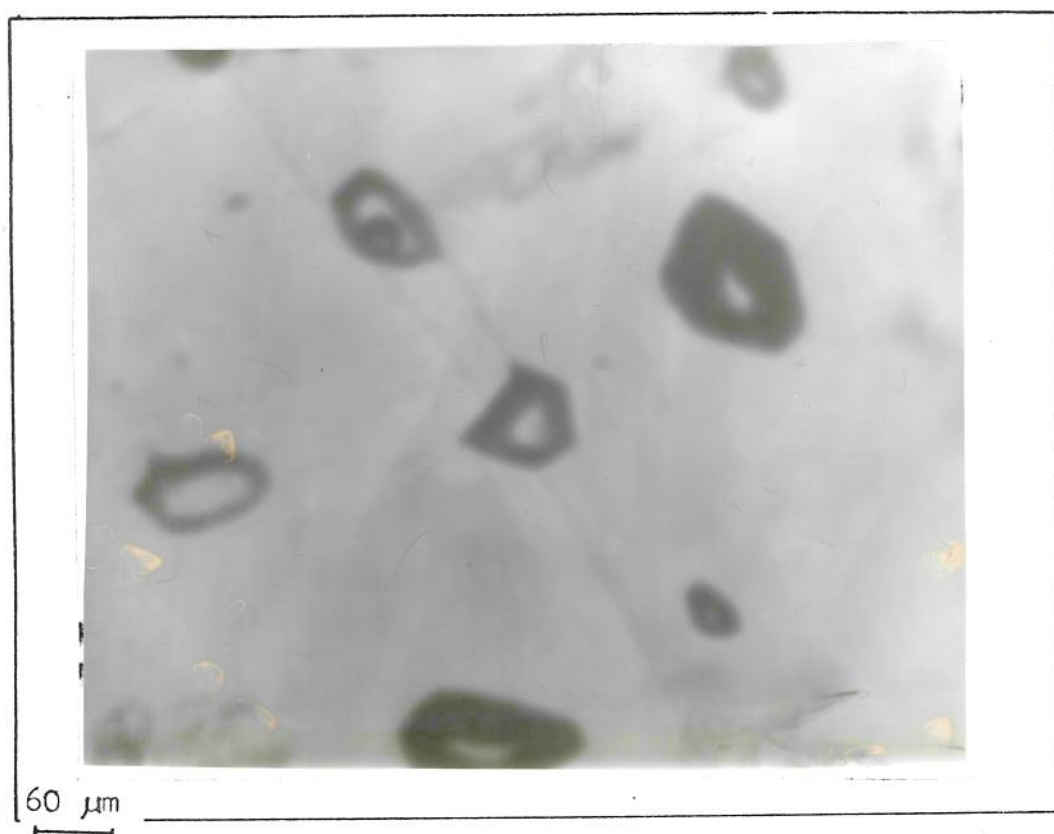


Figura 39 Coexistência de fases predominantes L, G e LG em inclusões da jazida - α (CE).

INCLUSÕES COM FLUIDOS IMISSÍVEIS

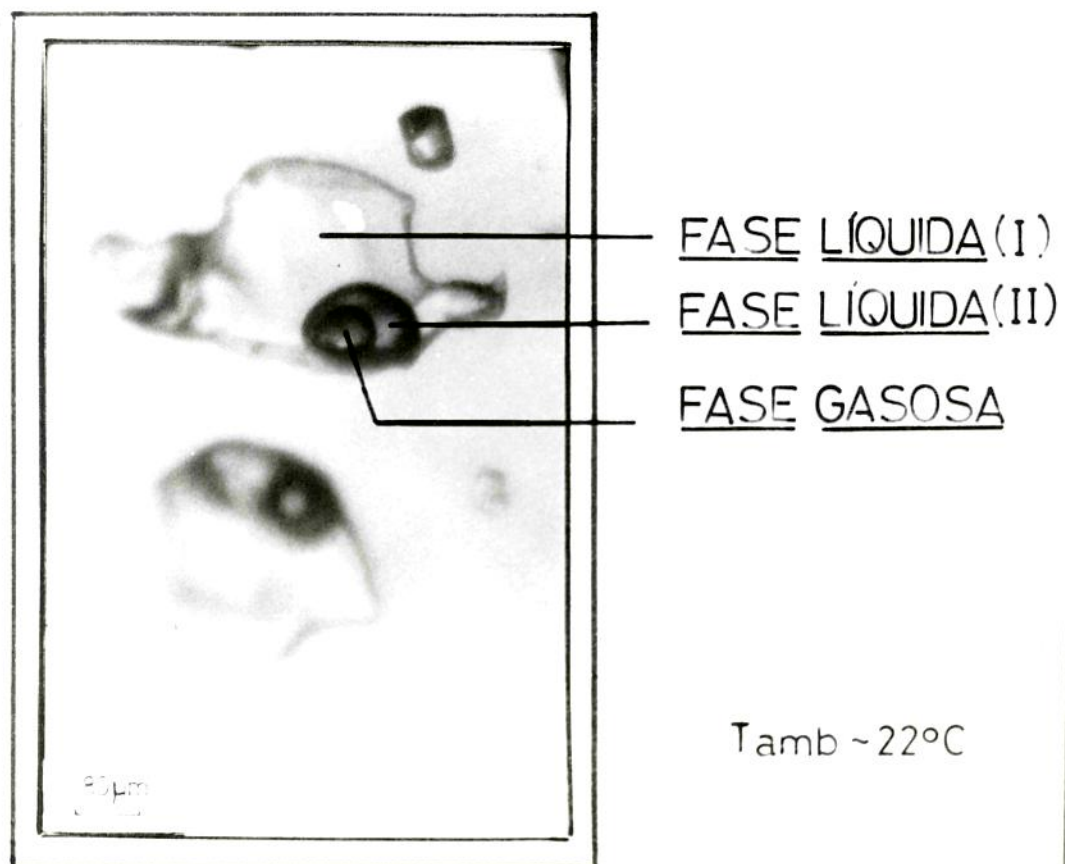


Figura 40 Presença de CO nas inclusões do Ceará.
2

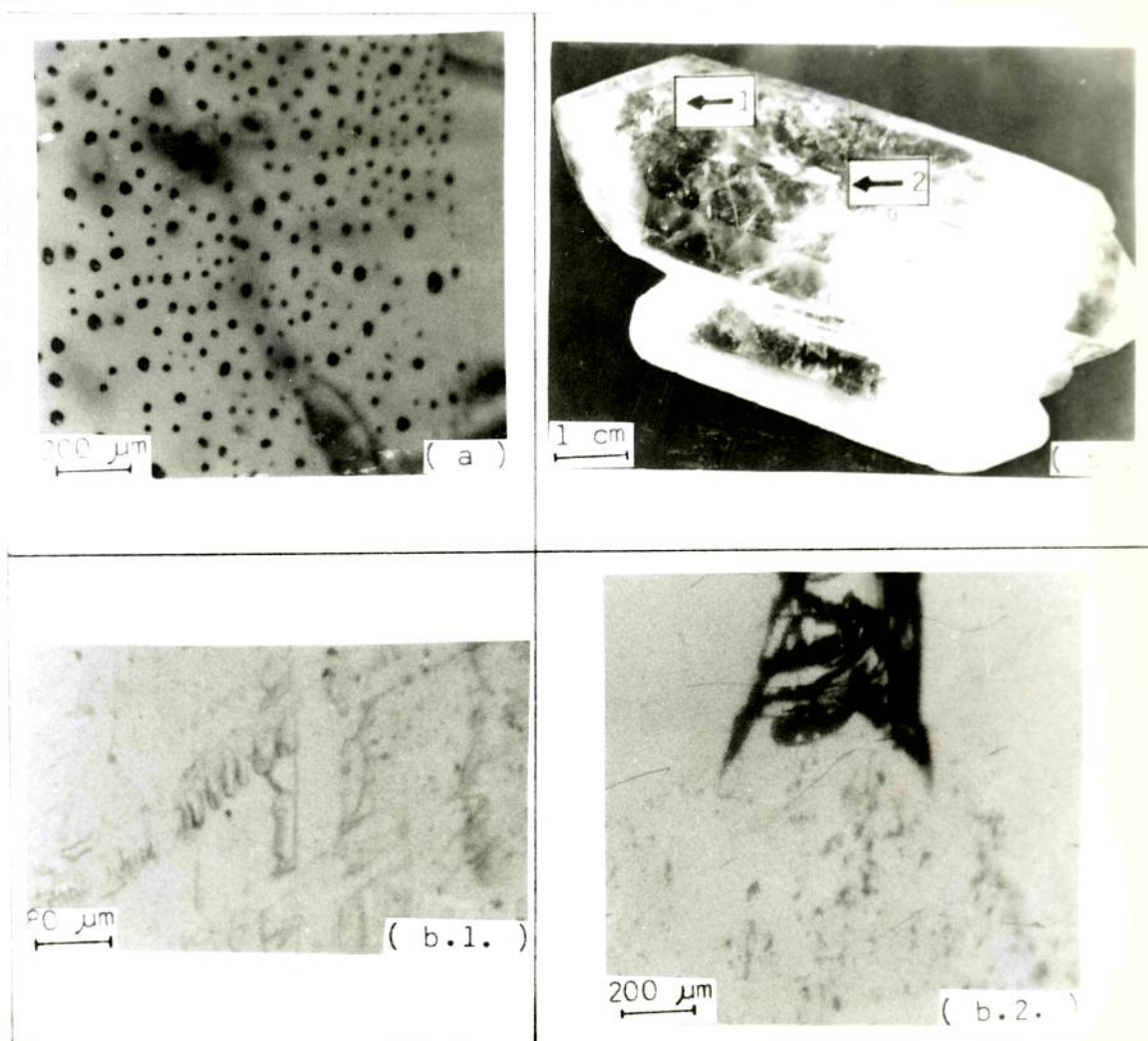


Figura 41 Modo de ocorrência das inclusões (a) inclusões tardias em amostras de TO, (b) uma amostra de cristal facetado da jazida (CE) onde são encontradas evidências de inclusões "precoces" mostradas em detalhes nas figuras (b.1) e (b.2)

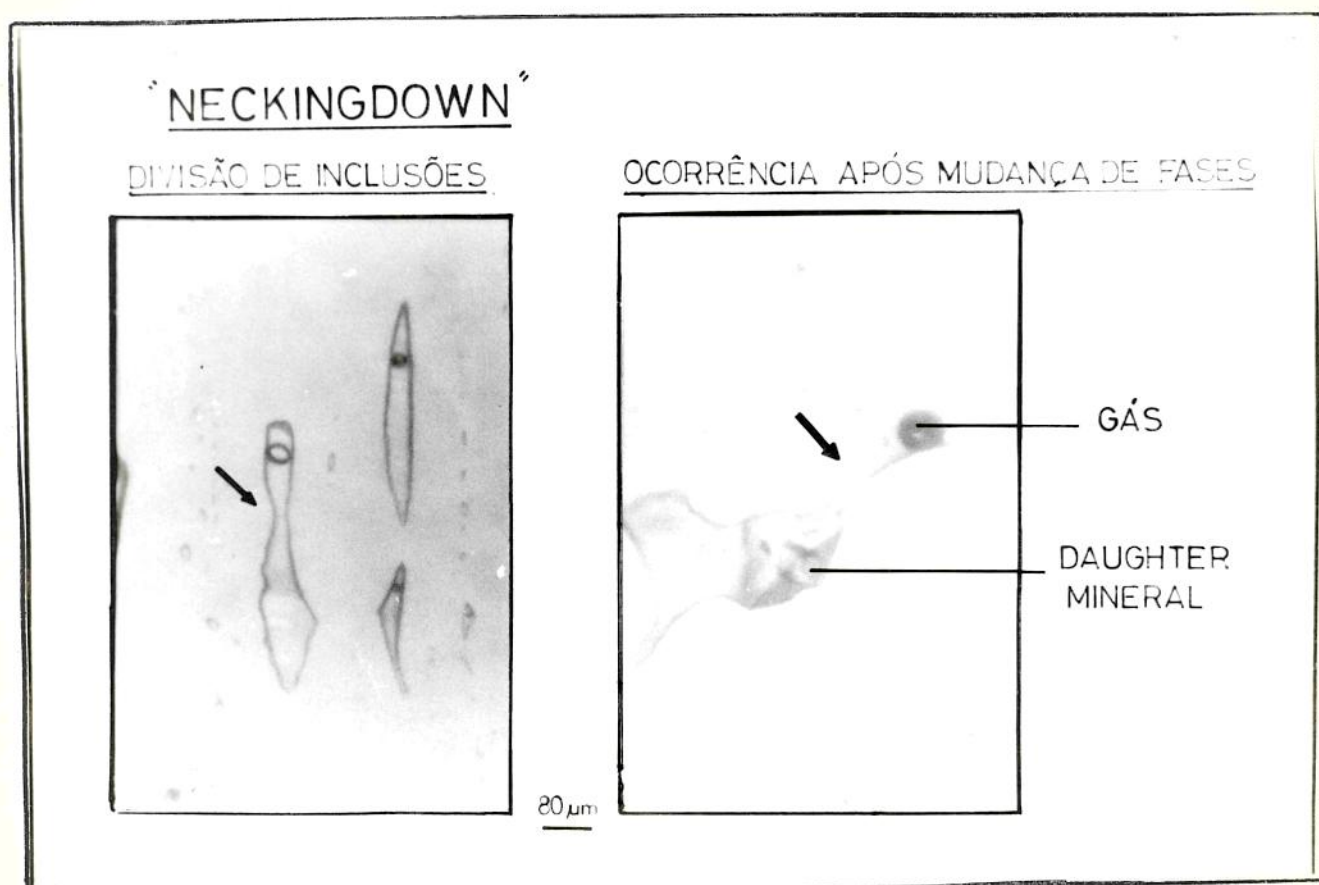
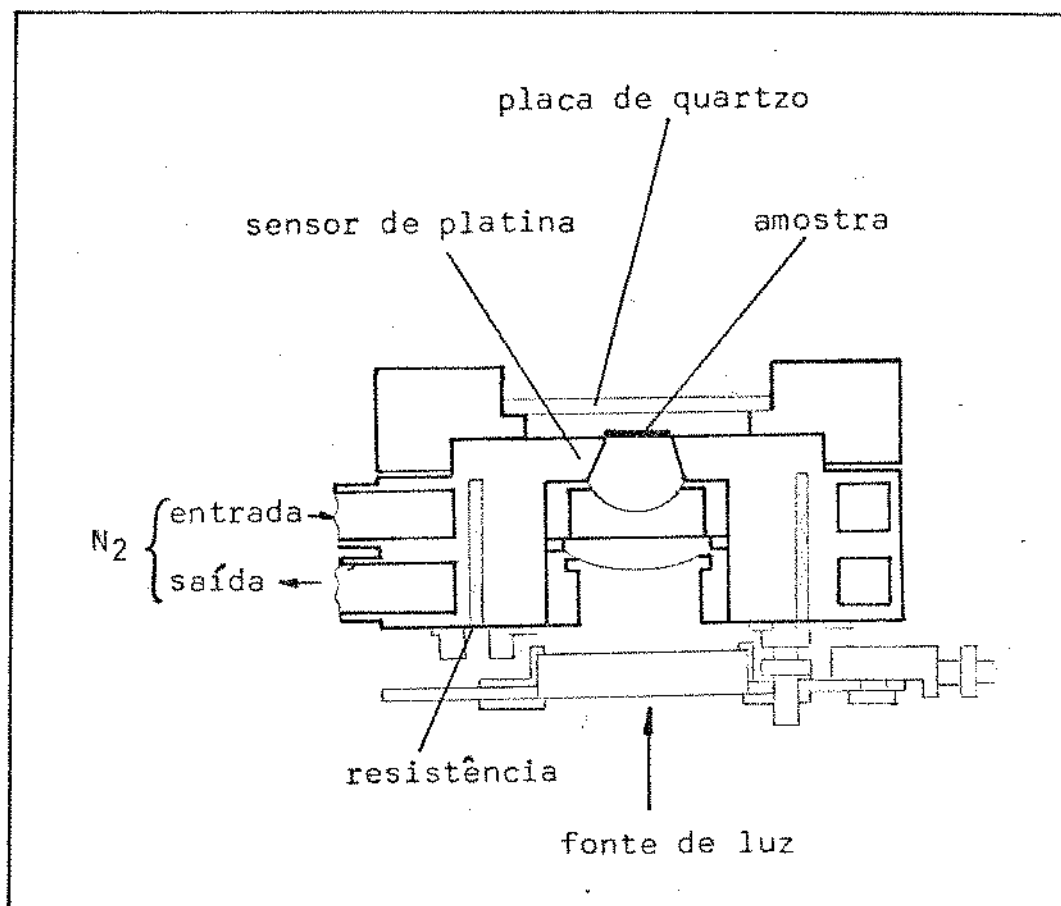


Figura 42 Processo de divisão de inclusões fluidas por "Neckingdown" em amostras do Ceará (CE).



(SHEPHERD, et alii, 1985)

Figura 43 Figura esquemática do aparelho de microtermometria (CHAIXMECA).

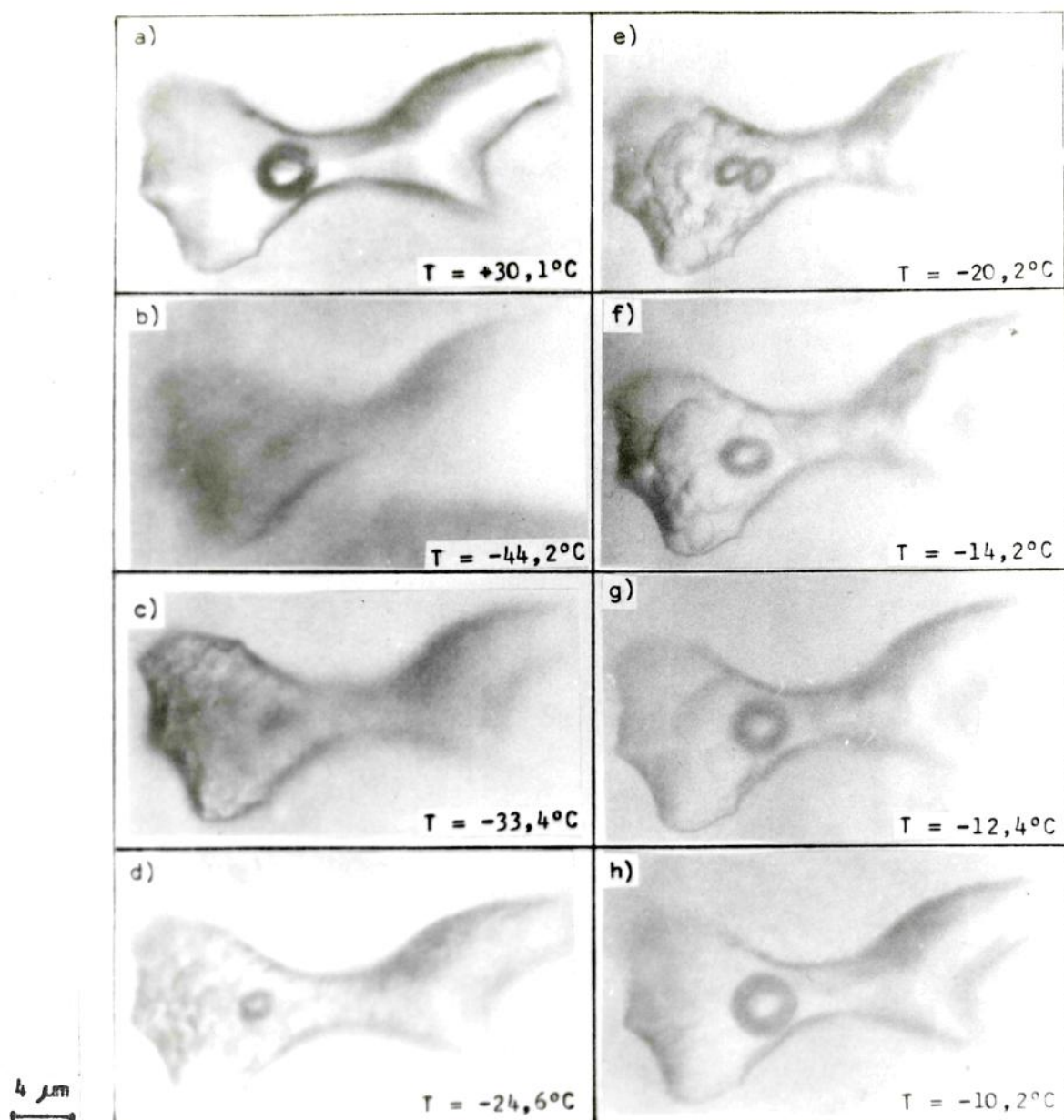


Figura 44 Mudanças de fases durante o resfriamento de inclusões fluidas (LG) da jazida Diamantina-B, a) Duas fases L e G a $T(\text{amb}) = +30,1^{\circ}\text{C}$, b) Congelamento total $T(c) = -44,2^{\circ}\text{C}$, c) Temperatura de fusão do "primeiro gelo" $T(\text{eutético})$ $T(\text{FM}) = -34,4^{\circ}\text{C}$ d) Contínuo descongelamento $T = -24,6^{\circ}\text{C}$, e) Divisão da "bolha de gás" em $T = -14,2^{\circ}\text{C}$, h) Temperatura de fusão do último gelo $T(M) = -10,2^{\circ}\text{C}$, com a bolha de gás voltando à posição original.

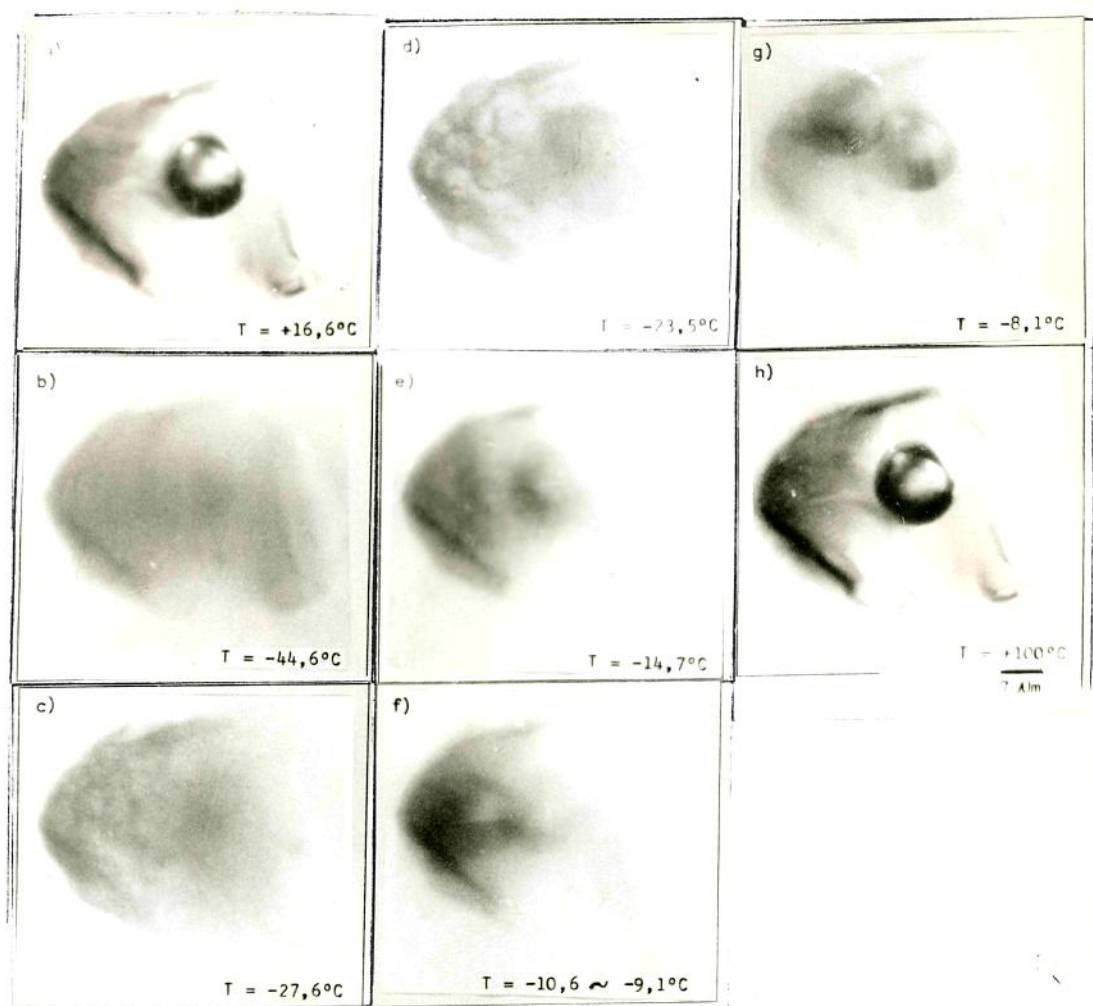


Figura 45 Sequência de resfriamento de uma inclusão fluida do tipo Lg (Diamantina-B). a) Início e $T = +16,6^{\circ}\text{C}$, b) Congelamento Total $T_c = -44,6^{\circ}\text{C}$, c) Temperatura de fusão do primeiro gelo $T = -27,6^{\circ}\text{C}$ (eutético), d) e e) Contínuo descongelamento, f) Início do movimento da bolha de gás próximo a T_M , g) Tempo de fusão do último gelo, T_M com a bolha de gás voltada à posição original $T_M = -8,1^{\circ}\text{C}$, h) Aquecimento $T = +100^{\circ}\text{C}$.

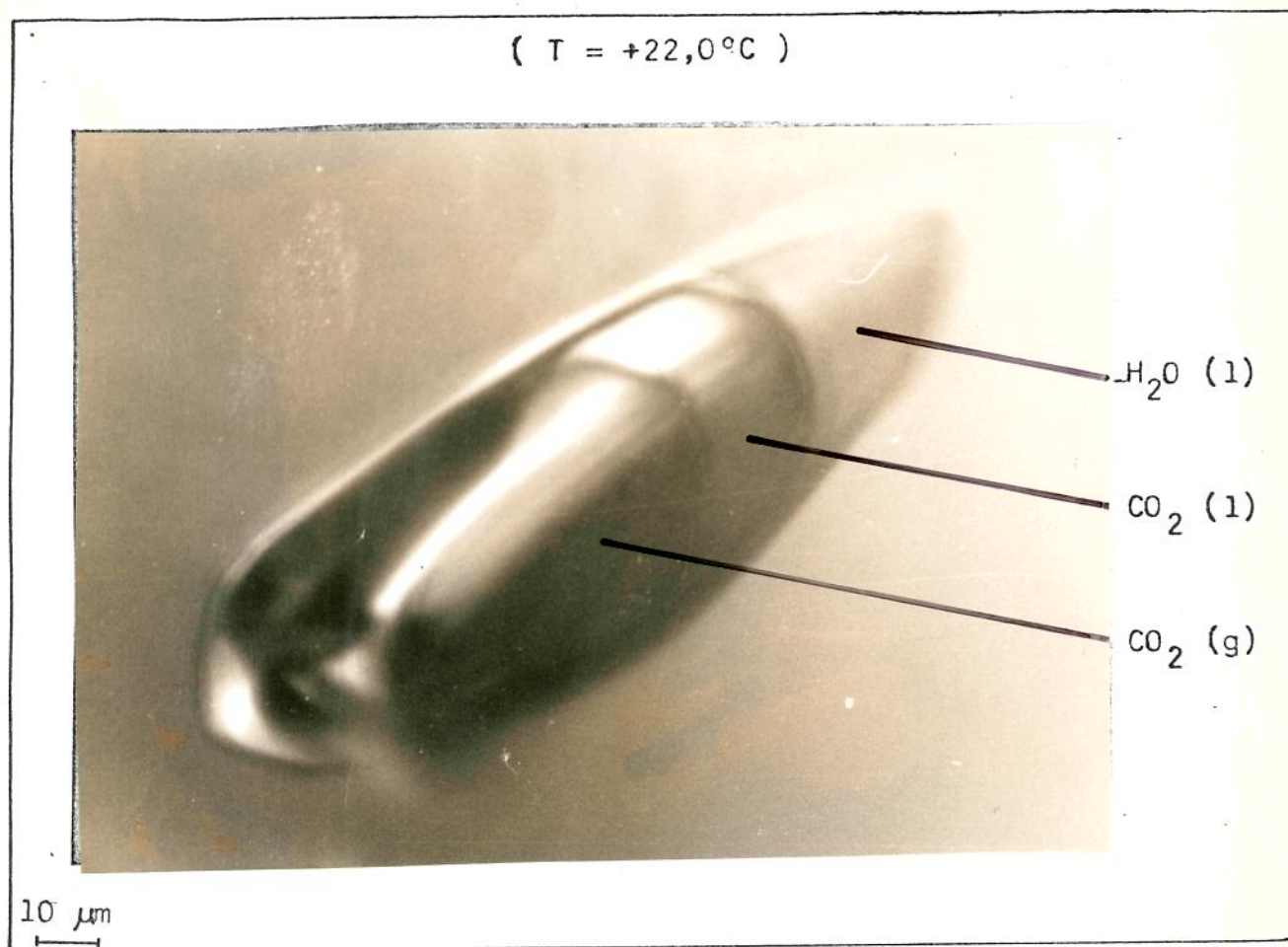


Figura 46 Inclusões gasosas em amostras da região de Cratêus (CE) identificando as fases H_2O (líquido) e CO_2 (gasoso).

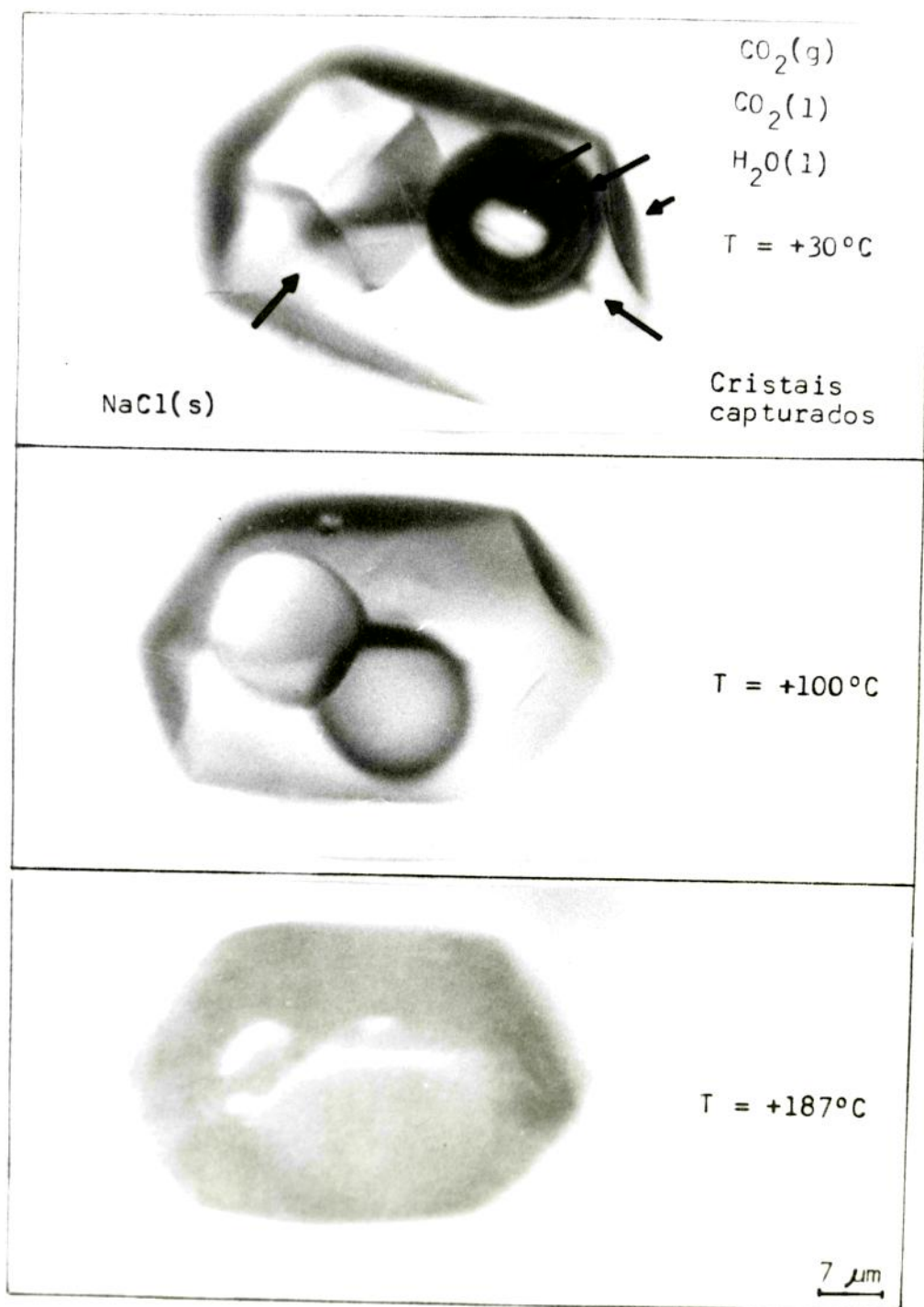


Figura 47 Sequência de aquecimento de uma inclusão do tipo LGM na jazida de Cristalândia - M.

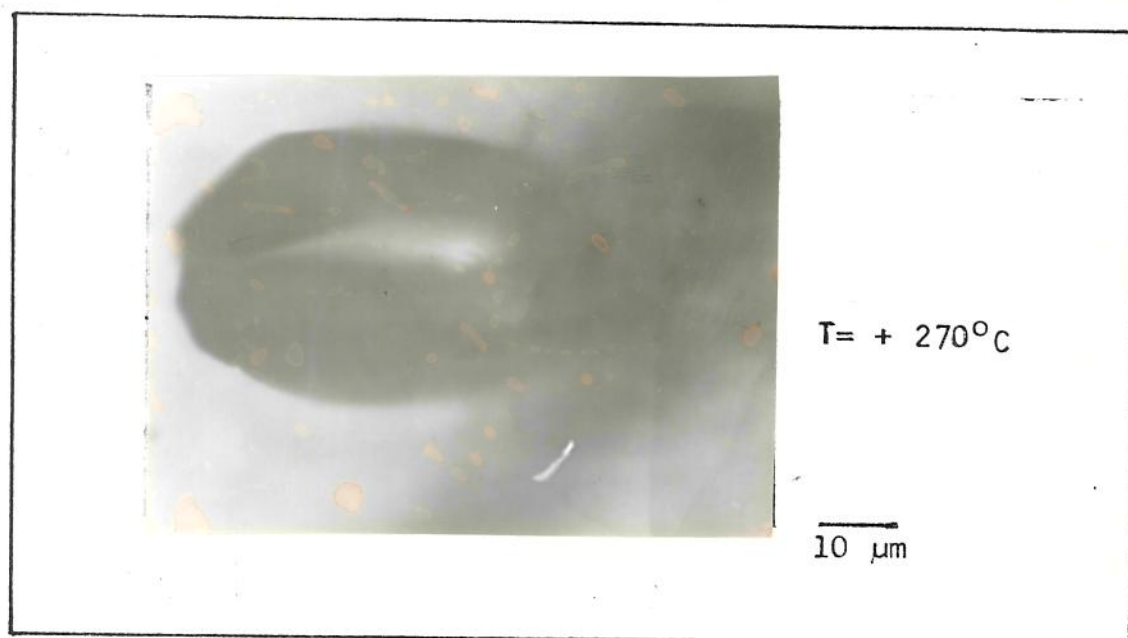


Figura 48 Inclusão LGM na jazida Cristalândia-X (TO)
decreptada a $+270^{\circ}\text{C}$.

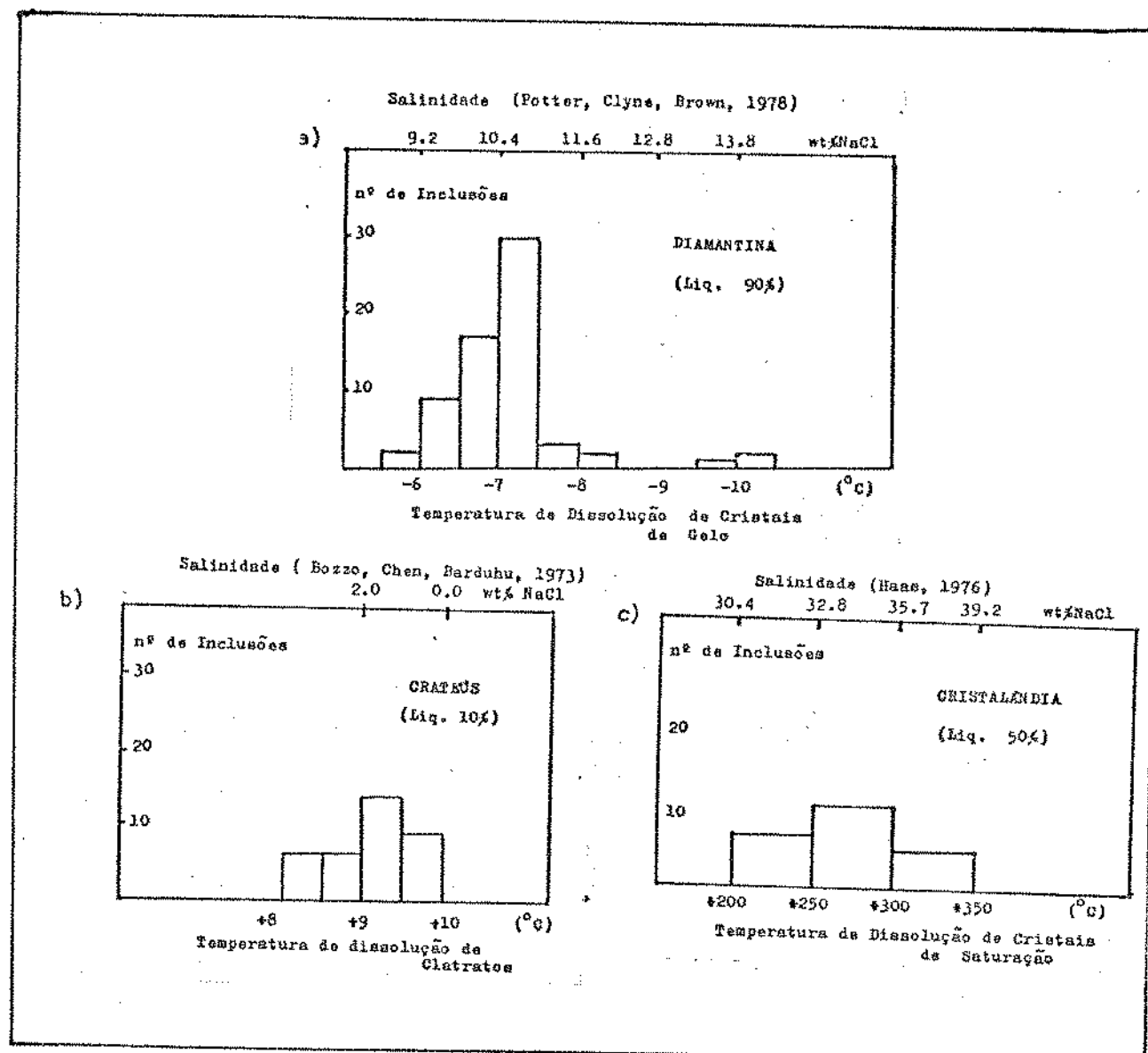


Figura 49 Salinidade (Wt % NaCl) de inclusões das jazidas de Diamantina-B, Cratêus- α e Cristalândia-X. Foram calculadas segundo os modelos: POTTER, CLYNE, BROWN, 1978 para dados da jazida de Diamantina (MG). b) BOZZO, CHEN, BARDUHU, 1973. c) HAAS, 1976.

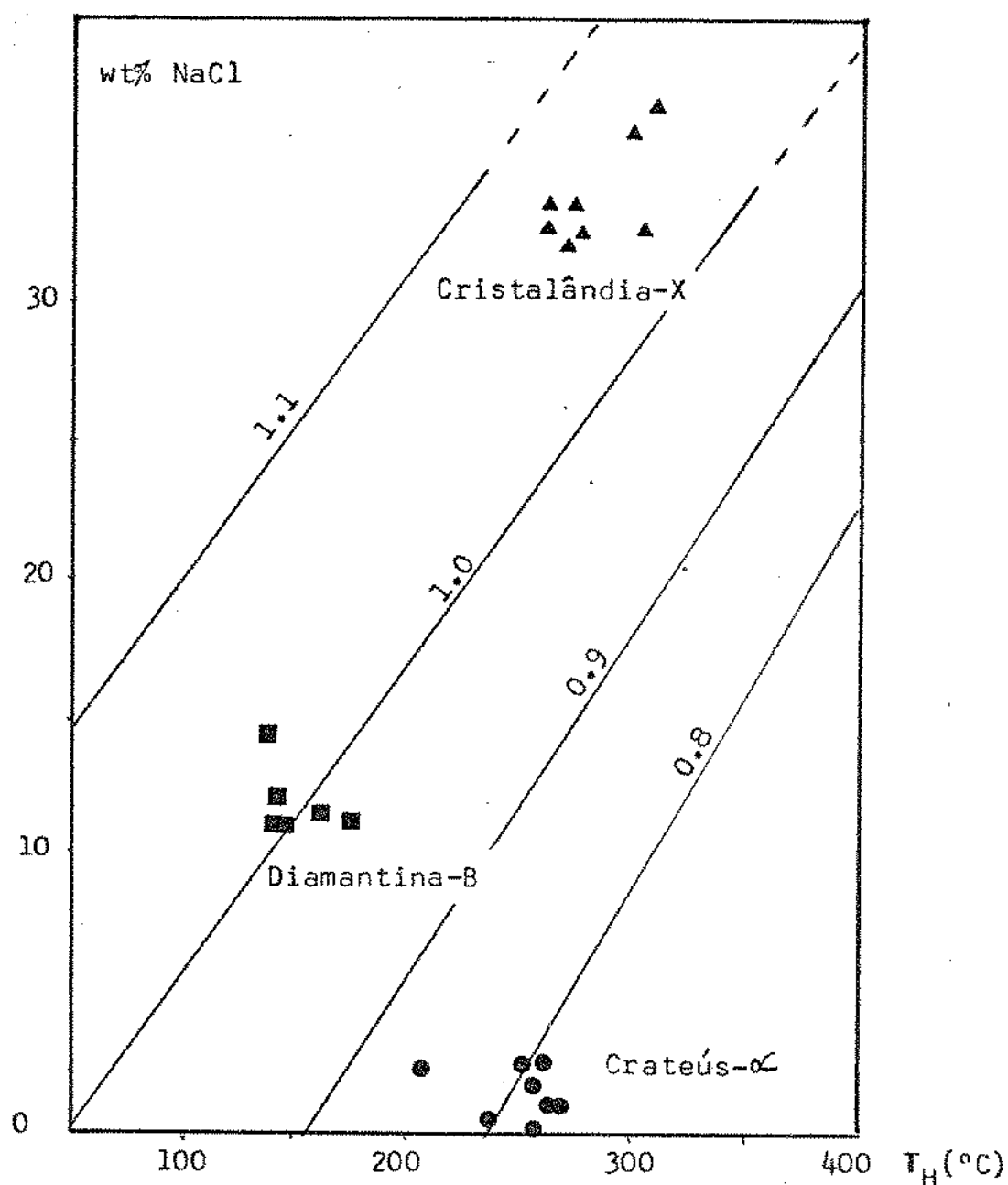


Figura 50 Temperatura de homogeneização X salinidade (wt%NaCl). As linhas diagonais fornecem densidades fluidas (g/cm^3) no sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (Modelo de Haas, 1976)

Esquema do Método "Quench-Leach", simplificação do Método "Crusch-Leach" na determinação da composição de inclusões líquidas

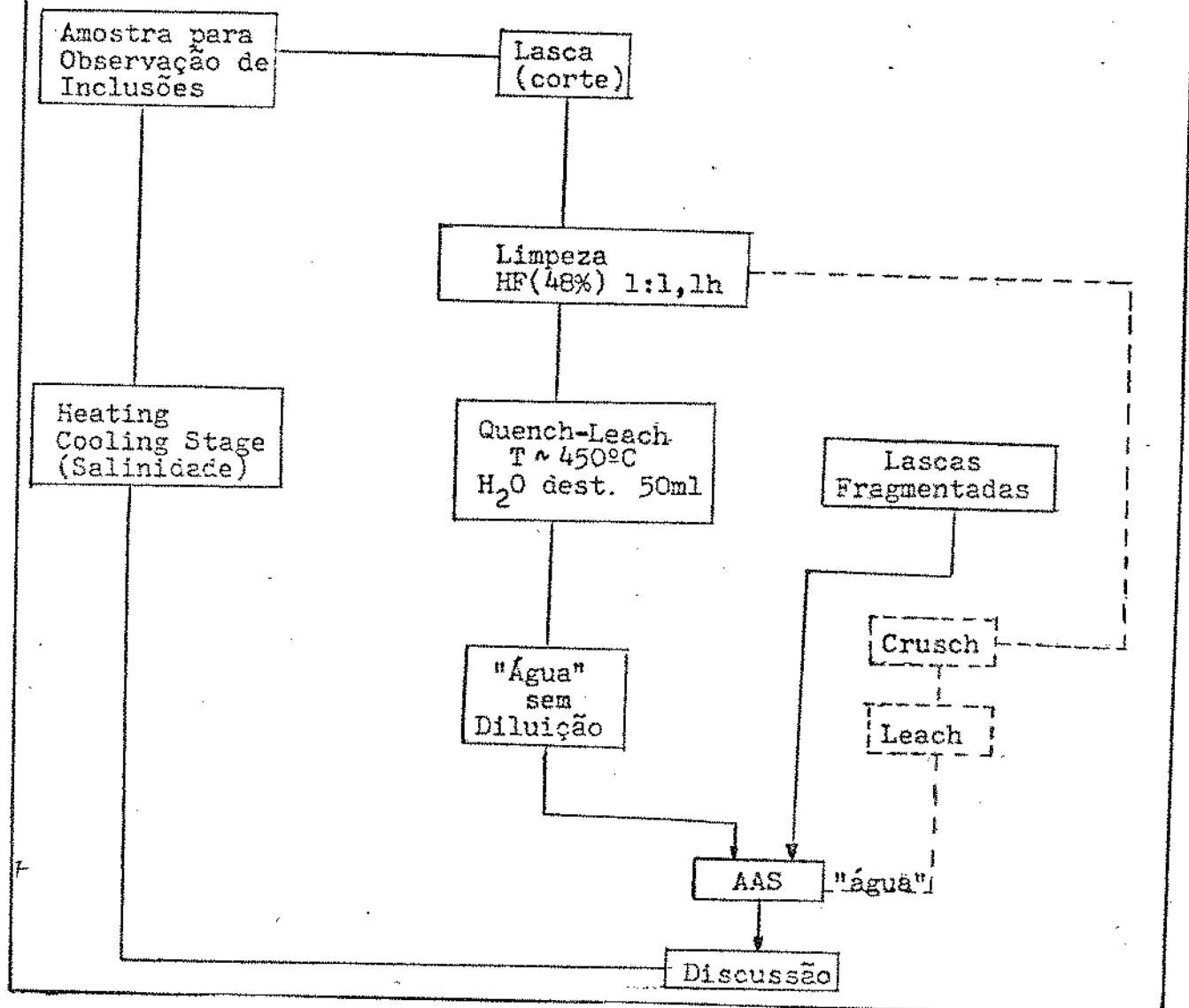


Figura 51 Método "Quench-Leach".

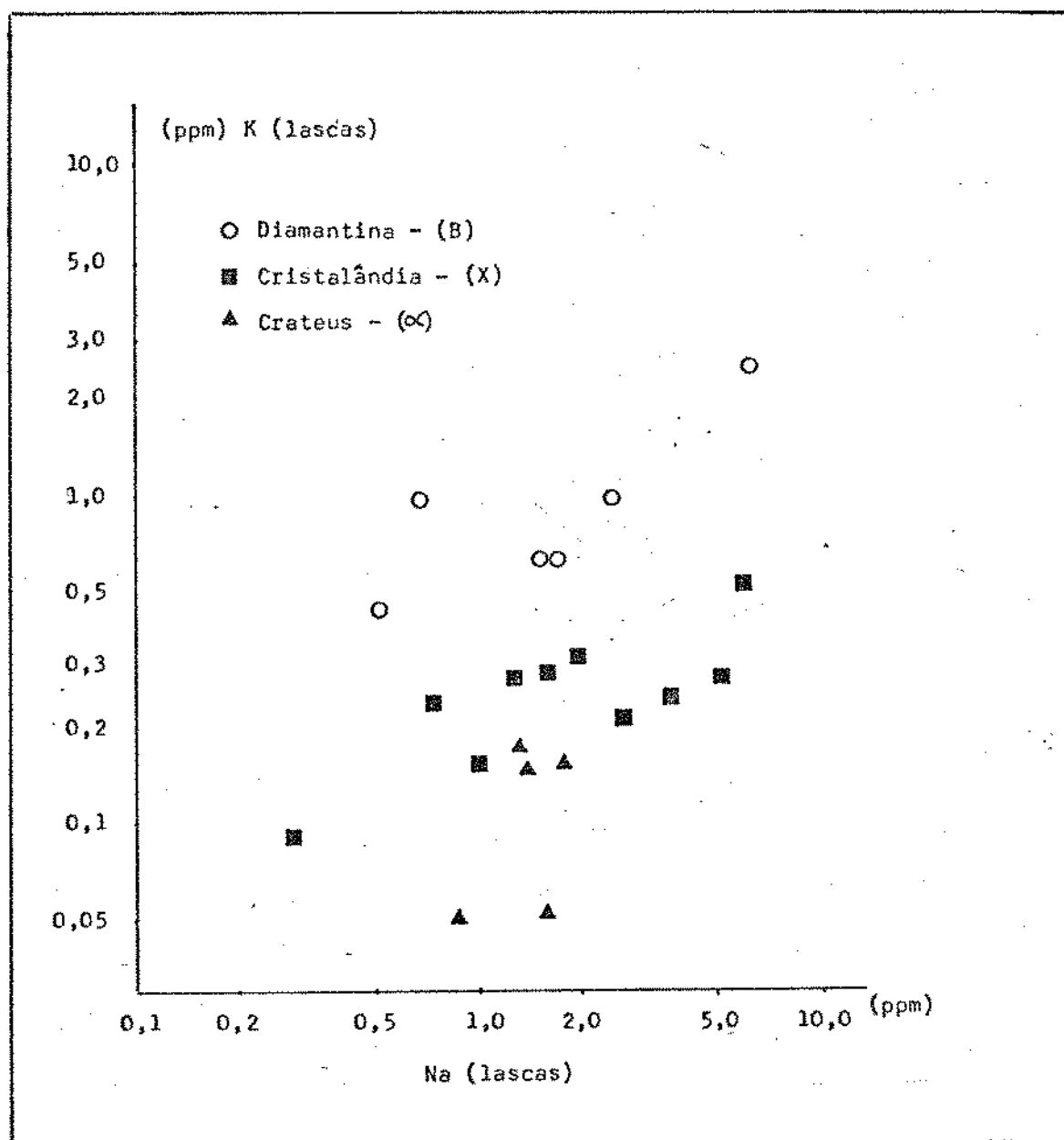


Figura 52 Relação entre as concentrações de Na e K nas lascas.

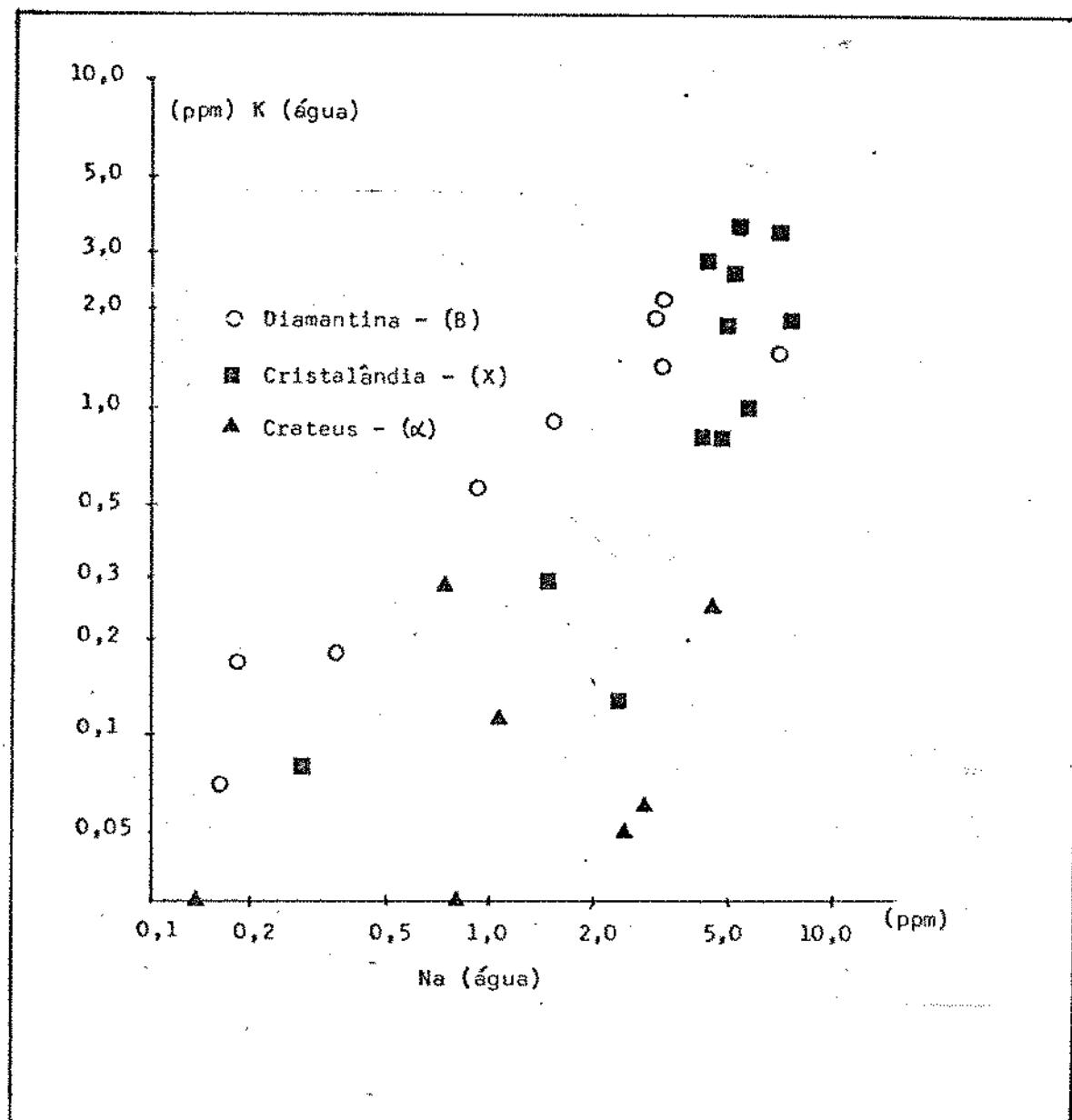


Figura 53 Relação entre as concentrações de Na e K na "água".

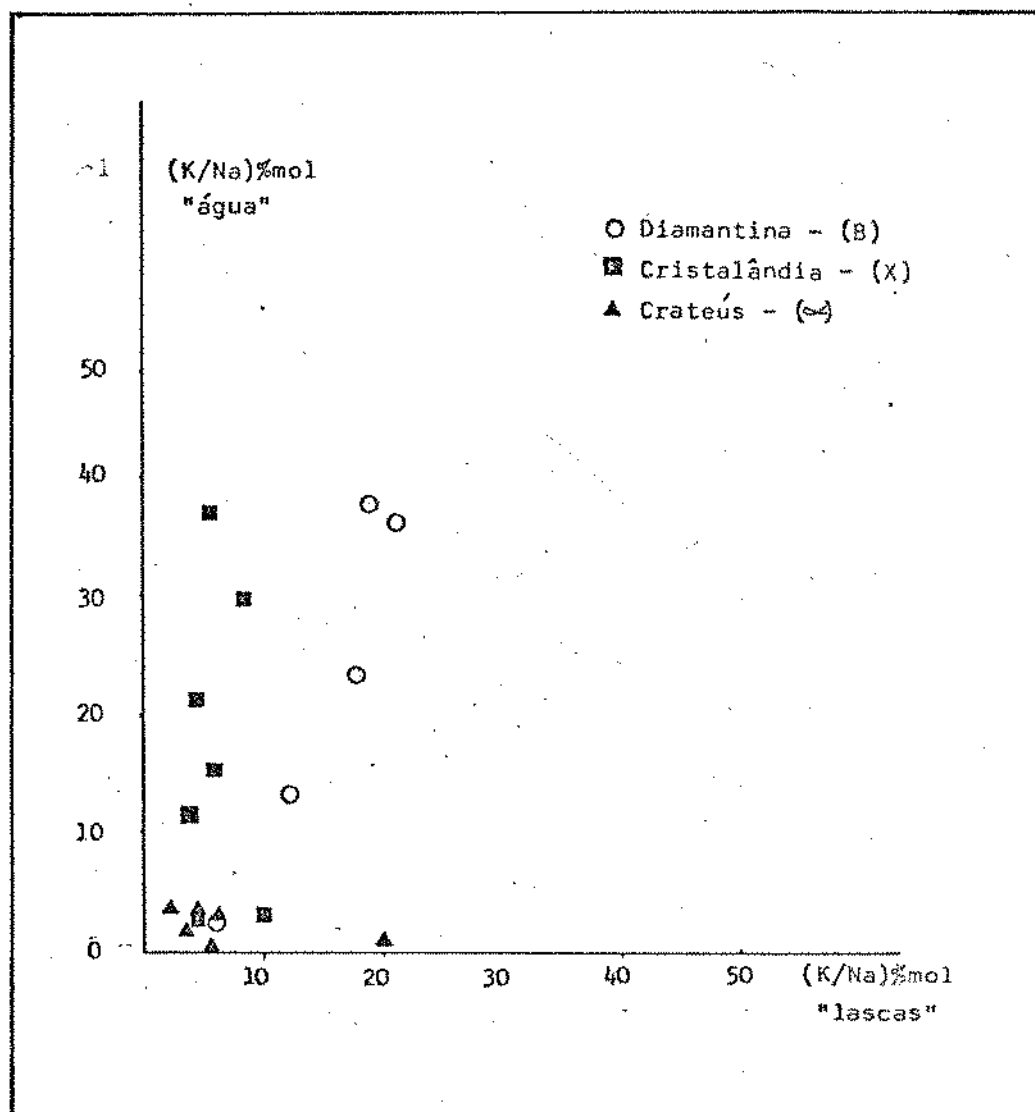


Figura 54.1 Relação entre as razões (K/Na) nas lascas e na água determinada pelo processo "Quench-leach".

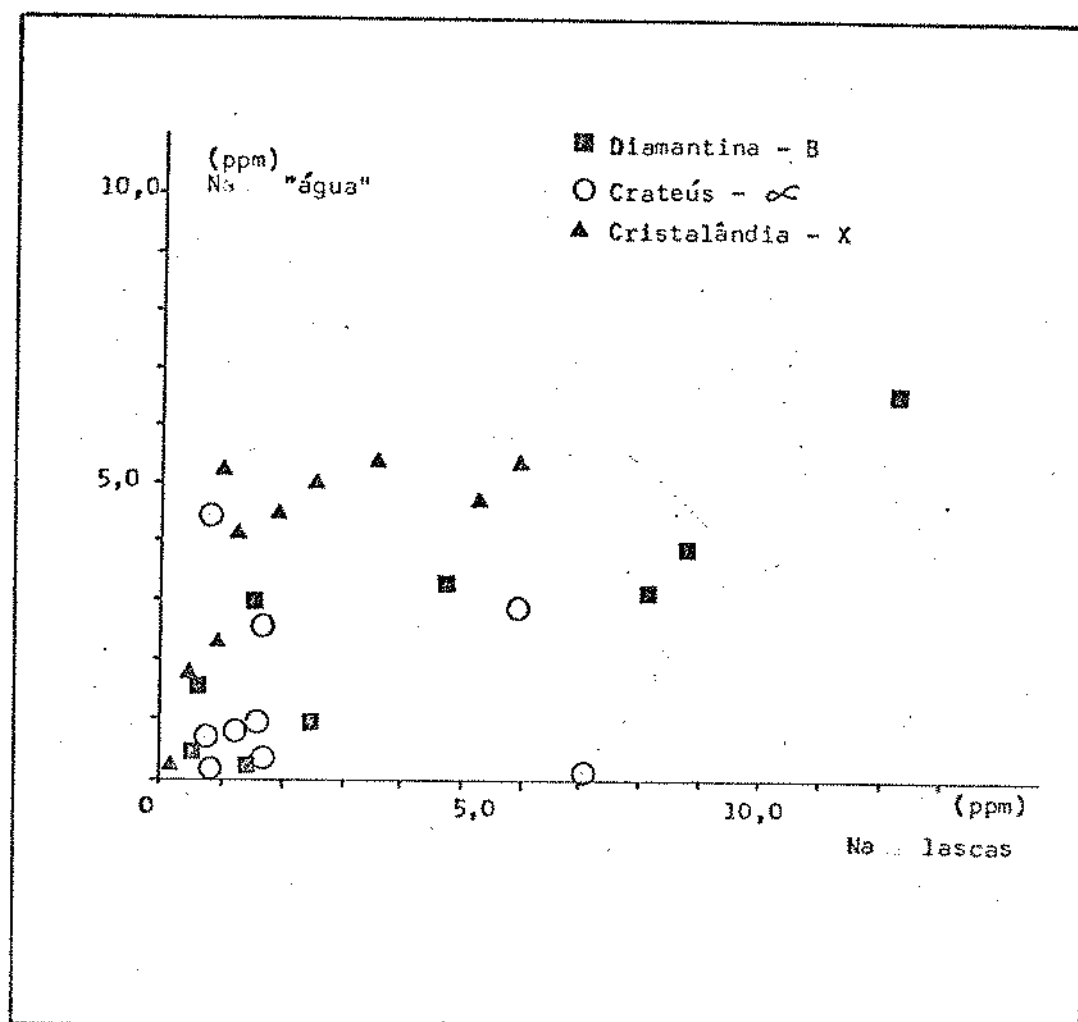


Figura 54.2 Concentração de Na(ppm) nas "lascas" e "água".

CAPITULO IV

PURIFICAÇÃO DO PO DE QUARTZO POR LIXIVIAÇÃO AQUOSA E ACIDA

1. Introdução

Tradicionalmente a alta pureza das lascas de quartzo tem assegurado um lugar de destaque no mercado mundial para aplicações em quartzo fundido, em forma inicial após a obtenção do pó de quartzo, produtos derivados para indústria microeletrônica, componentes ópticos que o apresenta como tubos para fabricação de fibras ópticas (p.ex. o processo MCVD utilizado no Brasil pela ABC X-TAL). Outras aplicações como para recipiente para química fina e ainda utilização em "fillers" (IIDA, KURODA, 1985), para circuito de alta integração ou como componentes em cerâmicas especiais. Nos últimos anos o avanço tecnológico acelerou uma corrida no sentido de obter-se materiais cada vez mais puros, para aplicações específicas do pó de quartzo em vidros ópticos especiais (p.ex. POPOV e GUTSON, 1971), vidros para laser (SEPTIMIU e CRACIUM, 1985) e ainda para crescimento de cristais piezoelétricos (SACHER, 1984). Partindo de quartzo de baixa qualidade em abundância e desenvolvendo sofisticados processos de purificação, que atualmente proporcionam pó de quartzo com teores de impurezas similares ou mais baixos que as lascas brasileiras, ameaçando a hegemonia dos mesmos no mercado. A tendência atual é o aprimoramento dos processos em redução de preços tornando-os ainda mais competitivos no mercado mundial.

No Brasil, registra-se poucas tentativas e ainda não se tem resultados concretos sobre a purificação do pó de quartzo, para uso em tecnologia avançada.

2. Trabalhos Anteriores

Em geral, os processos e métodos consistem na utilização de quartzo leitoso, quartzos de complexo pegmatíticos como os da Índia, "alaskitos" da Carolina do Norte. As etapas mais comumente empregadas nestes minerais são flotação, separação magnética e posteriores lixiviações com variados solventes, como ácidos (SAMOLOV, et alii, 1968, PIRONKOV, et alii, 1974, DLUGOSZ e OCIERE), ácido fosfórico (VOLKEVA, et alii, 1983) ou bifloreto de amônio NH_4HF_2 indicado na substituição do HF, pelo baixo custo e menor toxicidade (KOMAROVA e TIMOKHIN, 1987), entre outros.

Na literatura são registrados processos de purificação através da volatilização de cloretos metálicos por arraste de CO a partir da cloração do quartzo por CCl_4 (BAKUN-CZUBAROW, 1969), recristalização do quartzo em soluções de NH_4F em autoclaves revestidas com teflon e temperaturas variando entre 330-700 °C na base a 100-400 °C no topo (SAFRONOV et alii, 1970, SAFRONOV, 1976).

Trabalhos mais recentes utilizam etapas iniciais de calcinação do pó de quartzo a temperaturas de 750 °C (CRACIUN, et alii, 1985) ou 1400 °C (TOBAN et alii, 1981) com posterior moagem, separação magnética de Fe_2O_3 ou por decantação e ainda etapas de lixiviação ácida (15-20% HCl a

razão 1:1 quartzo/HCl) reduzindo a $20 \text{ ppm Fe}_2\text{O}_3$, outros utilizam além dos tipos citados ainda a transformação do quartzo a cristobalita por tratamento térmico na faixa de $1473 \sim 1823\text{K}$ em presença NaCl em etapas intermediárias do processo de purificação fornecendo quartzo fundido em bolhas (BAJDALA, et alii, 1984).

Muitos dos trabalhos publicados são de origem soviética ou países do bloco comunista, entretanto não se têm notícias da divulgação por indústrias de expressão mundial utilizando o pó de quartzo para aplicações em quartzo fundido ou outros nestes países.

Contudo, processos básicos e relativamente simples como pré-aquecimento, "choque térmico" em soluções ácidas ou aquosas ("quenching") e etapas de lixiviação são encontradas nas patentes registradas por pesquisadores em grandes indústrias como Nippon Sheet Glass e Toshiba Ceramics no Japão (YOSHIYAGAWA e YKEDA, 1974, SAKURADA et alii, 1979). Estes métodos também foram encontrados em trabalhos de origem alemã (MUELLER, 1978), e alguns russos (LAZAREV, 1974, TASKER, et alii, 1972, ISMATOV, et alii, 1988) ou outros (p.ex. Jung, 1985).

3. Origem dos Pós de Quartzo

Neste estudo foram utilizadas amostras de dois tipos distintos de pós de quartzo A e B.

Tipo A : Este pó é preparado em escala industrial

pela Mineração Estrela do Sul utilizando o processo "moinho de bola" em que envolve uma lavagem inicial e moagem em moinho de bola revestido de sílex e ágata. A principal aplicação deste pó é usualmente realizada em cerâmicas sanitárias, abrasivos e outros.

O material original é constituído de blocos de quartzo róseo, leitoso "milk" da região de Bragança Paulista (SP)-Ouro Fino (MG) caracterizado geologicamente no Capítulo II.

Tipo B : Este pó foi preparado no Laboratório de Quartzo utilizando-se um moinho de bola, confeccionado em quartzo fundido com dimensões internas aproximadamente de 80 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. Lascas de quartzo da mesma origem do pó foram utilizadas como bolas, evitando-se a contaminação por fatores externos. O material utilizado para obtenção do pó foram lascas de quartzo de 2a. graduação da jazida de Cristalândia X (TO) caracterizada nos capítulos anteriores.

O processo de "powdering" é bastante complexo envolvendo uma infinidade de parâmetros como razão de

preenchimento do moinho, velocidade de rotação, tamanho das bolas, tempo de moagem entre outros, que podem influenciar definitivamente na distribuição granulométrica do pó obtido, assim como na forma dos grãos (TORIKAI, 1989). Estudos sobre introdução de fraturas em quartzo por quench e metodologia de "powdering" estão sendo desenvolvidas no Laboratório de Quartzo (TORIKAI, et alii, 1989, FERNANDES, et alii, 1989). A partir de informação deste estudo foram utilizadas as seguintes etapas na obtenção do pó de quartzo a partir das lascas:

- (1) Limpeza superficial das lascas previamente selecionadas em fragmentos de 20g com uma lavagem em HCl 37% (1:1) durante 15 min.
- (2) Aquecimento das lascas em fornos elétricos a temperaturas de aproximadamente 450 C.
- (3) Choque térmico em água destilada a temperatura ambiente ("Quenching") provocando fraturas e micro-fratura no material.
- (4) Após a secagem, as lascas são introduzidas no moinho de quartzo fundido, obtendo-se, então, o pó de acordo com a metodologia desenvolvida por Torikai, (1989)

Os dois pós "A" e "B" foram separados em "peneiras" nas faixas granulométricas (mesh) de 80 #, 150 # e 325 # para o pó tipo "A", e 80 #, 80-120 #, 120-150 #,

150-200 #, 200-325 # e menores que 325 # para o tipo "B".

4. Processo de Lixiviação

A lixiviação consiste em uma operação de transferência de massa em que há passagem de um meio a outro, envolvendo ou não reações químicas. Apesar de ser um dos processos mais comuns e amplamente utilizado na purificação do quartzo, a lixiviação não tem ainda seus mecanismos completamente esclarecidos, devido a diversidade de parâmetros que influenciam o processo. Neste trabalho foram realizados uma sequência de testes de lixiviação utilizando água e ácidos para pós de quartzo, a fim de avaliar a influência dos parâmetros como:

- (1) Tempo,
- (2) Temperatura,
- (3) Tamanho dos grãos do pó,
- (4) Concentração dos ácidos e misturas.

O efeito de purificação foi avaliado através do Fator de Purificação F.P. (%) determinado para cada elemento definido por:

$$\text{Fator de Purificação} = \frac{\text{Conc. (ppm)}_I - \text{Conc. (ppm)}_F}{\text{Conc. (ppm)}_I} \cdot 100$$

F.P. (%)

onde: Conc._i = concentração do inicial do elemento i no pó antes da lixiviação.

Conc._F = concentração final do elemento i após a lixiviação.
 i elemento de interesse.

Todas as análises químicas de pós de quartzo antes ou após os processos de lixiviação foram realizados empregando a espectrofotometria de absorção atômica (AAS). As medidas foram obtidas através do "Método Auto-Consistente" desenvolvido no Laboratório de Quartzo através de métodos estatísticos. (OLIVEIRA, et alii, 1986). A preparação das "soluções amostras" seguem as mesmas etapas citadas na seção 3.3.3 do Capítulo III.

Apesar dos dois métodos de lixiviação tratados neste trabalho serem realizados em soluções aquosas, foram denominados como lixiviações de caráter aquoso, significando pH neutro, os métodos que envolvem apenas água destilada e deionizada e lixiviações de caráter ácido os métodos que em algumas etapas contenham a presença de ácidos.

Os ácidos utilizados na lixiviação foram HF (48%) P.A., HCl (37%) P.A. e HNO₃ (65%) P.A..

3

5. Métodos e Resultados

As análises químicas por AAS de pós não lixiviadas A e B são mostradas na Tabela 21.

A Tabela 22 resume uma série de testes de

lixiviação de caráter aquoso e ácido realizadas para os pós tipo A e B, considerando os parâmetros analisados. Os elementos analisados e as indicações de figuras e tabelas descrevendo métodos e resultados.

5.1 Efeito do Tempo na Lixiviação (Teste 1)

Testes iniciais para a verificação do efeito do tempo na lixiviação aquosa dos pós de quartzo tipo B foram realizados para intervalos de tempo variando entre 2, 4, 6, 12 ... 48 horas de exposição, onde não foram verificadas diferenças significativas entre as concentrações de Na e K medidas na "água" a cada teste, como mostra a Tabela 23. Reduzindo-se os intervalos de tempo a 15, 30 e 60 min, também não foram verificadas variações significativas entre as concentrações de Na e K na "água" como mostra a Tabela 24. Portanto, foram idealizados testes de medidas em intervalos de tempos menores como mostra o esquema da Figura 55.

O pó de quartzo foi introduzido em balão volumétrico previamente preenchido com uma determinada quantidade de H_2O (100 ml) e iniciou-se a medida direta de elementos como Na e K após intervalos de tempos de 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 6 min, 8 min, 10 min, 15 min, 30 min e 60 min sequencialmente na "água" utilizada. Pós de tamanhos na faixa entre 1 mm - 180 μ m foram utilizadas em proporções de 1,5g/100 ml de H_2O e 3,0g/100 ml de H_2O . Cerca de três testes diferentes foram feitos para a avaliação de cada

elemento, Na e K e nas duas proporções totalizando doze ensaios. Os resultados médios da concentração dos elementos Na e K (ppm) na "água" estão na Figura 55.

Nestes testes vários cuidados foram tomados para não danificar o aparelho, como a utilização de pós não muito finos que poderiam obstruir o capilar de sucção e foi também realizada a limpeza a cada ensaio, evitando o acúmulo de pó que pudesse ser eventualmente arrastado para a câmara de mistura do aparelho junto com a "água". (Solução amostra).

Os resultados não mostram significativas variações na concentração medida na "água", mesmo entre os intervalos menores, o que sugere que a remoção de Na e K em H_2O é realizada por arraste superficial dos grãos e quase instantaneamente.

Na avaliação do tempo de lixiviação ácida utilizou-se uma série de 2 testes independentemente realizados para cada intervalo de tempo de 15 min, 30 min, 60 min, e 120 min, à temperatura ambiente. O procedimento dos testes e resultados são mostrados na Figura 56. A Tabela 25 mostra em detalhes as concentrações medidas antes e após a lixiviação dos pós de quartzo para os elementos Na, Fe, Al e K e os fatores de purificação (%) calculados.

Os tempos mínimos e máximos para as lixiviações com F.P. 100% foram estimadas e são mostradas na Tabela 25. Os resultados mostram que a retirada de Na é efetuada instantaneamente com $t_{min} = 0$, entretanto a retirada de Fe

é influenciada pelo tempo na lixiviação ácida sendo que os tempos mínimos necessários foram estimados em $t_{\min} = 3.48$ min e a purificação máxima a $t_{\max} = 134$ min. Segundo os dados a purificação de 100% de Al não pode ser obtida pelo uso somente de HCl.

5.2 Efeito da Temperatura na Lixiviação (Teste 2)

Os procedimentos para os testes de verificação do efeito da temperatura na lixiviação aquosa e ácida estão descritos na Figura 57, juntamente com os resultados de fatores de purificação observados para Na, K, Al e Fe. Foram realizados testes à temperatura ambiente ($T=24^{\circ}\text{C}$) e a $T=100^{\circ}\text{C}$. Os resultados mostram que a remoção dos elementos Na e Fe não sofrem alteração em relação à temperatura, enquanto que a remoção do K sofreu uma "aparente" inibição e Al apresenta um ligeiro aumento no fator de purificação. Na literatura encontra-se que as diferenças de solubilidade de NaCl em H_2O não são significativas entre 0°C ($35,7\text{g}/100\text{g}$ H_2O) e 100°C ($36,8\text{g}/100\text{g}$ H_2O). É importante ressaltar que para este estudo foram realizados apenas dois testes diferentes, portanto para obter-se indicações mais consistentes é necessário um número maior de testes.

5.3 Efeitos de Concentração e Tipos de Solventes (teste 3).

Os resultados e procedimentos envolvidos na

lixiviação do pó do tipo B estão mostrados no esquema da Figura 58. Uma série de testes foram realizados variando-se a concentração dos ácidos utilizados, HCl (37%), HF (48%) e HNO₃ (65%) por meio de diluições em H₂O segundo as proporções Ácido: H₂O de 1:1, 1:3, 3:1 e água e ácido não diluído. Os resultados mostram que a concentração de elementos como Na e K no caso do HF puro sugere um ligeiro acréscimo no valor de purificação (F.P.%). Para o elemento Fe verifica-se um comportamento bastante acentuado de concentração ácida no caso do HF (48%), o que não foi verificado para os demais ácidos HCl (37%) e HNO₃ (65%) e no caso do elemento K apresenta uma tendência crescente em relação a concentração de HNO₃ e uma tendência inversa com o aumento da concentração de HCl para o HF. O sistema KCl + HNO₃ = KNO₃ + HCl (+H₂O) (EPSTEIN e KOSLERINE, 1939) mostram que a T = 21,9 C verifica-se que o aumento da concentração de HNO₃ favorece a solubilidade de KCl em solução aquosa, ocorrendo exatamente o oposto no caso de KCl e HCl, onde T = 25 C o aumento da concentração de HCl diminui a solubilidade do KCl em soluções saturadas (P.ex. MALQUORI, 1928).

No caso do pó tipo A foram realizados testes verificando os efeitos dos diferentes ácidos e a remoção de elementos Na, Fe, Al, K, Mg e Mn. Os procedimentos e resultados de fatores de purificação são representados na Figura 59. Observa-se que os melhores fatores de purificação ocorrem para elementos Al, Na e K quando utilizado HF 48%

(1:1), enquanto que Fe e Mn foram removidos com HF e HNO_3 enquanto que Mg não apresentou variações entre os ácidos.

5.4 Tamanho do Grão e Lixiviação (Teste 4)

A lixiviação sendo um processo de purificação de caráter superficial na maioria das ocorrências, verifica-se que, quanto maior a superfície de contato entre os pós e o solvente mais eficiente é a purificação dos elementos. Este fato foi observado para os elementos Al, Na, Fe e K na lixiviação do pó tipo B, nas faixas de 10 mm - 150 μm e menor que 45 μm . A Figura 60 resume os resultados 150-125 μm , 106-75 μm , 75-45 μm e menores que 45 μm do efeito do tamanho do grão no fator de purificação para os elementos citados acima. A Figura 61 mostra um conjunto de fotomicrografias relativas a amostras de pós nas faixas granulométricas de 80 #, 80-120 #, 120-150 #, 150-200#, 200-325 # e menores que 325 #, antes de serem lixiviados. Verifica-se a presença de inúmeros pós muito finos em todas as faixas granulométricas utilizadas. A Figura 62 mostra o efeito da lixiviação após 1 hora utilizando H_2O , HCl (1:1), HF (1:1) no pó tipo B de 120-150 #, observa-se que o ácido HF dissolve parte dos grãos reduzindo-os consideravelmente, (SCHULTZ, 1980), enquanto que HCl e H_2O apenas arrastam as partículas menores.

5.5 Etapas Sucessivas de Lixiviação Aquosa (Teste 5)

A análise química da "água" utilizadas em etapas sucessivas de lixiviações ácida descrita no Teste 2 após tempo de lixiviação de 30 min e 120 min são mostrados na Tabela 28 onde verifica-se o decréscimo de concentração dos elementos Na e Fe entre a primeira etapa de lixiviação aquosa após a lixiviação ácida e a terceira para os dois intervalos de tempo definidos para a lixiviação ácida. Estes resultados sugerem uma retirada gradativa dos elementos da superfície dos grãos, indicando o uso de etapas aquosas após a lixiviação ácida.

5.6 Lixiviação Sucessiva e Simultânea (Misturas) (Teste 6)

Após vários testes de lixiviação avaliando cada parâmetro de influência no processo, foram propostos três tipos de procedimentos para a lixiviação envolvendo etapas sucessivas ácidas e aquosas ou misturas de ácidos intercalados às etapas aquosas. O esquema dos procedimentos AI, AII e AIII adotados e os resultados estão na Figura 63. Verifica-se que no procedimento (AI) o Fe é eliminado 100%; K em 80%; Al em 20% e Na em 10%, sendo que em (AII) há lixiviação de Fe em 100%; K em 95%; Na em 80% e Al em 56%. No procedimento (AIII) os elementos contaminantes apresentaram fatores de purificação nas seguintes

percentagens: Fe em 100%; Na em 88%; K em 100% e Al em 70%, com pequena parcela de materiais. As perdas dos processos foram calculados por:

$$\text{Perdas} = \frac{(\text{massa inicial dos pós}) - (\text{massa final dos pós})}{(\text{massa inicial dos pós})} \cdot 100$$

onde:

Perdas (%) = Percentagem dos pós em gramas arrastados ou dissolvidos durante a lixiviação.

As perdas calculadas para os procedimentos AI, AII e AIII foram de 40%, 42% e 8% respectivamente e estão descritos na Figura 63.

5.7 Discussão dos Resultados

Tipo de espécies contaminantes dos pós.

Observou-se duas origens de contaminação dos pós de quartzo: a primeira é relativa a condições próprias de fluidos formadores, pressões e temperaturas em cada jazida, e outra é a contaminação durante a preparação do pó.

Neste trabalho foram utilizadas "lascas" de concentração de impurezas de Al na faixa 20-30 ppm, Fe 4 ppm, Na 18 ppm e Li 4,5 ppm da jazida de Cristalândia % utilizadas na obtenção do pó tipo B. Para o preparo do pó de tipo A foram utilizados blocos da região de Ouro Fino-Bragança Paulista apresentando concentrações de impurezas de Al em 195 ppm e Fe 4,8 ppm (IWASAKI, et alii, 1986).

Os depósitos de Ouro Fino e Cristalândia estão descritos segundo suas características geológicas no Capítulo II, enquanto que as lascas de Cristalândia foram intensamente estudadas nos Capítulos III, onde verificou-se a presença de elevada salinidade (~34wt % NaCl) das inclusões fluidas, que dependendo da concentração numérica no material pode introduzir grande quantidade de Na, K e também Fe através dos cristais capturados. O Fe também pode ser introduzido por meio de óxidos em meio a massa do quartzo ou em fraturas e microfraturas (CAMPBELL, 1946).

A avaliação dos resultados de análise química dos pós de quartzo antes da lixiviação mostra que a contaminação do material durante a preparação do pó tipo B provavelmente

ocorreu durante a separação granulométrica em "peneiras" que aparentemente introduzem Fe e Na nos pós em maior ou menor quantidade quanto maior o número de peneiras utilizadas, ou seja, quanto menor o tamanho de grãos selecionados.

O pó tipo A provém de depósitos de quartzo leitoso da região pegmatítica de Ouro Fino/Bragança Paulista. Este material apresenta similaridades em relação ao tipo de quartzo leitoso, freqüentemente utilizado em processos de purificação que geralmente englobam uma série de etapas muitas vezes incluindo lixiviações.

A contaminação externa do pó tipo A obtido industrialmente é evidente, como mostra a Tabela 21. Os resultados sugerem que grande parte das partículas contaminantes estranhas ao quartzo sejam maiores que 220 μ m aumentando, sobremaneira, a concentração de Fe e Mn nos pós de quartzo nesta faixa de tamanhos de grãos.

Outra evidência da Tabela 21 é o aumento na concentração de Al para pós <60 μ m, talvez provenientes do revestimento de moinho utilizado (sillex). Fe e Na provavelmente também são introduzidos através das "peneiras" de separação granulométrica dos pós.

A Tabela 29 resume os resultados dos testes de lixiviação em que foram obtidos as mínimas concentrações de impurezas nos pós de quartzo tipo B, Na < 0.05, Fe < 0.1 e K < 0.5 ppm, entretanto a mínima concentração de Al obtida foi de 9,1 ppm. Este fato ressalta a evidência em que o Al ocupa posições substitucionais na rede cristalina do quartzo

(BRETON, GIRADERT, 1986) e que só é liberado quando há destruição da mesma (SORB, 1983). O mesmo comportamento de lixiviação foi verificado no pó tipo A, embora com concentrações elevadas, o fator de purificações foi verificado em aproximadamente 58%, na maioria dos testes, sugerindo que os pós tipo A contenham elevada concentração de Al no material de origem, o que foi verificado. O fator de purificação tem relação com conteúdo de Al nos blocos originais foram obtidos em cerca de apenas 28%.

Efeito do solvente em impurezas considerando tempo, temperatura, tamanho de grãos e concentrações ácidas.

Apesar da lixiviação ser um processo simples e amplamente empregado, os mecanismos de lixiviação em quartzo ainda não são claros. Supostamente, podia-se considerar o processo de difusão e "Troca Iônica" que ocorre frequentemente em sílica amorfa (AULICH, et alii, 1984). Entretanto o quartzo não possui uma estrutura molecular suficientemente aberta para permitir o acesso de íons a serem trocados (SPADORO, 1988), a não ser os canais livres da estrutura cristalina paralelos aos eixos c (0001) e (2110) que apresentam dimensões bastante reduzidas, dificultando a "Troca Iônica". (SARA e BANDYOPADHYAY, 1979). Portanto, admite-se que a lixiviação pode ocorrer através da solubilização dos contaminantes, retirando-se íons preferencialmente da superfície dos grãos, embora não seja

descartada a possibilidade de haver difusão de íons de posições intersticiais, como caso do Fe.

Os resultados a seguir fornecem algumas indicações sobre o comportamento em condições variadas de tempo, temperatura, tamanho de grão e concentrações durante a lixiviação.

A elevada solubilidade de compostos iônicos na água é atribuído a sua alta constante dielétrica (78 a 25 °C) (HUNT, 1963), portanto na lixiviação aquosa a retirada de Na e K ocorre quase instantaneamente, como mostra os resultados da Tabela 23 que indicam o alto grau de solubilização destes íons em um arraste superficial dos grãos. Esta evidência pode ser confirmada através da lixiviação aquosa em grãos de tamanhos diferentes, onde os grãos mais finos apresentam fatores de purificação (%) para Na em maiores valores comparados aos demais elementos. Neste caso é evidenciado que em pós mais finos um número maior de inclusões fluidas são decreptadas durante o processo "powdering" liberando concentrações de Na que ficam agregadas a superfícies de grãos e são facilmente solubilizadas.

Independentemente da temperatura, do tipo, da concentração dos ácidos utilizados ocorre a lixiviação de Na com os maiores fatores de purificação em relação aos demais elementos. No caso de Fe os testes realizados no pó tipo B mostram comportamentos bastantes característicos, como a tendência crescente dos fatores de purificação da retirada de Fe em relação ao tempo de lixiviação e também em relação

a concentração ácida, especialmente no caso de HCl. Esta observação sugere que a lixiviação de Fe não deve ocorrer apenas por processos de solubilização, mas também por difusão.

Para a lixiviação de Fe no pó tipo A verifica-se os maiores fatores de purificação em relação aos demais elementos para todos os ácidos e faixas de tamanhos de grãos utilizadas, o que indica que a possível lixiviação de compostos superficiais relativos a excessiva contaminação externa durante a obtenção do pó, como descrito anteriormente. O mesmo comportamento foi verificado no caso de Mn no pó tipo A.

O K mostrou um comportamento bastante característico nos teste de lixiviação em pós tipo B, onde foram verificados evidências que o K apresenta uma "afinidade química" maior aos ácidos HNO_3 e HF uma vez que apresenta uma tendência crescente de fatores de purificação (%) em relação a eventuais concentrações ácidas, sendo que a solubilidade de KCl em HNO_3 é bastante favorecida EPITEN e KOSLERINE, 1939. Entretanto o K apresenta um comportamento totalmente inverso em relação a HCl, devido a baixa solubilidade deste composto em HCl (MALQUORI, 1928), os fatores de purificação de K não são muitos elevados. O mesmo comportamento foi verificado para lixiviação ácida no pó tipo A, onde HCl praticamente não teve ação purificadora em relação ao K.

No caso do Al em todos os testes no tipo B ou A apresentaram os maiores fatores de purificação (%) quando lixiviados com HF, devido a destruição da rede cristalina e a liberação dos íons Al. Uma vez que os compostos de Al são poucos solúveis em H₂O (SEIDELL, 1965, LENGE, 1969) apenas as lixiviações aquosas não são indicadas para o arraste de Al, mesmo assim para pós tipo B apresentaram fatores de purificação em cerca de 50%, o que sugere que uma parcela de impurezas de Al podem não estar no estado substitucional.

Testes de aplicação prática de lixiviação como método de purificação de pó de quartzo foram realizados utilizando-se etapas sucessivas, alternando-se a ordem das etapas ácidas e intercalando com etapas aquosas intermediárias. Verificou-se através dos resultados que o Fe, no estado dos pós tipo A e B, é retirado preferencialmente em todos os testes, e que Al não é removido em mais que 70%.

Em vista dos resultados (sob ponto de vista prático) os processos de lixiviação propostos como metodologia de purificação do pó de quartzo, é indicada a remoção de contaminantes superficiais como verificado para os pós tipo A e B, sendo que as impurezas da rede apenas são removidas após a destruição das mesmas. Os resultados sugerem que a lixiviação aquosa pode ser aplicada como etapa inicial, em posições intercaladas e ou finais nos processos de purificação, não exigindo tempos longos para a obtenção de resultados. A lixiviação ácida, entretanto, pode ser

realizada a concentrações baixas de solventes na retirada de Na, Al e K exceto no caso do Fe.

A lixiviação é um processo fundamental de purificação no quartzo que apresenta uma alta eficiência dependendo das condições de uso e do "estado" de impureza no material.

Tabela 21 Análise química de pó não lixiviados.

Tipo do pó	Tamanho do grão (μm)	Concentração (ppm)							
		Al	Fe	Na	K	Ca	Mg	Mn	Li
A	220	245.6	688.6	47.7	155.9	++	5.9	127.7	8.1
	120	247.9	147.1	46.2	157.9	++	8.1	23.7	8.0
	60	315.6	186.0	54.5	161.5	++	20.7	18.2	8.3
B	10 ³ -180	11.0	0.85	1.5	0.54	+	+	+	0.31
	180-125	10.1	2.4	1.7	0.18	+	+	+	0.31
	125-106	10.1	6.0	11.1	1.32	+	+	+	0.31
	106-75	10.5	7.8	7.5	0.29	+	+	+	0.45
	75-45	10.0	4.5	9.0	0.9	+	+	+	0.42
	45	11.9	11.9	23.9	2.4	+	+	+	0.42

+ Não analisada, ++ Não detectado.

Tabela 22 Testes de Lixiviação Aquosa e Ácida nos Pó de Quartzo.

Número de teste	Parâmetro analisado	Caracter da lixiviação	Tipo de pó	Tipo de solvente	Tamanho do grão (μm)	Método e resultados		Elementos analisados
						Figuras	Tabelas	
1	Tempo	Ácida Aquosa	B	HCl(1:1) H ₂ O	125~180	56 55	26 23, 24, 25	Al, Fe, Na, K
2	Temperatura	Ácida Aquosa	B	HCl(1:1) H ₂ O	45~180	57	27	Al, Fe, Na, K
3	Concentração e tipo de solvente	Ácida	B	HCl, HF, HNO ₃	125~160	58	—	Al, Fe, Na, K
4	Tipo de solvente	Ácida	A	HCl(1:1) HF(1:1) HNO ₃	220 120 60	59	—	Al, Fe, Na, K Hg, Mn, Li, Ca
5	Tamanho de grão	Ácida	A	HCl(1:1) HF(1:1) HNO ₃	220 120 60	59	—	Al, Fe, Na, K Hg, Mn, Li, Ca
		Ácida Aquosa	B	HCl(1:1), HF(1:1) H ₂ O	< 45 45~75 75~106 106~180 180~1000	60	—	Al, Fe, Na, K
6	Etapas sucessivas	Aquosa	B	H ₂ O	125~180	—	28	Na, Fe
7	Lixiviação sucessiva	Ácida Aquosa	B	HCl(1:1), HF(1:1) H ₂ O	106~125	63	—	Al, Fe, Na, K
	Lixiviação simultâneas e misturas	Ácida Aquosa	B	HCl(1:1), HF(1:1) H ₂ O	106~125	63	—	Al, Fe, Na, K

Tabela 23 Tempo na lixiviação aguosa

Pó Tipo - B	Tempo (h)	Concentração na "água" (ppm)	
		Na	K
220~60 μ m 6g pó/40ml H ₂ O T ~ 25°C	2	3.7	0.27
	4	4.0	0.36
	12	3.8	0.38
	16	4.1	0.39
	20	4.1	0.44
	24	4.0	0.41
	28	4.0	0.43
	48	3.7	0.33

Tabela 24 Tempo na lixiviação aguosa

Pó Tipo - B	Tempo (min.)	Concentração na "água" (ppm)	
		Na	K
220~60 μ m 6g pó/40ml H ₂ O T ~ 25°C	15	6.0	0.63
	30	6.1	0.73
	60	6.1	0.60

Tabela 25 Efeito de tempo na lixiviação acida.
[HCl 36% (1:1)]

Tempo (min.)	Concentração (ppm)				Fator de purificação (%)			
	Na	Fe	Al	K	Na	Fe	Al	K
15	1.4	2.8	18.8	0.69	85.0	36.3	6.7	30.3
30	1.0	1.5	19.4	0.7	69.0	67.5	3.4	29.2
60	0.63	0.79	18.4	0.3	93.3	81.9	8.9	69.7
120	0.67	0.42	16.2	0.48	93.0	90.4	19.7	51.5
Não lixiviado	9.42	4.38	20.2	0.99	—	—	—	—
Limite de detecção. Al= 2.5ppm, K =0.1ppm, Fe=0.5ppm, Na=0.05ppm.								

Tabela 26 Estimativa de tempos mínimos e máximos para
purificação total em lixiviação ácida (HCl, 1:1)

Elementos		Fe	Na	K	Al
Tempo (min.)	F.P.(%)=0 t. min.	3.48	0.	9.63	15.61
	F.P.(%)=100 t. max.	134	384	257	—
parâmetros	a	3.486	0.	9.835	15.62
y=a exp(b x)	b	0.365	0.220	0.0326	0.103
	r	0.96	0.94	0.69	0.81

y = Tempo de lixiviação,
x = Fator de purificação.
(-)= Não estimado.

Tabela 27 Efeito de temperatura na
lixiviação água e acida.
[HCl 36% (1:1)]

Temperatura (°C)	Acida ou Água	Concentração (ppm)				Fator de purificação (%)			
Tempo. (h)		Na	Fe	Al	K	Na	Fe	Al	K
24	HCl (30%)	4.3	1.7	45.4	2.3	92.7	79.2	7.7	67.1
	Água	9.9	6.7	47.3	2.7	84.9	18.2	3.8	61.4
100	HCl (30%)	7.1	1.7	39.3	7.0	87.9	79.3	20.1	0
	Água	8.9	7.5	41.6	5.2	84.9	8.5	15.4	25.7
Não lixiviado		51.9	8.2	49.2	7.0	—	—	—	—
Limite de detecção. Al= 2.5ppm, Li=0.05ppm, Fe=0.5ppm, Na=0.05ppm.									

Tabela 28 Etapas de lixiviação
aquosa sucessivas. (teste 6)

Tempo de lixiviação ácida anterior (min.)	Etapas aquosa	Concentração de elementos (ppm)	
		Fe	Na
HCl (1:1) (30)	1a.	0.61	1.22
	2a.	0.16	0.30
	3a.	0.05	0.04
HCl (1:1) (120)	1a.	0.167	0.263
	2a.	0.085	0.22
	3a.	0.068	*
Limite detecção (ppm)		0.01	0.001

Volume(H₂O)=10ml, t=10min/ultrason.

* não detectado.

Tabela 29 Concentração mínimas dos elementos Al, Fe, K, Mn, Mg, e Li antes e após lixiviação de pó de quartzo.

Concentração dos elementos (ppm)													
+++	B												
Tipo de pos	A						B						
	80#-150#			150#-325#			120#-150#			120#-150#			
Granulometria	Antes	Apos	Acido *	Antes	Apos	Acido *	Antes	Apos	Acido **	Antes	Apos	Acido ***	
Lixiviação	245	140	HF(1:1)	274	115	HF(1:1)	28	9.1	HF puro	60	12	H ₂ O ↓ (HF+HCl)	
Al	48	24	HF(1:1)	46	19	HF(1:1)	9.5	0.7	H ₂ O puro	10.8	<0.05	H ₂ O ↓ (2 vezes)	
Na	688	7.6	HCl(1:1)	147	5.8	HCl(1:1)	0.9	0.1	HNO ₃ (3:1)	1.0	<0.1		
Fe	155	55	HF(1:1)	157	86	HF(1:1)	6.2	0.8	HCl(3:1)	3.7	<0.5		
K	127	1.0	HCl(1:1)	23	0.9	HCl(1:1)	-	-		-	-		
Mn	5.0	2.3	HCl(1:1)	8.1	1.6	HCl(1:1)	-	-		-	-		
Mg	8.1	8.1	HCl(1:1)	8.1	7.1	HCl(1:1)	-	-		-	-		
Li													

(-) Não analisado,
 (*) Teste de lixiviação numero 4,
 (**) Teste de lixiviação numero 3,
 (***) Teste de lixiviação numero 7.

Tempo (min)	Concentração em H_2O (ppm)			
	Na		K	
	1,5g/100ml	3,0g/100ml	1,5g/100ml	3,0g/100ml
1	0,16	0,33	0,021	0,060
2	0,18	0,38	0,023	0,071
4	0,19	0,38	0,029	0,056
6	0,19	0,38	0,030	0,058
8	0,20	0,34	0,031	0,056
10	0,21	0,34	0,035	0,073
15	0,22	0,36	0,043	0,078
30	0,23	0,40	0,038	0,081
60	0,23	0,43	0,035	0,096
limite de diluição (ppm)	0,001		0,001	

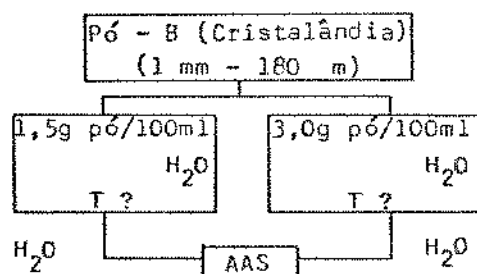
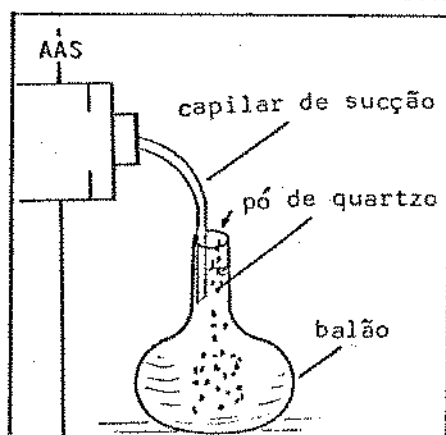


Figura 55 Lixiviação aquosa X Tempo

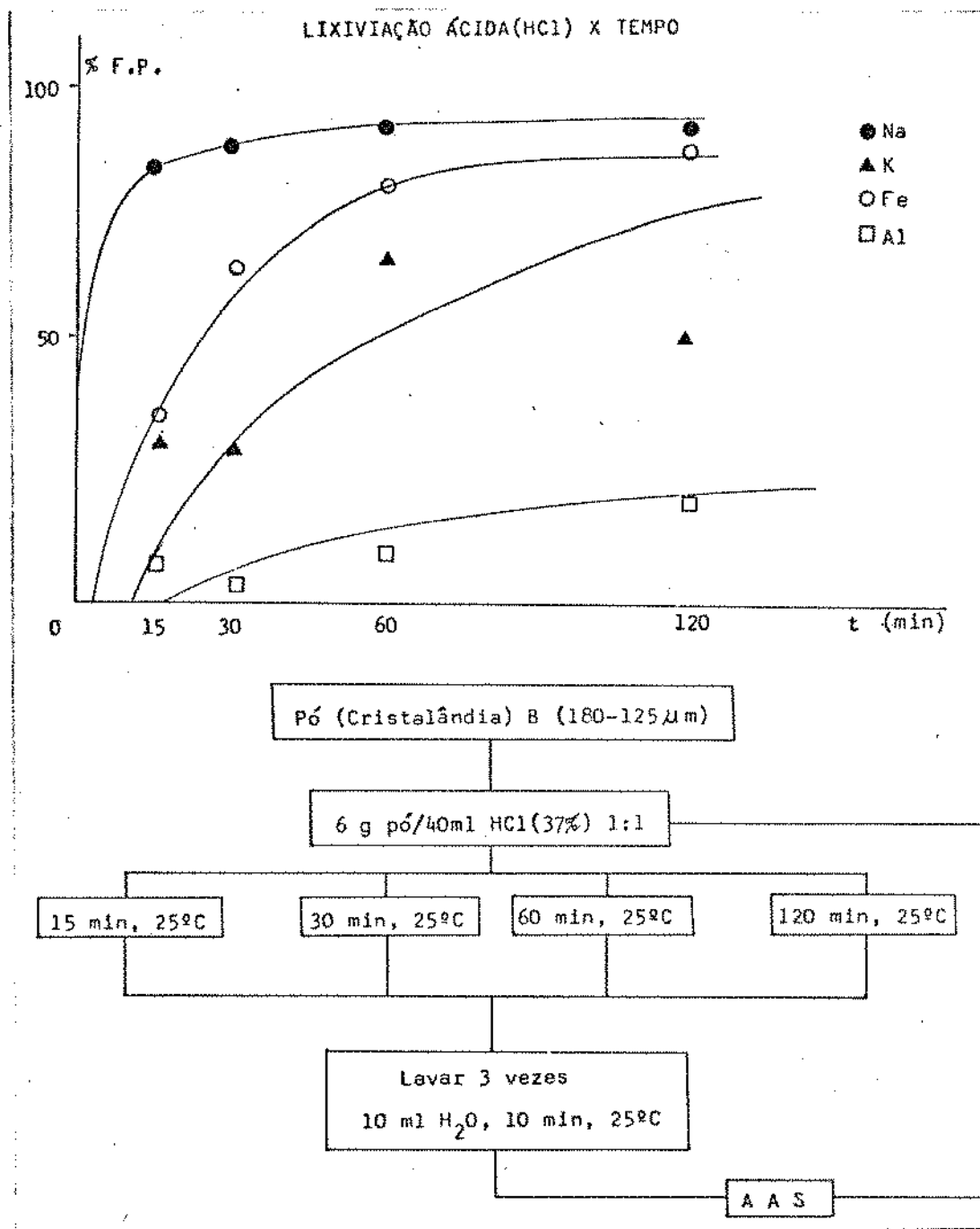


Figura 56 Tempo X Lixiviação ácida (HCl) 37% (1:1)
(Teste 1)

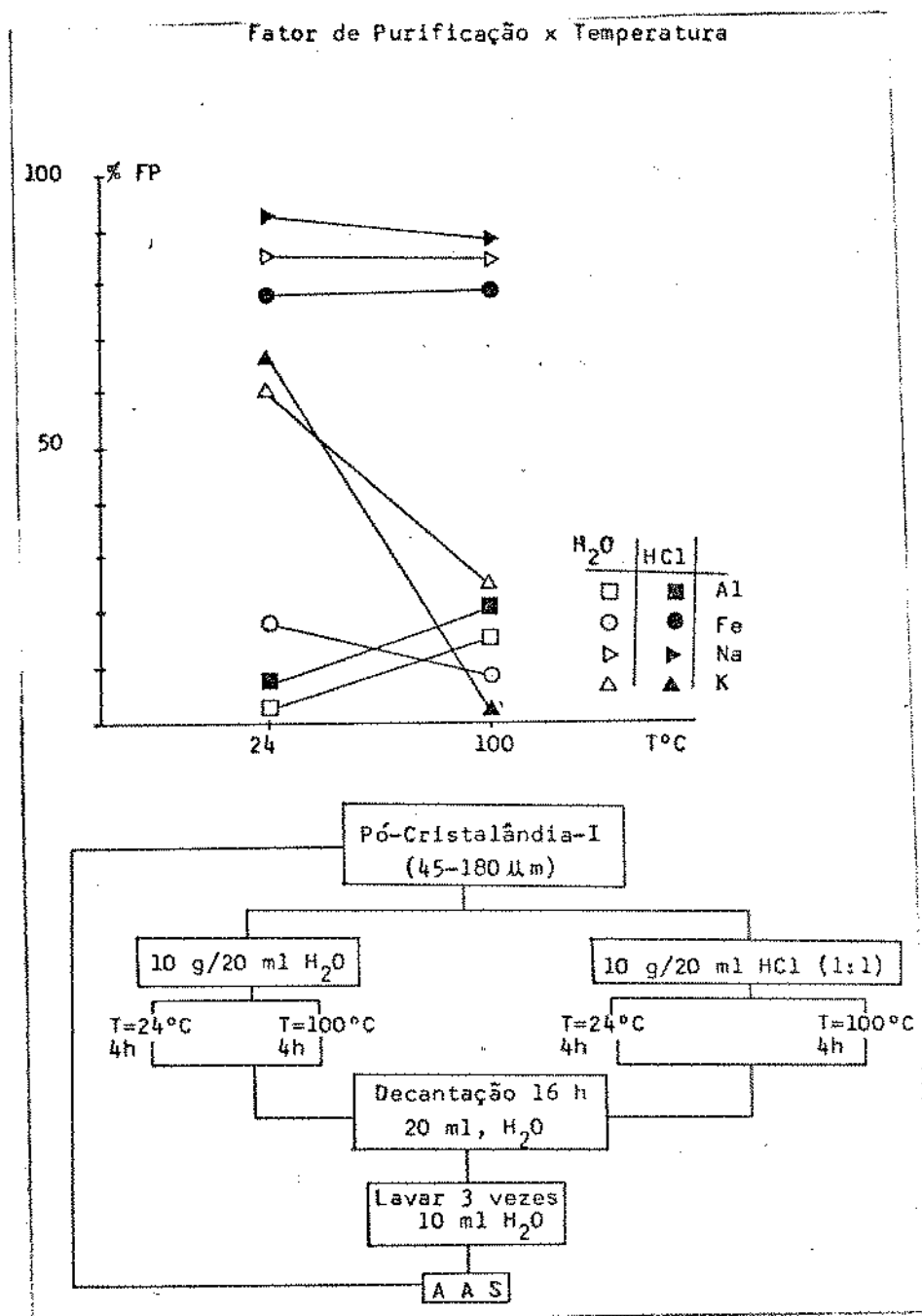


Figura 57 Temperatura X Lixiviação aquosa e ácida
(Teste 2)

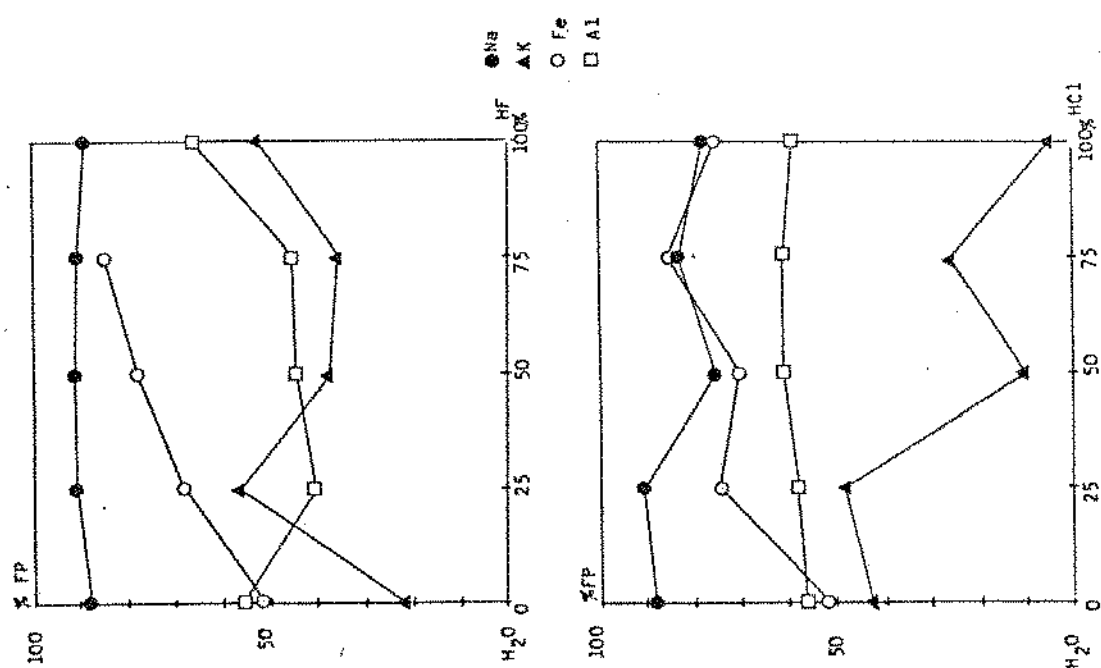
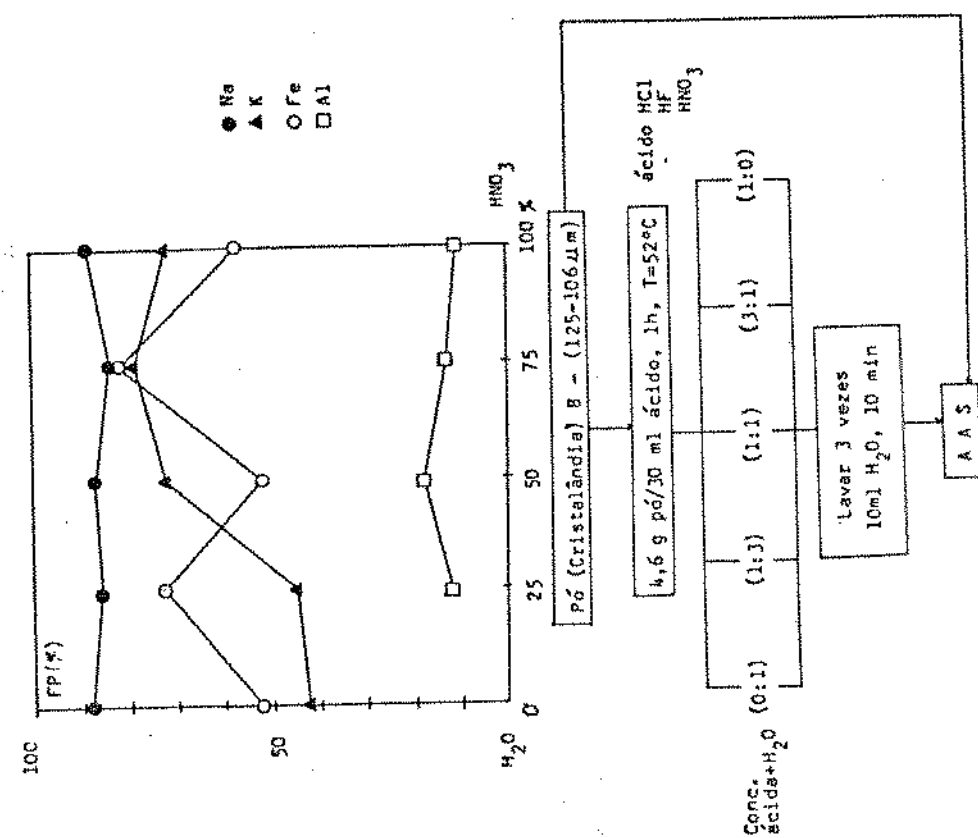


Figura 58 Concentração ácida % Lixiviação (Teste 3). Concentração ácida (100%) na figura significa ácido não diluído.

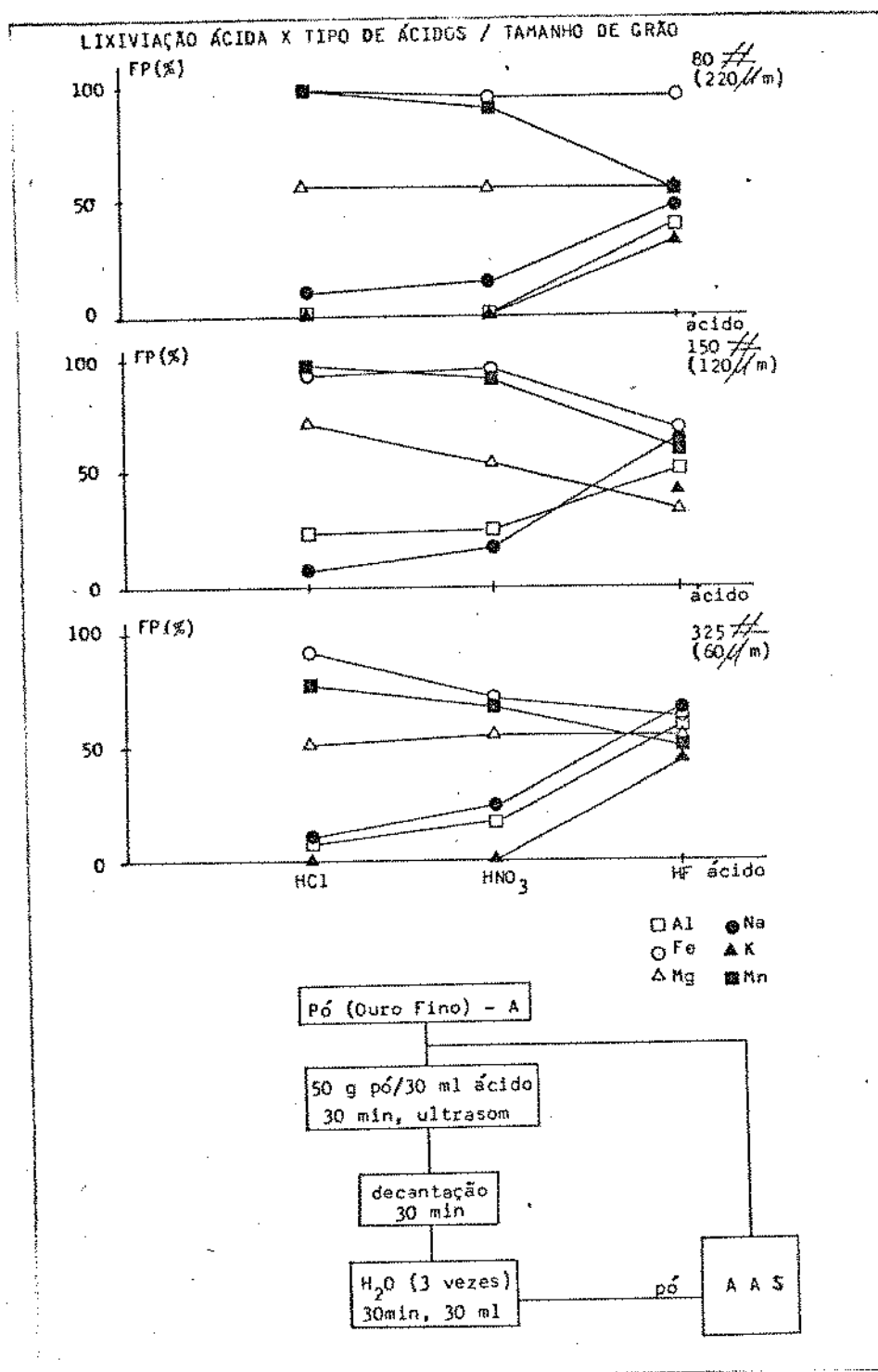


Figura 59 Tipo de solvente X Tamanho do grão X Lixiviação ácida (Teste 4).

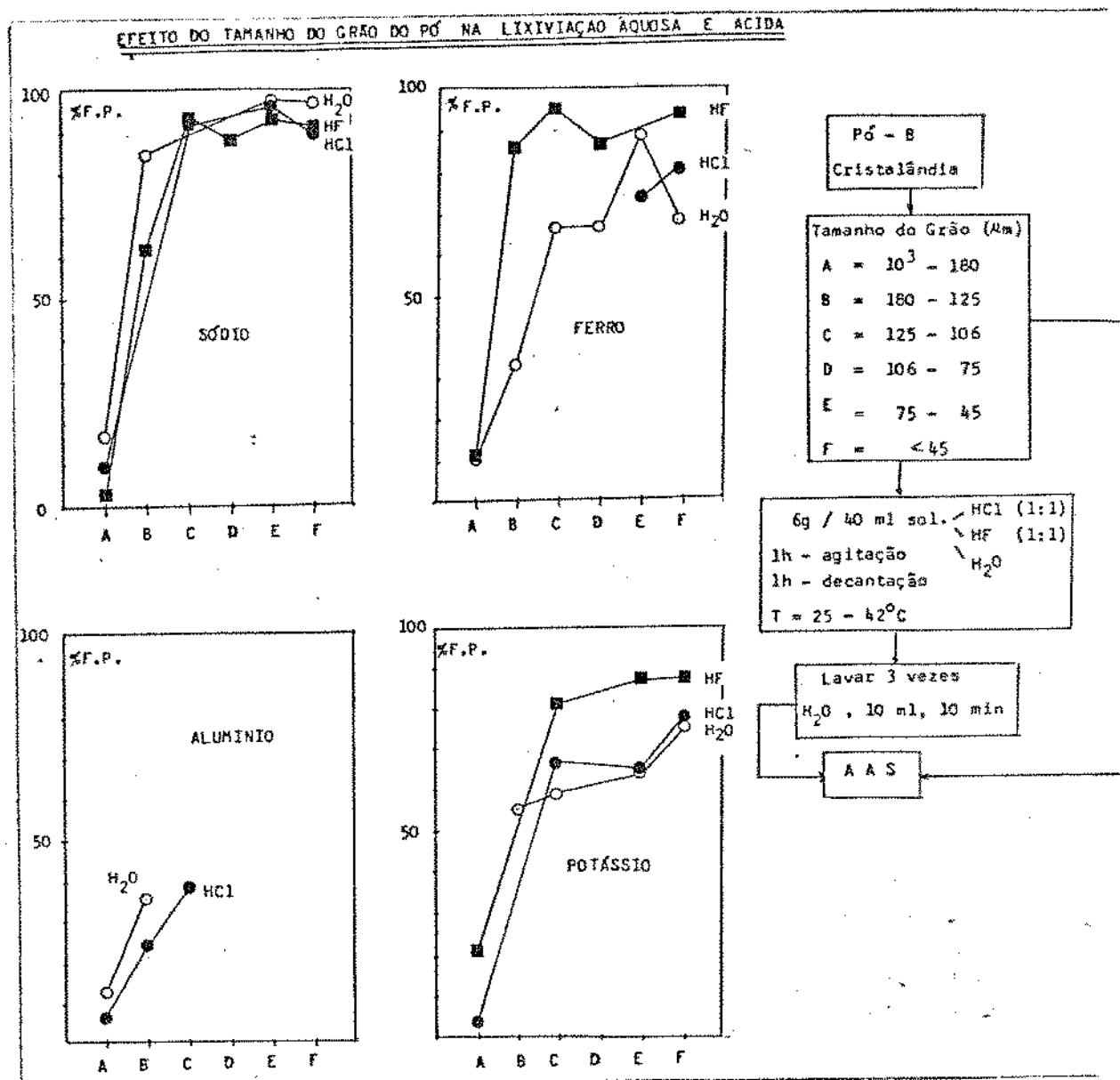


Figura 60 Tamanhos de Grãos do pó de quartzo % Lixiviação ácida (Teste 5).

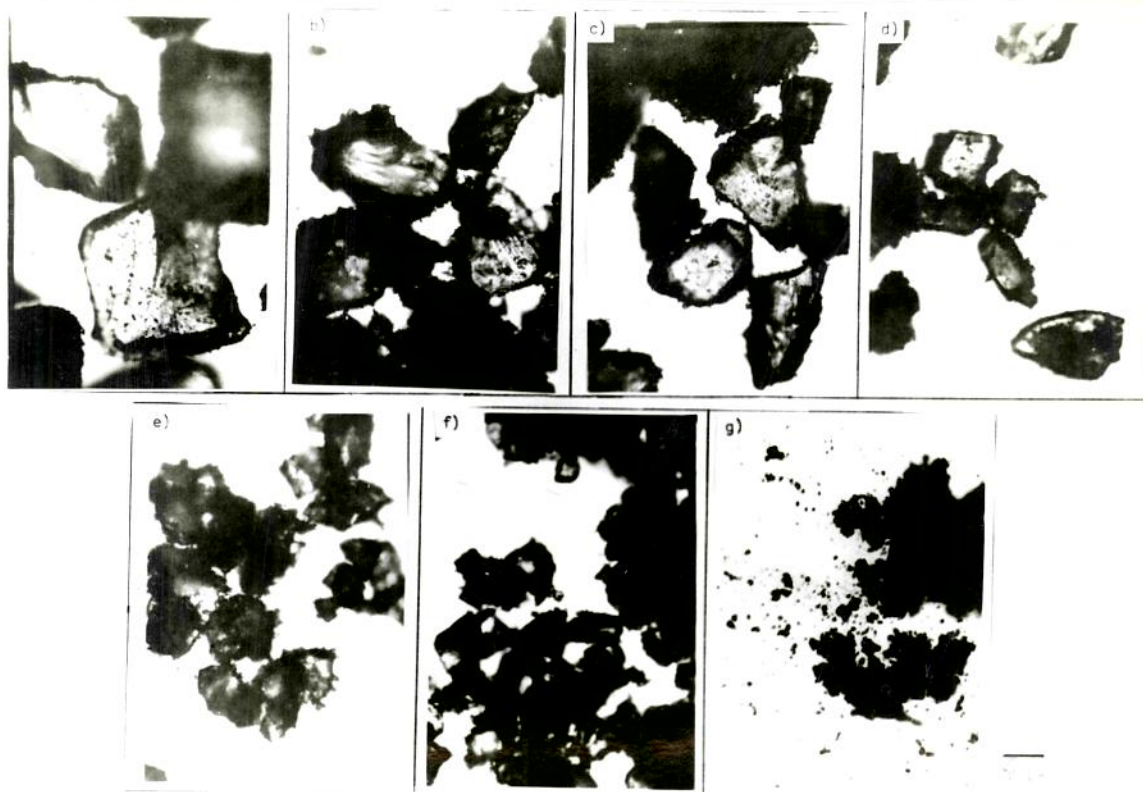


Figura 61 Fotomicrografias de pós de quartzo. Distribuição granulométrica (mesh) nas faixas: a) > 80 , b) $80 - 120$, c) $120 - 150$, d) $150 - 200$, e) $200 - 225$ e f) < 325 .

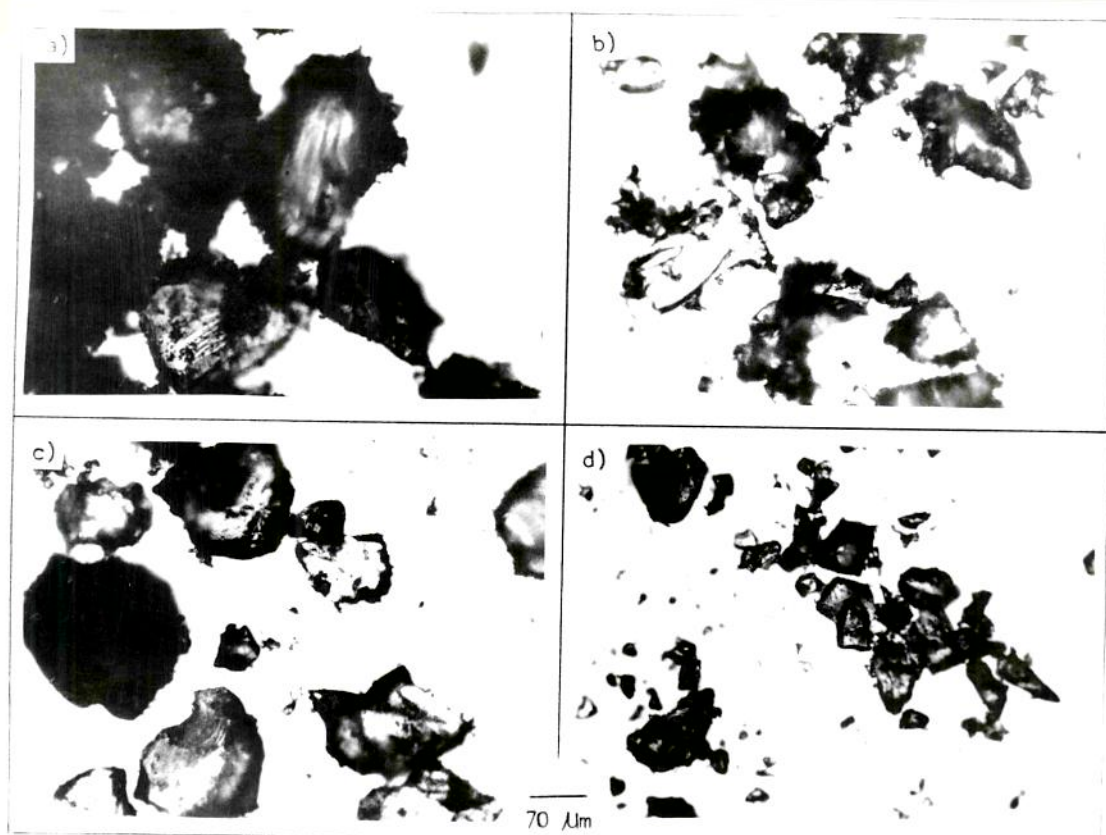


Figura 62 Fotomicrografias de pós de quartzo. Em
120 - 150 mesh

a) Antes da lixiviação

b) Lixiviação aquosa (água), (1h)

c) Lixiviação com HCl, 37% (1h)

d) Lixiviação com HF, 48% (1h)

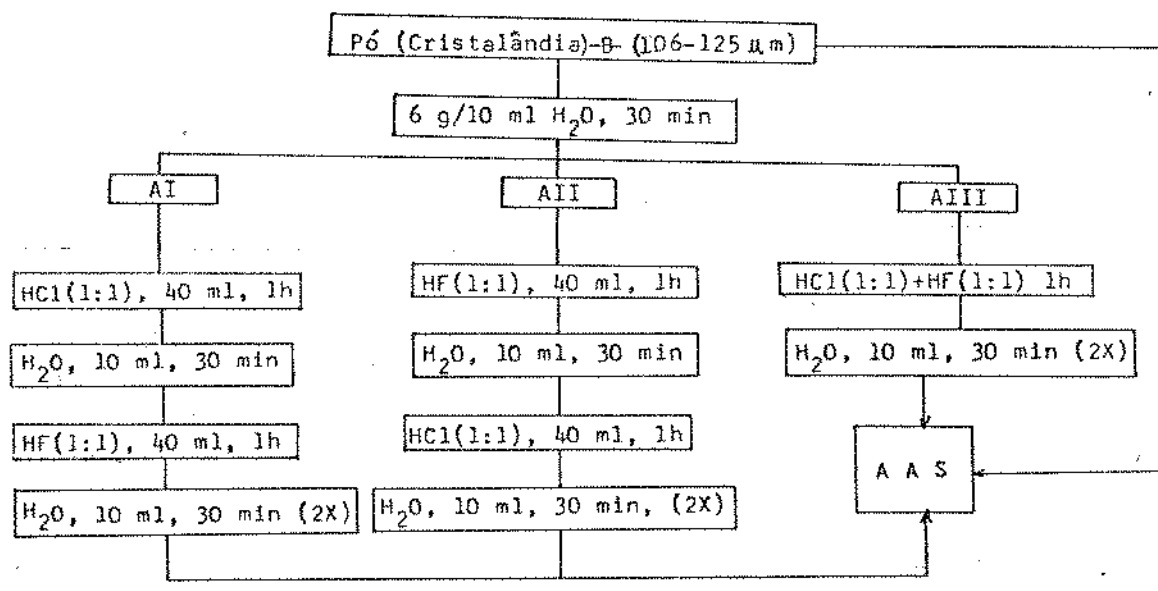
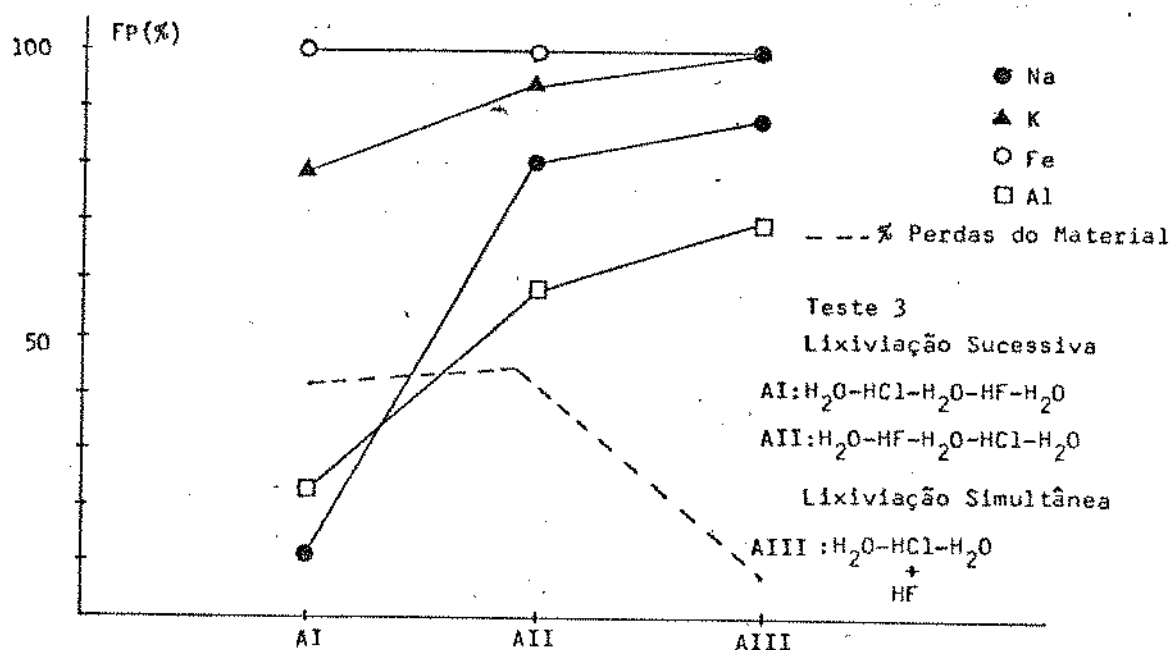


Figura 63 Lixiviação do pó de quartzo em etapas sucessivas :

AI: $H_2O - HCl - H_2O - HF - H_2O$,

AII: $H_2O - HF - H_2O - HCl - H_2O$ e simultâneas,

AIII: $H_2O - (HCl + HF) - H_2O$ e perdas (%) massa do material (pó de quartzo) inicial (Teste 7).

CAPITULO V

CONCLUSOES

A caracterização de lascas por difração de raios-X (topografia e goniometria), densidade, inspectoscopia óptica, descritas no Capítulo III, mostram a ocorrência de:

- Defeitos estruturais com fraturas, geminações, contornos de "mosaicos" (tensões), discordâncias e concentrações de inclusões, relativas a graduação das lascas independentemente das jazidas.
- As fraturas, introdução de inclusões e impurezas, ocorrem preferencialmente em planos cristalográficos.

Entretanto, a análise química de impurezas por AAS, mostram que:

- A concentração de impurezas depende das condições geológicas do material, diferindo entre jazidas e com elementos predominantes, como Al, Fe, Na e K, que apresentam uma correlação entre Al-Li e Na-K.

O estudo de inclusões fluidas em lascas de quartzo fornecem informações a partir da observação microscópica, microtermometria e método "Quench - Leach", como:

- A concentração numérica de inclusões varia na faixa de 10^2 a 10^4 inclusões por cm^3 , sendo que as maiores concentrações de inclusões são encontradas nas lascas de graduações terceira e

quarta.

- As inclusões variam em tamanho, número e tipo de fases predominantes. Entre estas destacam-se os tipos: líquido, gasosas (LG), gasosas (G) e líquido gasosas com cristais de saturação (LGM).

- As salinidades e temperaturas de homogeneização são distintas nas três jazidas analisadas, Diamantina-B (LG), Cratêus- α (G) e Cristalândia-X (LGM).

- As impurezas predominantes nas soluções inclusas são: Na, K e Ca e algumas indicações de Fe na região de Cristalândia-X (TO), determinadas por método "Quench - Leach".

- Os resultados da salinidade das inclusões fluidas apresentam boa correlação entre os dados de microtermometria e "Quench - Leach".

Demonstrando que:

- As impurezas podem estar localizadas nas inclusões ou na matriz dependendo do tipo da jazida.

Os testes de lixiviação aquosa e ácida em pós de quartzo, obtidos de lascas de segunda graduação da jazida de Cristalândia-X (TO), mostram que:

1. Na lixiviação aquosa Na e K são removidos instantaneamente, enquanto que a lixiviação ácida remove Al, K e Fe em concentrações dependentes do tempo de lixiviação.

2. O elemento Na não apresenta variações em relação a temperatura e Al é melhor lixiviado a 100 °C (HCl).

3. A remoção de Na e Al não é influenciada pela concentração dos solventes, enquanto que Fe é removido a medida que aumenta a concentração ácida de HCl ou HF. K tem comportamento análogo para HNO₃.

4. Na é removido por HF e HNO₃, Al e Fe por HF e HCl e K por HNO₃ na lixiviação ácida, enquanto que Na, Al, Fe e K são retirados preferencialmente na ordem acima para lixiviação aquosa.

5. Quanto menor o tamanho dos grãos, maior é a eficiência das lixiviações aquosas e ácidas.

6. Etapas sucessivas aquosas após etapas ácidas apresentam bons resultados na lixiviação de Na e Fe.

7. As etapas sucessivas H₂O, HCl-H₂O-HF-H₂O removem Fe em 100 %, K em 90 %, Al em 20 % e Na em 10 %, enquanto que H₂O-HF-H₂O removem e em

100 %, K em 95 % Na em 80 % e Al em 58 %. As lixiviações envolvendo misturas de solventes $H_2O - (HF + HCl) - H_2O$ removem as impurezas em Fe 100 %, Na 88 %, K 100 % e Al em 70 %.

Para os pós provenientes da região de Ouro Fino - Bragança Paulista, verifica-se que:

- Al, Na e K são removidos por HF, enquanto Cl e HNO_3 removem Fe e Mn. Mg não sofre variação.

Com base na análise dos dados obtidos da lixiviação aquosa e ácida, neste trabalho, e aliados a caracterização das lascas e pós de quartzos usados, podemos concluir que, a eficácia do processo de lixiviação é direcionado por:

- Os tipos de espécies contaminantes (impurezas) e sua localização no material (superfície, fraturas, inclusões ou na matriz).
- A solubilidade e "afinidade química" entre as espécies contaminantes e o solvente.

Do ponto de vista prático os resultados sugerem que:

- A lixiviação aquosa pode ser aplicada como primeira etapa em posições intermediárias no processo de purificação, não exigindo tempos

longos para bons resultados, nos casos dos pós utilizados.

- A lixiviação ácida pode ser realizada utilizando-se baixas concentrações na remoção de Na, Al e K, exceto para Fe. As misturas ácidas ($\text{HF} + \text{HCl}$) intercaladas por etapas de lixiviação aquosa apresentaram bons resultados.

Neste trabalho portanto, demonstrou-se a necessidade do conhecimento das propriedades básicas do material para melhor compreensão do processo de lixiviação no pó de quartzo.

ANEXO

Aspectos práticos da análise microtermométrica.

A microtermométrica é uma técnica não destrutiva de análise de inclusões fluidas, baseando-se na observação cuidadosa e reconhecimento de mudanças de fases que ocorrem durante etapas de aquecimento ou resfriamento. Dependendo da composição do fluido, pode envolver fases sólidas, líquidas e gasosas. As temperaturas características de mudanças de fases são relacionadas quando possível a sistema de fluidos (1,2, ou 3 componentes) já definidos a fim de estimar estado PVT X dos fluidos na ocasião do aprisionamento (SHELPHERD, et alii, 1985).

Os sistemas tratados neste trabalho foram: o sistema I ($H_2O - NaCl$), sistema II ($H_2O - NaCl - CO_2$) e sistema III ($H_2O - NaCl - CO_2 - Halita$), típicas as inclusões fluidas em amostras de lascas da região de Diamantina (MG) tipo LG, Cratêus (CE) tipo G e Cristalândia (TO), tipo LGN.

A determinação das temperaturas características relativas as mudanças de fases envolvidas em cada sistema observando o cálculo de salinidade (wt%NaCl) das inclusões estão descritos a seguir:

O sistema I é o sistema binário frequentemente encontrado nas inclusões fluidas, $H_2O - NaCl$. Na Figura A - 1 encontra-se o diagrama de fases (Y vs X ² projeção de um

sistema condensado a 1 atm). (ROEDDER, 1962). A curva de C a E descreve a depressão do ponto de congelamento com a adição de NaCl. As inclusões sempre mostram efeitos de metaestabilidade (ROEDDER, 1971) durante o super resfriamento, portanto as determinações são realizadas durante as fases de aquecimento espontâneo após a retirada do estágio de resfriamento (com N líquido).

A salinidade das inclusões (wt%NaCl) é determinada experimentalmente através da curva de depressão do ponto de congelamento de solução (POTTER, et alii, 1978). O sistema pode ser descrito por:

$$W_s = 1,76958T - 4,2384 \cdot 10^{-2} T^2 - 5,2778 \cdot 10^{-4} T^3$$

$$X = 18,01534 W_s / (18,01534 W_s + 58,4428 (100 - W_s))$$

$$M = 55,50825 X / (1 - X)$$

onde:

W_s = percentagem em peso NaCl na solução (wt%NaCl)

X = fração molar de NaCl

M = Molalidade (moles NaCl/1000 Kg H₂O)

T = Temperatura de congelamento do sólido (°C)

A temperatura do ponto de congelamento da solução é obtida na prática através da Temperatura (TM) como mostra o procedimento apresentado na Figura A - 1, onde uma sequência esquemática do aspecto das inclusões fluidas de baixa salinidade (23,3wt%NaCl) observado ao microscópio ilustra a determinação das temperaturas características associada ao diagrama de fases para o sistema NaCl-H₂O.

Uma inclusão tipo LG à temperatura ambiente com baixa salinidade ($10,0\% \text{wtNaCl}$) é submetida ao resfriamento escrito em linha tracejada no diagrama das fases na sequência de A e B de $T = +20^\circ \text{C}$ passando teoricamente por T_1 (-10°C), T_2 ($-20,8^\circ \text{C}$) e atingindo temperaturas infinitas, no caso -44°C , onde há um súbito congelamento de inclusão, então a unidade de resfriamento (N) é desligada e a inclusão passa a fases de descongelamento com o acréscimo espontâneo de temperatura, nesta etapa são registradas as seguintes temperaturas:

- TFM: Temperatura de fusão do primeiro gelo, correspondendo a temperatura eutética do sistema, no esquema identificado pelo aspecto levemente granular de inclusão caracterizado no diagrama na posição 3.
- TM: Temperatura de fusão do último gelo no esquema identificado pelo desaparecimento do último gelo ou pela movimentação da "bolha" na posição original, caracterizado pela posição 2 no diagrama de fase. A temperatura TM é útil na determinação da salinidade dos fluidos (POTTER, et alii, 1978).

A etapa seguinte, o aquecimento, é realizada entre as posições 1 e B, onde é registrada a temperatura de homogeneização no estado líquido com desaparecimento de "bolha" por volta de $+150 \sim 160^\circ \text{C}$. A temperatura de

homogeneização pode ser utilizada para cálculos de densidade das inclusões (HAAS, 1976). Aplicando o princípio de projeção de isócoras, as informações podem ser usadas na estimativa de condições de PT na ocasião do aprisionamento da inclusão (ROEDDER e BODNER, 1980).

O cálculo da salinidade neste sistema é realizado através de temperatura de fusão de clatratos (T_{M-Cl}). No sistema puro H_2O-CO_2 a fusão do clatrato ocorre a $+10^\circ C$, mas a presença de sais decresce a temperatura de fusão em aproximadamente 20° por 1 mol solução (HOLLISTER e BURRUSS, 1976). A salinidade das inclusões (wt%NaCl) são determinadas experimentalmente através da curva de depressão do ponto de congelamento do sistema $NaCl-H_2O-CO_2$ por Chen, Bozzo, 1975. O sistema pode ser descrito pelas equações; (NICHOLLS, CRAWFORD, 1985):

$$W_s = 0,05286 \cdot (10-T) \cdot (T-29,361)$$

$$X = 18,01534 \cdot W_s / (18,01534 \cdot W_s + 584428 \cdot (100-W_s))$$

$$M = 55,50825 \cdot X / (1-X)$$

$$T = \text{Temperatura de fusão de clatratos } (^{\circ}C) \quad (T_{M-Cl})$$

$$W_s = \text{salinidade (wt\%NaCl)}$$

$$X = \text{fração molar NaCl na solução inclusa.}$$

$$M = \text{Modalidade (moles NaCl/1000 Kg H}_2\text{O)}$$

Para o sistema II $NaCl-H_2O-CO_2$ a curva de depressão do ponto de congelamento em relação de NaCl, foi estimada experimentalmente por Chen, Bozzo et alii, 1975 e é apresentada em uma Figura A-2a comparativo com o diagrama de

fase para o sistema $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (ROEDDER, 1962). Neste sistema a salinidade ($\text{wt}\% \text{NaCl}$) é calculada através da temperatura de fusão de clatratos ($\text{CO}_2 \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$) associado a temperatura do ponto de congelamento da solução para uma determinada salinidade. O procedimento padrão da obtenção das temperaturas características a este sistema está no diagrama esquemático apresentado na figura A-2b, onde associando as seqüências esquemáticas de observação de inclusões fluidas ao microscópio durante os processos de aquecimento e resfriamento em relação as posições marcadas no referido diagrama de Figura A-2a. Na Figura A-2b é descrita a etapa de resfriamento a partir de uma inclusão tipo gasosa (G-Liq < 10%) com concentração de fluidos imiscíveis (CO_2 (l), CO_2 (g), H_2O (l)), a temperatura ambiente (A), onde durante as etapas iniciais há expansão da "bolha" até ocorrerá clatratação (formação de gás hidratado ($\text{CO}_2 \cdot 5 \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$)) chamada "primeiro congelamento" mostrado através um sólido formando uma textura radial centrada na fase líquida CO_2 , os clatratos são incolores e isotrópicos de difícil observação. Na etapa seguinte ocorre o "segundo congelamento", o de fase aquosa, e são observadas irregularidades no formato da fase CO_2 devido o colapsamento dos clatratos, a etapa B descreve o congelamento total, no caso aproximadamente na faixa de $-9.1 \sim -10.2^\circ \text{C}$, onde -10.2°C é formado CO_2 (s). Então é interrompido o resfriamento e inicia-se o aumento espontâneo de T, observando-se as seguintes temperaturas críticas.

- TFM: Temperatura de primeira fusão da fase aquosa

(gelo) que representa o ponto eutético do sistema, observada na etapa 5.

- TM: Temperatura de fusão do último gelo, observado na etapa 4
- TMC1: Temperatura de fusão de clatratos, observado na etapa 3 através do desaparecimento de irregularidades na fase CO_2 . Esta temperatura é utilizada para o cálculo da salinidade para inclusão do sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ por Chen, 1972, Bozzo (1975).
- TMC2: Fusão do primeiro cristal de CO_2 que ocorre a aproximadamente $T = -56.7^\circ\text{C}$ (para sistemas puros) e é observado entre B, etapa 5.

Durante o aquecimento são registradas as temperaturas:

- TM-CO₂: Homogeneização parcial da fase CO_2 , mostrada na etapa 1.
- TH: Homogeneização de inclusão, no caso, para a fase gasosa como mostra a etapa 0.

No sistema III ($\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{NaCl}(s)$) caracterizam as inclusões do Tipo LGM. Além das temperaturas descritas no sistema II, foram observadas as mudanças de fases ocorridas durante o estágio de aquecimento, como mostrado na Figura A-3. Foram registrados em algumas inclusões temperaturas de

homogeneização gasosa de inclusão menores que a temperatura de fusão da halita, sendo que na maioria ocorre a decreptação de inclusões anteriores a temperatura de homogeneização ou da temperatura de fusão total da halita como mostra o esquema na Figura A-3.

A decreptação é facilmente identificada quando a inclusão se torna escura rapidamente, a "bolha" expande na decreptação causando a idéia errônea de homogeneização na fase gasosa. (ROEDDER, 1979).

No sistema H₂O-CO₂ as decreptações ocorrem frequentemente em inclusões com 50wt % CO₂ antes da temperatura de homogeneização em inclusões que tendem a homogeneização no estado líquido devido as pressões internas elevadas (ROEDDER, 1979). Entretanto, outros fatores interferem na decreptação tais como: o tamanho e a forma das inclusões, a localização das inclusões no cristal ou a espessura da amostra e a imperfeição da cicatrização de inclusões (LEROV, 1979) Para esses casos a temperatura de decreptação foi considerada temperatura de homogeneização não definindo-se o estado de homogeneização.

Para cálculo aproximado da salinidade (wt%NaCl) nas inclusões foram feitas aproximações considerando a temperatura de decreptação como temperatura de fusão da halita, através da curva de temperaturas líquidas da halita calculada por Haas (1976).

Neste caso o sistema pode ser descrito por:

(NICHOLLS, CRAWFORD, 1985)

$$W_s = 26.218 + 7.21 \cdot 10^{-7} \cdot T + 1.06 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$$

$$X = 18.01534 \cdot W_s / (18.01534 \cdot W_s + 58.4428 \cdot (100 - W_s))$$

$$M = 55.50825 \cdot X / (1 - X)$$

T = Temperatura de fusão da halita = T
decretação (Td) °C

Ws = percentagem em peso de NaCl (wt%NaCl)

X = fração molar de NaCl

M = molalidade (moles NaCl/1000.H₂O)

As temperaturas de homogeneização das inclusões fluidas foram determinadas na fase líquida para inclusão tipo LG, na fase gasosa para inclusão G. A temperatura de homogeneização é considerada como a possível temperatura mínima de formação dos depósitos (ROEDDER e BODNER, 1980). Na região de Diamantina foram medidas temperaturas de homogeneização (TH) em amostra de cristal facetado com inclusões "precoces" em diferentes posições do cristal. Verifica-se que as temperaturas tendem a decrescer da base do topo do cristal como mostra a Figura A-4 em comparação com um estudo anterior (VERMAKOV, 1957).

Todos os cálculos de salinidade para os 3 sistemas citados foram realizados através de um programa idealizado para das propriedades de inclusões disponível na literatura (NICHOLLS, CRAWFORD, 1965) Neste trabalho o programa foi simplificado apenas para cálculo de salinidade de inclusões.

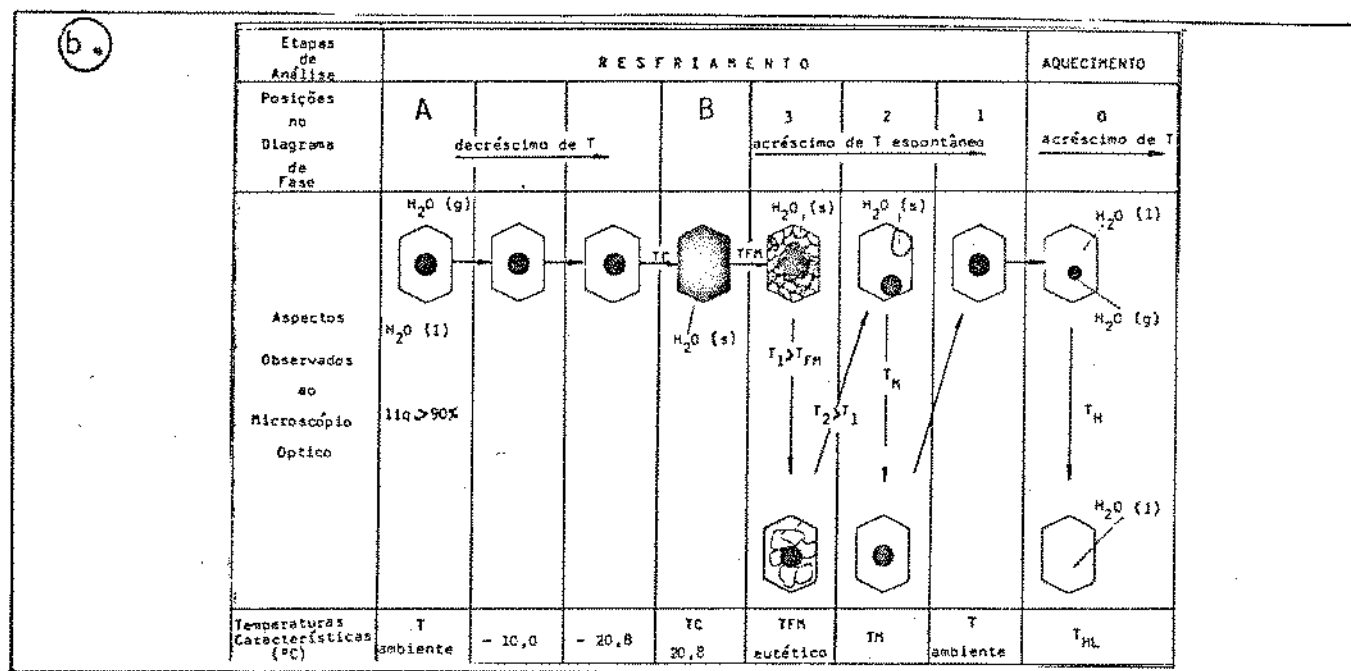
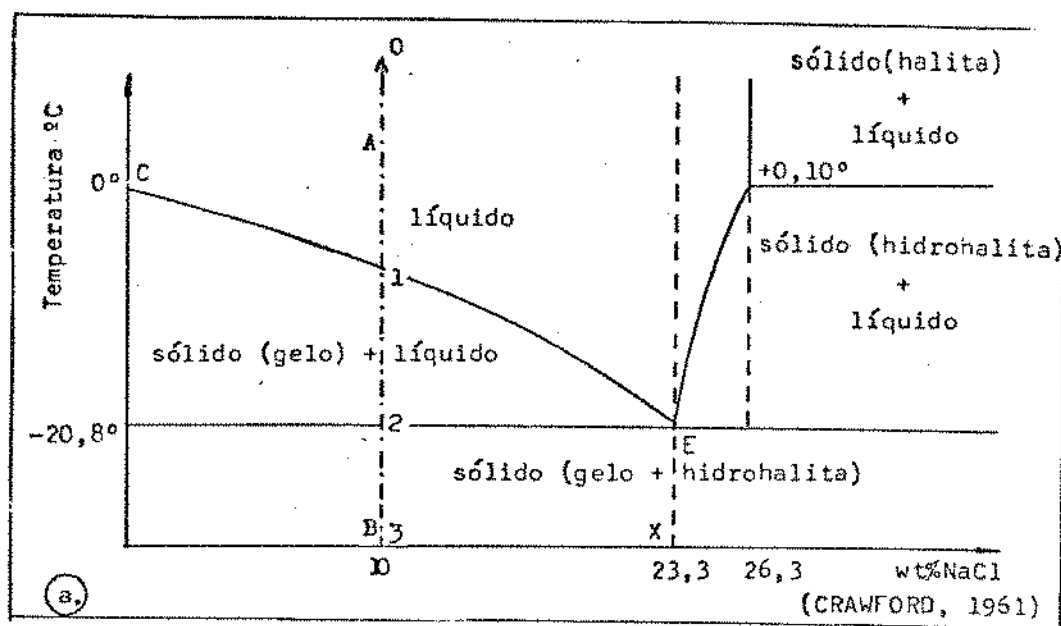


Figura A-1 a. Diagrama de fase H₂O, b. Diagrama esquemático do procedimento microtermométrico para inclusões tipo LG numa amostra da região de Diamantina (MG)

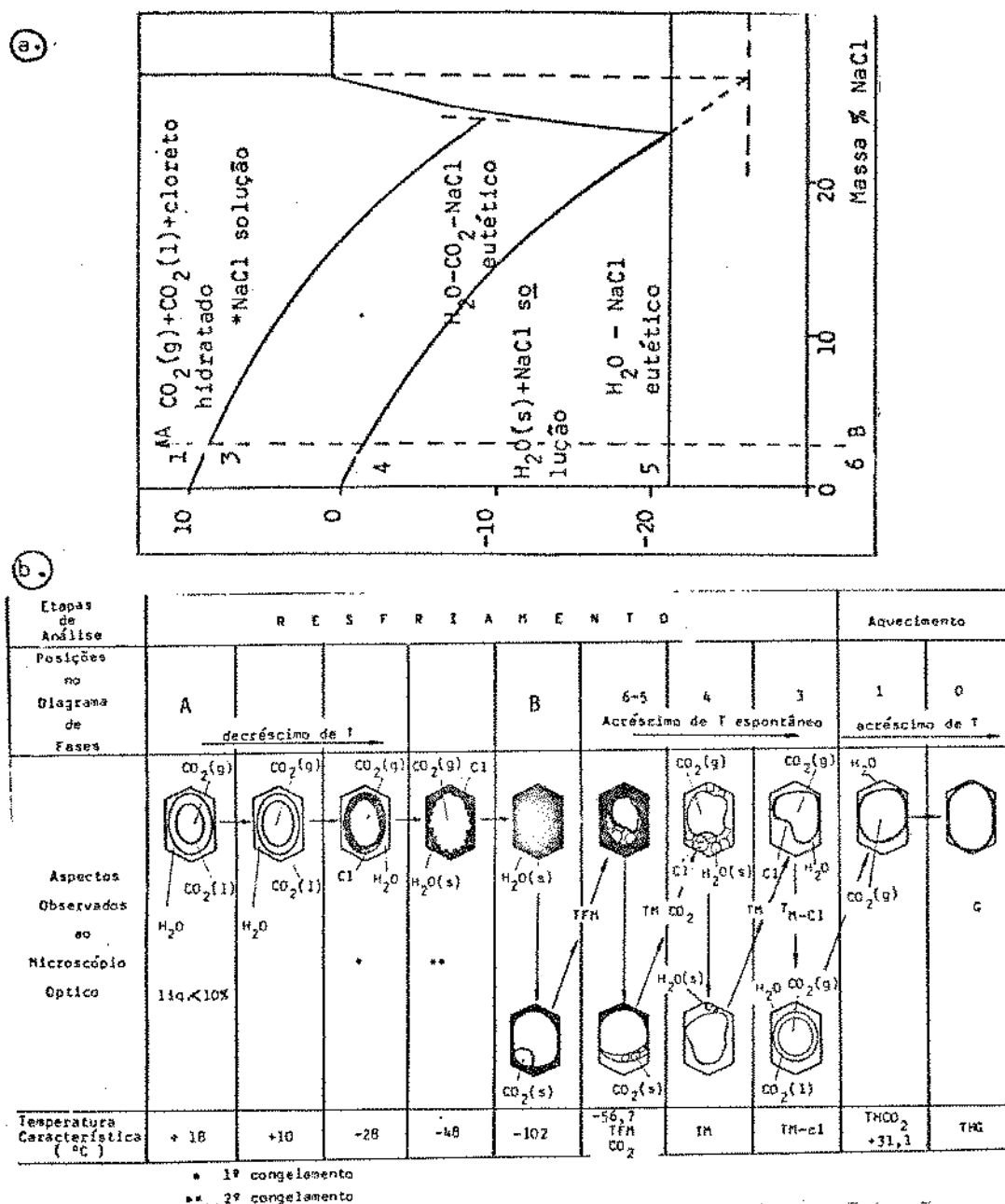


Figura A-2 a) Depressão da temperatura de decomposição do hidrato de CO_2 X NaCl e presença de CO_2 (l) e CO_2 (g). (CHEN, 1972, BOZZO, et alii 1975).
b) Diagrama esquemático do procedimento microtermométrico para inclusões tipo G numa amostra da região de Craterus (CE).

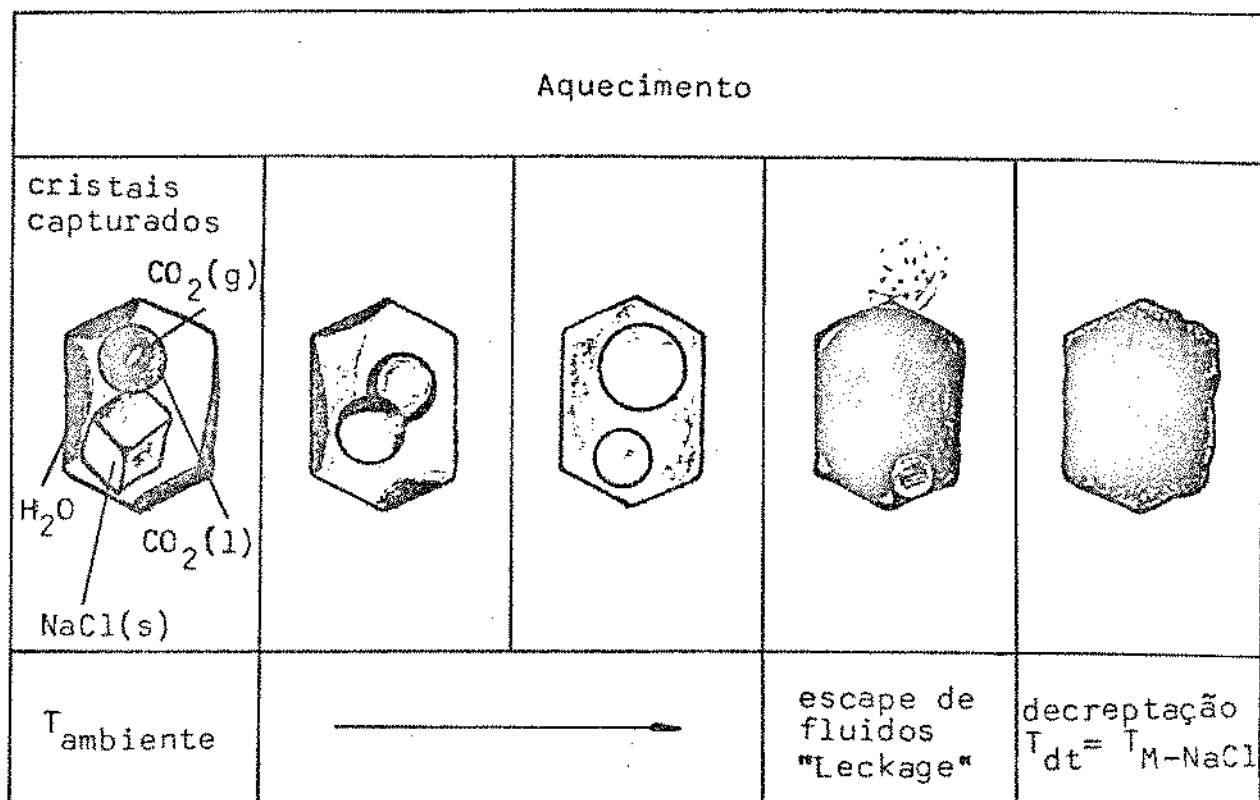
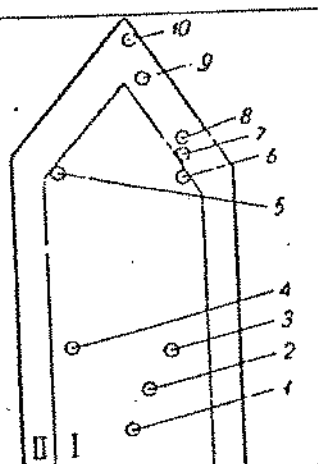


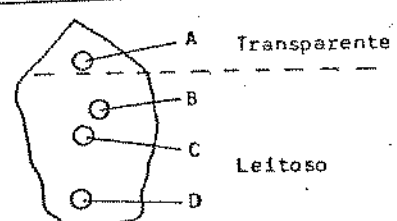
Figura A-3 Diagrama esquemático do procedimento microtermométrico para inclusões tipo LGM da região de Cristalândia (TO).

Variação da Temperatura da solução durante o crescimento dos cristais

Seqüência Esquemática das Zonas no Cristal de Quartzo	Número da Zona	Pontos de Medidas	Temperatura de Homogeneização de inclusões primárias, °C	Tipo de Homogeneização (+)
	I	1	255	I
		2	252	
		3	250	
		4	224	
		5	215	
		6	185	
	II	7	168	I
		8	168	
		9	152	
		10	118	

Yermakov, 1957

(+) Homogeneização líquida

Salinidade e Temperatura de Homogeneização em Cristal Facetado					
Amostra : <u>Diamantina - B</u>					
Inclusões Fluidas					
Tipo - <u>LG</u>					
					
Áreas Analisadas	nº Incl.	% Líquido	T _M (°C)	wt% NaCl	Temp. Homog. TH(L) (°C)
A	2	90	-7,3	10,8	-
B	5	90	-7,4	10,9	137-151
C	12	90	-7,5	11,0	107-151
D	7	90	-7,4	10,9	171-174

Presente
Trabalho, 1989

Figura A-4 Temperatura de homogeneização em inclusões tipo LG em cristal facetado na região de Diamantina (MG).

Referências do Capítulo I

Introdução

Angino, E.E., Billings, G.K. (1972) "Atomic Absorption Spectrometry in Geology", 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam

Arcoverde, L.W. (1987) Quartzo-Sumário Mineral, DNPM-Brasília (ed.), vol.7, 82-83.

Aslanian, S. (1985) Characteristic of vein quartz in some occurrences in SE Bulgaria, Rev. Bulgarian Geol. Soc., Vol. XLVI, P. 2, 193-199

Ballman, A.A., Laudise, R.A. (1963) "Hydrothermal growth. The art and science of growing crystals". Ed. J.J. Gilmar, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 231p.

Cady, W.G. (1946) "Piezoelectricity", 1st ed., N.Y., McGraw-Hill Book Company Inc., 807p.

Coveney, R.M., Kelly, W.C. (1970) Quartz as geobarometer, Mich. Acad., 3(3), 45-56

Dana, J.D., Hurlbut Jr., C.S. (1984) "Manual de Mineralogia", trad. R.R. Franco, Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., RJ.

DNPM-Brasília, (1988), Boletim de preços ; bens minerais e produtos metalúrgicos, Ano XV, n.67.

Fanderlik, I., Dubsky, F. (1981) Angular distribution of scattered luminox flux by inhomogeneities in quartz raw materials, J. Geological Sciences, 17, 127-138

Fenner, C.N. (1913). The stability relations of the silica minerals. Am. Jour. Sci., 36 (214), 331-394.

Franco, R.R. (1981) Brazilian Gemstones. Earth Science Reviews, 17, 207-219.

Fron del, C. (1945) Secondary Dauphine twinning quartz. Am. Min., 30 (5-6), 447-482.

Fron del, C. (1962) "The system of mineralogy", Part III - Silica minerals, 7th Ed., Wiley & Sons, USA.

Fuller C.W. (1972) The determination of iron and copper in high-purity silica by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 62, 261-266.

Gordon, S.G. (1945) The inspection and grading of quartz. Am. Min., 30(5-6), 269-290.

Hummel, D.C.A., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K. (1986) Determinação de densidade em lascas de quartzo. Cerâmica, 32 (202), 269-272.

Hummel, D.C.A., Suzuki, C.K. (1988) Study of quartz lsscas properties for technological applications, Anais 8 CBECIMAT-Congresso Bras. de Eng. e Ciencias dos Materiais., Campinas, 432-435.

Iida, T., Kuroda, H. (1985) Manufacture of fused silica sphere (Denki Kagaku Kogyo K.K.) Jap. Kokai Tokkyo Koho, JP 62-96, 310 [87-96,310](C1.C01B33/1B), 02 May 1987, Appl. 85/236, 367, 24 Oct. 1985, 3 pp (C.A. 107:2014885, 1987)

Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K., Hummel, D.C.A., Shinohara, A.H., Oliveira, V.A.R. (1986) Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz growth. Part I. Lasca study. Proceed. of 40th Annual Symposium of Frequency Control U.S. Army, IEEE, Philadelphia, USA, 35-46.

Iwasaki, F., Iwasaki, H., Suzuki, C.K. (1988) Synthetic Quartz Technology. Part III. Al purification by hydrothermal growth. Anais do 8 CBECIMAT, UNICAMP, Campinas-SP, 447-450.

Johnston Jr, W.D., Butler, R.D. (1946) Quartz crystal in Brazil. Bull. Geol. Soc. America, 57, 601-650.

Kerr, P.F. (1942) Quartzo brasileiro. Um mineral estratégico. Min. Metal., vol.VI, 35, 213-214.

Krynine, P.D. (1946) Microscopic morphology of quartz types. Anais 2 Congresso Pan-Americano de Eng. de Minas e Geologia, Petropolis, vol. III, 35-49.

Leonardos, O.H., Moraes, L.J. (1936) Quartzo. DNPM-serviço fomento da prod. mineral, Avulso n.11.

Mason, B., Moore, C. B. (1982) Principles of geochemistry. John Wiley & Sons, New York, 4 th, 344p.

Mattos Neto, Cel.B.C. (1946) O quartzo e suas aplicações. Min. Metal., vol.VIII, 35, 253-262.

Milovsky, A.V., Kononov, O.V. (1985) "Mineralogy", translated by G.G. Egorov, Mir Publisher Moscow, (1st Ed.) pp. 320

Moraes, L.J. (1933) Quartzo no norte de estado de Minas Geraes. Min. Metalurgia, I(4), 152-154.

Oliveira, V.A.R., Iwasaki, H., Suzuki, C.K., Torikai, D. (1986) Caracterizacao de lascas de quartzo para industrias de alta tecnologia. Parte III. Analise de impurezas por AAS. Ceramica, 32 (202), 285-288.

Patury, S.R. (1944) Cristal de rocha em Sento-Sé, Bahia. Min. Metal. vol.VIII, 43, 41-44.

Roedder, E. (1984) "Fluid inclusions". Reviews in mineralogy 12, Mineral. Soc. Am. (Series Ed. Paul H. Ribbe).

Stoiber, R.E., Tolman, C., Butler, R.D. (1945) Geology of quartz Crystal Deposits. Am. Mineralogyst, 30(5-6), 245-268.

Singer (1926) Z. Elektrochem. 32, 382-395

Suzuki, C.K., Iwasaki, F., Iwasaki, H. (1986) Influência da impureza Al na fabricação de quartzo sintético estudada por topografia e goniometria de raios-x. *Cerâmica*, 32 (202), 263-268.

Suzuki, C.K., Torikai, D. (1988) Estudo de sementes para quartzo sintético. *Anais do 8 Congresso Bras. de Ciencia e Eng. de Materiais, UNICAMP, Campinas-SP*, 436-438.

Suzuki, C.K. (1989) Comunicação pessoal.

Schobbenhaus Filho, C., et alii, Folha Goiás (SD.22)(1975) In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus et al., DNPM, 1984, 416p

Silva, G.G., et alii, (1974) Geologia, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 417

Trindade, C. (1943) O quartzo em Cristalina estado de Goiás. *Min. Metal.*, vol.IV, 36, 267-272.

Tomkereff, S.I. (1942) On the origin of the name "Quartz". *Mineral. Mag.*, 26, 172-178

Walls, R.R. (1929) Rock crystal and diamond pipes in Brazil. *Geol. Mag.*, 66, 111-116.

Wright, F.E., Larsen, E.S. (1909) Quartz as geologic thermometer. *Am. Jour. Sci.*, 27, 421-447.

.....

Referências do Capítulo II

Caracterização Geologica dos Depositos de Quartzo

- Abreu, F.A.M. (1978) O supergrupo Baixo-Araguaia, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 280p
- Arcoverde, W. L. (1989) Comunicação Pessoal
- Barreto, A. (1967) Sumario geológico da região rutífera de Independência, Ceará, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, 1984, 143p
- Braga, A., et alii, (1977) Projeto Fortaleza, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 417p
- Campos, M. et alii, (1976) Projeto Rio-Jaguaribe - Geologia, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 143p
- Campbell, D.F. (1946) Quartz crystal deposits in the state of Goiaz, Brazil, Econ. Geol., 41, 773-799
- Cavalcante, J.C., et alii, (1977) Projeto Sapucaí-Geologia, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 324p
- Constantino, W. (1974) Caracterização tecnologia de algumas rochas eruptivas para extração de feldspato, Tese Livre docência, Dept. Energia Minas - POLI - USP, SP, 133p
- Costa, J.B.C., Gorayeb, P.S.S., Hasui, Y. (1988) Cinturão Araguaia, Anais do Congress Bras. Geol., Belem, 71-92
- Ebert, H. (1968) Ocorrência da facies granulítica do sul de Minas Gerais e adjacentes, em dependência da estrutura orogenética (hipótese sobre sua origem), In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 324p
- Freitas, A.S. (1973) Perfil analítico do quartzo, Bol. DNPM, 20, 14p
- Harder, E.C., Chamberlin, P.T. (1915) The geology of central Minas Gerais, Brazil, Part II, The Jour. of Geology, 23(9) 385-424
- Johnston Jr., W.D., Butler, R.D. (1946) Quartz crystal in Brazil, Bull. Geol. Soc. America, 57, 601-650
- Kerr, P.F. (1942) Quartzo Brasileiro. Um mineral estratégico, Min. Metal., Vol. 6, 35, 213-217

Krauskopf, K.B. (1972) Introdução a Geoquímica II, Trad. Michel Lando e Paulo S.G. Bogus, Peligono - USP(Ed), São Paulo, 311p

Leonardos, O.H., Moraes, L.J. (1936) Quartzo, DNPM-serviço fomento de prod. min. Avulso II

Marinho, J.M.L., Cunha, J.A. (1971) Contribuição ao estudo dos pegmatitos do Ceará, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 143p

Moraes, L.J. (1933) Quartzo no norte do estado de Minas Gerais, Min. Metalurgia, I(4), 152-154

Oliveira J.F., Ribeiro, J.A. (1983) Garimpo de minerais pegmatitos de Solonopole, Ceará, Brasil Min-Energia, DNPM, Garimpo do Brasil, Brasília, MME-DNPM, 305-323

Pflug, R. (1968) Observação sobre a estratigrafia da serie minas na região de Diamantina, Minas Gerais, In "Geologia do Brasil", Eds. Schobbenhaus, et alii, DNPM 1984, 219p

Stoiber, R.E., Talman, C., Butler, R.D. (1945) Geology of quartz crystal deposits, American Mineralogist, 30(5-6), 345-268

.....

Referências do Capítulo III

Caracterização da Quartzo Natural Brasileiro

1. Defeitos e suas estruturas

- Bonse, U.K., Hart, M., Newkirk, J.B. (1966) X-ray diffraction topography. *Advances in X-ray analysis*, vol.10, 01-08.
- Gordon, S.G. (1945) The inspection and grading of quartz, *Am. Mineral.*, 30(5-6), 269-290
- Hummel, D.C.A., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K. (1986a) Determinação de densidade de lascas de quartzo. *Cerâmica*, 32(202), 269-272.
- Hummel, D.C.A., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K. (1986b) Caracterização de lascas de quartzo para as indústrias de alta tecnologia; Parte II: Estudos por medidas de densidade e micrografia óptica. *Cerâmica*, 32(202), 281-284.
- Iwasaki, F., Kurashige, M. (1978) *Jap. J. Appl. Phys.*, 17, 817
- Iwasaki, F., Hummel, D.C.A., Suzuki, C.K., Iwasaki, H. (1986) Caracterização das lascas de quartzo para a indústria de alta tecnologia. Parte I. Estudos por difração de raios-X. *Cerâmica*, 32(202), 277-280.
- Kawai, S., Kiriyama, R. (1970) X-ray double reflection studies on crystal imperfections of natural and synthetic quartzes. *Mem. Inst. & Ind. Res., Osaka Univ.*, 27, 89-98.
- Kohra, K., Yoshimatsu, Y., Shimizu, I. (1962) Direct observations of imperfections in crystals, *Interscience*, 461p
- Lang, A. R. (1959) Studies of individual dislocations in crystal by x-ray diffraction microradiography. *J. Appl. Phys.*, 30(11), 1748-1755.
- Shinohara, A.H., Iwasaki, H., Iwasaki, F., Suzuki, C.K., Torikai, D. (1986) Caracterização ultrassônica de sólidos (Parte I) quartzo natural e sintético. *Cerâmica*, 32(202), 289-292.
- Suzuki, C.K. (1986) Estudo da cristalinidade de um cristal de quartzo por topographia de raios-X. *Cerâmica*, 32(202), 297-302.
- Suzuki, C.K., Torikai, D. (1988) Estudos de sementes para quartzo sintéticos, *Anais do 8a. CBECIMAT, UNICAMP, Campinas*, 436-438
- Suzuki, C.K., Farias, C., Takiya, S.M., Kiss, J. (1986a) Tecnologia de sementes para quartzo sintético, *Cerâmica*, 32(202) 303-306

Suzuki, C.K., Iwasaki, F., Iwasaki, H. (1986b) Influência de impureza Al na fabricação de quartzo sintético estudado por topografia e goniometria de raios-X, *Cerâmica*, 32(202), 263-268

Yasuda, T., Sunagawa, I. (1982) X ray topographic study of quartz crystals twinned according to Japan twin law, *Phys. Chem. Min.* 8. 121-127

Yoshimura, J., Konha, K. (1976) Studies on growth defects in synthetic quartz by x-ray topography. *J. Crystal Growth*, 33, 311-323.

Yoshimura, J., Koishi, Y., Suzuki, C.K. (1985) An x-ray topographic study of the growth textures of natural beryl crystals. *J. Crystal Growth*, 73, 275-288.

2. Analise de Impurezas por AAS

Angino, E.E., Billings, G.K. (1972) "Atomic Absorption Spectrometry in Geology", 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam

Aslanian, S. (1985) Characteristic of vein quartz in some occurrences in SE Bulgaria, *Rev. Bulgarian Geol. Soc.*, Vol. XLVI, parte 2, 193-199

Belt Jr, C.B. (1964) Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for copper and zinc. *Econ. Geol.*, 59, 240-258.

Billings, G.K., Adams, J.A.S. (1964) The analysis of geological materials by atomic absorption spectrometry. *At. Absorpt. Newsl.*, 23, 65-71.

Breton, J., Girardet, C. (1986) Al-M⁺ centers (M=Li,Na,K) in a quartz crystal: Potential surfaces. *Phys. Review B*, 33(12), 8748-8754.

Campbell, D.F. (1946) Quartz crystal deposits in the state of Goias, Brasil, *Econ. Geol.*, 41, 773-799

Chruscinska, T.J. (1984) Trace analysis of quartz by atomic spectrometry. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 29(3), 301-310. (C.A. 102:231010u).

Cohen, A.J., Sumner, G.G. (1958) Relationships among impurity contents, color centers and lattice constants in quartz. *Am. Mineralogist*, 43, 58-68.

Ewing, G.W. (1972) Espectroscopia de chama, *Metodo instrumentais de analise quimica*, Vol. I, 150, 159

Ekenberg, U.A., Robertson, J., Dow, J.D. (1984) Impurity states in SiO₂. *Phys. Review B*, 29(4), 2216-2220.

Fanderlik, I., Dubsky, F. (1981) Angular distribution of scattered luminox flux by inhomogeneities in quartz raw materials, *J. Geol. Science*, 17, 127-138

Fluesmeuer, A.L. (1984) Trace analysis in quartz. (Eagle Picher Ind. Inc., Miami, USA) Report 1984, RADC-TR-8451.

Fron del, C. (1962) "The System of Mineralogy", Part III, Silica Minerals, 7th Ed. John Wiley & Sons, USA

Fraser, D.B. (1986) Impurities and anelastisity in crystalline quartz, In "Physical Acoustics", Vol. V, 59-110, Ed. Mason, W.P., Academic Press

Fuller, C.W. (1972) The determination of iron and copper in high-purity silica by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 62, 261-266.

Hummel, D.C., Suzuki, C.K. (1987) Estimativa do volume de solução de microcavidades e concentração de metais alcalinos em lascas de quartzo, Pro. 32 Congress. Brasileira Cerâmica, Brasília 1987

Illner, E. (1970) Separation of trace amounts of lithium from quartz prior to quantitative flame spectral analysis. Z. Chem., 10, 155-156.

Kats, A. (1962) Hydrogen in alpha quartz, Philips Res. Rept. 17, 133-279

Kano, S., Matsui, F.Z. (1987) Trace elements on their address in Brazilian lascas, J. Jap. Assoc. Mineralogies, Petrologies and Economic Geologies, 82, 299-305

Konno, H. (1969) Trace elements in colorless quartz. Sci. Rept. Tohoku Univ III, 10, 349-357.

Linhares, P.S., Pereira, M.A.S. (1978) Determinação de cálcio e magnésio em silicatos por espectrofotometria de absorção atômica: estudo nas chamas ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. Anais Assoc. Bras. Quím., vol. XXIX(1-2), 55-62.

Nylen, M. (1986) Electronic structure of points defects in α -quartz, J. Solid State Phys., 19, 2403-2417

Nesbitt, S.W. (1966) The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta, 35, 413-420.

Ohlweiler, A.O. (1974) Espectrofotometria de Absorção Atômica" Química Anal. Quant., Vol. 3, 783,789

Ohlweiler, A.O. (1976) Erros e tratamento de dados analíticas, Química Analítica Quantitativa, Vol. I, 327, 369

Oliveira, V.A.R., Iwasaki, H., Suzuki, C.K., Torikai, D. (1986) Caracterização de lascas de quartzo para indústrias de alta tecnologia; Parte III: Análises de impurezas por AAS. Cerâmica, 32(202), 285-288.

Oliveira, V.A.R., Iwasaki, H., Suzuki, C.K. (1987) Estudos de impurezas em lascas de diversas regiões. *Cerâmica*, 32(202), 181-183.

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.

Rubeska, I., Moldan, B. (1965) Determination of magnesium in silicate and carbonate rocks by atomic absorption spectrophotometry. *Acta Chim. Hung.*, 44, 367-371.

Roedder, E. (1984) "Fluid Inclusions", Rev. in Mineralogy 12, Mineral. Soc. Am., (Series Ed. Ribbe, P.H)

Shara, P., Bandyopadhyay, T. (1979) Alpha-quartz 2. Crystal chemistry, and nature and distribution of impurities. *Bull. Mater. Sci.*, 01(2), 79-93.

Stenina, N.G., Bazarov, L.Sh., Shcherbakova, M.Ya., Mashkovtrev, R.I. (1984). Structural State and diffusion of impurities in natural quartz of different genesis. *Phys. Chem. Minerals*, 10, 180-186.

Strelow F.W.E., Toerien, F.Von S., Weinert, C.H.S.W. (1970) Accurate determination of traces of sodium and potassium in rocks by ion exchange followed by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 50, 399-405.

Suzuki, C.K., Iwasaki, F., Iwasaki, H. (1986) Influência de impureza Al na fabricação de quartzo sintético estuda por topografia e goniometria de raios-X, *Cerâmica*, 32(202), 263-268

Trend, D.J., Slavin, W. (1964) Determination of various metals in silicates samples by atomic absorption spectrophotometry. *At. Absorpt. Newsl.*, 03, 118-125.

Walsh, J.L. (1977) Interferences in the determination of titanium in silicate rocks and minerals by flame atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, 102, 972-976.

Van Loon, J.C. (1968) Determination of aluminium in high silica materials. *At. Absorpt. Newsl.*, 07(01), 3-4.

3. Inclusões Fluidas

Cameron, E.N., Rowe, B., Weis, P.L. (1953) Fluid inclusions in beryl and quartz from pegmatites of the Middletown district, Connecticut. *Am. Mineral.*, 38, 218-262.

Crhyssoullis, S., Wilkinson, N. (1983) High silver content of fluid inclusions in quartz from Guadaluca granite, San Luis Potosi, Mexico; A contribution to ore genesis theory, *Econ. Geol.*, 78, 302-318

- Fyfe, W.S., Price, N.J., Thompson, A.B. (1978) "Fluids in the Earth's Crust", *Developments in Geochemistry* 1, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam
- Haas Jr., J.L. (1971) The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Econ. Geol.*, 66, 940-946.
- Ingerson, E. (1947) Liquid inclusions in geologic thermometry. *Am. Mineral.*, 32(7-8), 375-388.
- Leroy, J. (1979) Contribution à l'étude du zonage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrepitation, *Bull. Minéral.*, 120, 584-593
- Nash, J.T., Theodore, T.G. (1971) Ore fluids in the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada. *Econ. Geol.*, 66, 385-399.
- Newhouse, W.H. (1932) The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals. *Econ. Geol.*, 7, 419-436.
- Ramboz, C., Pichavant, M., Weisbrod, A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes, Use and analysis fluid inclusion data, II. Interpretation of inclusion data in terms of immiscibility, *Chem. Geol.*, 37, 29-48
- Roedder, E. (1958) Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals. *Econ. Geol.*, 53(3), 235-269.
- Roedder, E. (1962a) Ancient fluids in crystal. *Sci. Amer.*, 207, 38-47.
- Roedder, E. (1962b) Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. *Econ. Geol.*, 57, 1045-1061.
- Roedder, E. (1963a) Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. *Econ. Geol.*, 58(2), 167-211.
- Roedder, E. (1963b) Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range. *Econ. Geol.*, 58, 353-374.
- Roedder, E. (1967) Fluid inclusions as samples of ore fluids, In "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", 1st Ed. Ed. H.L. Barnes, New York: Holt, Rinehart and Winston,
- Roedder, E. (1971a) Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. *Econ. Geol.*, 66, 98-120.
- Roedder, E. (1971b) Metastability in fluid inclusions. *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue*, 3, 327-334.
- Roedder, E. (1984) Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12., Mineral. Soc. Am. (S. Ed.: Paul H. Ribbe).

Santosh, M. (1984) Nature of ore fluids in the Odara rare metal pegmatite, Kerala, India. N. Jb. Miner. Mh., 6, 241-250.

Santosh, M. (1986) Ore fluids in the auriferous champion reef of Kolar, South India. Econ. Geol., 81, 1546-1552.

Shepherd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. (1985) A practical guide to fluid inclusion studies., Blackie & Son Ltda, London.

Shinohara, A. H. (1988) Trace elements and their address in ungraded Brazilian lascas from different localities . Report presented at Tohoku University, Sendai- Japan.

Sorby, H.C. (1858) Microscopical structure of crystals. Quart. Jour. Geol. Soc. London, 14, 453-500, Plates (1-4).

Sugaki, A., Kojima, S., Shimada, N. (1988) Fluid inclusion studies of the polymetallic hydrothermal ore deposits in Bolivia. Mineral. Deposita 23, 9-15.

Studemeister, P.A., Kiliyas, S. (1987) Alteration pattern and fluid inclusions of gold-bearing quartz veins in archean trondhiemite near Wawa, Ontario, Canada, Econ. Geol., 82, 429-439

Takenouchi, S. (1962) Polyphase inclusions in the quartz from Taishu mine, Nagasaki Prefecture, Mining. Geol., (Japan), 12, (55), 294-297

Touret, J. (1977) The significance of fluid inclusion in metamorphic rocks, In "Thermodynamics in Geology", Ed. D.G. Fraser, D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, The Netherlands, 203-227

Yermakov, N.P. (1957) Importance of fluid inclusions in minerals to the theory of ore genesis and study of the mineral forming medium. Int. Geol. Rev., 3(7), 575-585.

.....

Referências do Capítulo IV

Purificação do Pó de Quartzo por lixiviação Aquosa e Ácida

- Aulich, H.A., Essenreth, K.H., Uskacl, H.P. (1984) New method to prepare high purity silica, J. Mater. Sci., 19, 1710-1717
- Bakun-Czubarow, N. (1969) The purification of quartz raw materials, Przegl. Geol., 17(11) 576-8 (C.A. 103350e, 72, 1970)
- Bajdala, P., Mueller, S., Schuman, B. (1980) Purification of quartz raw materials. (Akademie der Wissenschaften der DDR) Ger. (East) DD160,970 (C1.C03C3/06), 11 Jul 1984, Appl. 219,305, 27 Feb 1980; 7pp (C.A. 102:83306c, 1985)
- Bajdala, P., Mueller, S., Fischer, K., Berger, G. (1984) Highly pure silicon dioxide charge for silica glass, (Akademie der Wissenschaften der DDR) Ger. (East) DD160,969 (C1.C03C3/06), 17 Jul 1984, Appl. 219,304, 27 Feb 1980; 11p. (C.A. 102:83304a, 1985)
- Breton, J., Girardet, C. (1986) Al-M⁺ centers (M=Li, Na, K) in a quartz crystal; Potential surface, Phys. Rev. B, 33(12), 8748-8754
- Campbell, D.F. (1946) Quartz crystal deposits in the state of Goias, Brazil, Econ. Geol., 41, 773-799
- Cracium, M., Berna, S., Orascu, I., Mitrea, C. (1985) Purification of quartz for optical glass, (Institutul de Cercetari si Proiectari Tehnologii Sticla si Ceramica Fina) Rom. RO 92,745(C1.C03C1/100), 30 Oct 1987, Appl. 119,232. 20 Jun 1985; 6pp (C.A. 109:97691f, 1988)
- Dlugosz, W., Ociepa, Z. (1978) Dressing of ground vein quartz by floatation., Szklo Ceram. 29(12) 329-31, (C.A. 91:8604z, 1979)
- Epstein and Kosterine (1939) Compositions of solutions saturated with HNO₃ + KCl, In "Solubilities - inorganic and metallic-organic compounds", Series A, Vol. II, Ed. William, F.L. American Chemical Soc. - Washington DC (1965)
- Fernandes, J.R., Torikai, D., Iwasaki, H., Suzuki, C.K. (1989) Estudo de geração de cracks em lascas de quartzo por quench. Apresentado ao 33 Congresso Brasileiro de Cerâmica - Serra Negra - SP
- Hunt, J. (1963) "Metal ions in aqueous solutions", W.A. Benjamin, Inc., New York, 123p
- Iida, T., Kuroda, H. (1985) Manufacture of fused silica sphere. (Denki Kagaku Kogyo K.K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-96,310 [87-96,310] (C1.C01B33/18), 02 May 1987, Appl. 85/236,367, 24 Oct 1985, 3pp (C.A. 107:201488s, 1987)

Ismatov, A.A., Il'ganaev, V.B., Begazitova, S.S. (1988) Beneficiation of quartz sand from the Maisk deposit., Dokl. Akad. Nauk UzSSR, (1), 42-3 (C.A. 109:114806s, 1988)

Iwasaki, H., Iwasaki, F., Oliveira V.A.R., Hummel, D.C., Shinohara, A.H. (1986) Characterization of Brazilian lascas from various regions and their use for synthetic quartz growth, Part I, Lasca study, Proc. 40th Annual Symp. Freq. Cont. IEE - Philadelphia, 39-46

Jung, L. (1985) Modified close fraction batch process for purification of silicon dioxide. Eur. Pat. Appl. EP219,840 (C1,C01B33/12), 29 Apr 1987, US Appl. 789,646, 21 Oct 1985, 11pp (C.A. 107:61521v, 1987)

Komarova, L.A., Timokhin, A.R. (1987) Use of ammonium befluoride for the beneficiation of quartz raw material., Steclo Keram., (6), 13-15 (C.A. 107:159898y, 1987)

Lazarev, V.B. (1974) Fine purification of a quartz raw material. (Moscow Mining Institute) Patent USSR 423,852 (C1, C016) 15 April 1974, Appl. 1.782.269, Appl. 10 May 1972 From Otkrytya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, 1974, 51(14), 75. (C.A. 123801s, 81, 1974)

Lenge, N.A. (1969) "Handbook of Chemistry", 10th Ed. Mac Grow-Hill Inc.

Malquori (1928) Solubility of potassium chloride in hydrochloric acid solutions, In "Solubilities - inorganic and metallic-organic compounds", Series A, Vol. II, Ed. William, F.L. American Chemical Soc. - Washington DC (1965)

Muskalyuk, A.A. (1971) Use of an aqueous extract method for studying the composition of inclusion in minerals., Tr. Vses. Nauch-Issled. Inst. Sin. Miner. Syr'ya, 14, 102-6 (C.A. 126730s, 78, 1973)

Mueller, S., Schroeder, M., Hadan, M. (1978) Purification of quartz raw materials. (Akademie der Wissenschaften der DDR) Ger. (East) DD160,967 (C1,C03C1/00), 1 Jul 1984, Appl. 206,063, 16 Jun 1978; 11p. (C.A. 102:83305b, 1985)

Oliveira, V.A.R., Iwasaki, H., Suzuki, C.K., Torikai, D. (1986) Caracterização de lascas de quartzo natural para as indústrias de "Alta Tecnologia", Parte III, Analise de impurezaa por AAS< cerâmica, 32(202), 285-288

Orlova, L.M. (1971) Determination of alkali-metals in trace inclusions of quartzes by aqueous extracts from small batches., Tr. Vses. Nauch. - Issled. Inst. Sin. Miner. Syr'ya, 14, 170 -1 (C.A. 79291n, 78, 1973)

Popov, E., Gutsov, S. (1971) Removal of iron from Bulgarian vein quartz and the production of special glass from it. God. Vissh. Khimikotekhnol. Inst., Sofia, 18(1), 1-11, (C.A. 35492r, 79, 1973)

Pironkov, S., Kameniv, I., Karamanov, Zh., Stoicheva, V. (1974) Benefication of Elenovo deposit vein quartz in order to obtain a concentrate for the production of quartz glass, Sb. Tr. Nauchnoizsled, Proekt. Inst. Rudodoiv Obogat., Obogat. 11(11) 77-89, (C.A. 139994t, 81, 1974)

Samoilov, Yu.A., Tashker, E.M., Churbakov, V.F. (1968) Removing solid mineral and film impurities from granulated quartz. Issled. Khim. Gorn. Porod, 94-8, Ed. by M.A. Menkovskii, Izd. "Nedra", Moscow (C.A. 14623v, 74, 1971)

Safronov, G.M., Churbakov, V.F., Popov, V.V., Lepkov, A.A. (1970) Purification of quartz raw material. (Kurnakov, N.S., Institute of General and Inorganic Chemistry) Patent USSR 285,908(Cl. C01b, C03C), 10 Nov. 1970, Appl. 15 Oct. 1968; From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovaznye Znaki, 19780, 47(34), 20. (C.A. 8035j, 75, 1971)

Safronov, G.M., Popov, V.V., Kashkurov, K.F., Motin, P.E., Batog, V.N., Voroshilov, I.L., Churbakov, V.F. (1975) Removing impurities from quartz raw material. (Kurnakov, N.S. Institute of General and Inorganic Chemistry) Patent USSR 479,728 (Cl. C01b, B01j) 05 Aug. 1975, Appl. 1,872,390, 18 Jan. 1973, From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1975, 52(29), 72 (C.A. 84:24812b, 1976)

Sakurada, T., Tan, G., Kimura, H., Sakikubo, K. (1979) Purification of quartz raw glass material. (Toshiba Ceramics Co. Ltd.) Jpn Kokai Tokkyo Koho, 79,120,614 (Cl. C03C1/00), 19 Sept. 1979, Appl. 78/28,058, 11 Mar. 1978; 3pp (C.A. 92:27330u, 1980)

Sorg, W., Struebel, G. (1983) Treatment of high-grade silicon dioxide raw materials using hydrothermal diffusions., Sprechsaal 116(7) 584-8 (ger) (C.A. 99:75550g, 1983)

Sacher, Leo K. (1984) Products suitable for producing fused quartz and the use of this product for growing piezoelectric crystals, Ger. offen. DE 3,410,200 (Cl. C03B20/00), 26 Sep 1985, Appl. 20 Mar 1984; 11pp (C.A. 104:13336e, 1986)

Seidell, A. (1965) Solubilities inorganic and metallic-organic compounds, Vol. II, Ed. William, F.L., American Chemical Soc., Washington DC, (1965)

Septimiu, B., Cracium, M. (1985) Purification of quartz for technical glass used for laser, (Institutul de Cercetari si Proiectari Tehnologii Sticla si Ceramica Fina) Rom. RO 92,746 (Cl. C03C1/02), 30 Oct 1987, Appl. 119,233, 20 Jun 1985, 5pp (C.A. 109:97692g, 1988)

Shara, P., Bondyopadhyay, T. (1979) Alpha-quartz 2, Crystal chemistry and nature and distribution of impurities, Bull. Mater. Sci., 01(2), 79-93

Shultz, D.J. (1980), The effect of hydrofluoric acid on Quartz shape - Fourier grain shape analysis, J. Sedim. Petro., 50, 644-645

Spadaro, A.C. (1988) Cromatografia por troca iônica, In Introdução a Metodos Cromatograficos, Coord. H. Collins e Giberto Leite Braga. 3 ed., Editoria da UNICAMP, 89-115

Tashker, E.M., Nyussik, Ya.M., Khetchikov, L.N., Dorogovin, B.A., Fel'dman, E.B. (1972) Purifying mineral raw material. (All Union Scientific-Research Institute for the Synthesis of Mineral Raw Materials) Patent USSR 355,553 (Cl. G01n), 16 Oct. 1972, Appl. 06 Aug. 1969, From Otkrytiya, Ozobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1972, 49 (31) (C.A. 86690v, 78, 1973)

Togan, D., Orascu, I., Doragomir, G. (1981) Preparation of the Uricani quartz utilized for producing optical glass., Ind. Usoara, 28(3) 121-5, (Rom) (C.A. 96:73405c, 1981)

Torikai, D., Suzuki, C.K., Iwasaki, H., Fernandes, J.R. (1989) Estudo de um processo de obtenção de pó de quartzo apartir de lascas, Apresentado ao 33 Congresso Brasileiro de Cerâmica - Serra Negra - SP

Volkeva, E.M., Yumatov, A.I., Kalinin, N.A., Rogozina, N.N. (1983) Purification of quartz raw material, Patent USSR SU 992,431 (Cl. C03B1/00), 30 Jan. 1983, Appl. 3,312,323, 29 Jun. 1981. From Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 1983(4), 95 (C.A. 98:220715a, 1983)

Yoshiyagawa, M., Ikeda, Y. (1974) High pure quartz powder. (Nippon Steel Glass Co. Ltd.) Japan Kokai 76 28,596 (Cl C01B33/12), 10 Mar. 1976, Appl. 74/101,638, 03 Sept. 1974, 3pp (C.A. 85:35183u, 1976)

.....

Referências - Anexo

Aspecto pratico de microtermometria.

- Crawford, M.L. (1961) Phase equilibria in aqueous fluid inclusions, Short Course Handbook B, Mineral. Assoc. Canada
- Haas Jr., J.L. (1971) The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. Econ. Geol., 66, 940-946.
- Hollister, L.S., Burruss, R.C. (1976) Phase equilibria in fluid inclusions, Mineral. Mag., 42, 407-408
- Leroy, J. (1979) Contribution à l'étude du comportement des fluides lors de leur décompression, Bull. Minéral., 120, 584-593
- Nicholls, J., Crawford, M.L. (1985) Fortran programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions, Computers & Geosciences, 11(5), 619-645
- Potter II, R.W. (1978) Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. Econ. Geol., 73, 284-285.
- Roedder, E. (1962) Studies of fluid inclusions I: Low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage. Econ. Geol., 57, 1045-1061.
- Roedder, E. (1971) Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. Econ. Geol., 66, 98-120.
- Roedder, E. Bodnar, R.J. (1980) Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. Earth Planet. Sci., 8, 263-301.
- Shepherd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. "Practical Guide to Fluid Inclusion Studies", Blackie, Glasgow, (1985) 239p
- Yermakov, N.P. (1957) Importance of fluid inclusions in minerals to the theory of ore genesis and study of the mineral forming medium. Int. Geol. Rev., 3(7), 575-585.
-

GLOSSARIO

(Capítulo II)

Anatexia : Processo pelo qual se dá a recomposição de elementos, provenientes de uma rocha desagregada ou metassomatizada, para outra rocha ígnea, desde que este processo se desenvolva profundamente no interior da crosta. Refusão de rochas preexistentes, pela incorporação ao magma.

Amblygonita : $(Li,Na) (AlPO_4) (F,OH)$.

Berilo : $Be_3 AlSi_6O_{18}$.

Calcita : $CaCO_3$

Columbita : $(Fe,Mn) (Cb,Ta)_2O_6$

Feldspato : Nome geral para um grupo de minerais abundantes.

Ellipsos : Ligada estruturalmente aos xistos argilosos dos quais distingui-se por uma estrutura cristalina visível a olho nu. Composição essencial quartzo e mica.

Gnaisses : rocha feldspática xistosa nitidamente cristalina, onde quartzo é reconhecido macroscopicamente.

Granito : rocha constituída essencialmente de feldspatos e quartzo.

Limonita : $2Fe_2O_3.3H_2O$.

Mica : Silicato de Alumínio, Potássio, Sódio, acidentalmente Lítio, muitas vezes com Magnésio e Ferro.

Mica-xistos : xisto micáceo, onde os elementos essenciais são mica e quartzo. Ausência de feldspatos.

Migmatites : termo aplicado a rochas compostas tal como o gnaisses produzidos pela injeção de magma granítico entre as lâminas de formação xistosa.

Eklogênese : processo ultra metamórfico de regeneração de magma em profundidade, implicando misturas e fusão completa de rochas.

Eclogite : agregado cristalino, ocorrendo em forma de massa lenticular, atravessando gnaisses ou rochas similares, que foram sujeitas a diferentes movimentos e grandes profundidades dentro da crosta da terra, enquanto estavam em estado potencial. Seus constituintes minerais essenciais são os mesmos das rochas onde ocorrem. São porém de granulação maior.

Esferita : FeS_2 .

Quartzitos : arenitos metamorfizados em que o cimento que ligava os grãos de areia e que também eram de sílica, e se recristalizou.

Supracrustal : rocha magmática efusiva consolidada na parte superior da crosta terrestre.

Tantalita : $(Fe, Mn) Ta_2O_6$.

Turmalina : $(Na, Ca) (Li, Mg, Al) (Al, Fe, Mg)_6$.

Xistos : rocha metamórfica foliada, cujas camadas são mineralogicamente semelhantes e cujos minerais são visíveis a olho nu.

(*) Ferreira, J.B. (1980) Dicionário de Geociências. Fundação Gorceix, Ouro Preto, 550p.

O quadro a seguir resume os ciclos tectônicos e, os eventos (ou ciclos) termotectônicos e os limites adotados para unidades cronogeológicas (ALMEIDA e HASUI, 1984).

IDADES Ma	EVENTOS TERMO- TECTÓNICOS	CICLOS TECTÔNI- COS	UNIDADES CRONOGEOLÓGICAS						
			CARTA GEOLÓGICA DO BRASIL AO MILIONÉSIMO		ADOTADA				
					EON	ERA	PERÍODO		
400			PALEOZOICO	O	FANEROZOICO	PALEOZOICO	ORDOVICIANO		
450				Є				CAMBRIANO	
570	BRASILIANO	BRASILIANO	PRÉ-CAMBRIANO	A	PROTEROZOICO	SUPERIOR			
680								--- ? ---	
1000	URUAQUANO	URUAQUANO		B		MÉDIO			
1300		--- ? ---							
1800	TRANSAMA- ZÔNICO	TRANSAMA- ZÔNICO		C		INFERIOR			
2100		--- ? ---							
2500				D	ARQUEANO				
2600	JEQUIÊ	JEQUIÊ							
2900		--- ? ---							
3300	?	?							
> 3300?									

Unidades Cronoestratigráficas, Eventos ou Ciclos Termotectônicos e Ciclos tectônicos (Almeida, F. F. M., Hasui, Y. (1988) O pré-cambriano do Brasil. Edgar Blucher, São Paulo, 04).

LINHAS DE PESQUISAS DECORRENTES DESTE TRABALHO:

. Caracterização básica:

- * Continuidade do estudo da localização e quantificação de impurezas em quartzo de várias regiões brasileiras.
- * Caracterização geológica dos depósitos de quartzos estéreis no Brasil.

. Purificação:

- * Verificação da eficiência do processo de purificação por lixiviação para outros pós obtidos a partir de quartzo de jazidas com diferentes características geológicas, assim como a utilização de outros solventes.

. Aplicação:

- * Estudo da influência de impurezas e tipos de inclusões fluidas presentes em pós de quartzo na formação de bolhas em quartzo fundido.