



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

ANAIS
IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOLOGIA DO DIAMANTE
II SOUTH AMERICAN SYMPOSIUM ON DIAMOND
GEOLOGY

Sociedade Brasileira de Geologia
Núcleo Minas Gerais

Boletim N° 14

Editores:
Pedro Angelo Almeida-Abreu & Francisco R. de Abreu

Diamantina
2005

Mineralogia, inclusões, catodoluminescência e composição isotópica do carbono dos carbonados de Andaraí, Chapada Diamantina, Bahia

Woldemar Iwanuch (Consultor Independente, wold@uol.com.br); Aleksandr Borisovich Makeev (Institute of Geology, Komi Scientific Center, Uralian Branch of Russian Academy of Sciences); Gennadiy Vasilevich Saparin (Faculty of Physics, Moscow State University); Sergey Konstantinovich Obyden (Faculty of Physics, Moscow State University); Márcio Masatoshi Kondo

Carbonados e diamantes são encontrados e lavrados concomitantemente nas aluviões quaternárias, coluviões, eluviões e em mantos de intemperismo de conglomerados da Formação Tombador de idade mesoproterozóica no entorno da cidade de Andaraí, Chapada Diamantina, região central do Estado da Bahia.

Os carbonados apresentam-se na forma fragmentos angulosos ou pedaços irregulares, com bordos e cantos arredondados, mui raramente encontram-se exemplares bem arredondados, a baixa incidência de exemplares com esse hábito é devida a alta dureza desse tipo de diamante. Exibem coloração muito variegada: cinzenta-clara, cinzenta, cinzenta-escura, marrom-clara, marrom, marrom-escura, "chocolate", preta e mui raramente branco-acinzentada. Normalmente, a parte interna é mais clara que a externa, não raro eles apresentam manchas de pigmentação. A superfície pode ser brilhante, fosca, com aspecto de *esmalte* ou de porcelana *biscuit*. Podem ser densos, maciços com superfície lisa, ou de baixa densidade, nesse caso normalmente ásperos, alveolados e porosos lembrando escória. A densidade situa-se entre 3,1 e 3,4g/cm³, a grande variação pode ser explicada pela diferença da porosidade e composição das inclusões. As dimensões dos carbonados situam-se predominantemente entre 4 e 12mm, o maior exemplar achado no município de em Andaraí (Carbonado Xique-Xique) tinha 71x49x43mm e pesava 931,65 quilates (Scorza.1940). Os carbonados são constituídos por um agregado policristalino porfirítico de microcristalitos inequigranulares, octaédricos e cúbicos, intercrescidos, caoticamente orientados com dimensões de alguns a 20µm, podendo atingir até 80µm. Estudo de fragmentos com TEM, mostra que não há fase cimentante entre os microcristalitos (Trueb & Butterman. 1969; Zinchuk e Koptil. 2003). Por vezes os exemplares de carbonado apresentam zoneamento ou variação brusca entre o tipo maciço e o alveolar, não raro ocorrem exemplares, nos quais a massa "criptocristalina" se alterna com a notoriamente granular (Orlov.1963). De acordo com dados de análise por EDS o teor de impurezas nos microcristalitos é pequeno, por outro lado, o alto teor de resíduo na queima é atribuído a inclusões entre os microcristalitos (Zinchuk e Koptil, 2003).

O estudo da superfície e da parte interna de cinco carbonados (após a partição dos exemplares) foi efetuado em microscópio eletrônico de varredura da JEOL, modelo JSM-6400 dotado do dispositivo para análise por energia dispersiva Isis-300 da LINK. Na superfície dos carbonados foram encontrados onze tipos de películas metálicas (Au, Au-Ag, Sn, Bi, Pb-Cr, Fe, Ni, W, Fe₂Cr, Fe-Ni-Cr, Fe-Sn), cujas dimensões variam desde alguns até centenas de µm, enquanto as espessuras oscilam entre 0,1 até 2 µm. Um dos exemplares estudados estava totalmente coberto por uma película de hematita, enquanto um outro ostentava restos de película de composição semelhante. Além, da película de hematita, foi encontrada na superfície dos carbonados uma série de minerais aderidos, sobrecrescidos e/ou intercrescidos: zircão, baddeleyita, rutilo, SiO₂ (coesita?), cianita, anfíbolio, goiazita, caulinita, hematita, pirita, gipsita, barita, CuSO₄.nH₂O.

No interior dos carbonados foram encontrados fragmentos de doze tipos de películas metálicas [Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, Ni(Fe,Co), Ni-Cr, Sn-Cu, W(Fe,Cr,V)]; óxido de ferro (hematita), oxí-hidróxidos de ferro (goethita), óxido de titânio (rutilo, silício (coesita?); fosfatos: monazita (CePO_4), fosfato de estrôncio ($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$); alumínio-sulfato-fosfato de terras raras (da série hinsdalita-florencita); alumossilicatos: caulinita, estauroilita, moscovita; sulfetos: argentita (Ag_2S), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), pirita (FeS_2) e pentlandita cobaltífera [$\text{Fe,Co,Ni}_9\text{S}_8$]; barita (BaSO_4); zircão (ZrSiO_4); calcita (CaCO_3); sal duplo de silvinita e halita (Na,KCl). A espessura das inclusões planas na forma de películas varia de frações até centenas de μm .

Os estudos de catodoluminescência de cor real (CCL), foram efetuados no equipamento desenvolvido por Saporin (1988 e 1999), totalizando mais de 100 imagens, com aumentos de 20 a 500x) em superfícies planas obtidas pela partição dos carbonados. A maioria dos carbonados exibe na superfície uma fraca luminescência de cor verde-amarelada sob raios x, representada por uma larga banda na região de 575 nm. Admite-se, que essa luminescência seja devida aos centros S1, H3 e H4 do nitrogênio (Makeev & Makeev.2000; Makeev *et al.* 2000), formados devido a um longo período de exposição dos carbonados à radiação por elementos radioativos (actinídeos) ocorrentes em minerais como actinídicos a monazita, zircão e outros nos metaconglomerados da Formação Tombador. No interior dos carbonados foram encontrados dois tipos de CCL. O primeiro tipo é representado pela CCL zonada, e o segundo pela mosqueada. A intensidade da luminescência varia de exemplar para exemplar. No primeiro tipo de CCL, temos quatro zonas distintas de cores, as quais mudam bruscamente do vermelho no núcleo para uma zona preta não luminosa mais externa, depois para uma verde intensa e, finalmente para verde amarelada na superfície do grão de carbonado. A espessura de cada zona é da ordem de 200-300 μm . A mudança de cor de cada zona é nítida, com limites bruscos. Nas imagens branco e preto ao microscópio eletrônico de varredura, não se vêem os limites observáveis e definidos na CCL. Em um dos carbonados com CCL zonada, encontrou-se na área central com CCL vermelha uma zona com intensa catodoluminescência azul, representada por um monocristal octaédrico de diamante clivado de 3mm de dimensão (a coloração azul é correlacionada com os centros N3 do nitrogênio, observados nos diamantes naturais). O segundo tipo de CCL encontrada, pelo arranjo do desenho e da sua coloração (mosqueada ou manchada), pode ser grosso modo comparada à da pele de uma onça pintada, pois, num fundo de cor laranja vêem-se inúmeras manchas ovais pretas com contornos nítidos e bruscos sem luminescência. As dimensões das manchas pretas normalmente oscila de 20 a 300 μm , mas pode ser maiores. Ao microscópio eletrônico, a grande aumento, não se vêem, os limites das manchas não-luminescentes. No entanto, mesmo assim é possível observar, que essas manchas correspondem a poros com microcristalitos de diamante, os quais podem corresponder a regiões sub-esféricas de recristalização. Parte das áreas não-luminescentes coincide com presença de delgadas películas de alumossilicatos, óxidos de ferro e titânio que blindam ou servem de barreira a CCL.

A CCL de coloração vermelha no carbonado, ao que tudo indica, é devida a presença de níquel estrutural nos microcristalitos de diamante do carbonado. Essa assertiva tem por base, os estudos dos espectros de fotoluminescência e de luminescência aos raios x efetuados por Makeev *et al.*(1999), o qual identificou pela primeira vez a presença da CCL de coloração vermelha e laranja em diamantes naturais. Outrossim, a CCL de coloração vermelha é encontrada amiúde nos diamantes sintéticos sinterizados em sistemas com níquel, sendo atribuída por Nadolnny & Yelissev (1993) à luminescência dos centros de níquel. Por outro lado, a CCL de coloração laranja é devida a superposição dos centros de coloração amarela de nitrogênio com os de coloração vermelha do

níquel, que ocorrem concomitantemente. Na deconvolução da curva da CCL de coloração laranja do carbonado, identifica-se a presença dessas duas cores no gráfico. Salienta-se, que a interpretação da origem CCL de cor vermelha apresentada, difere da proposta por Gorshkov *et al.*(1997), o qual a atribui a interação dos raios catódicos (elétrons) com o Eu^3 das inclusões de alumínio-fosfatos de estrôncio com terras raras no carbonado.

As manchas circulares pretas no carbonado maciço, são provavelmente, testemunhos de recristalização do agregado de microcristalitos de diamantes, que se liberaram do níquel estrutural por exsolução da estrutura do diamante, onde esse se encontrava substituindo isomorficamente o carbono. Microcristalitos de níquel nativo com dimensões de $1\mu\text{m}$ já haviam sido encontrados no diamante por Garanin *et al.*(1991) e em carbonados por Gorshkov *et al.*(1995). Nos carbonados de Andaraí, as inclusões de metais nativos - Fe, Cr e Ni, de ligas metálicas de Ni-Fe e Ni-Cr e de sulfetos (Fe,Co,Ni)S, tem dimensões maiores ($1-20\mu\text{m}$), que as citadas pelos autores acima.

Os dados isotópicos do carbono $\delta^{13}\text{C}$,‰ de cinco carbonados situam-se entre -13,85 e -21,34‰ (média de $-19,01 \pm 3,09$ ‰) e com valores um pouco maiores aos encontrados por Selkov *et al.*(1997) e sobrepõem-se aos de De *et al.* (2001), respectivamente $\delta^{13}\text{C} = -23,6$ a -30 ‰ e $-20,25$ ‰. A amostra com o valor mais alto, corresponde ao carbonado no qual foi encontrado o diamante de 3mm , é possível, que o valor encontrado seja devido à contaminação por fragmento do diamante, o qual deve ter composição isotópica mais leve.

A gênese do carbonado vem sendo debatida de longa data, tanto pelos especialistas do diamante como pelos estudiosos dos isótopos do carbono, nitrogênio, gases nobres, etc. Mas, com o achado do carbonado por Argunov *et al.* (1985) e de carbonado e do agregado de carbonado com lonsdaleita e diamante por Gorshkov *et al.* (1998) no *pipe* kimberlítico de Udachnaya, fez com que muitas das hipóteses e suposições de sua origem caíssem por terra, sobretudo as de sua proveniência cósmica. Segundo Zinchuk *et al.* (1993) o carbonado ou agregado microcristalino de diamante ocorre apenas nos níveis superiores do diatrema. Assim, na cota - 25m sua população é de 28%, atingindo por vezes até 60% em relação ao total de diamantes contidos; na cota -115 - 21%, na cota -190m - 9%.

Segundo Gorshkov *et al.* (1998) a formação do agregado de microcristalitos de diamante (carbonado) ocorreu durante o processo de intrusão dos kimberlitos da primeira fase, em condições termodinâmicas fora de equilíbrio, em regime de bruscas quedas de temperatura e pressão, característico dos ambientes de descompressão em estruturas explosivas sub-superficiais. O mais provável, que a cristalização tenha ocorrido predominantemente a partir de fase gasosa em meio com grande concentração de metais, os quais serviram como catalisadoras e inúmeros centros de cristalização.

Referências Bibliográficas

Argunov, K.P.; Zinchuk, N.N.; Zuev, V.M.; Kvasnitsa, V.N.; Melnikov, V.S.; Sleptsov, V.V. (1985) - Carbonado e cristais defeituosos entre os diamantes pequenos de kimberlitos (em russo). Mineral Zhurnal, 7(2): 95-98.

De, S.; Heaney, P.J.; Hardgraves, R.B.; Vicenzi, E.P.; Wang, J. (2001) - Chemical heterogeneity in carbonado, an enigmatic polycrystalline diamond. Earth Planet. Sci Let, 185(3/4): 315-330.

Garanin, V.K.; Kudryavtseva, G.P.; Marfunin, A.S.; Mikhaylichenko, O.A. (1991) - Inclusões no diamante e rochas diamantíferas (em russo). Moscou, Editora MGU: 240.

Gorshkov, A.I.; Bershov, L.V.; Vinokurov, S.F.; Oton, Kh. L.; Sivtsov, A.V.; Mokhov, A.V.; Bogacheva, E.O. (1997) - Carbonado dos arredores de Lençóis, Estado da Bahia (Brasil): inclusões