



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS – IG

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS – DGRN



Rogério Marcon

RA 963200

**Aplicações da Difratometria de Raios X e
Método de Rietveld (RQXRD) na classificação de
rochas ígneas e na caracterização mineralógica de
minérios auríferos da Província Aurífera de Alta
Floresta (MT)**

UNICAMP

CURSO DE CIÊNCIAS DA TERRA – MODALIDADE GEOLOGIA

– Campinas (SP) –

Agosto de 2010



201020759

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS	
N.º CHAMADA <u>13226</u>	
V. _____	EX. _____
TOMBO BC/ <u>2054</u>	
TOMBO IG/ _____	
PROC. <u>16.124.10</u>	
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO <u>R\$11,00</u>	
DATA <u>14/10/10</u>	
N.º CPD _____	

cad. tit 772481

Rogério Marcon RA963200

**Aplicações de Difractometria de Raios X e
Método de Rietveld (RQXRD) na classificação de
rochas ígneas e na caracterização mineralógica de
minérios auríferos da Província Aurífera de Alta
Floresta (MT)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

GE001 TURMA A

*Trabalho de Conclusão de Curso
(TCC) apresentado ao Instituto de
Geociências da Universidade Estadual de
Campinas (UNICAMP), como parte dos
requisitos obrigatórios à obtenção do título
de bacharel em Geologia.*

- Orientador -
Prof. Dr. Roberto Perez Xavier (UNICAMP)

- Co-orientador -
Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Agosto de 2010 - Campinas (SP)

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado como trabalho final do curso de Geologia pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foi defendido no Instituto de Geociências e avaliado em 5 de Agosto de 2010, pela banca examinadora.

Orientador:

Prof^o. Dr. Roberto Perez Xavier

Co-Orientador:

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica

– BANCA EXAMINADORA –

Membro I: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Membro II: Prof^a. Dr^a. Lena Virgínia Soares Monteiro

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelo apoio e constante colaboração durante os anos da graduação. Agradeço também aos professores do Instituto de Geociências em particular ao Prof. Dr. Roberto Perez Xavier e Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica pela orientação e ao Rafael Rodrigues Assis pelo apoio na obtenção de material e pelo companheirismo.

RESUMO

Os trabalhos de Hugo Rietveld no final da década de 60 em técnicas matemáticas aplicadas à difratometria de nêutrons e raios X permitiram que esta última ganhasse o caráter quantitativo e se transformasse em uma das mais importantes técnicas de identificação e quantificação de fases em materiais cristalinos. Neste trabalho aplicou-se a difratometria de raios X e o método de refinamento de Rietveld (Rietveld Quantitative X Ray Diffraction - RQXRD) para a classificação de rochas ígneas da Província Aurífera de Alta Floresta (PAAF) no norte do Estado de Mato Grosso e na identificação e quantificação de fases minerais nos minérios extraídos nesta região. Os resultados referentes à classificação modal foram comparáveis aos efetuados por microscopia óptica, observando-se uma concordância da ordem de 80 a 90 %. Os minérios foram analisados e as composições mineralógicas foram estimadas pelo mesmo método. Uma série de amostras representativas de setores distais e proximais da mineralização de Au - metais de base selecionadas ao longo de um furo de sondagem do depósito Francisco foram submetidas a RQXRD, o que permitiu a caracterização das alterações hidrotermais, sobretudo a zona mineralizada afetada por forte alteração sericítica. Os difratogramas mostram as variações nos teores e os produtos das reações bem como os minerais de minério presentes na forma de sulfetos.

INTRODUÇÃO

A Difratometria de Raios X (DRX) é uma conhecida e importante ferramenta analítica na caracterização mineralógica de amostras geológicas desde a descoberta do fenômeno de difração por Bragg e Laue no início do séc. XX. Em particular a difratometria de pó, aliada a métodos matemáticos de refinamento embasados em redução aos mínimos quadrados, permite obter tanto a composição como as concentrações em porcentagem em peso das fases constituintes de uma determinada amostra geológica. A DRX pode ser empregada na identificação de novos minerais, classificação modal de rochas ígneas, identificação de minerais de minérios, solos, sedimentos, poeiras

minerais, material particulado em suspensão, determinação do alinhamento de grãos (textura) de materiais policristalinos, orientação cristalográfica exata de materiais mono-cristalinos e propriedades micro-estruturais (i.e. tamanho de cristalito, distribuição granulométrica, micro-deformações, relação entre a fração amorfa e cristalina). Nesse contexto, a DRX e o método de Rietveld (Rietveld 1969) também podem ser aplicados a estudos metalogenéticos como complemento da petrografia de zonas mineralizadas, especialmente em casos de forte alteração hidrotermal das rochas encaixantes do minério e/ou forte cominuição que dificultam a identificação das fases minerais ao microscópio.

Neste trabalho aplicou-se a técnica de Difratomia de Raios X para subsidiar os estudos petrográficos, auxiliando na classificação de rochas graníticas e vulcânicas do setor leste da Província Aurífera de Alta Floresta (PAAF) e na caracterização mineralógica das zonas de alteração hidrotermal e do minério de diversos depósitos auríferos associados a essas rochas. O estudo das rochas graníticas e vulcânicas do setor leste da PAAF e das mineralizações auríferas que hospedam encontra-se atualmente em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa em Evolução Crustal e Metalogênese do IG/UNICAMP. Essa província da região norte do Estado do Mato Grosso localiza-se na porção sul do Cráton Amazônico, onde configura uma área alongada na direção W-NW limitada a norte pelo gráben do Cachimbo, que a separa da Província Aurífera do Tapajós, e a sul pelo gráben dos Caiabis (Dardenne & Schobbenhaus 2003)

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Difratomia de Raios X

A Difratomia de Raios X (DRX) é uma poderosa técnica analítica freqüentemente usada para identificação de fases de materiais cristalinos e pode fornecer informações sobre as dimensões da célula unitária. No caso da difratometria de pó, uma das variantes da técnica, o material a ser analisado é finamente pulverizado, homogeneizado e a composição média da amostra determinada.

A difratometria bem como a sua técnica complementar a Fluorescência de Raios X, estão fundamentadas na descoberta de Max Von Laue, em 1912, de que as substâncias cristalinas podem atuar como uma rede de difração tridimensional para algumas radiações, em particular os raios X que têm comprimento de onda comparável às dimensões das estruturas cristalinas da maioria dos materiais sólidos.

A DRX baseia-se na interferência construtiva de raios X monocromáticos incidentes sobre um material cristalino. Estes raios X são gerados por um tubo de raios catódicos com alvo metálico, geralmente o cobre, filtrados, colimados e direcionados para a amostra dispersa em um plano suporte.

A interação entre o feixe incidente e a amostra produz uma interferência construtiva e um feixe difratado em uma direção quando as condições satisfazem a lei de Bragg : $(n\lambda = 2d \sin \theta)$ (Cullity 1978).

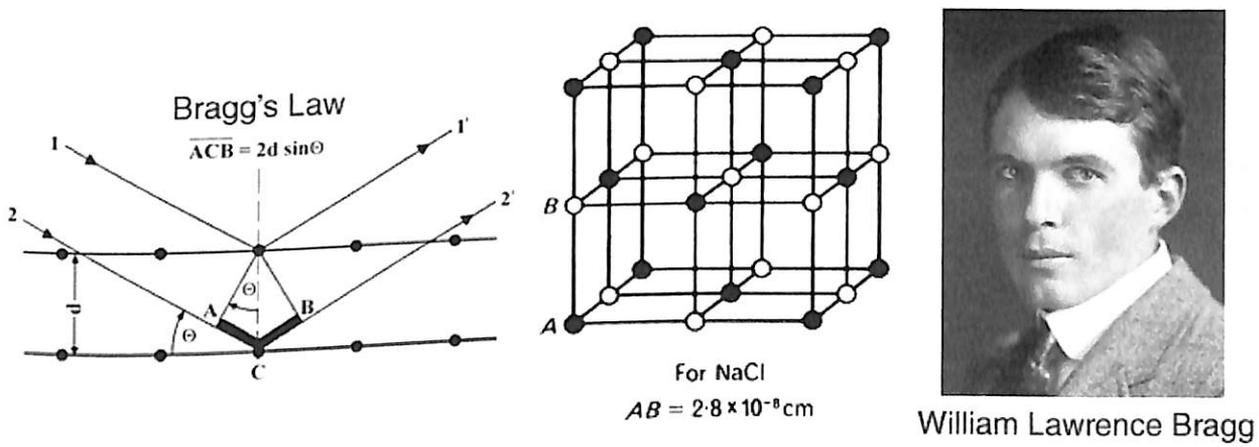


Fig 1 - A Lei de Bragg : Os raios incidentes (1 e 2) sob um ângulo θ em relação aos planos cristalográficos só farão interferência construtiva (1' e 2') se o raio 2 percorrer a distância ACB equivalente a da amostra. Os catetos AC e BC dependem do ângulo θ e da hipotenusa d que é exatamente um múltiplo inteiro de λ . Por uma trigonometria chega-se a lei de Bragg : $n\lambda = 2d \sin \theta$

A lei de Bragg (Fig. 1) relaciona o comprimento de onda da radiação incidente com o espaçamento interplanar da estrutura cristalina do material a ser analisado. Esta radiação difratada é então detectada, processada e os fótons são contados. Por uma varredura angular do detector em 2θ , todas as possíveis interferências construtivas são detectadas devido à orientação aleatória do material pulverizado. A conversão dos picos de difração para espaçamentos dos planos interatômicos permite identificar o mineral.

Todos os métodos de DRX são baseados na produção de raios X em um tubo de raios catódicos ou simplesmente tubo de raios X. Estes raios X são direcionados à amostra e os raios difratados são coletados. Uma componente chave para a técnica consiste no ângulo entre o feixe incidente e o difratado e este parâmetro é fundamental tanto na difratometria de pó quanto no estudo de monocristais.

O difratômetro (Fig.2) compõe-se de três partes fundamentais: o tubo de raios X, o porta amostras e o detector. Os raios X são gerados em um catodo por aquecimento de um filamento para produção de elétrons que no vácuo são acelerados por um forte campo elétrico contra um alvo metálico. Quando os elétrons possuem energia suficiente para deslocarem os elétrons das camadas mais internas do material do alvo provocando transições, um espectro característico de raios-X é produzido. Este espectro é constituído de vários componentes e os principais são designados por $K\alpha$ e $K\beta$, radiações provenientes da camada mais interna K do átomo do metal alvo. A radiação mais comumente usada é $K\alpha$ que por sua vez constitui-se de dois componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$. $K\alpha_1$ possui comprimento de onda ligeiramente mais curto que $K\alpha_2$ e o dobro da sua intensidade (Dinnebier & Billinge 2008).

Comprimentos de onda específicos são característicos do material do alvo (e.g. Cu, Fe, Mo, Cr, etc...) e são filtrados por folhas metálicas ou cristais monocromadores para a obtenção de relativa pureza cromática. $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ estão bastante próximos e uma média ponderada de suas intensidades é usada no cálculo dos difratogramas. Cobre é o material alvo mais comumente utilizado em tubos selados e a radiação $CuK\alpha$ tem por comprimento de onda 1.5418\AA . Enquanto o porta amostra rotaciona em um ângulo θ , o detector posiciona-se em 2θ e a contagem de fótons é efetuada em uma geometria conhecida como Bragg-Brentano.

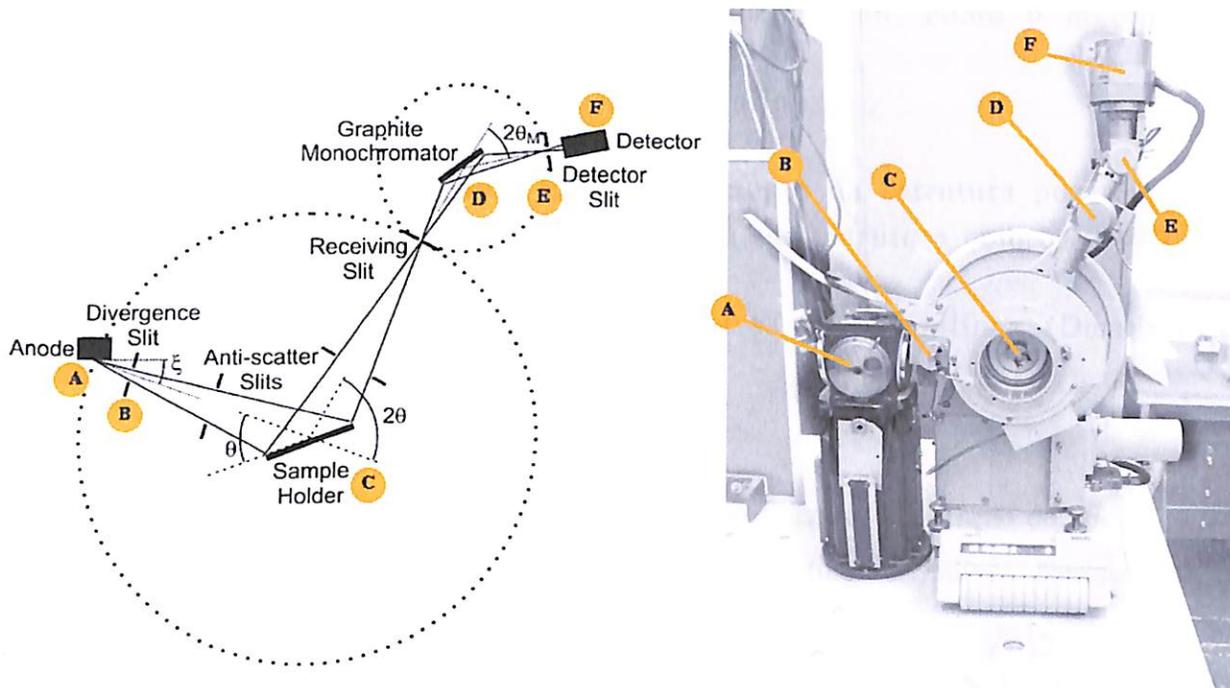


Fig. 2 - Difrátômetro de Raios-X sob geometria Bragg-Brentano: O ânodo A de um tubo selado geralmente com alvo de cobre gera o feixe de raios-X que é colimado pela fenda B e direcionado para a amostra de pó sobre um suporte plano C. O feixe difratado é filtrado pelo monocromador de grafite D e fenda E sendo detectado por um cristal cintilador e tubo fotomultiplicador F. O instrumento da foto foi utilizado em todas as medidas deste trabalho e encontra-se no LPCM/IFGW/UNICAMP.

O instrumento que permite a varredura e a leitura de posições angulares e **que sustenta o porta amostra e o detector denomina-se goniômetro. Uma varredura típica para difratometria de pó cobre o intervalo em 2θ de 3° até 80° .**

Aplicações da DRX

Difratometria de raios-X em amostras de pó é amplamente usada na identificação de materiais sólidos cristalinos desconhecidos e principalmente minerais que são fundamentais em estudos em diversas áreas da Geologia, Ciências Ambientais, Ciências dos Materiais, Engenharia e Biologia.

Outras aplicações incluem:

- Caracterização de materiais cristalinos
- Identificação de minerais de granulometria muito fina como argilominerais e componentes de rochas vulcânicas de resfriamento rápido.
- Determinação do tamanho das células unitárias dos materiais.
- Determinação da pureza de materiais.

Com a ajuda de métodos especiais de quantificação, como o método de Rietveld, a DRX pode ainda ser empregada em:

- Determinação da estrutura de compostos cristalinos
- Quantificação das fases presentes na amostra
- Caracterização de filmes finos por descasamento da estrutura por tensão e *stress*, espessura das camadas, casamento da sua estrutura com o substrato, refletibilidade.
- Tamanho e orientação de grãos em amostras policristalinas (Dinnebier & Billinge 2008).

Refinamento Rietveld

Entre 1961 e 1964, Hugo M. Rietveld (Fig. 3) trabalhava com difração de raios X e de nêutrons por monocristais para a determinação de suas estruturas cristalinas. Nesta época, a difração de pó era considerada uma técnica apenas qualitativa. Com experiência na utilização de computadores para o refinamento de estruturas de monocristais e tendo notado a facilidade destes em lidar com grande quantidade de dados numéricos, Rietveld desenvolveu um método de refinamento de estruturas cristalinas através de dados de difração de pó que se tornou um dos mais importantes métodos de refinamento de estrutura utilizados ultimamente e elevou a difratometria de pó ao estado quantitativo. Esse refinamento é feito através do método de mínimos quadrados, de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Quando isso acontece, considera-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se da estrutura real (Rietveld 1969).



Fig 3 - Hugo Rietveld

O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características tais como altura, posição, largura, forma e área são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no

agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais, parâmetros da intensidade.

Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, os deslocamentos atômicos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a,b,c) da célula unitária, os ângulos (α,β,γ) entre os vetores, tensões e deformações, textura, tamanhos de cristalitos, discordância e defeitos planares.

Os parâmetros do perfil das reflexões englobam a largura das reflexões e a forma dos picos. Os parâmetros globais incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico as do difratograma. Esses parâmetros permitem calcular, através de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, o qual é comparado com o difratograma observado. A diferença entre ambos é então minimizada, fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural.

Desta forma, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais. No ajuste empírico, o método utiliza para modelar a forma do pico funções tais como Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII.

No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X, o método de Rietveld considera o comprimento e a largura das fendas de incidência e divergência, o comprimento e a largura da fonte, as fendas Soller, o comprimento e a largura da fenda do detector e o raio primário e secundário do goniômetro. Na obtenção do padrão difratométrico ou do difratograma o valor numérico da intensidade y_i é obtido a partir de milhares de passos. Dependendo do método, os passos podem ser a varredura em 2θ , ou outros parâmetros tais como velocidade (tempo de lançamento de nêutrons) ou comprimento de onda.

A intensidade calculada em um determinado ponto ou passo do goniômetro em 2θ (y_{ic}) é determinado pela soma das contribuições do background e de todas as reflexões de Bragg (k) de todas as fases envolvidas conforme (Young 1993):

$$y_{ic} = \sum_p S_p \sum_k p_k L_k |F_k|^2 G(\Delta\theta_{ik}) P_k + y_{ib}(c)$$

Onde S é o fator de escala, L_k é o fator de Lorentz e de polarização para a k -ésima reflexão de Bragg, F_k é o fator de estrutura, p_k é o fator de multiplicidade, P_k é a função orientação preferencial, θ_{ik} é o ângulo de Bragg para a k -ésima reflexão, $G(\Delta\theta_{ik})$ é a função perfil de reflexão e $y_{ib}(c)$ é o background refinado.

O parâmetro mais comumente utilizado é R_w ou simplesmente R_w dado pela razão entre as diferenças entre o observado e o calculado e o perfil observado segundo a equação :

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i y_{io}^2}}$$

Onde y_{io} e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas em um ponto i em um difratograma e w_i é um peso atribuído a cada intensidade.

Valores de R_w típicos para difratometria de raios X giram em torno de 10 a 20 %. E entre 20 a 30% para difração de nêutrons(Young 1993).

CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO

Província Aurífera de Alta Floresta

A Província Aurífera de Alta Floresta (PAAF) localiza-se na porção centro-sul do Cráton Amazônico, norte do Estado do Mato Grosso. Configura uma área alongada de direção noroeste-sudeste, limitada a norte pelo Gráben do Cachimbo, que a separa da Província Aurífera do Tapajós, e a sul pelo gráben dos Caiabis. É considerada como parte de diferentes províncias geocronológicas, cujos limites temporais e espaciais diferem na compartimentação geotectônica do Cráton Amazônico, a depender do modelo adotado (Fig. 4).

O setor leste da PAAF é compreendido por unidades plutono-vulcânicas que em escala regional estão representadas pelo granito Nhandu (1,88-1,87 Ga), Suíte Intrusiva Matupá (1,87 Ga), Suíte Intrusiva Flor da Serra (idade indeterminada), Suíte Intrusiva Juruena (1,79 Ga), Suíte Colíder (1,80-1,78 Ga) e Suíte Intrusiva Teles Pires (1,75 Ga) (Souza et al., 2005; Moreton & Martins, 2005, Silva & Abram, 2008) (Fig. 5). O embasamento é representado por ortognaisses e anfibolitos denominados de Complexo Cuiú-Cuiú (1,99 Ga; Souza et al., 2005), com possíveis representantes do Complexo Xingú (2,81 Ga; Paes de Barros, 2007). Dados geológicos, geoquímicos e isotópicos indicam que essas unidades plutono-vulcânicas se alojaram em ambiente de arco de margem continental principalmente no Paleoproterozóico (Orosiriano – Estateriano), a partir de magmas que interagiram com crosta arqueana a paleoproterozóica (Souza et al. 2005; Moreton & Martins, 2005; Paes de Barros 2007; Silva & Abram, 2008). Recobrando as unidades plutono-vulcânicas encontram-se sequências de arenito e arcóseo de granulometria média, com frequentes níveis conglomeráticos, pertencentes à Formação Dardanelos (Grupo Caiabis) que exibe idade máxima de 1,38 Ga (Leite & Saes 2003; Souza et al. 2005).

Entre as décadas de 1970 e 1990, a Província Aurífera de Alta Floresta (PAAF) tornou-se a principal região produtora de ouro no Brasil, com uma produção estimada entre 200 e 300 toneladas. As principais áreas de mineração estão representadas na Fig. 5.

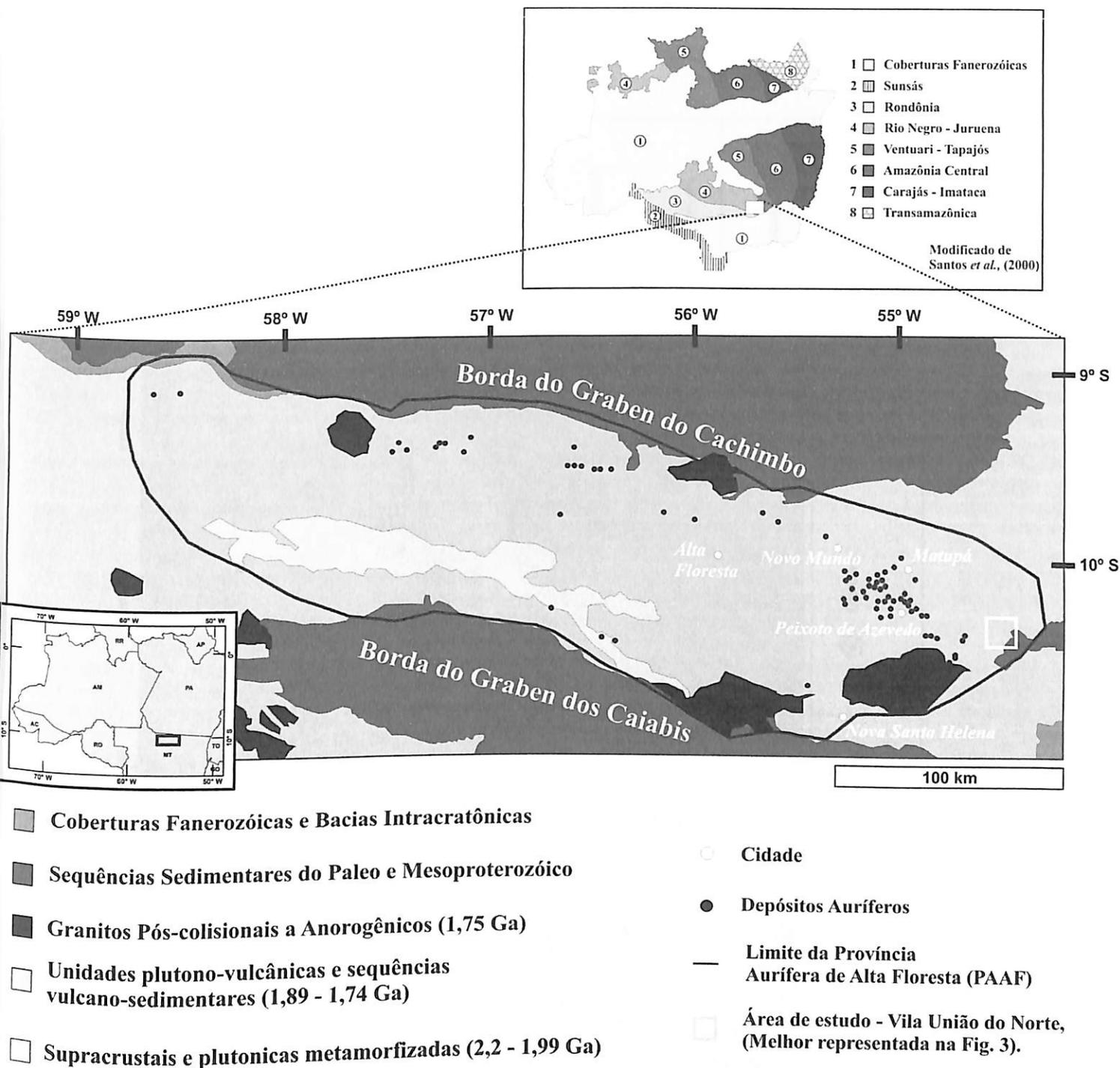
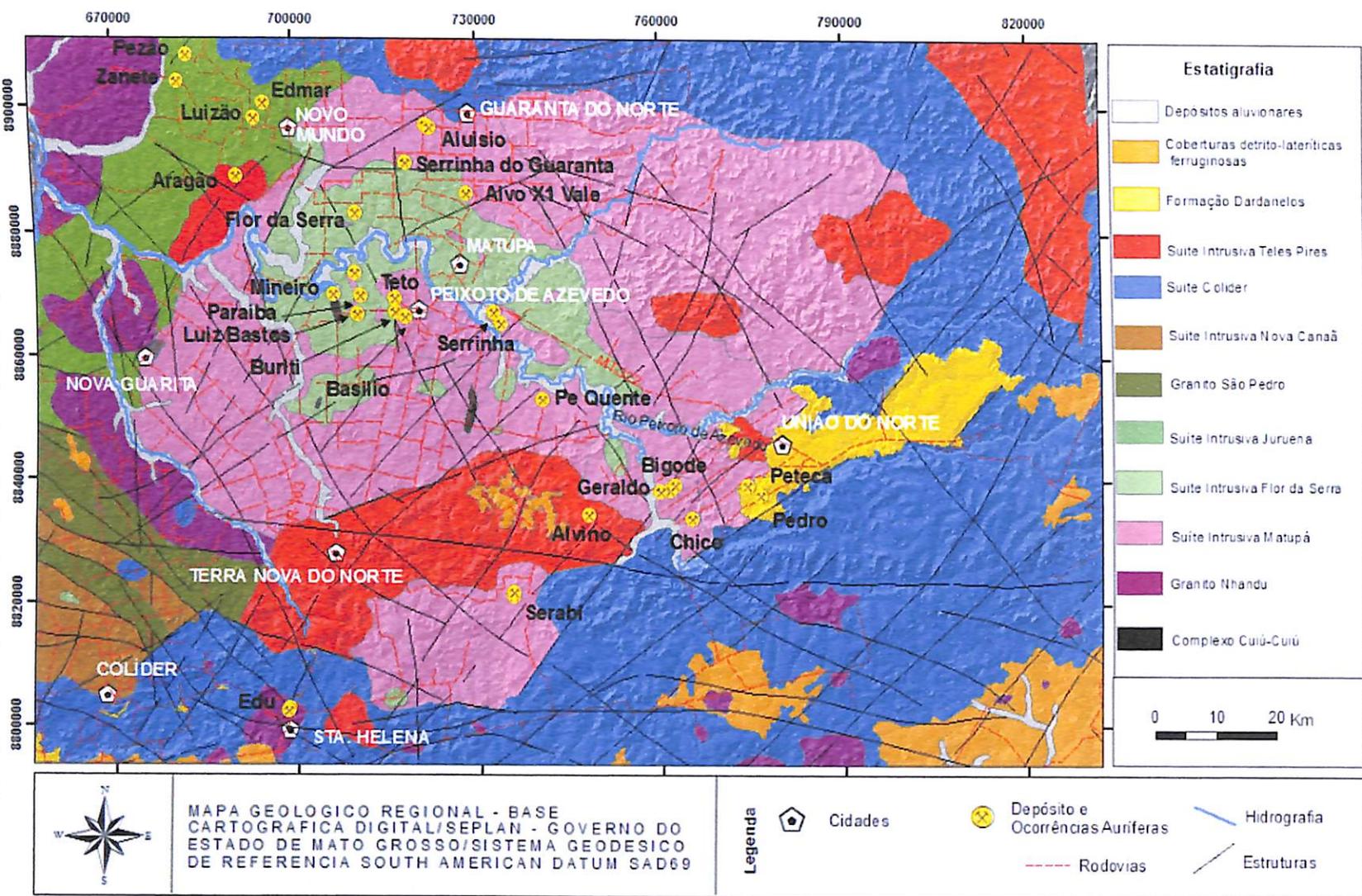


Figura 4 : Localização da PAAF entre os Grabens do Cachimbo e dos Caiabis. Adaptado de Moreton & Martins(2005) e Silva & Abram(2008).

Figura 5 : Mapa geológico do setor leste da Província aurífera de Alta Floresta (PAAF) com a distribuição das principais unidades plutono-vulcânicas e seqüências sedimentares, além da localização dos principais depósitos auríferos. Adaptado de Moreton & Martins(2005) e Silva & Abram (2008).



Nesse período, o ouro foi extraído primeiramente de depósitos secundários (aluviões e elúvios/colúvios) e, após a sua exaustão, mineralizações primárias filonianas passaram a ser extraídas. Dessa forma, somado ao seu histórico na produção de ouro, a ocorrência de quase uma centena de depósitos ao longo de um cinturão de direção NW, com mineralizações na forma de veios, sistemas de veios ou disseminadas, indicam que a PAAF ainda sustenta potencial exploratório significativo, particularmente para depósitos auríferos primários. Outro parâmetro importante é que uma parcela considerável desses depósitos hospedam-se preferencialmente em granitos Paleoproterozóicos do tipo I, sub-alcalinos a cálcio-alcalinos, metaluminosos a levemente peraluminosos, de médio a alto potássio, variando em composição de tonalito-granodiorito a sienogranito, provenientes de fonte crustal e arqueana (Barros *et al.*, 2006).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de rochas e de minério de depósitos auríferos investigados nesse trabalho foram coletadas durante várias etapas de trabalhos de campo na PAAF por alunos de mestrado e de iniciação científica do grupo de pesquisa em Evolução Crustal e Metalogênese da UNICAMP. Essa amostragem abrange rochas graníticas, vulcânicas e vulcanoclásticas conforme relacionadas na Tabela 1.

<i>Amostra</i>	<i>Unidade</i>	<i>Litologia</i>	<i>Localização</i>
FR24	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Quartzo-feldspato pórfiro</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P22	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Quartzo-feldspato pórfiro</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P23B	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Granito</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P51B	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Monzogranito</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P53	<i>Suíte granodiorítica</i>	<i>Quartzo monzodiorito</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P77D	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Sienogranito</i>	<i>Vila União do Norte</i>
VU12	<i>Suíte sieno-monzogranítica</i>	<i>Monzogranito</i>	<i>Vila União do Norte</i>
P42	<i>Dique máfico-intermediário</i>	<i>Andesito basáltico</i>	<i>Vila União do Norte</i>
RA86	<i>Dique máfico-intermediário</i>	<i>diabásio</i>	<i>Pé Quente</i>
RA40C	<i>Monzonito</i>	<i>Monzonito</i>	<i>Pé Quente</i>
VUL19S	<i>Vulcanoclástica</i>	<i>Arenito arcoseano lítico</i>	<i>Vila União do Norte</i>
VUFR01	<i>Vulcanoclástica</i>	<i>Grauvaca feldspática</i>	<i>Vila União do Norte</i>

Tabela 1 : Amostras das unidades graníticas, vulcânicas e vulcanoclásticas selecionadas para análises de difratometria de raios X.

Os depósitos auríferos investigados incluem mineralizações do tipo disseminada ou na forma de filões em rochas graníticas fortemente alteradas. Amostras de mineralização aurífera disseminada e sua respectiva hospedeira foram coletadas no depósito do Pé Quente e Aragão, enquanto mineralizações filonianas são representadas por amostras coletadas nos depósitos do Francisco, Buriti Buriti, e Flor da Serra (Fig. 5 e Tabela 2).

<i>Amostra</i>	<i>Depósito Aurífero</i>	<i>Estilo da Mineralização</i>	<i>Rocha Hospedeira</i>
<i>PA19A</i>	<i>Francisco</i>	<i>Filonar</i>	<i>Unidade Vulcanoclástica</i>
<i>PA19B</i>			
<i>PQ01</i>	<i>Pé Quente</i>	<i>Disseminado</i>	<i>Monzonito</i>
<i>RA19C</i>			
<i>EF21</i>	<i>Buriti</i>	<i>Filonar</i>	<i>Rocha Granítica</i>
<i>EF26</i>			
<i>JV26</i>	<i>Aragão</i>	<i>Disseminado</i>	<i>Rocha Granítica</i>
<i>EF24-1</i>	<i>Flor da Serra</i>	<i>Filonar</i>	<i>Rocha Diorítica</i>
<i>EF24-2</i>			

Tabela 2: Amostras de minérios da região da PAAF

Adicionalmente, análises de DRX foram efetuadas em amostras de furos de sondagem do depósito do Francisco com o objetivo de obter informações mineralógicas qualitativas adicionais nas zonas de alteração hidrotermal dominada por sericita e sulfetos.

Amostras de aproximadamente 100g foram submetidas a moagem manual, quarteamento e homogeneização e uma alíquota de 2g foi submetida a moagem final manual em pilão de ágata visando a preparação para a leitura no difratômetro.

Uma primeira série de amostras das suítes graníticas foi submetida a verificação da capacidade de identificação e a exatidão do método de refinamento, comparando-se os resultados com a contagem óptica convencional para classificação modal de rochas ígneas utilizando-se microscópio petrográfico. Em seguida foram feitas as análises das amostras dos minérios auríferos e rochas graníticas e vulcânicas hospedeiras selecionadas.

Empregaram-se os equipamentos do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais do Instituto de Física Gleb Watagin - UNICAMP (LPCM-IFGW) principalmente o difratômetro Philips PW1050 na geometria Bragg-Brentano vertical e um difratômetro X'Pert Philips MRD com geometria Bragg-Brentano horizontal, ambos operando com tubos de Cobre ($\lambda=1,54\text{\AA}$). As análises qualitativas foram feitas utilizando-se o banco de dados mineralógicos do programa X'Pert Highscore v1.0b. O Refinamento Rietveld foi feito com o programa de uso livre MAUD - Materials Analysis Using Diffraction e os arquivos de dados CIF (Crystallographic Information File) provenientes do COD (Crystallography Open Database).

Resultados

Rochas graníticas

As rochas graníticas investigadas localizam-se principalmente na área da Vila de União do Norte (Fig. 5), sendo representadas basicamente por duas suítes, a suíte granodiorítica e a suíte sienozonogranítica (Tab.1). Os resultados da composição mineralógica e contagem modal encontram-se na Tabela 3 e Figura 6, bem como nos apêndices.

Suíte Granodiorítica

As rochas dessa suíte são representadas pela amostra P53 proveniente da área de União do Norte. Geralmente são de coloração cinza-escura a cinza-clara, com porções mais rosadas, isotrópicas e inequigranulares, com textura fanerítica média a grossa. A composição mineralógica média inclui plagioclásio (42%), quartzo (17,7%), feldspato alcalino (15,6%), epídoto (6,2%), clorita (4,8%) e anfibólio (4,9%). Como acessórios ocorrem magnetita (2,2%), clinopiroxênio (1,9%), biotita (1,7%) e sericita (1,6%), além de hematita, ilmenita, calcopirita, pirita, apatita e ortopiroxênio, todos com concentrações inferiores a 1%.

Trata-se de uma série plutônica composta predominantemente por rochas de composição granodiorítica e, subordinadamente, por rochas de composição quartzo-monzodioríticas (Assis 2008).

Suíte sieno-monzogranítica

As rochas representantes dessa suíte são geralmente de coloração rósea a vermelho tijolo, não-magnéticas, isotrópicas, inequigranulares e porfíricas. São constituídas por feldspato alcalino (42,4%), plagioclásio (36,1%), quartzo (21,5%), e secundariamente pirita (<< 1%). No entanto, em alguns afloramentos a proporção de quartzo varia de 10 a 25%, sendo que as regiões de maior concentração apresentam quartzo inequigranular, que ocupa espaços entre o feldspato alcalino (texturade intercrescimento). Apesar da composição modal dessas rochas revelar predominância de sieno a monzogranito, algumas poucas amostras posicionaram-se no campo do sienito e quartzo-monzonito.

Na Figura 6 pode-se observar no diagrama QAP de Streckeisen a relativa concordância entre os dados de petrografia em modo óptico com os dados obtidos por RQDRX. As medidas por ambos os métodos diferem em torno de 10% , excetuando-se o granodiorito de União do Norte P53 .

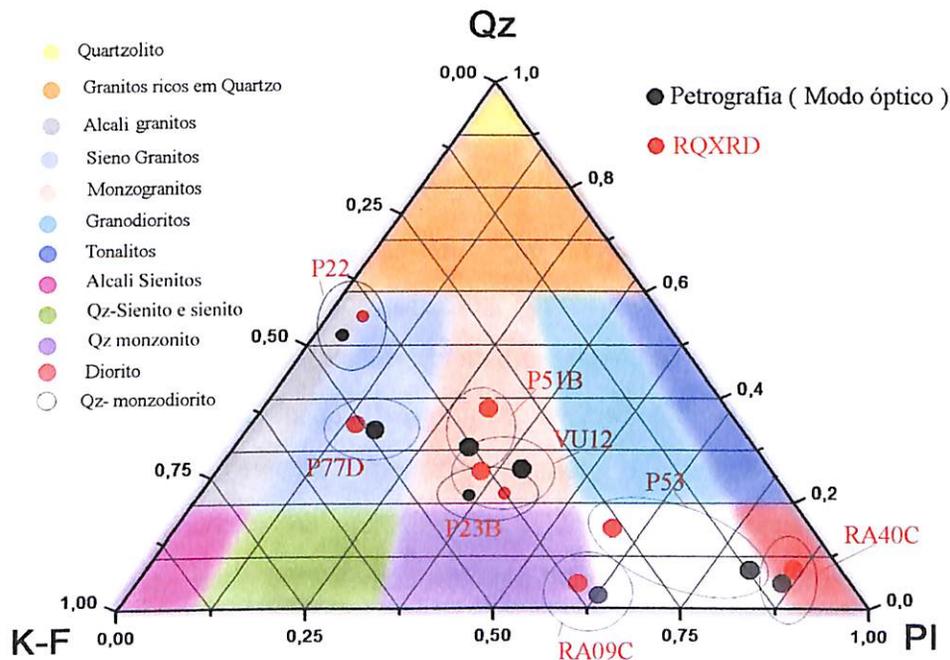


Figura 6 : Diagrama QAP de Streckeisen (1976) para rochas ígneas da PAAF segundo Tabela 1

Diques máficos - intermediários

São rochas de granulação fina, de cor cinza-esverdeada, por vezes com textura porfirítica. Sua composição mineralógica é dada por plagioclásio (28,4%), augita (28,2%), epídoto (12,7%), olivina (11,8%), além de ocorrências locais de amígdalas preenchidas por carbonatos (7,6%). Como minerais secundários, ocorrem feldspato potássico (3,6%), quartzo e magnetita, todos com concentrações inferiores a 1,7%. Localmente, o (clino)piroxênio pode corresponder a 8,5% da rocha. Os fenocristais são essencialmente de plagioclásio euhedral e concentrações subordinadas de quartzo e, quando presentes, de cristais de piroxênios com formato arredondado. A matriz, parcialmente epidotizada, é composta de plagioclásio. A ocorrência de vesículas preenchidas por quartzo + carbonato + epídoto não são comuns (Assis 2008).

As amostras RA86 e P42 representantes destes diques máficos estão representados na Tabela 3. No caso da amostra andesito basáltico analisada por DRX não foram encontrados feldspatos alcalinos e encontrou-se ferroactinolita. Na amostra RA86, um diabásio, encontrou-se por DRX a anortosita, perfazendo cerca de 80% da massa total de rocha e como piroxênio, o diopsídio. A paragênese sugere metamorfismo.

Unidade Vulcanoclástica

Essa unidade compreende rochas de coloração creme, granulometria média a fina, estrutura laminada e localmente com estratificação cruzada, constituída essencialmente por fragmentos líticos e tufos de cristais. A composição mineralógica média é dada por feldspato (41,6%), quartzo (26,2%), fragmentos líticos (20,5%), clorita (7,4%), epídoto (4,2%). Como minerais secundários, ocorrem actinolita (3,3%), opacos (magnetita + hematita ± galena ± esfalerita, 2,5%) e muscovita (0,7%), além de sericita como produto de alteração dos feldspatos. O feldspato alcalino (microclínio e ortoclásio) é o feldspato mais abundante, sendo o plagioclásio de composição da labradorita e secundariamente da andesina. Fragmentos de cristais de quartzo e líticos encontram-se envolvidos por uma matriz silicosa que totaliza 16,7% da rocha.

Como representantes de rochas dessa unidade vulcanoclástica foram analisados um arenito arcoseano lítico (VUL19S) e uma grauvaca feldspática (VUFR01). Os resultados da difratometria de raios X revelam composição semelhante à determinada pelos estudos petrográficos (Assis 2008), com o adicional de haver a presença de cerca de 10% de ferroactinolita (Tabela 6).

Para a amostra de arenito arcoseano (VU19S) observou-se por RQXRD o teor de 33,4% de quartzo enquanto por petrografia óptica o valor encontrado foi de 30,7%. O teor em feldspato alcalino para esta amostra foi determinado em 32,4% por RQDRX enquanto por modo óptico o teor foi de 23,9%. O teor de ferroactinolita por DRX foi determinado em 9%. Para a amostra de grauvaca feldspática (VUFR01) encontrou-se um teor de quartzo de 22,7% por RQDRX enquanto pelo modo óptico este valor foi de 27,5%. O teor de ferroactinolita para esta amostra foi de 10%.

Minérios Auríferos

Foram analisados por RQXRD nove amostras de minérios de cinco regiões da PAAF relacionadas na Tabela 2. Na Tabela 3 encontram-se os teores obtidos. Observou-se que o sulfeto predominante em todas as amostras é a pirita tendo sua maior concentração na amostra EF-24-2 proveniente de Flôr da Serra. Os minérios economicamente interessantes encontram-se nos depósitos filonares que se revelaram mais ricos em todos os sulfetos. Os depósitos disseminados de Aragão e Pé Quente apresentaram os mais baixos teores de sulfetos sendo que o mais baixo teor foi o da amostra RA09C1 de Pé Quente onde praticamente não foi encontrado sulfeto algum, nem mesmo pirita.

O chumbo é bastante evidente no depósito de Francisco não sendo encontrado em nenhuma outra amostra. O zinco encontra-se em maior quantidade em Flôr da Serra pelo que se observou na amostra EF-24-2. O cobre na forma de calcopirita foi encontrado na amostra EF-26 de Buriti, também um depósito filonar.

Nos depósitos de Francisco encontram-se as maiores quantidades de muscovita na forma de sericita, perfazendo cerca de 35% em média nas amostras analisadas. Os feldspatos encontram-se ausentes devido à forte alteração sericítica associada a esta região que é responsável pela sua transformação em quartzo. Neste tipo de alteração os feldspatos reagem com a água formando sericita, quartzo e liberando H^+ no meio. O quartzo é encontrado nesta área em grande quantidade, perfazendo cerca de 54% da massa total. Na Figura 7 podemos observar imagens e microfotografias das amostras extraídas de furos de sondagem na área de mineração onde fica bastante evidente a alteração sericítica.

Classificação modal de rochas ígneas: método ótico versus Difração de raios X e refinamento Rietveld

Com o objetivo de verificar a eficácia do método de Rietveld na classificação modal de rochas, submeteu-se uma série de amostras provenientes de diferentes suítes da PAAF a contagem modal por petrografia feita em microscópio e a RQXRD. A classificação modal, seja ela feita por qualquer método, baseia-se na quantificação de três fases, a saber, o feldspato alcalino (K-F) podendo ser o microclínio ou o ortoclásio, o quartzo e o plagioclásio que pode ter qualquer composição entre a albita e a anortita (Assis R. R. 2008).

Na Tabela 3 estão representados os resultados quantitativos encontrados por refinamento Rietveld de difratogramas em rocha total e a contagem em modo óptico convencional para diferentes amostras de áreas de mineração da PAAF. Os difratogramas com o refinamento Rietveld e a análise de resíduo podem ser vistas no apêndice. O gráfico 1 mostra a correlação entre o modo óptico e o modo Rietveld e a Figura 6 representa todas as amostras de rochas no diagrama Streckensein.

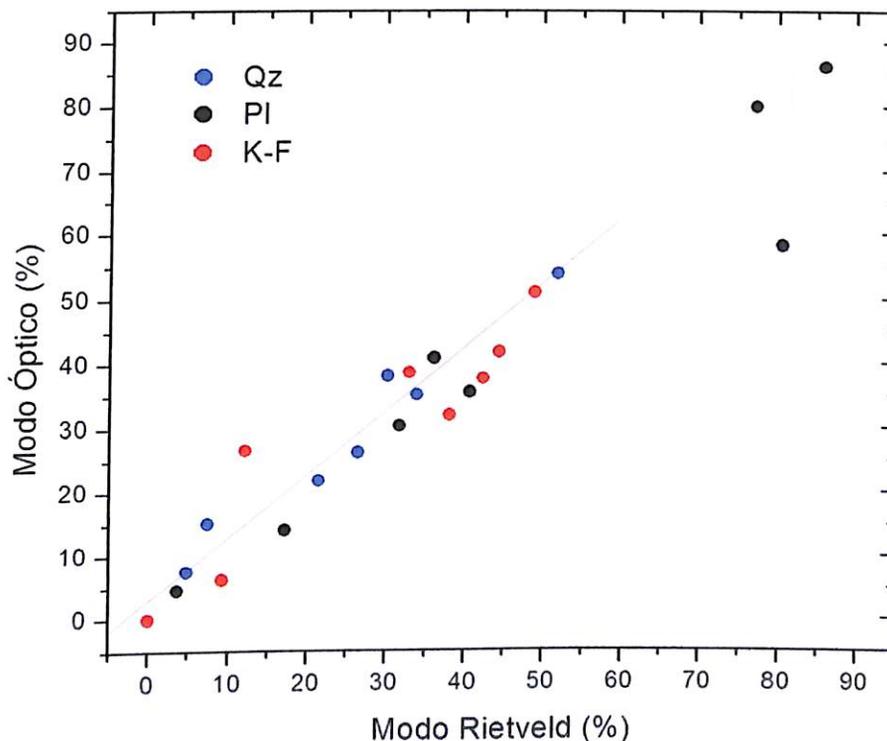


Gráfico 1 : Correlação entre a classificação modal por petrografia ótica e por difratometria de raios-X e método de Rietveld. O quartzo apresenta melhor correlação em relação aos feldspatos .

Amostra	Litologia	Classificação Modal de Rochas Ígneas da PAAF - Modo Óptico vs Modo Rietveld											
		Modo Óptico (%)			Modo Rietveld (%)			Rw%	Minerais menores				
		Normalizado para diagrama Streckeisen			Normalizado para diagrama Streckeisen				(em porcentagem da massa total de amostra)				
Qz	K-F	Pl	Qz	K-F	Pl	Mus	Mg-Hb	Di	Fe-Act	Cc			
FR24	Quartzo-feldspato pórfiro	Lâmina indisponível			32,5	37,1	30,4	27,1	-	-	-	-	-
P22	Quartzo-feldspato pórfiro	51,9	44,4	3,7	53,8	41,6	4,6	21,9	-	-	-	-	-
P23B	Granito	21,5	42,4	36,1	21,8	37,5	40,7	15,3	-	-	-	-	-
P51B	Monzogranito	30,2	38,1	31,7	38,0	31,8	30,2	20,0	-	-	-	-	-
P53	Quartzo monzodiorito	7,4	12,1	80,5	15,2	26,6	58,2	18,8	5,9	6,2	6,2	-	-
P77D	Sienogranito	33,9	48,9	17,2	35,0	50,9	14,1	21,8	-	-	-	-	-
VU12	Monzogranito	26,4	32,9	40,7	26,1	38,5	35,4	18	-	-	-	20,2	-
P42	Andesito basáltico	Lâmina indisponível			11,4	0	56,4	-	-	-	-	32,1	-
RA86	diabásio	0	0	77,2	0	0	80,0 (An)	-	-	-	20,0	-	-
RA40C	Monzonito	4,8	9,3	85,9	7,5	6,2	86,2	23,1	12,1	-	-	-	4,6

Vulcanoclásticas e Sedimentares da PAAF							
Amostra	Litologia	Qz	K-F	Pl	Mus	Fe-Act	RW%
VU19S	Arenito arcoseano lítico	33,4	32,4	25,5	-	9,0	20,1
VUFR01	Grauvaca feldspática	22,7	24,0	43,0	-	10,3	20,4

Minérios										
Amostra	Litologia	Qz	K-F	Pl	Py	Sp	Cpy	Gn	Mus	RW%
P19A	Minério	54,8	-	-	3,5	3,1	-	0,9	37,7	28,5
P19B -	Minério	54,4	-	-	4,9	3,4	-	2,7	34,5	23,4
PQ01	Minério	7,2	16,8	70,5	1,0	-	-	-	4,5	21,4
RA09C1	Minério	4,8	36,3	58,9	-	-	-	-	-	26,7
EF21	Minério	57,9	-	-	41,8	0,3	-	-	-	24,0
EF26	Minério	45,2	-	-	40,1	0,5	14,2	-	-	14,6
JV26	Minério	37,7	52,6	-	1,5	-	-	-	8,2	21,4
EF24-1	Minério	37,6	-	-	60,9	1,5	-	-	-	26,6
EF24-2	Minério	61,8	-	-	38,2	-	-	-	-	20,6

Legenda :

Francisco	União do Norte	Pé Quente	Buriti	Aragão	Flor da Serra
-----------	----------------	-----------	--------	--------	---------------

Mg-Hb - Magnésio hornblenda
 Sp - Esfalerita
 Di - Diopsídio
 Cpy - Calcopirita
 Gn - Galena
 Mus - Muscovita

Qz - Quartzo
 Pl - Plagioclásio (Ab, Na)
 Ab - Albita
 An - Anortita
 Fe-Act - Ferro Actinolita
 K-F - Feldspato alcalino
 Cc - Calcita

Tabela 3 : Principais resultados quantitativos obtidos para classificação modal das rochas da PAAF e composição das mineralizações por método de difratometria de raios X e refinamento Rietveld.

Pelo que se pode observar pelo gráfico 1, nota-se uma melhor concordância para o quartzo por ser de fácil identificação em lâmina e por ter um difratograma mais simples e, portanto, menos sujeito a sobreposições de picos.

A correlação é afetada por erros sistemáticos no modo óptico como tamanho de grãos, heterogeneidade da amostra entre outros e no modo Rietveld por superposição de picos no difratograma, arquivos de referência (CIF) que não refletem a exata composição química dos feldspatos envolvidos (R.M.Gonzalez, 1995).

Composição mineralógica da alteração hidrotermal e dos minérios auríferos por Difractometria de Raios X e refinamento Rietveld

Dos depósitos estudados, Francisco e Aragão apresentam diferenças quanto à natureza da rocha hospedeira e aos tipos de alteração associada ao minério aurífero. No depósito do Francisco, a paragénese do minério é dada por pirita + esfalerita + galena ± calcopirita ± hematita, em zonas de alteração sericítica (sericita + quartzo) que afetam rochas da unidade vulcanoclástica. No depósito do Aragão a mineralização encontra-se disseminada em um sienogranito porfirítico alterado parcialmente para muscovita/sericita, sendo constituída essencialmente por pirita. A localização desses depósitos pode ser observada na Figura 5 e os resultados de DRX encontram-se listados na Tabela 3.

Observamos a presença de calcopirita em uma amostra de Burití e galena em duas amostras de Francisco que correspondem as profundidades de 48 e 50 metros do furo de sondagem analisado neste trabalho. A pirita ocorre predominante em todos os minérios . A muscovita e o quartzo ocorrem em grande quantidade no Depósito de Francisco conforme pode-se observar na Tabela 3 devido à alteração sericítica que será discutida posteriormente.

Em geral, os tipos de alteração hidrotermal reconhecidos nas amostras incluem a alteração potássica, silicificação, propilitização e sericitização.

A **alteração potássica** é caracterizada pela assembléia K-feldspato + hematita ± biotita. Corresponde à primeira fase de alteração hidrotermal e apresenta maior intensidade em setores mais distais das mineralizações auríferas investigadas.

A **silicificação**, sobreposta a alteração potássica, é marcada pela geração de grande quantidade de quartzo hidrotermal, particularmente em setores mais próximos das mineralizações auríferas.

Galena e esfalerita, além de quantidades subordinadas de pirita e calcopirita já aparecem associadas a esse estágio de alteração. Verifica-se que a intensidade da silicificação é função da proximidade com os corpos mineralizados.

A **alteração propilítica** é marcada pela paragênese clorita + epidoto + magnetita ± actinolita ± carbonato ± apatita ± pirita ± calcopirita ± quartzo ± esfalerita ± margarita. Essa alteração tem abrangência regional e afeta todas as rochas investigadas da área de União do Norte, exceto as rochas sedimentares de cobertura. A propilitização apresenta-se disseminada na matriz das rochas e como fissural, preenchendo fraturas.

A **alteração sericítica** é de ampla distribuição e ocorre como produto de alteração parcial e/ou total do plagioclásio, sendo marcada pela geração de sericita, e ocasionalmente por clorita. A alteração sericítica é dominante em setores proximais das mineralizações auríferas, em especial a do depósito do Francisco, o qual se hospeda em grauvaça-feldspática. O minério, neste depósito, está associado a esta fase hidrotermal, que ocorre alterando, em ordem decrescente de intensidade: a matriz e cimento da rocha, fragmentos lítico, feldspato, especialmente o plagioclásio, e subordinadamente o quartzo da silicificação.

Análises por RQDRX foram conduzidas em amostras de testemunho de sondagem que interceptam a mineralização aurífera do depósito do Francisco que se localiza na área da Vila União do Norte, 80 km a SW da cidade de Peixoto de Azevedo (Fig.5). A mineralização hospeda-se em grauvaça feldspática da unidade vulcanoclástica e mostra alteração potássica com predomínio de feldspato alcalino predominante em setores distais que grada para uma alteração sericítica onde a mineralização aurífera com sulfetos encontra-se associada. A Figura 7 ilustra a alteração sericítica e a mineralização aurífera com sulfetos (pirita + esfalerita + galena ± calcopirita) associados do depósitos do Francisco em amostras de testemunhos de sondagens.

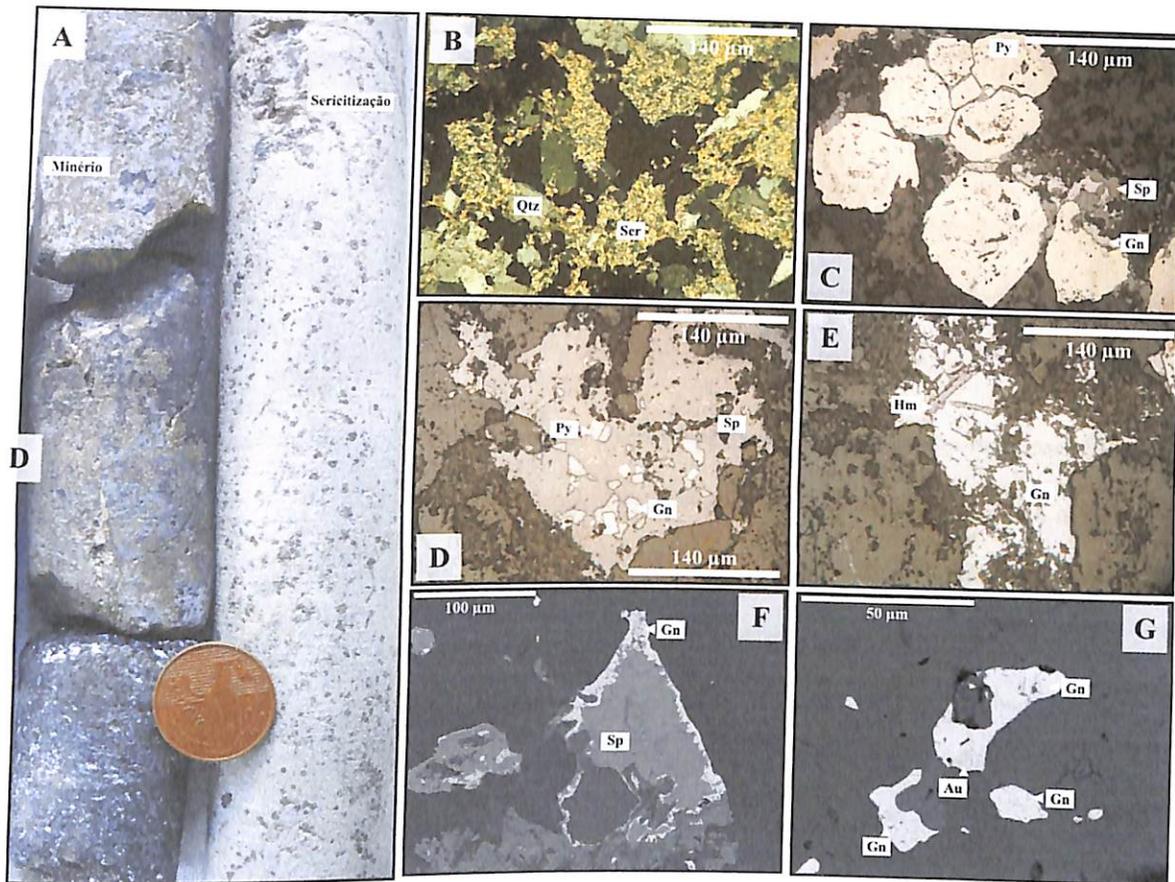


Fig. 7. Principais características da mineralização de ouro e metais base do depósito do Francisco. (A) Testemunhos de sondagem mostrando intensa disseminação de pirita em zona com forte alteração sericítica em grauvaça feldspática (amostra da direita), seguida de concentração maciça de pirita e galena (amostra da esquerda); (B) Zona de ampla sericitização e quartzo associado, com moderada concentração de minerais de minério; (C) Pirita euhedral, em paragênese com esfalerita e galena. Observar que galena e esfalerita ocorrem como cristais anédricos, nos interstícios da pirita; (D) Inclusões de pirita e galena em esfalerita; (E) Hematita acicular incluída em galena; (F) Substituição da esfalerita, a partir das bordas, por galena; (G) Au incluído em galena, por sua vez incluído em pirita. Legenda: quartzo (Qtz), sericita (Ser), pirita (Py), esfalerita (Sp), galena (Gn), hematita (Hem), calcopirita (Cpy).

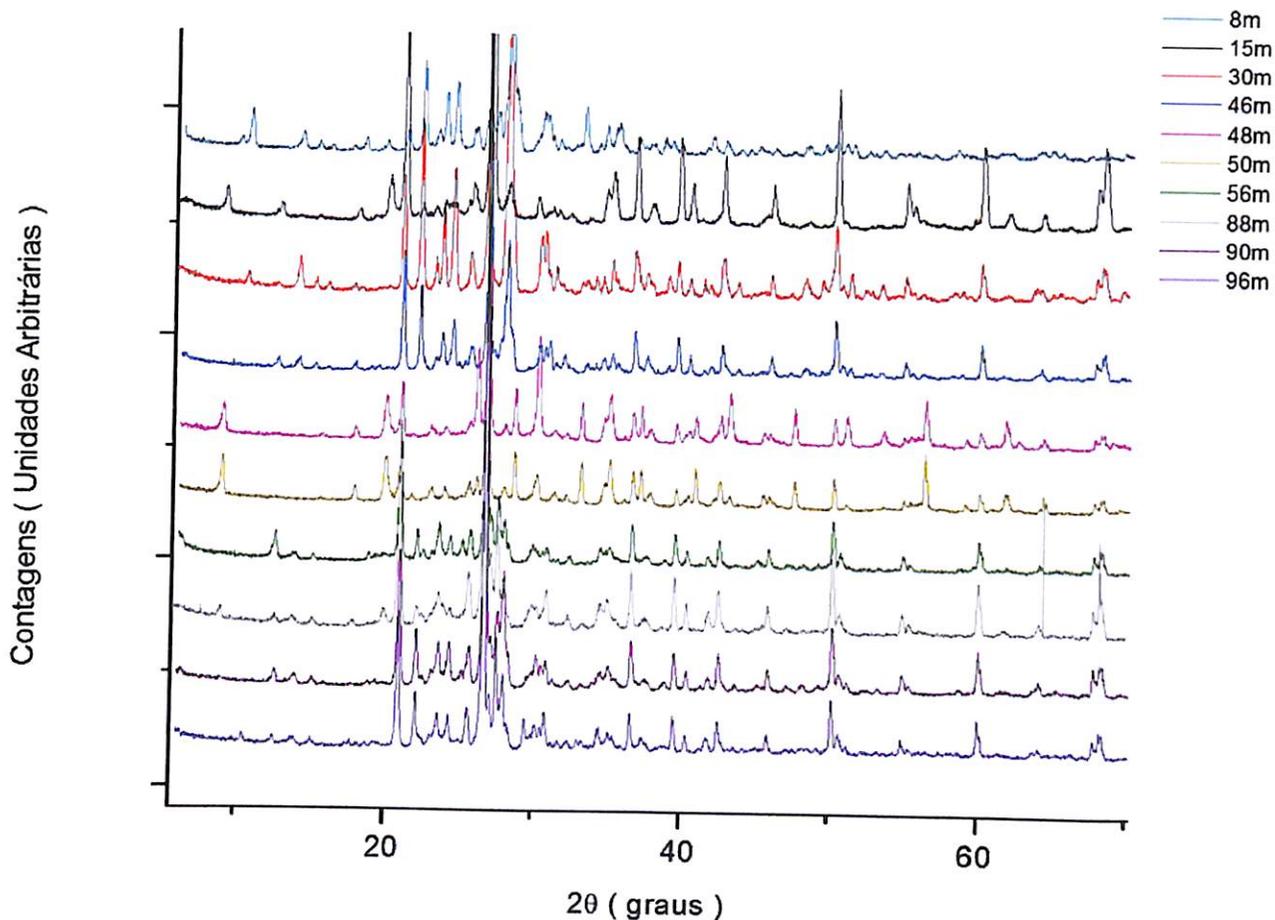


Fig 8 – A “ coluna difratométrica “ : Difratomogramas relacionados à profundidade para amostras testemunho no garimpo Francisco – PAAF

Difratomogramas com varredura 2θ entre 3 e 70 graus foram conduzidos em diferentes profundidades e uma “coluna difratométrica ” pode ser elaborada (Figura 8) e será melhor descrita nas Figuras 9 a 12. Por DRX pôde-se fazer uma mapeamento da alteração bem como se obter uma estimativa qualitativa da sua intensidade. Em 48 e 50 metros fica nítido o contraste entre a alteração sericítica que substitui a potássica . Os dados estão dispostos em uma coluna para melhor comparação entre as diferentes profundidades.

Abrindo-se os difratogramas para uma melhor análise, o trecho entre 3 e 25 graus (Fig. 9) mostra a presença de actinolita ou tremolita associada a albita e microclinio e a pequena

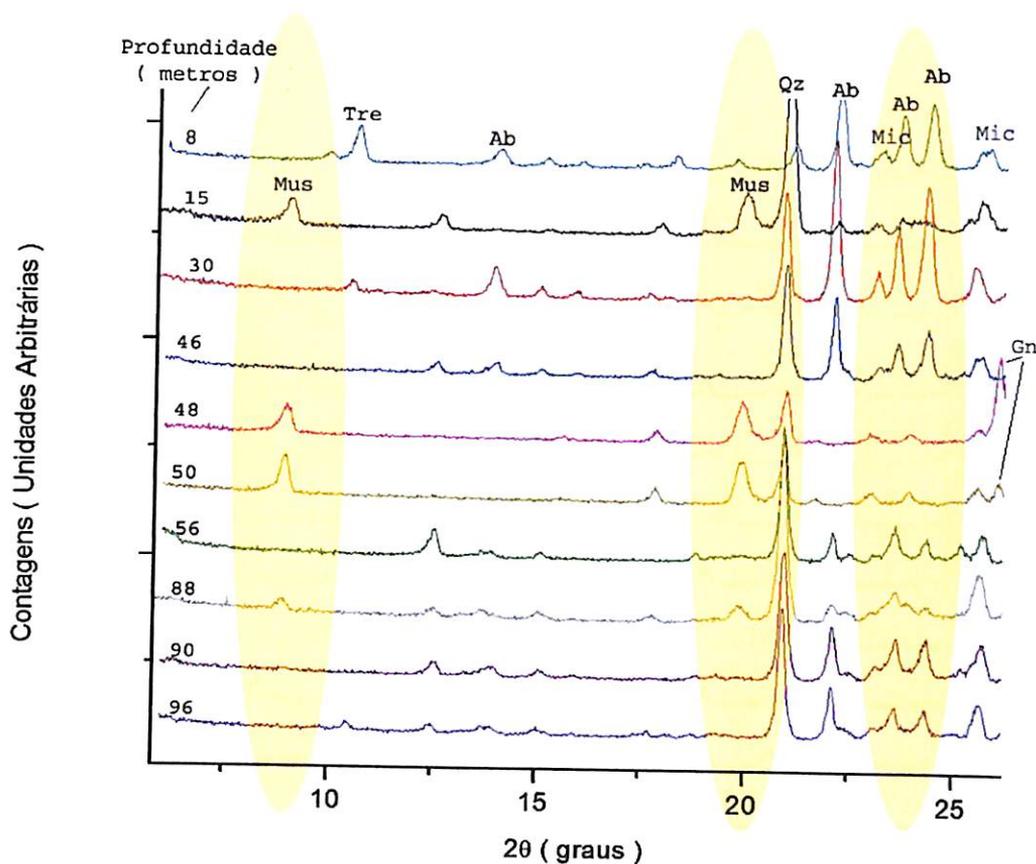


Fig 9 – Porção de 3 a 25 graus dos difratogramas em profundidade

quantidade de quartzo em 8 metros. A albita aparece em pequena quantidade em 15 metros e no intervalo de 48 a 50 metros. Nesse último intervalo em particular detecta-se o decréscimo de feldspato potássico, a maior abundância de sericita/muscovita representando a alteração sericitica e a ocorrência de sulfetos. Segundo a análise quantitativa por refinamento Rietveld, na profundidade de 48 metros tem-se 34% de muscovita, 4,9% de pirita, 2,5% de galena, 3% de esfalerita e 40% de quartzo. A albita aparece em maior quantidade nas profundidades de 8 metros e 30 metros e a quantidade de feldspato potássico volta a crescer a partir da profundidade de 56 metros diminuindo o teor de albita.

Na Figura 10 abaixo observa-se a variação dos teores de albita e microclínio no perfil e a ocorrência de pirita e galena.

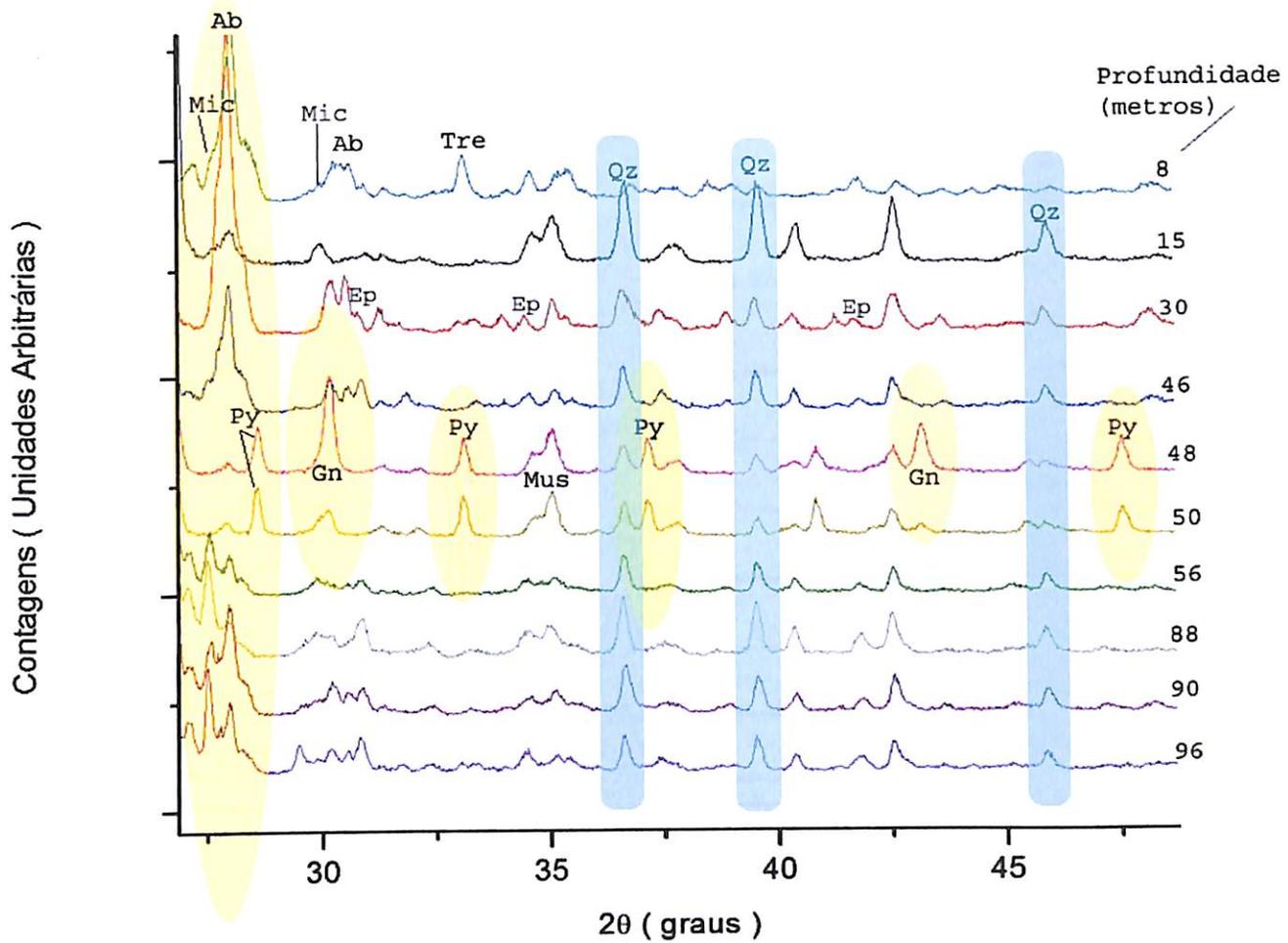


Fig 10 : Porções de 25 a 35 graus e 30 a 50 graus dos difratogramas em profundidade

Na Figura 11 observa-se a sequência de difratogramas em profundidade nas regiões entre 25 e 32 graus que inclui o pico principal do quartzo em 26,7 graus.

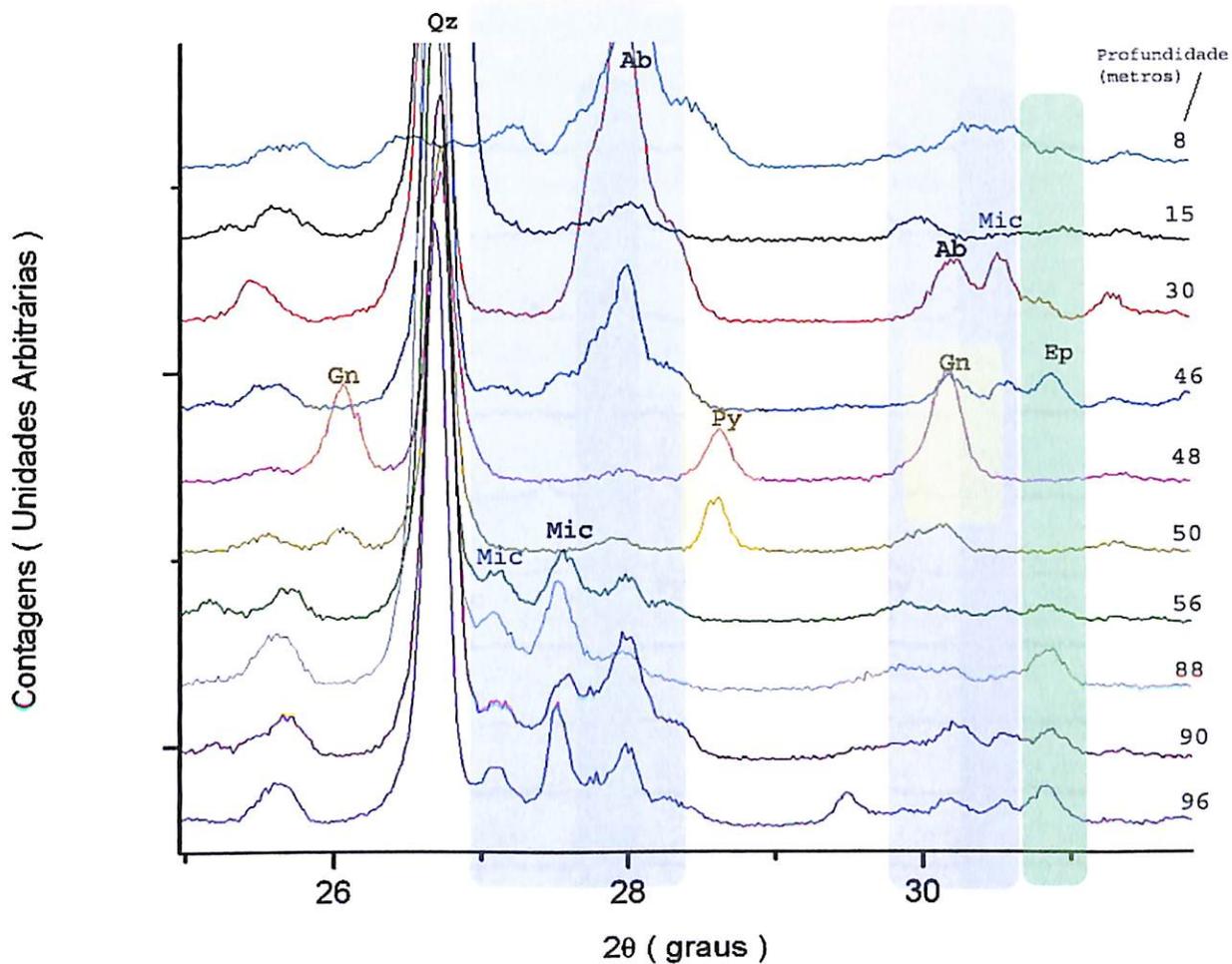


Figura 11 : Porção entre 25 e 32 graus da sequência difratométrica do furo de sondagem no Depósito de Francisco. Nesta porção dos difratogramas vê-se o pico principal do quartzo e a variação no teor de albita, caracterizando a alteração sericítica em 48 e 50 metros.

Na Figura 12 pode-se observar a porção entre 45 e 70 graus dos difratogramas mostrando os picos menos intensos do quartzo o que permite fazer comparações dos teores deste mineral em diferentes profundidades. Nota-se uma maior concentração de quartzo nas profundidades de 15 e 30 metros. Observa-se também a concentração de pirita nos níveis com alteração sericítica e a galena bastante evidente na profundidade de 48 metros.

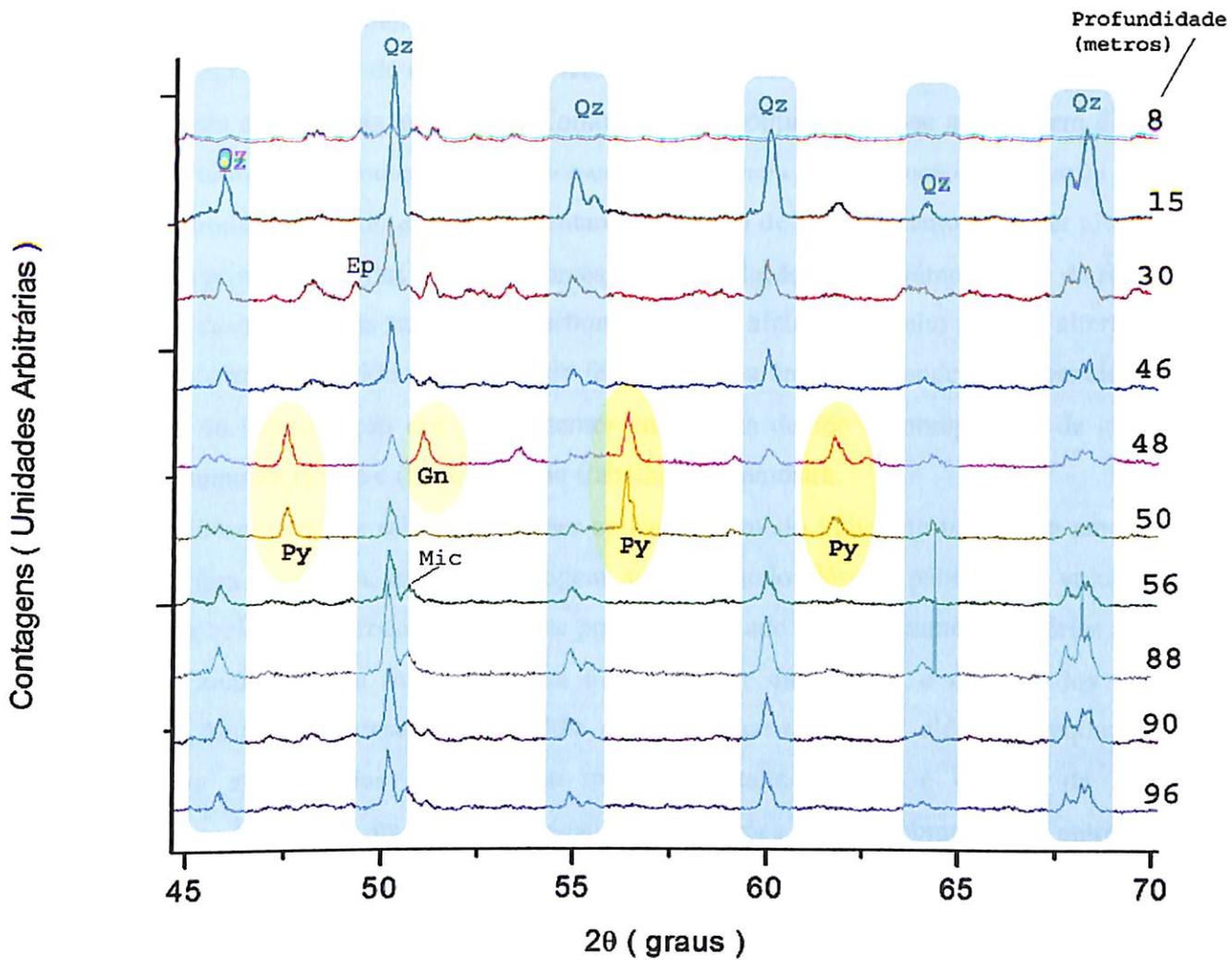


Fig. 12 – Difratoograma de 45 a 70 graus em profundidade na área de Francisco - PAAF

Discussão dos resultados e conclusões

O presente trabalho seguiu em duas vertentes tomando como ponto de partida a aplicabilidade da difratometria de raios-x e conseqüente refinamento Rietveld em amostras geológicas. Para isso realizou-se em uma primeira abordagem comparações entre as

quantificações feitas em modo petrográfico óptico convencional e modo difratométrico. A segunda aplicação da difratometria seguiu na caracterização das minérios auríferos da PAAF e, em especial a análise de amostras de um furo de sondagem do depósito do Francisco.

Contagem pontual de minerais em lâminas é o método usual de determinação quantitativa da abundância de minerais em rochas. Como o método óptico refere-se a contagem direta dos minerais, é tomado freqüentemente como base de referência ou calibração para outros métodos de análise modal, incluindo a DRX. No entanto, este tipo de procedimento pode ser afetado por imprecisões provenientes das seguintes fontes : (1) granulação excessivamente fina da rocha, em especial no caso de rochas vulcânicas, carbonáticas e/ou afetadas por alto grau de alteração; (2) erros de amostragem devido a presença de fenocristais ou áreas de grande heterogeneidade; (3) dificuldade de identificação dos componentes em lâmina devido a sobreposição de grãos; (4) grande consumo de tempo e (5) preparação trabalhosa da amostra.

A difratometria de raios X pode ser aplicada de modo indistinto tanto para amostras de granulação fina ou grossa, levando vantagens sobre o modo clássico para rochas vulcânicas e, uma vez estabelecido o procedimento, este pode ser aplicado automaticamente e várias amostras podem ser analisadas de forma rotineira e rápida. Por outro lado, a maioria dos minerais formadores de rochas apresenta um padrão difratométrico complexo, além de freqüentemente apresentarem substituições atômicas no retículo cristalino, como é o caso da série de plagioclásios. Muitas vezes a complexidade dos padrões causa sobreposição entre si e a determinação quantitativa torna-se mais difícil. Um exemplo nesse estudo foi a superposição dos picos da esfalerita com os da pirita (Fig. 13) que em uma primeira abordagem quantitativa nos fez descartar a existência da segunda nas amostras do depósito do Francisco.

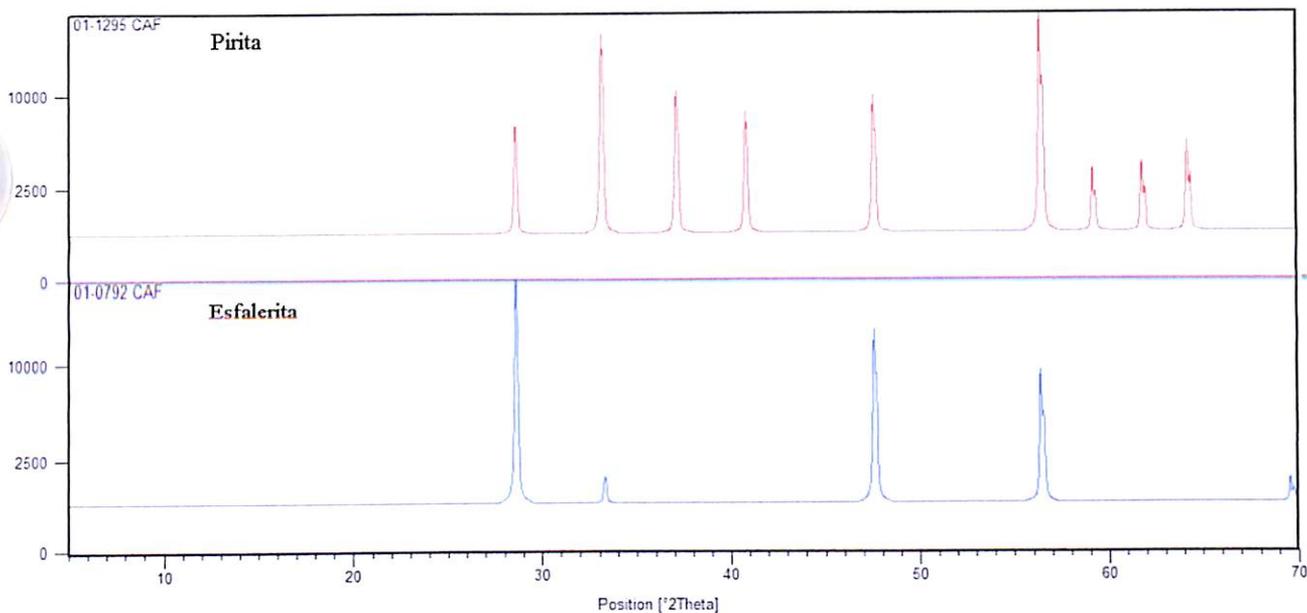


Fig 13 – Sobreposição de picos da pirita e da esfalerita

No entanto, com o refinamento Rietveld foi possível perceber a necessidade da introdução da esfalerita no modelo para que o erro fosse minimizado e, desta forma, a esfalerita passou a integrar os sulfetos do depósito do Francisco e pôde ser quantificada. Da mesma forma, a suposta presença de adularia, um mineral índice para depósitos do tipo epitermal, é mascarada pelo padrão do feldspato potássico e a sua determinação requer um estudo mais detalhado do difratograma e uma série de medidas com maior resolução para que o refinamento Rietveld possa determiná-la.

O limite de detecção estimado através dos resultados obtidos é da ordem de 1 a 2% e depende da complexidade do difratograma apresentado pela fase mineral. Em geral, a presença de um pico principal de grande intensidade permite uma melhor detecção. A presença de outras fases que porventura possam promover mascaramento e sobreposição tendem a diminuir o limite de detecção. A técnica portanto é mais eficiente quando se trabalha com amostras com poucas fases e estas com sistemas cristalinos com maior número possível de simetrias, como é o caso do sistema cúbico observado nos sulfetos estudados.

De forma geral, a DRX foi comprovadamente uma importante técnica para identificação de fases, no entanto a quantificação requer maior disponibilidade de arquivos de comparação (Crystallographic Information Files) específicos para as fases comumente encontradas em rochas e que apresentam ocupação variável dos sítios atômicos como no caso dos plagioclásios.

A RQDRX mostrou-se uma ferramenta auxiliar importante e a sua associação com outras técnicas, como a microscopia óptica de polarização, a microscopia de varredura eletrônica

(MEV), microsonda eletrônica e a fluorescência de Raios X permitem uma quantificação precisa das amostras geológicas.

Referências Bibliográficas :

ASSIS R.R. *Contexto Geológico e Associação paragenética das mineralizações auríferas de União do Norte, região de Peixoto de Azevedo, Província de Alta Floresta (MT), Trabalho de conclusão de curso , Dez. 2008 IGE/UNICAMP.*

B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA), 1978, p.3-27

Dardenne M.A., Schobbenhaus C. 2003. *Depósitos minerais no tempo geológico e épocas metalogenéticas.* In: L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves (eds.). *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil (textos, mapas & SIG).* CPRM, Brasília, pp. 365-449.

David L. Bish, and Jeffrey E. Post. *Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method*, *American Mineralogist*; October 1993; v. 78; no. 9-10; p. 932-940

H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallography* (1969) 2, 65; **B.H. Toby**, *J. Appl. Crystallography* (2001) 34, 210.

Mareton L.C. & Martins E.G. 2005. *Geologia e Recursos Minerais de Alta Floresta.* Vila Guarita. Escala 1:250.000. Brasília, Serviço Geológico do Brasil, CPRM, 68 p.

Paes de Barros A.J., Xavier R.P., Leite J.A.D., Macambira M.J. 2006. *Granitogenesis of The Peixoto de Azevedo-Novo Mundo Region, Alta Floresta Auriferous Province (MT): Tectonic and Metallogenetic Implications.* Symposium on Magmatism, Crustal Evolution, and Metallogenesis of the Amazonian Craton. Belem-PA

R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge (Eds.) *Powder diffraction theory and practice.* Cambridge, UK, RSC Publishing 2008, p.20-43

R.M.Gonzalez, T.E. Edwards, T.D. Lorbiecke, R.S. Winburn, and J.R. Webster "Analysis of Geologic Materials Using Rietveld Quantitative X-Ray Diffraction", *Adv. X-Ray Anal.*, 46 pp.204-209 , 1995

Streckeisen A. 1976. *To each plutonic rock its proper name.* *Earth. Sci. Rev.*, 12, 1-33.

YOUNG, R.A., "Introduction to the Rietveld Method", In: Young, R.A. (ed.), *The Rietveld Method*, Oxford, University Press, London, 1993.

Referências eletrônicas e sítios visitados até 25 de Julho de 2010:

MAUD - Materials Analysis Using Diffraction

<http://www.ing.unitn.it/~maud/>

COD -Crystallography Open Database

<http://www.crystallography.net/>

Philips Panalytical :

<http://www.panalytical.com/>

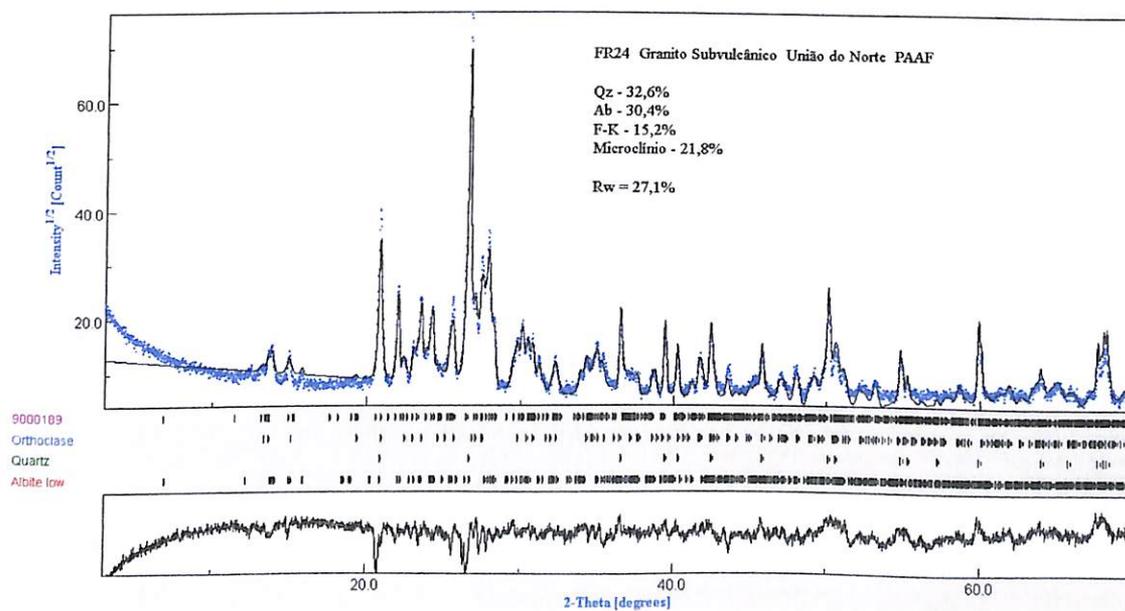
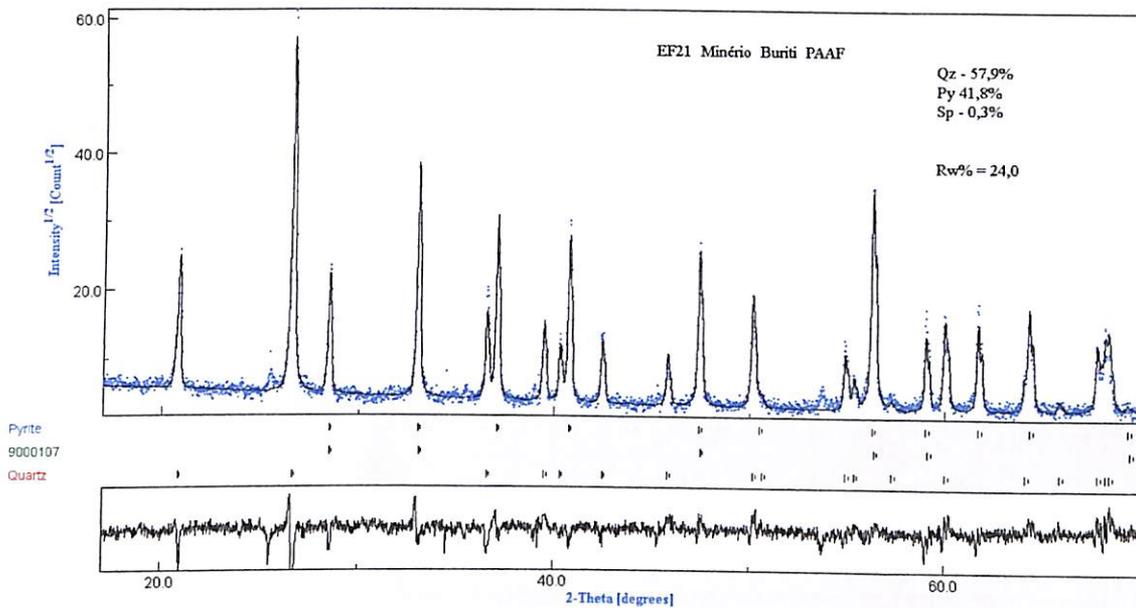
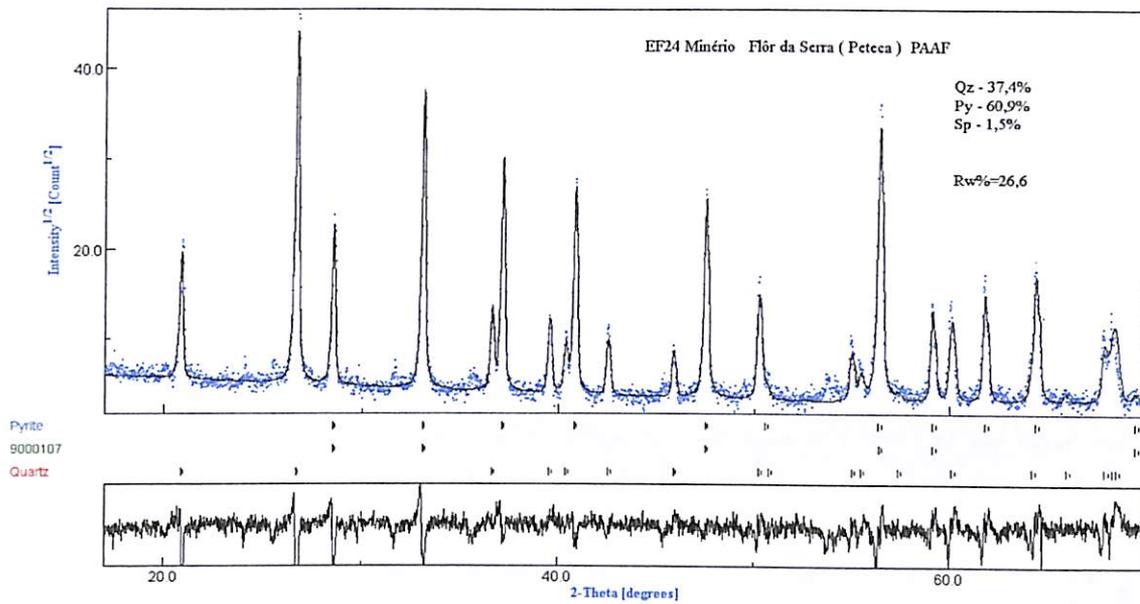
APÊNDICE A

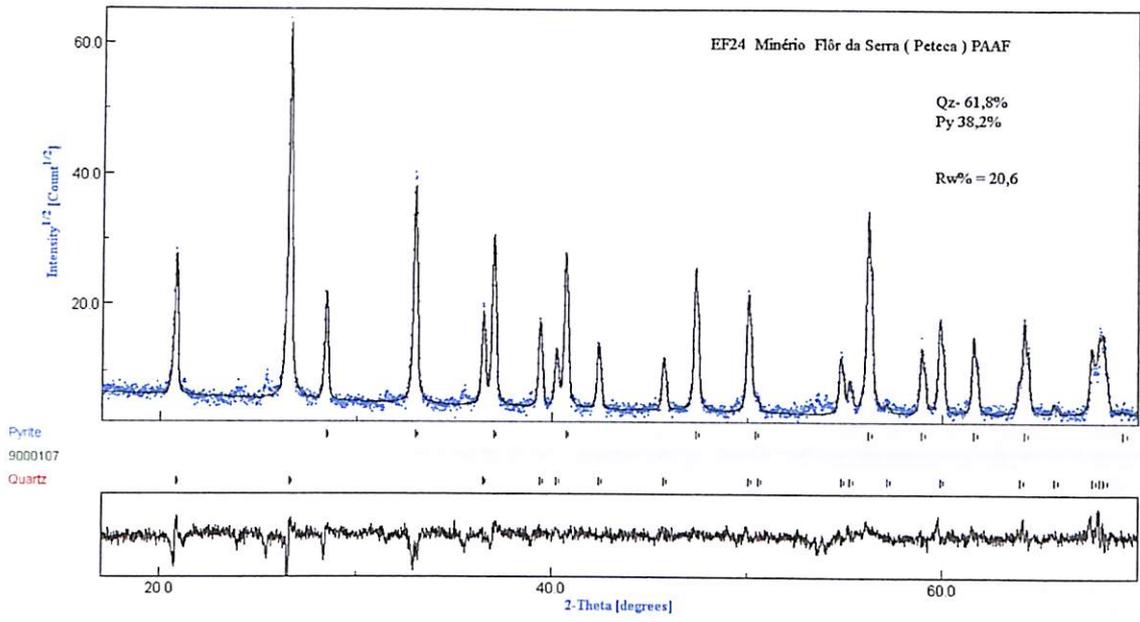
Difratogramas e Refinamento Rietveld para amostras de rochas ígneas da PAAF

Nas páginas seguintes encontram-se os difratogramas obtidos para as amostras de rochas e minérios da PAAF. Em azul estão representados os pontos medidos e em preto a simulação efetuada pelo programa de refinamento Rietveld MAUD – Materials Analysis Using Diffraction.

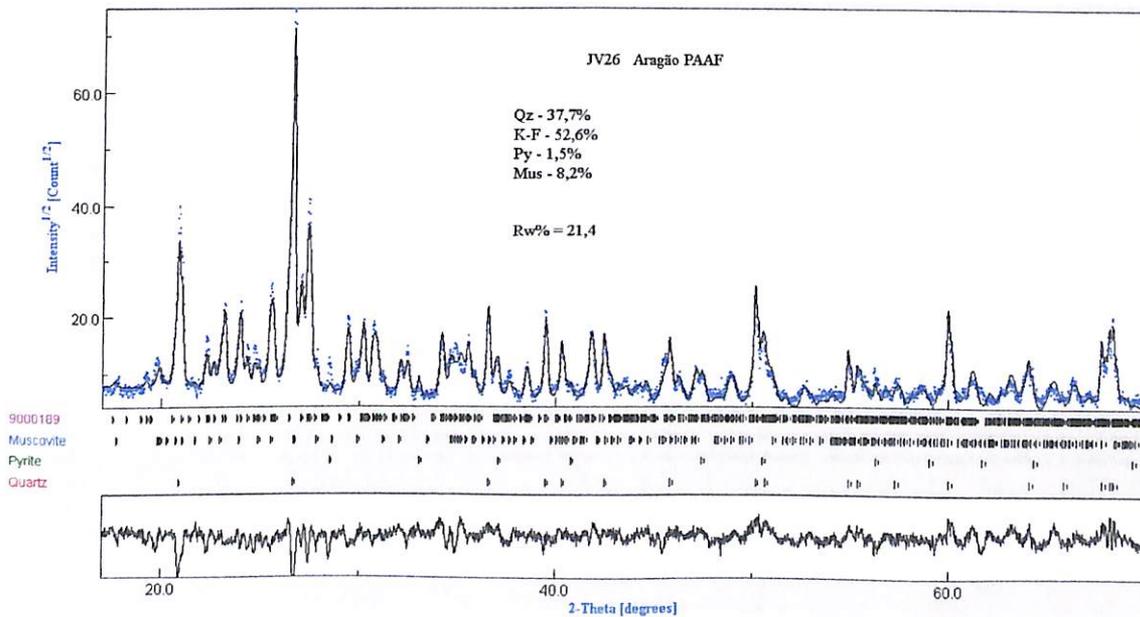
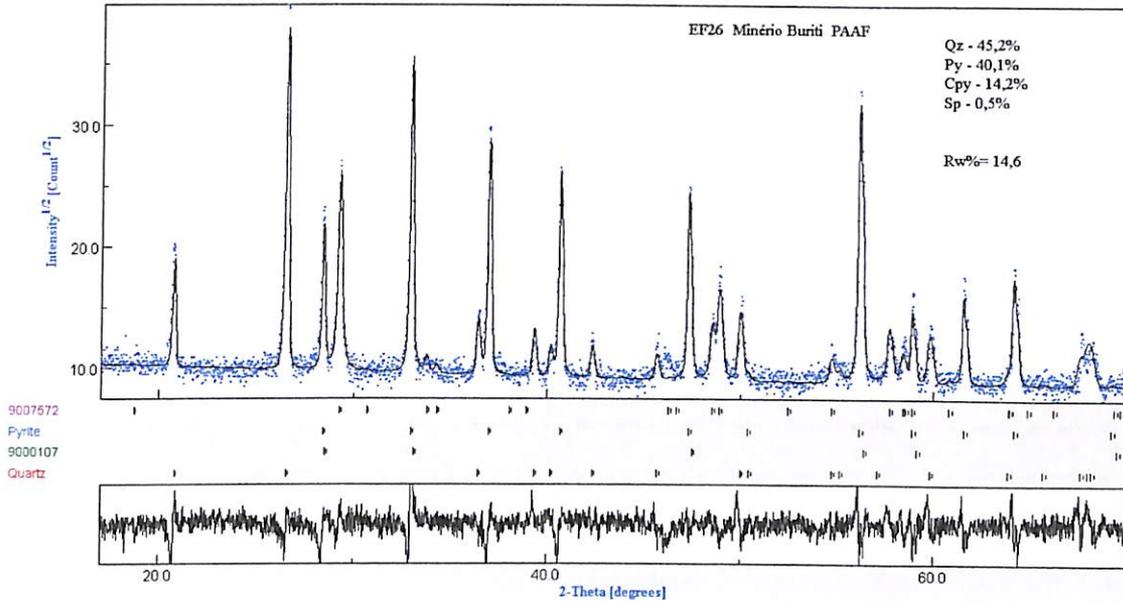
O gráfico inferior é o desvio da simulação em relação as medidas efetuadas ou o resíduo da simulação. O valor de $R_w\%$ que reflete a qualidade da simulação está indicado no gráfico.

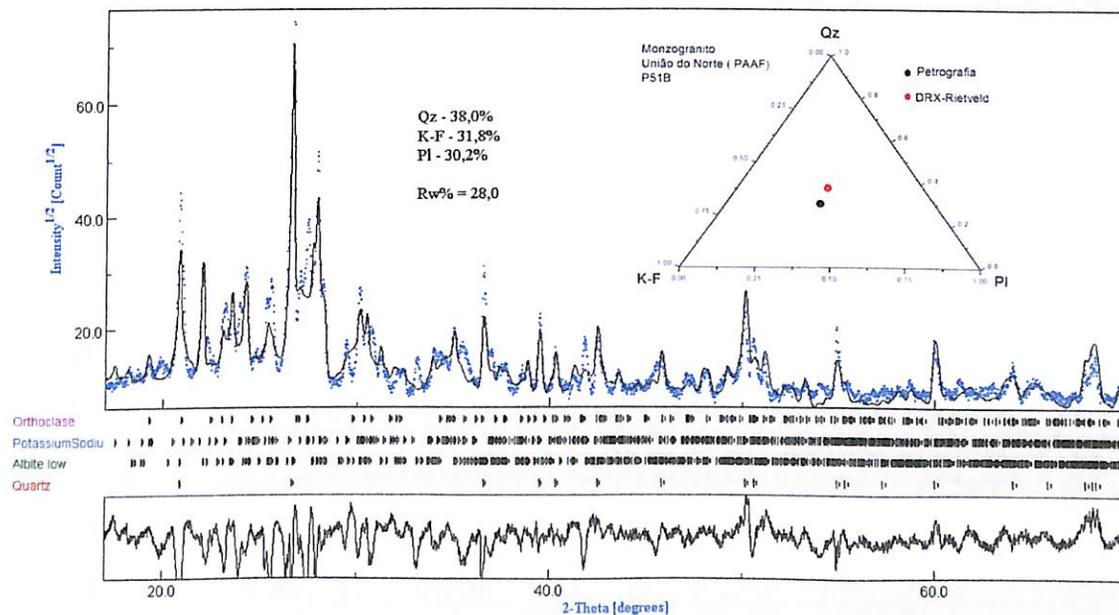
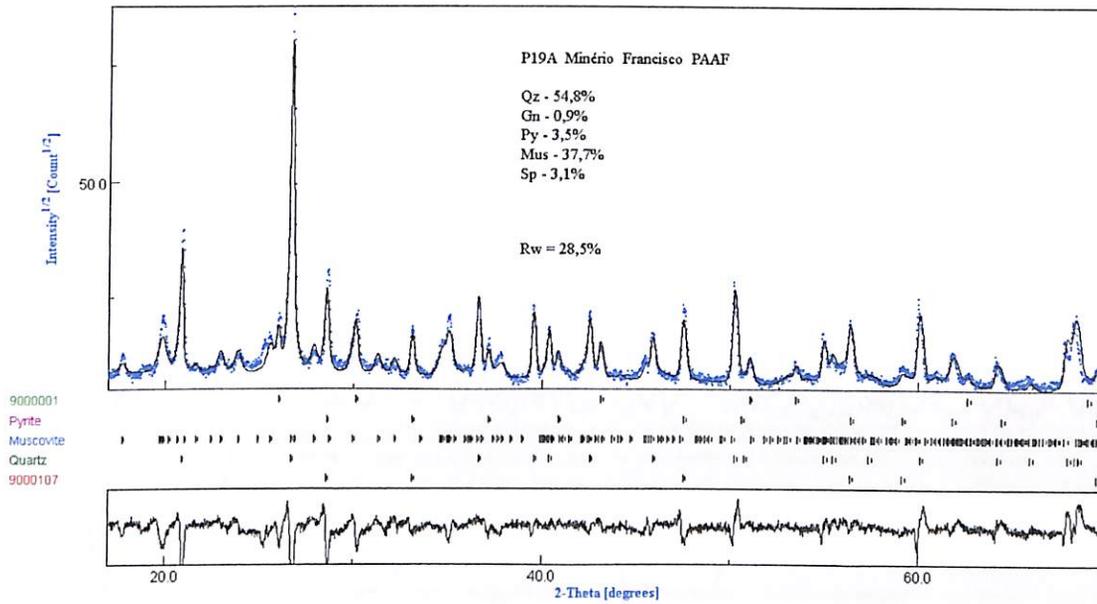
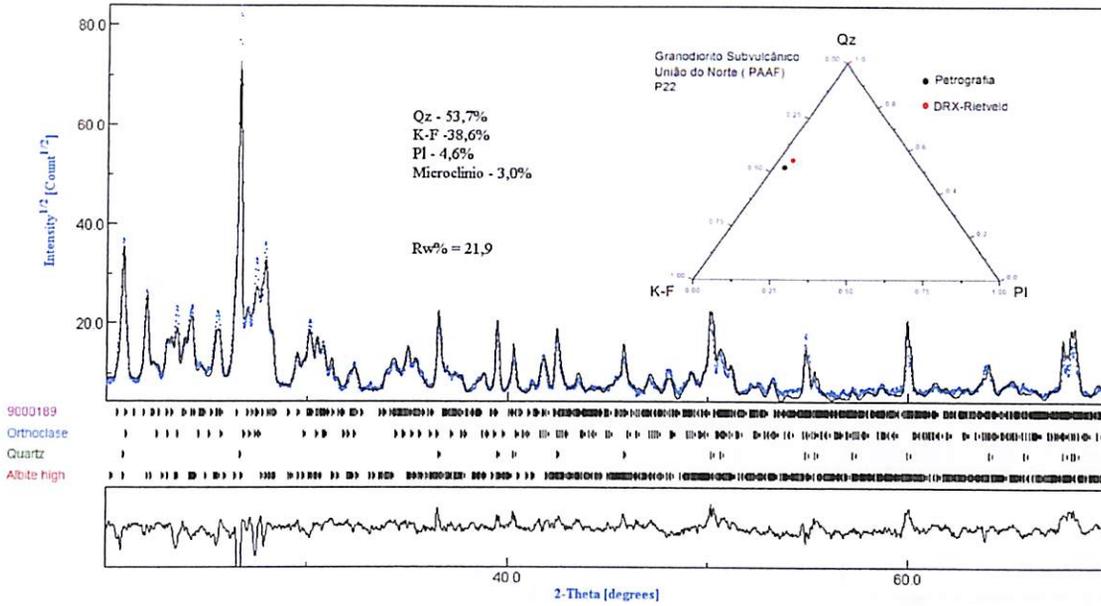
Os diagramas QAP ou de Streckeisen (Streckeisen 1976) quando aplicáveis também estão mostrados com as comparações entre os modos óptico e RQDRX.

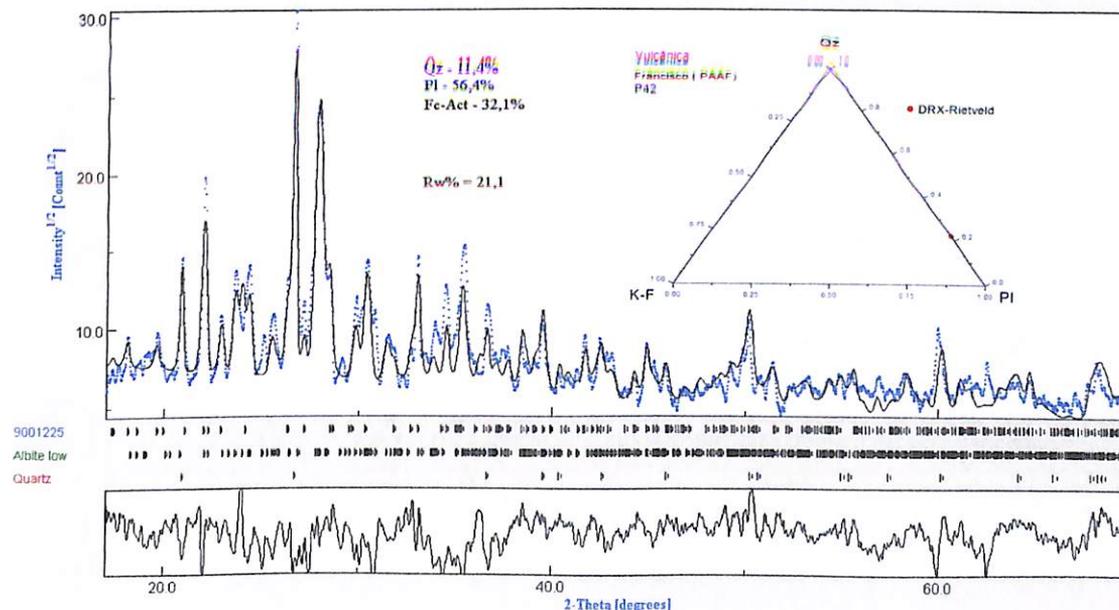
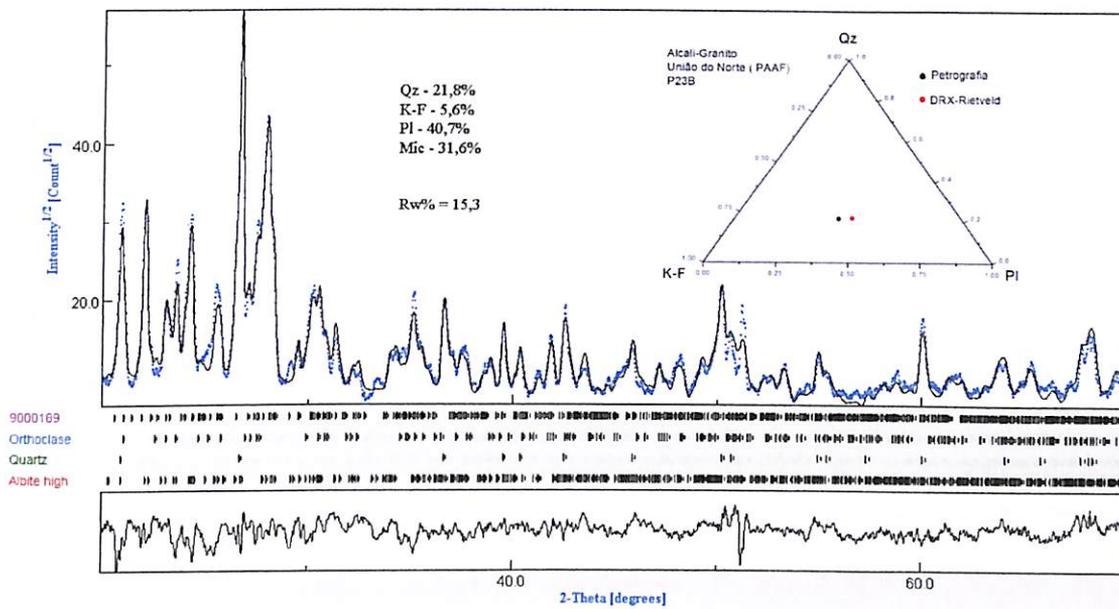
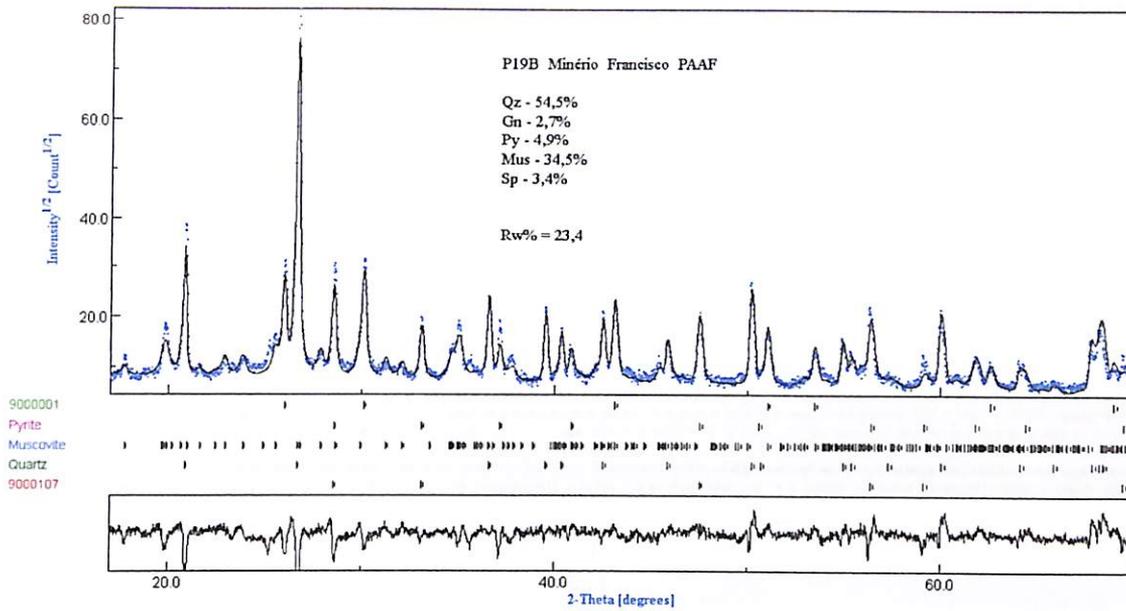


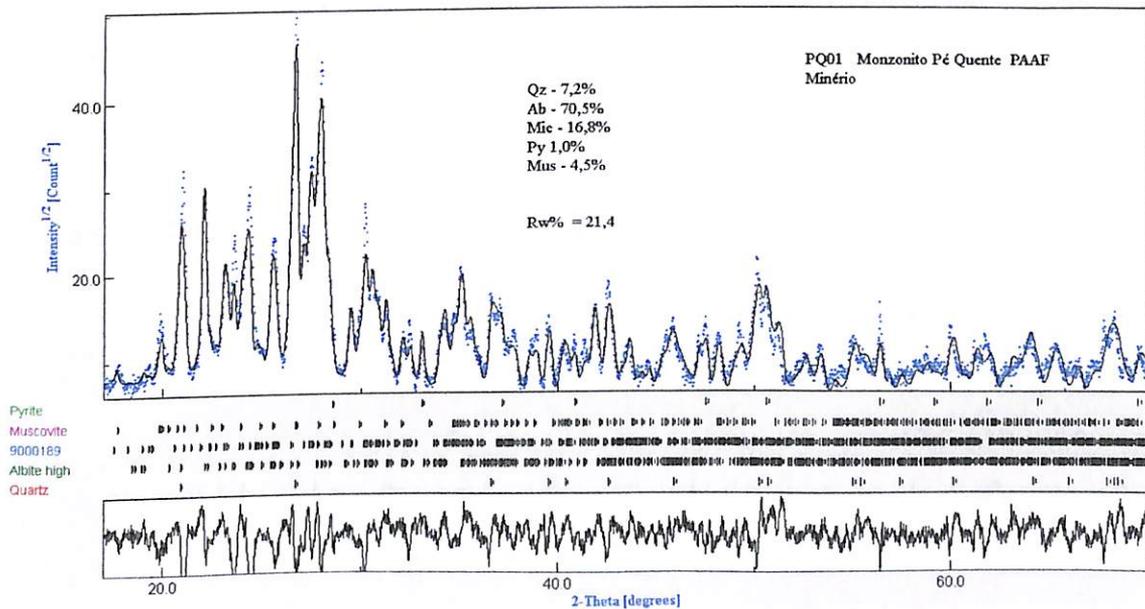
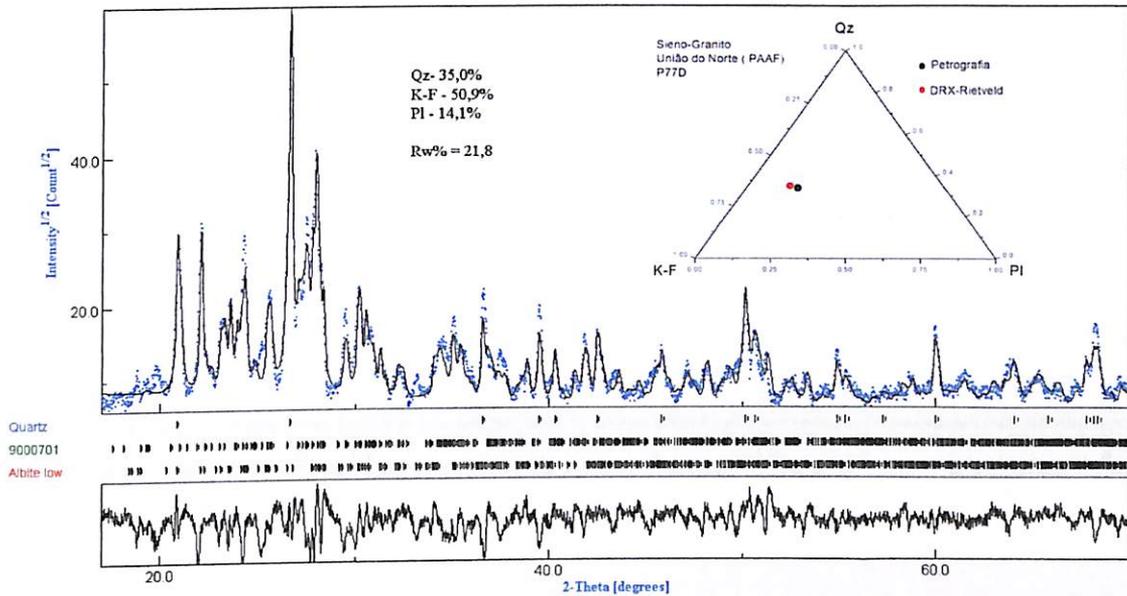
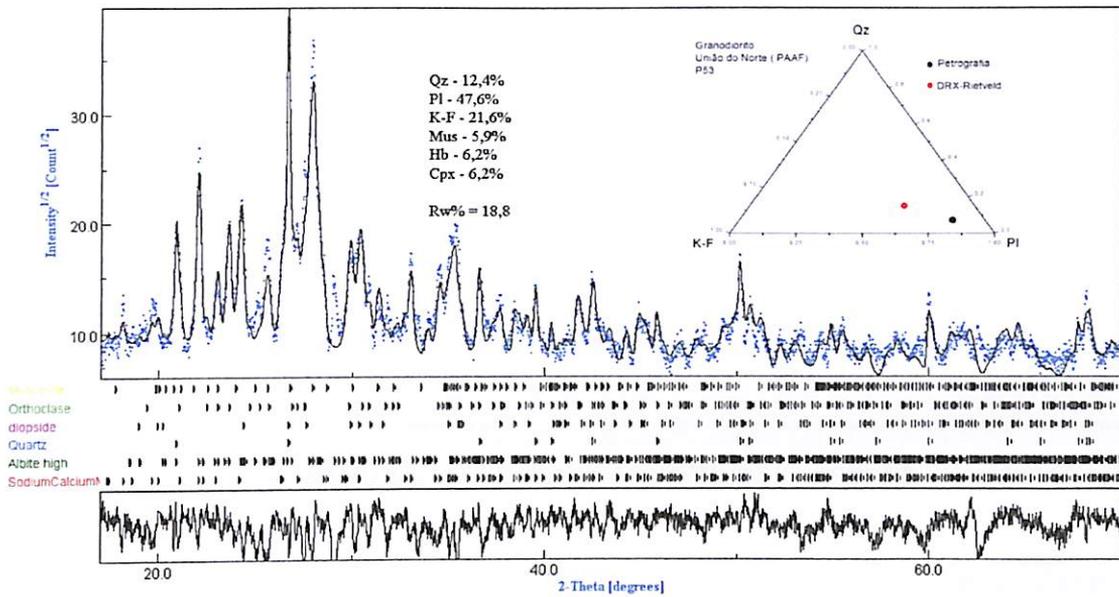


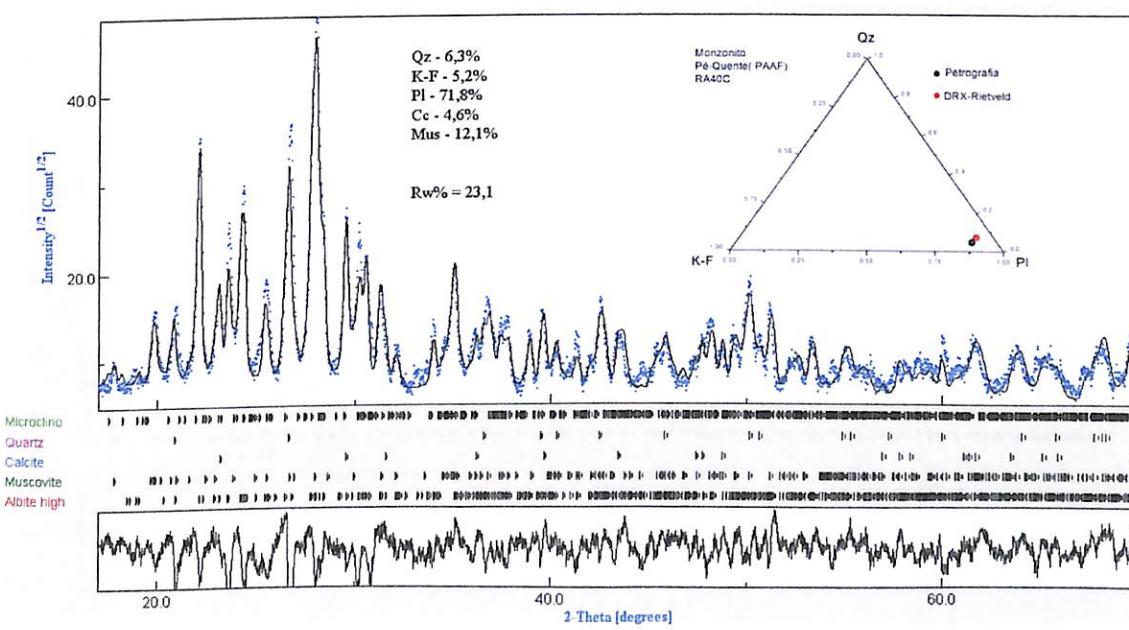
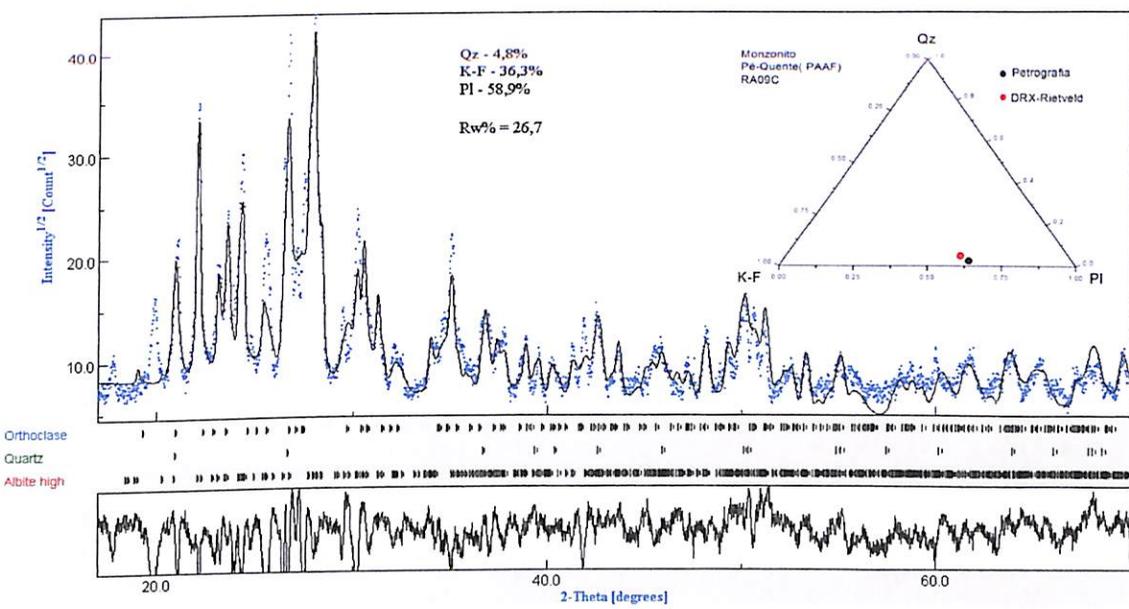
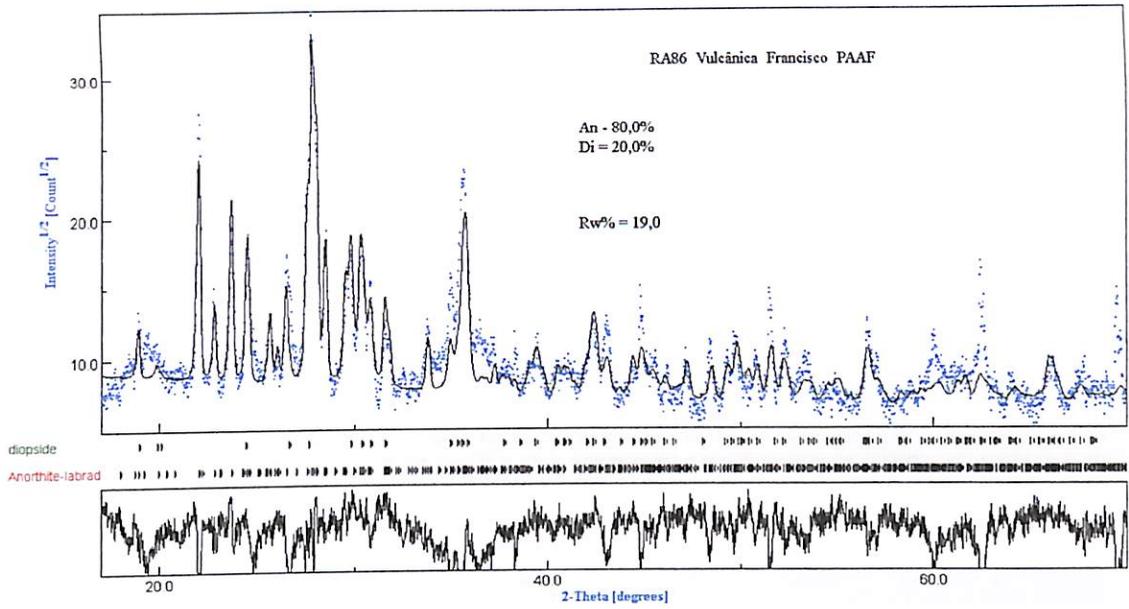
3

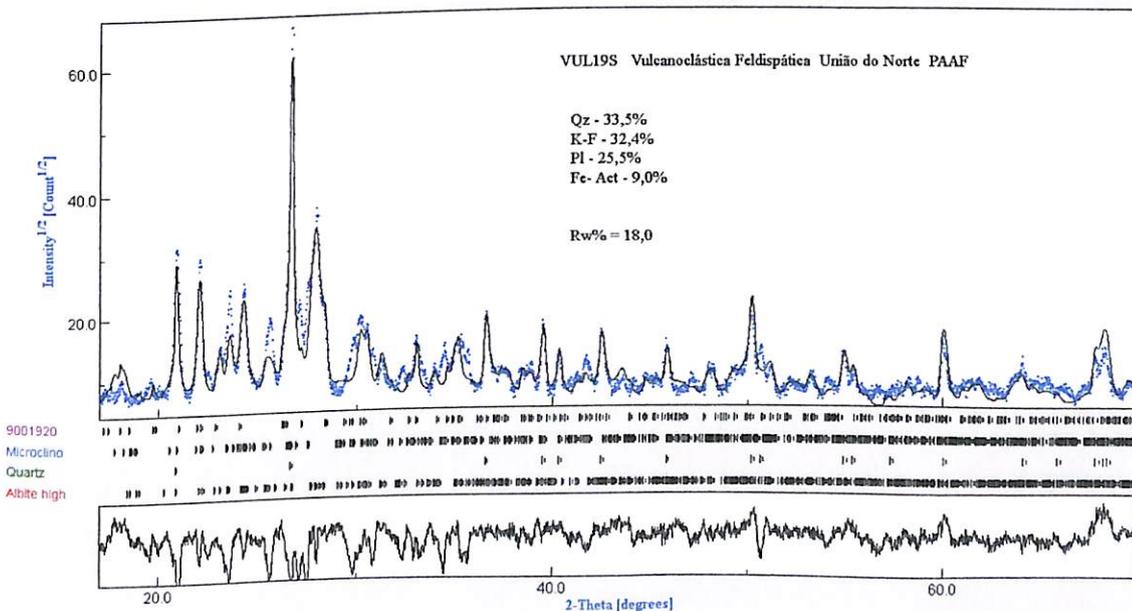
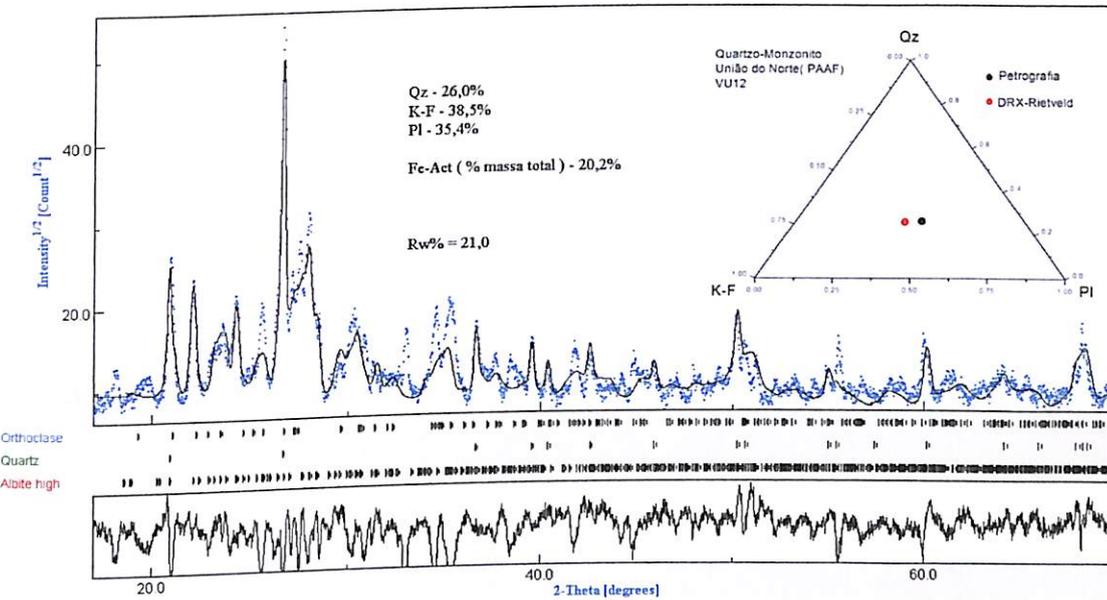
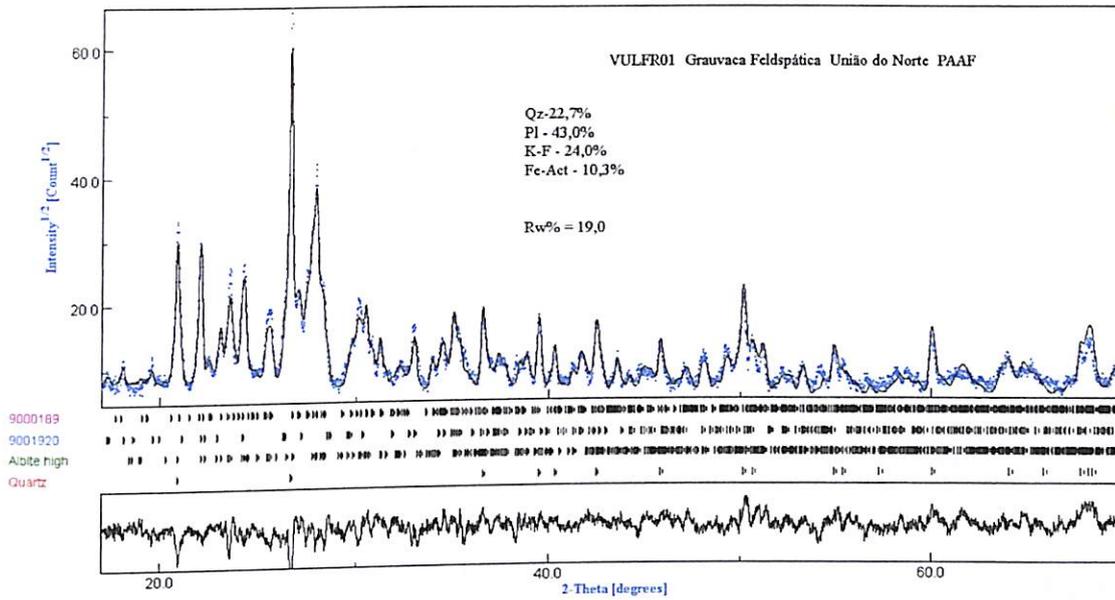






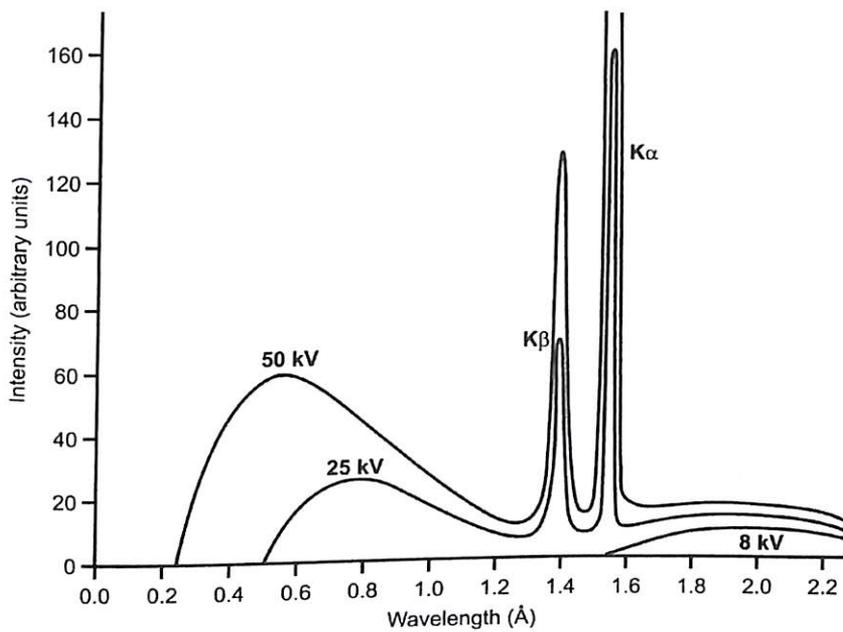
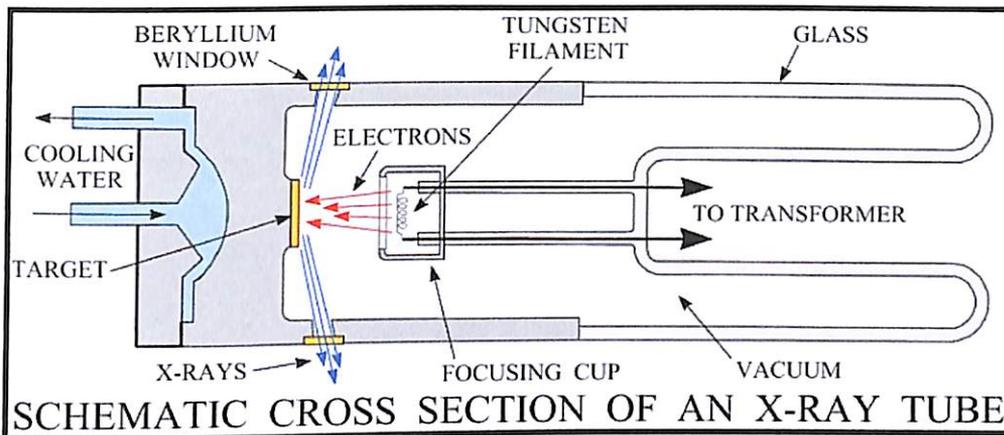






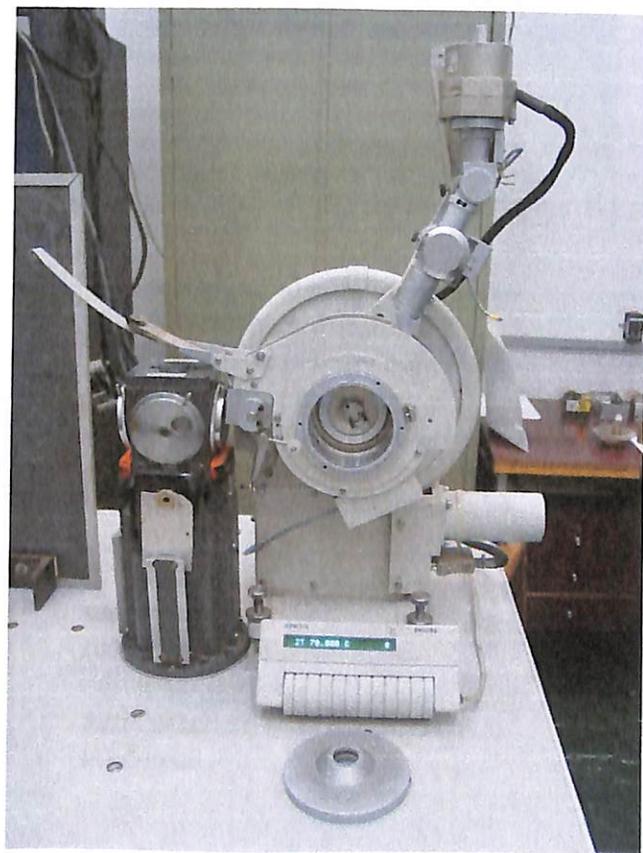
APÊNDICE B

Aspectos técnicos e instrumentais da Difractometria de Raios X

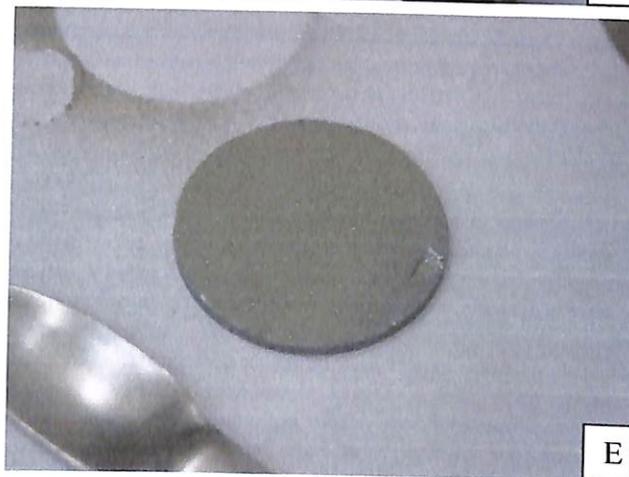


Anatomia de um tubo de Raios X com seu espectro característico mostrando as intensidades em função do potencial elétrico de aceleração de elétrons contra o ânodo. Na figura central temos três energias, 8, 25 e 50 kV. Nota-se a produção de linhas espectrais que se sobrepõem ao background. Geralmente utiliza-se a linha $K\alpha$ para difratometria proveniente dos elétrons mais internos dos átomos de cobre. Nota-se que para 8 kV não há energia suficiente para produção das linhas.





Difratômetro Philips PW1050 do LPCM/IFGW/UNICAMP utilizado neste trabalho



Em A o material para preparação de amostras para difratometria. Utiliza-se uma peneira com malha de 300 mesh e pincel para a aplicação da amostra pulverizada sobre suporte de cristal de silício D e E. Na imagem F o porta amostra colocado no interior da câmara do difratômetro. Em B temos o monocromador de grafite responsável pela filtragem adicional do feixe difratado aumentando a relação sinal-ruído no detector.