



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**MICROSCOPIA DE LUZ INFRAVERMELHA PRÓXIMA(NIR)
E SUAS APLICAÇÕES GEOLÓGICAS: IMPLANTAÇÃO DA
TÉCNICA NO LABORATÓRIO DE INCLUSÕES FLUIDAS DO
IG/UFPA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:

PLÁCIDO CARDOSO DE OLIVEIRA NETO

Orientador: Prof. Dr. Régis Munhoz Krás Borges (UFPA)

BELÉM - PARÁ

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**MICROSCOPIA DE LUZ INFRAVERMELHA PRÓXIMA(NIR)
E SUAS APLICAÇÕES GEOLÓGICAS: IMPLANTAÇÃO DA
TÉCNICA NO LABORATÓRIO DE INCLUSÕES FLUIDAS DO
IG/UFPA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado por:

PLÁCIDO CARDOSO DE OLIVEIRA NETO

Orientador: Prof. Dr. Régis Munhoz Krás Borges (UFPA)

BELÉM - PARÁ

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O48m Oliveira Neto, Plácido Cardoso de

Microscopia de luz infravermelha próxima e suas aplicações geológicas: implantação da técnica no laboratório de inclusões fluidas do IG/UFPA / Plácido Cardoso de Oliveira Neto. — 2019.
xi, 49 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Régis Munhoz Krás Borges Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Microscópio de luz infravermelha próxima. 2. Óxidos. 3. Sulfetos. I. Título.

CDD 553



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Faculdade de Geologia

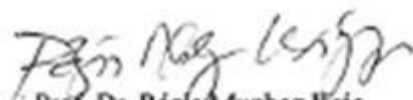
**MICROSCOPIA DE LUZ INFRAVERMELHA PRÓXIMA
(NIR) E SUAS APLICAÇÕES GEOLÓGICAS:
IMPLANTAÇÃO DA TÉCNICA NO LABORATÓRIO DE
INCLUSÕES FLUIDAS DO IG/UFPA.**

Monografia apresentada por
PLÁCIDO CARDOSO DE OLIVEIRA NETO

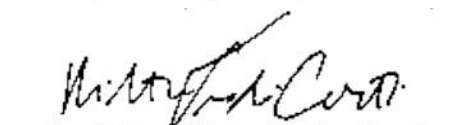
Como requisito parcial à obtenção de Grau de Bacharel em
GEOLOGIA.

Data de Aprovação: 04/12/2019

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Régis Munhoz Krás
Borges (Orientador – UFPA)


Prof. Dr. Cláudio
Nery Lamarão
(Membro – UFPA)


Prof. Dr. Hilton Tulio Costi (Membro
– MPEG)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pará, pela infraestrutura disponibilizada pelo Instituto de Geociências;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Régis Munhoz Krás Borges, por sua amizade, confiança, apoio e incentivo, principalmente nos momentos finais para a entrega desta Monografia. Agradeço também pelas discussões, questionamentos e ensinamentos científicos ao longo de todos esses anos em que trabalhamos juntos;

Ao Prof. Dr. Joel Macambira, pela cessão das amostras de hematita do minério de ferro da Província Carajás, discussões científicas, atenção e muito boa vontade em prestar ajuda. Além disso, sua participação no Projeto FAPESPA – ICAAF N° 033/2011 intitulado “*Do minério ao subproduto: um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos*”, em convênio com a mineradora VALE, possibilitou a aquisição dos equipamentos de Microscopia de Infravermelho;

Ao Prof. Dr. Francisco Javier Rios, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN/CNEN), pela cessão da amostra de hematita lamelar de um depósito de ferro do Quadrilátero Ferrífero (MG);

A Prof.^a Dr.^a. Rosemery Nascimento, coordenadora do grupo PET Geologia, pela concessão de bolsa, programa ao qual me vinculei no período de 2017 a 2019 e pela confiança depositada em mim;

Aos técnicos Joelma Lobo e Bruno Veras, do Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, pela limpeza das lâminas polidas. Solícitos e simpáticos sempre que os procurei.

Aos meus pais, Tereza Cristina e Ezequiel, que foram meu alicerce para meu crescimento pessoal e profissional, durante a minha caminhada. Fizeram todo o possível para dar a mim educação, exemplo de virtudes e valores que balizam minha vida.

RESUMO

A microscopia de luz infravermelha próxima (*Near Infrared* – NIR) é uma técnica que permite a caracterização de feições internas (texturas, zoneamentos, bandas de crescimentos e inclusões fluidas e sólidas) de minerais que se comportam como opacos à luz visível. O infravermelho próximo, localizado imediatamente na faixa do espectro da radiação eletromagnética ligeiramente acima da luz vermelha, em termos de comprimento de onda (780 a 2500 nm) se caracteriza como uma radiação com intensidade de energia adequada para não estimular os elétrons da camada de valência para a banda de condução, onde a matéria absorverá parcial ou totalmente a luz incidente. De acordo com a composição química do mineral, a energia mínima para que este se torne opaco é chamada de energia *gap*. Fatores internos, como a presença de impurezas – elementos-traço em substituição a algum elemento intrínseco ao mineral – e externos, como a espessura da amostra, também influenciam no grau de transparência que o mineral pode apresentar. Um sistema de microscopia de NIR foi colocado em rotina no Laboratório de Inclusões Fluidas, do Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Pará para o estabelecimento de uma configuração ideal para a sua utilização. Este sistema é composto por um microscópio BX51-IR, da OLYMPUS, duas câmeras de infravermelho (IV): RETIGA 4000R, com sensibilidade espectral de até 1000 nm e alta resolução (2048 x 2048 pixels) e ROLERA-XR, com sensibilidade espectral de até 1080 e baixa resolução (696 x 520 pixels), da QIMAGING e o programa QCAPTURE PRO7. Para a realização dos testes foram analisadas lâminas polidas de amostras de óxidos e sulfetos de diferentes distritos mineiros do Brasil: da Província Mineral de Carajás as análises foram executadas em cristais de hematita e magnetita; do Quadrilátero Ferrífero em cristais de hematita e, da Província Pitinga em cristais de hematita, cassiterita e esfarelita. O grau de transparência dos minerais estudados é coerente com a energia *gap* que eles apresentam. Todos os cristais de magnetita permaneceram opacos, enquanto que os de hematita mostraram diferentes graus de transparência, de boa a muito boa, no caso da proveniente de Carajás, e opaca no caso da hematita de Pitinga. Os cristais de cassiterita e esfarelita apresentaram boa transparência. A implantação desta metodologia mostrou bons resultados, a partir do entendimento da ótica do sistema NIR e dos resultados das imagens obtidas, criando uma boa expectativa para sua utilização em estudos metalogenéticos, além de outras aplicações geológicas.

Palavras-chave: Microscópio de Luz Infravermelha Próxima. Óxidos. Sulfetos.

ABSTRACT

Near Infrared (NIR) microscopy is a technique that allows the characterization of internal features (textures, zoning, growth bands, and fluid and solids inclusions) of minerals that behave as opaque to visible light. The near infrared, located in the wavelength range of the electromagnetic radiation spectrum above red light (780 to 2500 nm), is shown to be a suitable energy intensity not to stimulate the valence band electrons for a conduction band, where a matter absorbs part or all of the incident light. According to the mineral chemical composition, the minimum energy for it becomes opaque is called band gap energy. Internal factors, such as the presence of impurities - substitution elements in some element intrinsic to the mineral - and external factors, such as sample thickness, also influence the degree of transparency that the mineral can exhibit. An NIR microscopy system was routinely placed at the Fluid Inclusions Laboratory of the Geosciences Institute of the Federal University of Pará to establish an optimal configuration for its use. This system consists of OLYMPUS's BX51-IR microscope, two infrared (IR) cameras: RETIGA 4000R with spectral sensitivity up to 1000 nm and high resolution (2048 x 2048 pixels) and ROLERA-XR with spectral sensitivity up to 1080 and low resolution (696 x 520 pixels) from QIMAGING, and the QCAPTURE PRO7 program. For the experiments, polished oxide and sulfide samples from different mining districts of Brazil were analyzed: from Carajás Mineral Province analyzes performed on hematite and magnetite crystals; from Quadrilátero Ferrífero in hematite crystals and from Pitinga Province in hematite, cassiterite and sphalerite crystals. The degree of transparency of the studied minerals is consistent with their energy gap. All magnetite crystals remain opaque, while hematites display varying degrees of transparency, from good to very good, in the case of Carajás provenance and opaque in the case of hematite from Pitinga. Cassiterite and sphalerite crystals have good transparency. The implementation of this methodology demonstrated good results, from the understanding of the optics of the NIR system and the results of the captured images, creating a good expectation for its use in metallogenetic studies, as well as other geological applications.

Key-words: Near Infrared Microscope. Oxides. Sulphides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1- Espectro eletromagnético com detalhe da radiação infravermelha..... 6
- Figura 2- Modelos de energia gap em diferentes tipos de materiais semicondutores. Em a) o material é um semicondutor intrínseco e o seu band gap é a distância entre a camada de valência e a banda de condução; em b) e c) são semicondutores extrínsecos, maioria dos minerais minérios, onde o band gap será diminuído. Fonte: Extraído de Lüders (2017). 7
- Figura 3- Variedades de câmeras utilizadas na obtenção de imagens em microscopia de NIR e suas respectivas sensibilidades espectrais. InGaAs: Câmera de arseneto de índio e gálio. Fonte: Extraído de Lüders (2017)..... 9
- Figura 4- Sistema NIR e seus principais constituintes instalados no Laboratório de Inclusões Fluidas do Instituto de Geociências da UFPA..... 17
- Figura 5- Fotomicrografias do minério de ferro de Carajás sob luz refletida por microscopia convencional. Em A) alternância de microbandas de Hematita (Hem I) e Quartzo/Jaspe; notar o comportamento plástico das bandas de hematita indicada pela seta; em B) a banda de Hm é interrompida por sílica. Em C) as três gerações de hematita: Hem I (microcristalina), Hem II alterando a magnetita e, Hem III desenvolvida nas bordas dos cristais de Mag-Hem II e preenchendo cavidades; em D) fragmentos angulosos do jaspilito, formando uma brecha oligomítica, com matriz de quartzo + hematita. Qtz=quartzo, Hem=hematita, Mag=magnetita. 20
- Figura 6- Fotomicrografias por microscopia convencional em cristais de cassiterita associada em a) greisen e em b) um veio de quartzo associado ao greisen; ambas as amostras são provenientes de um furo de sondagem da malha Grota Rica do plúton Água Boa, Província Estanífera Pitinga. Cst=cassiterita. 21
- Figura 7- Fotomicrografias por microscopia convencional em cristais de esfalerita associada em a) topázio, preenchendo cavidades em greisen e em b) um veio do plúton Água Boa, Província Estanífera Pitinga. Sp=esfalerita. 21
- Figura 8- Representação de um cristal de hematita, visto em A) corte perpendicular ao eixo c e B) paralelo ao eixo c. Fonte: <https://museuho.com.br>. Autor (20 set. 2019)..... 22

Figura 9- Fotomicrografias de cristais de hematita da Província Carajás por luz transmitida em microscópio NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R. Em a) corte da Hem III, evidenciando os planos (1000?) do cristal, mostrando paredes bem definidas e heterogeneidade quanto ao grau de luminosidade; em b) corte perpendicular ao eixo c, da Hem III, com destaque para a terminação pedial e forma triangular característica, porção com linhas de crescimento; em c) hematita II em padrão “patchwork”. Hem=hematita. 23

Figura 10- Fotomicrografias do minério de ferro de Carajás. Em a), b) e c) por microscopia convencional - luz refletida: a magnetita se caracteriza pela cor cinza rosada, ocorrendo como porções reliquias irregulares nos núcleos do cristal, em processo de substituição por hematita; em d) e e) e f) por microscopia NIR - luz refletida, a magnetita se caracteriza por um tom de cinza mais escuro que a hematita, cinza esbranquiçada; em g), h) e i) por microscopia NIR – luz transmitida, a magnetita apresenta ausência de transparência, a hematita em tons de cinza variando a luminosidade até um cinza com intensa luminosidade; notar na figura i) que a Hem I é mais escura a Hem II e a Hem III 24

Figura 11- Cristais de hematita microplacosa de Carajás. Todas as fotomicrografias foram obtidas no microscópio de NIR e com a câmera RETIGA 4000R. À esquerda, imagens em luz refletida (LR) – figuras A, C e E, à direita, imagens correspondentes, obtidas por luz transmitida (LT), figuras B, D e F. Notar que as imagens por LR mostram apenas a hematita como uma massa de cor branca, enquanto que na LT é possível observar cristais tabulares individualizados e em conjuntos, delimitados por suas paredes. Hem=hematita. 26

Figura 12- Fotomicrografias por microscopia NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R, em cristais de hematita do QF. Em a) e c) por luz refletida e em b) e d) por luz transmitida. Notar, nas figuras b) e, com mais detalhe na d) os cristais tabulares curtos de hematita. Os círculos na Figura 12d destacam algumas concentrações de inclusões fluidas. Hem=hematita. 27

Figura 13- Fotomicrografias por microscopia NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R, de cristais de hematita de epissienito potássico estanífero de Pitinga (AM). Em a) e c) por luz refletida e, em b) e d) por luz transmitida. As setas amarelas nas figuras 13b) e 13d) indicam faixas com tons de cinza mais claros. 28

Figura 14- Fotomicrografias em cassiterita. A), B) e C) são imagens obtidas por luz transmitida em microscopia convencional; D), E) e F) são imagens obtidas por luz transmitida em microscopia de NIR. A) e D) mostram cristal de cassiterita com porções destacadas. B) e E) são fotomicrografias análogas, exibindo uma população de IF bifásicas e angulares; C) e F) mostram pelo menos dois conjuntos de IF's, um com dimensões de 4 a 8 μm , bifásicas e um com dimensões de 1 a 3 μm . As imagens de microscopia NIR foram obtidas pela câmera RETIGA 4000R. 30

Figura 15- Fotomicrografias em cristais de esfalerita marrom pálido obtidas, em A e B) por microscopia convencional e, em C) e D) por microscopia NIR. A figura 14D) mostra em detalhe uma inclusão fluida bifásica e angular no cristal de esfalerita. Sp = esfalerita, Toz = topázio. 31

Figura 16- Fotomicrografias por microscopia NIR em cristal de esfalerita de greisen do Pitinga (AM). Em a) e c) por luz refletida e, em b) e d) por luz transmitida. A Figura 16d mostra, com maior detalhe, a presença de inclusões escuras que correspondem aos pontos de alta luminescência de calcopirita da figura 16c. 32

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
3 MATERIAIS E MÉTODOS	4
4 REFERENCIAL TEÓRICO	5
4.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	5
4.2 RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PRÓXIMA.....	5
4.2.1 Interação da Radiação NIR com a Matéria.....	6
4.3 MICROSCOPIA NIR.....	8
5 MINERAIS DE MINÉRIO	11
5.1 MINÉRIO DE FERRO.....	11
5.1.1 Minério de Ferro da Província Mineral de Carajás	12
5.1.2 Minério de Ferro do Quadrilátero Ferrífero.....	13
5.2 PROVÍNCIA ESTANÍFERA PITINGA.....	15
6 ETAPA EXPERIMENTAL	17
7 RESULTADOS	19
7.1 MINEROGRAFIA – MICROSCOPIA CONVENCIONAL	19
7.1.1 Óxidos de Ferro da Província Mineral de Carajás	19
7.1.2 Óxidos e Sulfetos do depósito de Pitinga	20
7.2 MICROSCOPIA DE NIR.....	21
7.2.1 Minério de Ferro – Hematita e Magnetita.....	21
7.2.2 Óxido de estanho - Cassiterita	29
7.2.3 Sulfeto de Zinco – Esfalerita	31

7.2.4 Outros sulfetos	33
8 DISCUSSÕES	34
9 CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	39
ANEXO A-GUIA DE PROCEDIMENTOS BÁSICOS PARA A UTILIZAÇÃO DO MICROSCÓPIO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	43

1 INTRODUÇÃO

Boa parte dos minerais de minérios pertence às classes dos sulfetos, óxidos, arsenatos, wolframatos, dentre outros, que comumente se comportam como opacos ou translúcidos, quando analisados sob a luz do espectro do visível (350 – 780 nm) (Campbell *et al.* 1984). O estudo de minerais de minérios com o uso de microscópio infravermelho foi primeiramente realizado por Campbell *et al.* (1984), permitindo um avanço em análises microtermométricas de inclusões fluidas em minerais econômicos (Lindaas *et al.* 2002, Lüders & Ziemann 1999, Lüders *et al.* 1999, Mancano & Campbell 1995, Ni *et al.* 2015, Richards & Kerrich 1993, Shimizu & Morishita 2012, Wei *et al.* 2012).

O microscópio de infravermelho próximo permite a observação de texturas e estruturas internas, como zoneamentos e linhas de crescimento, bem como as inclusões sólidas e fluidas em minerais que se comportam como opacos quando analisados sob o microscópio ótico convencional – espectro de comprimento de onda de 350 a 750 nm – (Campbell *et al.* 1984). Desta maneira, é possível analisar com melhor acurácia as relações temporais dos minerais de minérios entre si, e destes com os minerais de ganga a eles associados, estabelecer as diferenças texturais e as estruturas internas das diferentes gerações minerais de um mesmo depósito, bem como a reconstituição das condições físico-químicas de sua formação, possibilitando avanços nos estudos metalogenéticos.

Apesar da importância que a microscopia de infravermelho próximo (NIR) apresenta ao auxiliar na elaboração de modelos evolutivos na geração de depósitos minerais, com estudos petrográficos e de inclusões fluidas, os estudos de depósitos minerais do Brasil utilizando esta metodologia são escassos (Lima 2009, Lima *et al.* 2009, Lobato *et al.* 2005, Oliveira *et al.* 2017, Rios *et al.* 2000, Rios *et al.* 2003, Rios *et al.* 2006, Rosière & Rios 2004). Desta forma, os pesquisadores de laboratórios de instituições de ensino ou centros de pesquisa que não possuem este equipamento acabam realizando análises microtermométricas em minerais transparentes (quartzo, carbonatos, fluorita, topázio, etc.) que constituem a ganga associada aos minerais de minério do depósito mineral. Obviamente, isto acarreta um erro sistemático, uma vez que os minerais transparentes e opacos do corpo de minério se formaram segundo uma sucessão temporal, não necessariamente à mesma temperatura.

Em 2014, o Grupo de Pesquisa em Geologia Econômica adquiriu, através do Projeto FAPESPA – ICAAF Nº 033/2011 intitulado “*Do minério ao subproduto: um estudo de monitoramento ambiental e aproveitamento de resíduos e rejeitos*”, em convênio com a mineradora VALE, um microscópio petrográfico OLYMPUS BX51-IR, de ótica

infravermelha próxima (NIR), para funcionar com luz transmitida e refletida, e com filtros, objetivas, câmeras e respectivos *softwares* adequados para se trabalhar na região do infravermelho próximo. Estes equipamentos foram instalados no Laboratório de Inclusões Fluidas do IG/UFPA.

A partir de então, tornou-se necessário desenvolver uma configuração ideal do equipamento e testá-la no estudo de minerais opacos e translúcidos, cujas feições texturais internas (zoneamentos, intercrescimentos, presença de inclusões fluidas e sólidas) podem ser observadas e estudadas com maior detalhe sob a ótica do espectro da região do NIR. Isto permitirá um avanço nos estudos metalogenéticos (petrografia, minerografia, microtermometria) dos depósitos minerais estudados pelo Grupo de Pesquisa em Geologia Econômica (GPGE) da UFPA, bem como poderá atender pesquisadores que necessitem desenvolver trabalhos com fases minerais opacas (óxidos, sulfetos, etc.).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma configuração ideal para a utilização do Microscópio de Infravermelho Próximo (NIR) BX51-IR do Laboratório de Inclusões Fluidas do IG/UFPA, colocando-o em rotina. Por consequência, os objetivos específicos foram:

- 1) Pesquisar e reconhecer os procedimentos e condições ideais para a operacionalidade do microscópio NIR, no tocante à sua ótica específica;
- 2) Identificar e definir o papel dos filtros com diferentes comprimentos de onda (valores de 775 nm e 900 nm), e sua importância para a qualidade das imagens obtidas nos minerais escolhidos para a realização dos testes;
- 3) Compreender o funcionamento das câmeras de infravermelho – Retiga 4000R Fast 1934, que trabalha em até 1000 nm e Rolera XR, que trabalha até 1080 nm, acopladas ao microscópio e testá-las no estudo de diferentes fases minerais (óxidos e sulfetos, p. ex.);
- 4) Estabelecer uma rotina para o registro das imagens obtidas no estudo de minerais opacos (relações texturais e estruturas internas – zoneamento, linhas de crescimento, inclusões sólidas e fluidas em sulfetos e óxidos) através do manuseio dos parâmetros e funções do *software* Q-Capture Pro7, do sistema de captura de imagens do equipamento;
- 5) Testar a eficiência dos equipamentos na caracterização mineralógica e textural de minerais de interesse previamente selecionados;
- 6) Elaborar um “Guia de procedimentos básicos para a utilização do microscópio de infravermelho próximo”.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho seguiu as seguintes etapas:

I – Levantamento bibliográfico sobre a aplicação da microscopia de luz infravermelha próxima (NIR) no estudo textural e microtermométrico de minerais opacos, bem como sobre os depósitos estaníferos da mina Pitinga (AM) e os depósitos de ferro associados às formações ferríferas bandadas da Província Carajás (PA) e do Quadrilátero Ferrífero (MG).

II – Estudo petrográfico e mineralógico de amostras do minério estanífero da mina Pitinga (sulfetos e óxidos) presentes nos *greisens* do plúton Água Boa, por meio de microscopia convencional.

III – Caracterização mineralógica (sulfetos e óxidos) em microscópio de NIR (vide item 6) de amostras de *greisens* estaníferos da mina Pitinga.

IV – Estudo comparativo dos minérios de ferro de Carajás e do Quadrilátero Ferrífero, utilizando-se microscopia convencional de luz refletida e microscopia de NIR (vide item 6).

V – Análise e interpretação dos dados e confecção da monografia.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo aborda uma revisão da literatura sobre a radiação infravermelha próxima (NIR) e suas aplicações na microscopia, com ênfase em trabalhos relacionados à minerografia de minerais opacos.

4.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética (REM), representada graficamente pelo espectro eletromagnético, é distribuída pelos diferentes comprimentos de onda. A luz é caracterizada por ser uma forma de energia radiante que se propaga como ondas transversais, sendo determinada pela amplitude e pelo comprimento de onda da REM emitida (Halliday & Resnick 2012). Estas duas variáveis definem a intensidade/brilho e a cor da luz, respectivamente, transmitida por um objeto.

Os parâmetros que definem uma onda compreendem o comprimento de onda, a frequência e a sua velocidade de propagação. Os dois primeiros, inversamente proporcionais, mostram uma relação com a energia da radiação: quanto menor o comprimento de onda, maior será a sua frequência e mais energética é a radiação. Esta relação inversa da energia da radiação com o seu comprimento de onda é dada pela seguinte equação:

$$E \text{ (eV)} = 1.2398/\lambda(\mu\text{m})$$

Quando átomos ou moléculas interagem com alguma radiação e, se a energia desta for alta o suficiente para provocar uma mudança do estado fundamental para um estado excitado dos elétrons, ocorrem transições eletrônicas (Shuey 1975), de modo que parte ou toda a radiação incidente sobre a superfície é absorvida, enquanto que os elétrons “saltam” para camadas de maior energia. Esses processos de transições eletrônicas, sobretudo nos metais de transição, ocorrem principalmente a partir das interações da matéria com a radiação ultravioleta e da região do visível (Shuey 1975).

4.2 RADIAÇÃO INFRAVERMELHA PRÓXIMA

O infravermelho próximo representa uma faixa do espectro da radiação eletromagnética ligeiramente acima da luz vermelha, em termos de comprimento de onda, compreendendo o intervalo entre 780 nm e 2500 nm (Figura 1). Esta radiação é caracterizada por ser um intervalo em que ocorrem importantes interações da REM com níveis eletrônicos dos átomos, não sendo energética o suficiente para provocar transições eletrônicas (Lüders 2017), sendo isto de extrema importância no estudo de feições diagnósticas de minerais metálicos.

Os minerais possuem, em sua composição, átomos e moléculas que determinam suas propriedades espectrais, que, por sua vez, definem o seu comportamento ao longo do espectro eletromagnético. Minerais metálicos, como óxidos e sulfetos, quando analisados sob o espectro da luz visível, aquela utilizada nos microscópios petrográficos convencionais, se comportam como opacos devido a absorção dos comprimentos de onda aplicados nos processos de transição eletrônica, ou têm seus estudos limitados às suas características superficiais (examinados à luz refletida) (Campbell *et al.* 1984). Isto se configura em uma barreira no estudo de importantes feições diagnósticas (propriedades internas) destes minerais.

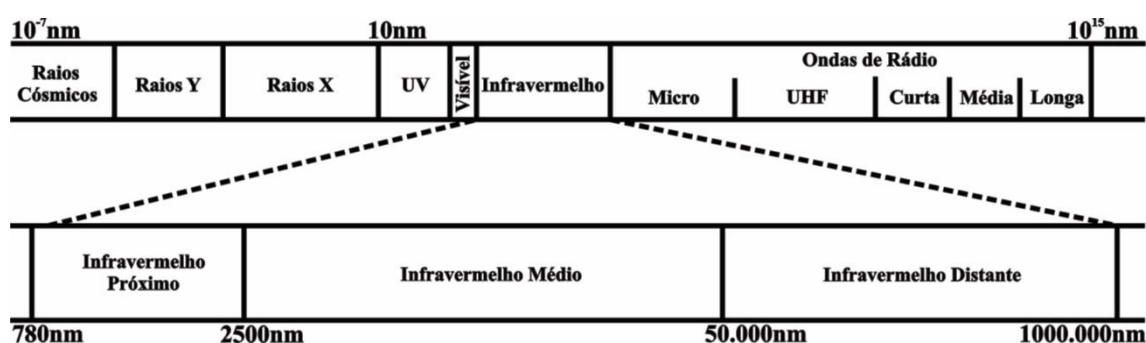


Figura 1-Espectro eletromagnético com detalhe da radiação infravermelha.

4.2.1 Interação da Radiação NIR com a Matéria

Os minerais metálicos, em sua grande maioria, são semicondutores e apresentam uma quantidade menor de elétrons livres na camada de valência em relação aos condutores. Os elétrons nessas camadas comumente estão agrupados em pares, ligados por pontes que podem ser quebradas por excitação termal ou absorção da REM, que poderá promover “saltos” dos elétrons da camada de valência para a camada de condução (Figura 2), devido ao seu estado excitado; quando os elétrons atingem a banda de condução, os átomos absorvem a fonte de energia incidente, resultando na opacidade dos minerais (Lüders 2017). A distância percorrida pelos elétrons da banda de valência para a de condução é chamada de *band gap* e esta distância é proporcional à energia requerida para tal deslocamento (Figura 2).

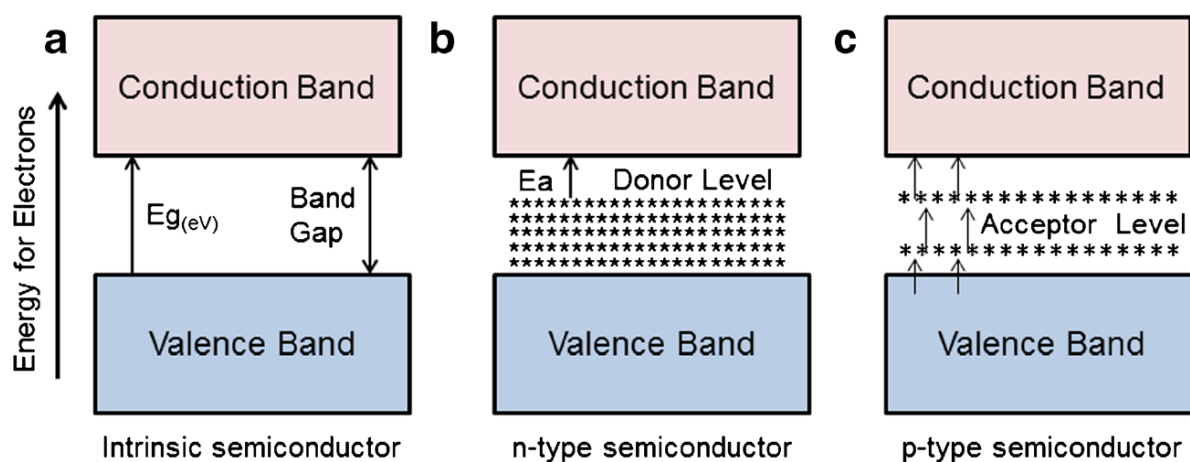


Figura 2-Modelos de energia *gap* em diferentes tipos de materiais semicondutores. Em a) o material é um semicondutor intrínseco e o seu *band gap* é a distância entre a camada de valência e a banda de condução; em b) e c) são semicondutores extrínsecos, maioria dos minerais minérios, onde o *band gap* será diminuído. Fonte: Extraído de Lüders (2017).

A maioria dos minerais opacos à luz visível são semicondutores extrínsecos, devido a impurezas presentes em suas estruturas cristalinas. Estas impurezas diminuem o *band gap* e, portanto, a energia mínima para a absorção da radiação (Lüders 2017, Shuey 1975).

O comportamento da opacidade dos minerais metálicos analisados sob a luz do espectro da REM é reflexo dos processos eletrônicos que ocorrem no interior desses minerais, bem como de suas composições químicas. No caso daqueles minerais de minério que apresentam impurezas em sua composição química, isto é, em caso de substituições de metais de transição por elementos traço, menor é o grau de transparência (Lüders 2017). Fatores externos, como a espessura das amostras também influenciam na transparência obtida, quanto menos espessa, melhor será a qualidade (Lindaas *et al.* 2002).

A lei de Lambert-Beer explica a relação da intensidade de luz transmitida por um meio de espessura d , em função de uma fonte de radiação com determinado comprimento de onda. A fração da luz incidente sobre uma amostra que é transmitida, chamada de transmitância, é proporcional a espessura do meio amostral (Casanova *et al.* 2018).

A transparência pode ser melhorada diminuindo a espessura das amostras a trabalhar, entretanto, a presença de elementos traço não é eliminada com esta medida. Outro fator que compromete a transparência nos minerais é a presença de fraturas, limites de grãos e inclusões de outros minerais que interferem nos índices de reflexão e refração daquele mineral (Lindaas *et al.* 2002).

A quantidade mínima de energia necessária para que os elétrons transitem do estado fundamental para o estado excitado na estrutura cristalina é denominada energia de *band gap* ou energia *gap*. Se a energia incidente sobre um mineral for maior que o seu *band gap*, toda a radiação com energia superior ou igual ao seu *band gap* será absorvida; caso ocorra o

contrário, o mineral não absorverá a radiação incidente, e se comportará como transparente. Portanto, essa quantidade mínima de energia define o grau de transparência ou opacidade do mineral.

A energia *band gap* correspondente à luz visível varia de 3.3 a 1.7 elétrons-volt (eV), enquanto que o infravermelho cobre uma faixa de 1.7 a 0.00124 eV (Lüders 2017). O *band gap* dos sulfetos e da maioria dos óxidos se encontra entre 0.3-5 eV (Shuey 1975), isto é, alguns minerais metálicos são passíveis de serem analisados sob a faixa espectral (400 – 780 nm) e a maioria pode ser analisada sob luz NIR. A hematita possui variações do *band gap* próximo a 2 eV, possibilitando uma boa visualização sob radiação do infravermelho próximo (Campbell *et al.* 1984, Lima 2009, Lima *et al.* 2009, Rosière & Rios 2004).

Desta maneira, para a observação de texturas e estruturas internas em óxidos, sulfetos e demais minerais que se comportam como opacos analisados sob o espectro da luz do visível, é necessária uma fonte de energia menos energética a luz natural. O infravermelho próximo, como apresenta uma energia menor a esta radiação, permite com que uma gama de minerais “opacos” apresente uma transmitância relativamente boa. A transmitância individual dos minerais, por radiação infravermelha, é mais bem caracterizada utilizando-se transformada de Fourier por espectroscopia de infravermelho (Lüders 2017, Casanova *et al.* 2018).

4.3 MICROSCOPIA NIR

O microscópio de NIR, que trabalha na faixa espectral do infravermelho próximo, contribui na análise detalhada dos minerais de minério, como zoneamentos e linhas de crescimento, bem como as inclusões sólidas e fluidas. Esse detalhamento colabora para uma compreensão mais acurada dos processos metalogenéticos, uma vez que as feições internas diagnósticas fiquem expostas. Entretanto, deve-se salientar que as observações microscópicas são limitadas à região do infravermelho próximo a cerca de 2,3 μm , dependendo da sensibilidade IR da câmera IR (Figura 3), sendo assim, impossibilitando o estudo de minerais que apresentem *band gap* muito baixo (Lüders 2017).

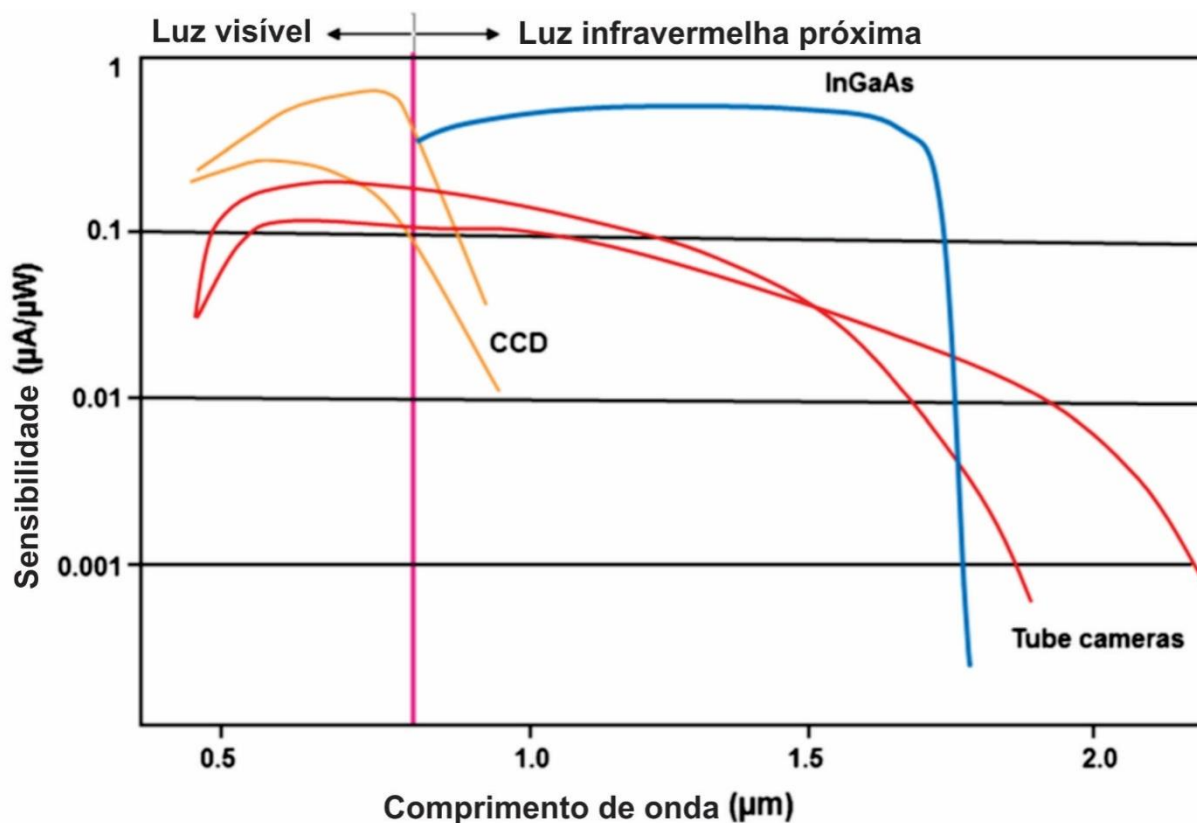


Figura 3-Variedades de câmeras utilizadas na obtenção de imagens em microscopia de NIR e suas respectivas sensibilidades espectrais. InGaAs: Câmera de arseneto de índio e gálio. Fonte: Extraído de Lüders (2017).

Neste sentido, o estudo das propriedades físicas e composição dos fluidos mineralizantes em sistemas hidrotermais, que são principalmente investigadas em inclusões fluidas em minerais de ganga transparentes que são assumidos como sendo cogenéticos com a mineralização, podem ser examinados diretamente por meio da análise dos fluidos em minerais “opacos”, utilizando a petrografia e microtermometria a partir de uma platina microtermométrica acoplada a um microscópio de NIR.

Campbell *et al.* (1984) foram pioneiros no estudo de inclusões fluidas em minerais minérios com o uso de microscópio de NIR, com a obtenção de imagens de texturas/estruturas internas, caracterização de inclusões opacas e fluidas que propiciaram um avanço em análises microtermométricas de inclusões fluidas em minerais minérios (Lindaas *et al.* 2002, Lüders & Ziemann 1999, Lüders *et al.* 1999, Mancano & Campbell 1995, Ni *et al.* 2015, Richards & Kerrich 1993, Shimizu & Morishita 2012, Wei *et al.* 2012). Apesar disso, este método ainda não é comumente empregado em pesquisas em inclusões fluidas, em especial no Brasil, em virtude a uma série de limitações que se apresentam: relacionadas ao equipamento analítico, preparação da amostra e a transmitância dos minerais em questão.

A aplicação da microscopia de NIR faz uso de alguns princípios da espectroscopia: transmitância e absorbância. A transmitância se refere a quantidade de radiação que a matéria

transmite, enquanto que a absorbância está associada a radiação que é absorvida pela matéria.

Lobato *et al.* (2005) realizaram estudos de microscopia e microtermometria de NIR, utilizando uma fonte emissora (*leds*) equivalente de radiação IR acoplada a um microscópio Leica DMRXP, no Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese (LIFM) do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), na indisponibilidade de microscópio de infravermelho na época das pesquisas pioneiras, no minério de ferro da Província Carajás. Este trabalho corroborou para a identificação de diferentes gerações de hematitas nos veios estudados, com diferenças texturais visíveis apenas sob luz de NIR e resultados microtermométricos preliminares.

Rosière & Rios (2004) identificaram e caracterizaram inclusões fluidas nos diferentes tipos de hematita do depósito Conceição e realizaram análises microtermométricas nessas IF's. Os resultados indicaram diferenças composicionais (salinidade) e temperaturas de homogeneização dos fluidos, condizentes com, pelo menos, três estágios de mineralização, a partir de fluidos de diferentes origens.

A partir de 2008, com a aquisição do microscópio petrográfico OLYMPUS BX51, ao LIFM/CDTN, uma série de análises texturais e estudos de inclusões fluidas no minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero (QF) foram efetuadas. A adição desta metodologia revelou detalhes mais complexos na mineralização, complementando e avançando no entendimento do modelo genético para o desenvolvimento dos diferentes tipos de minérios de ferro dos depósitos do QF: formações ferríferas da Serra do Sapo (Lima 2009, Lima *et al.* 2009, Oliveira *et al.* 2017), do Depósito Conceição (Rios *et al.* 2000, Rios *et al.* 2006, Rosière & Rios 2004) e outros depósitos do QF (Oliveira *et al.* 2017).

5 MINERAIS DE MINÉRIO

5.1 MINÉRIO DE FERRO

Formações ferríferas bandadas (BIF's) são rochas sedimentares químicas, derivadas do processo de precipitação do Fe em ambiente marinho. Seus constituintes essenciais são o Fe, que ocorre em teores entre 20 e 40% e sílica, com teores em torno de 60%, que se alternam em camadas decimétricas até escala de lâminas (Rosière & Rolim 2016). Essa alternância, que define um bandamento é decorrente da sazonalidade, semelhante aos depósitos de varve, ocasionando a precipitação rítmica das bandas (Trendall & Blockley 1970). O Fe ocorre na forma de óxidos (hematita e magnetita), carbonatos, silicatos e sulfetos, enquanto que a sílica pode se encontrar na forma microcristalina (*chert* e *jaspe*) ou cristalina, como o quartzo (Rosière & Rolim 2016).

Quanto ao ambiente de origem dessas formações ferríferas, existem três classificações para a bacia de deposição: do tipo Algoma, do tipo Superior e do tipo Rapitan. A primeira ocorre associada a sequências vulcano-sedimentares, próximo às fontes hidrotermais de Fe e são comuns no Arqueano; as do tipo Superior, frequentes no Proterozoico, são caracterizadas por serem depositadas em extensas áreas em bacias de margem passiva e compreendem mais de 90% das BIF's; a última, típica do Neoproterozoico, está relacionada a eventos glaciais (Wicander & Monroe 2010).

Em ambiente anóxico, o Fe^{+2} , que é derivado do manto, ou ainda da ação do intemperismo de outras rochas, se encontra dissolvido. Em picos de oxigenação, a exemplo do GOE (*Great Oxidation Event*) no Paleoproterozoico e pós-eventos glaciais (*Snowball Earth* no Neoproterozoico), o Fe^{+2} acumulado nas bacias oceânicas estratificadas se torna insolúvel e precipita como óxido de ferro (Wicander & Monroe 2010). A precipitação de óxidos de ferro se intercala com a precipitação de sílica, promovendo o bandamento das formações ferríferas (Macambira 2003).

O minério de ferro de alto teor (60% a 68% de Fe) provém de processos de enriquecimento supergênico e hipogênico dessas BIF's, que promovem a lixiviação da sílica e/ou remobilização do ferro, com posterior concentração (Rosière & Rolim 2016).

O Quadrilátero Ferrífero (QF), em Minas Gerais e Carajás, no Pará, são os dois maiores produtores de minério de ferro de alto teor do país e são considerados depósitos de classe mundial (Rosière & Rolim 2016). Em virtude de sua importância econômica, vários estudos foram realizados para o estabelecimento de um modelo adequado para a gênese e

evolução dos depósitos do QF (Dorr *et al.* 1963, Hensler *et al.* 2015, Rosière & Rios 2004, Rosière *et al.* 2008) e de Carajás (Costa *et al.* 2006, Macambira 2003).

5.1.1 Minério de Ferro da Província Mineral de Carajás

O minério de ferro de Carajás está associado à sequência neoarqueana vulcanossedimentar do Grupo Grão Pará, da Província Mineral de Carajás (PMC), apresentando minério supergênico de alto teor (64-68%) (Beisiegel 1982). Geotectonicamente, a PMC está inserida na Província Amazônica Central, no centro-norte do estado do Pará.

Essa sequência é constituída por três unidades: as unidades inferior e superior são, respectivamente, os basaltos hidrotermalizados com intercalações de riolitos das formações Parauapebas e Igarapé Cigarra, enquanto que a unidade intermediária é composta por jaspilitos da Formação Carajás, onde o minério friável se encontra hospedado (Macambira, 2003). *Sills* e diques de rochas máficas a intermediárias são intrusivos nas três unidades definidas. Sua idade mínima é determinada, de acordo com Trendallet *al.* (1998), por um *sill* máfico que a corta, datado de 2.740 +/- 8 Ma (UPb SHRIMP em zircão).

O jaspilito consiste de formação ferrífera bandada (BIF) de fácies óxido - jaspilito, protominério que sofreu processo de enriquecimento supergênico (Costa *et al.* 2006). É caracterizado por apresentar alternância de bandas mili a centimétricas cinza metálicas compostas por óxidos de ferro (hematita e magnetita) com bandas de sílica, de cor branca (*chert*) a vermelhas (jaspe). O bandamento é regular e persistente por quilômetros de extensão (Macambira 2003).

Os minérios de hematita ocorrem como corpos friáveis de formato tabular a lenticular e em formato irregular que envolve lentes de corpos duros. Sendo assim, o minério de alto teor (>67%) é do tipo hematita mole (HM) e do tipo duro (HD). O minério duro é encontrado normalmente em contato com a Formação Parauapebas, na forma de corpos tabulares e lenticulares de até 50 m de espessura (Rosière & Chemale 2000).

Como controles geomorfológicos, as formações ferríferas de Carajás apresentam platôs que são sustentados por crostas lateríticas que se dispõem ao longo de destacadas elevações, de topos normalmente desconectados. O conjunto destas elevações posiciona-se em três cadeias principais que são designadas como Serra Norte, Serra Sul e Serra Leste, assim chamadas conforme sua posição em relação ao conjunto montanhoso da serra dos Carajás.

A CPRM individualizou 46 corpos descontínuos de minério de ferro, sendo 39 de alto teor: a Serra Norte é constituída por nove corpos que são denominados N1 a N9, a Serra Sul apresenta 34 corpos (S11 a S45) e, a Serra Leste é composta por 3 corpos (SL1 a SL3) (Monteiro *et al.* 2014), sendo que se têm minas de ferro em operação apenas nos platôs de N4, N5 e S11.

5.1.2 Minério de Ferro do Quadrilátero Ferrífero

A Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero (Au, Fe, Mn) está inserida geotectonicamente na Província São Francisco, na borda sul do Cráton São Francisco, nos domínios dos cinturões orogênicos Espinhaço e Minas. A sua estruturação está ligada a um conjunto de, pelo menos, dois principais ciclos tectônicos, a orogenia Transamazônica (2.2 – 2.0 Ga) e a orogenia Brasileira (0.8 – 0.6 Ga). Estes eventos foram responsáveis pelos diferentes estilos de mineralização presentes no QF (Rosière & Rios 2004), e condicionaram um arranjo grosseiramente retangular para esta região, com sinclinais preenchidas com sedimentação do Supergrupo Minas (portadores das mineralizações de Fe), separados por antiformes irregulares de rochas arqueanas e paleoproterozoicas, como terrenos *greenstone belts* e domos gnáissico-graníticos.

O minério de ferro de alto teor (>64% de Fe) ocorre em formações ferríferas bandadas (BIF) do Grupo Itabira, sequência marinha do Supergrupo Minas, que contém as maiores espessuras do minério, de idade arqueana a paleoproterozoica (2.52 -2.42 Ga). Essas BIF's compreendem itabiritos, dolomitos ferruginosos e, subordinadamente, metapelitos ferríferos (Rosière & Chemale 2000).

Os eventos tectônicos supracitados imprimiram sobre as rochas do Grupo Itabira um zoneamento metamórfico acompanhado de deformação, com diminuição de intensidade da borda leste para oeste do QF, permitindo a compartimentação do QF em dois domínios deformacionais principais. Na porção leste, Domínio de Alta Deformação, ocorrem protomilonitos a milonitos, com orientação definida por cristais aciculares de especularita, no minério, e as zonas metamórficas presentes são as da actinolita e tremolita-antofilita. Na porção oeste, onde a deformação foi menos intensa (Domínio de Baixa Deformação), o minério ocorre na forma de brechas e cataclasitos, com zonas de cisalhamento descontínuas e falhas de cavalgamento cortando o bandamento primário preservado, e neste domínio as zonas metamórficas predominantes são as zonas da clorita e da grunerita (Rosière & Chemale 2000).

Os itabiritos compreendem formações ferríferas bandadas metamorizadas e fortemente oxidadas apresentando corpos descontínuos de minério de alto teor, com morfologia mais ou menos lenticular, com dimensões centimétricas a centenas de metros (Rosière & Chemale 2000). Existem diferentes tipos de formações ferríferas bandadas no QF, individualizados quanto à mineralogia e aspectos texturais. Esses variam de acordo com a composição original dos sedimentos, intensidade da deformação, grau de metamorfismo e alteração hidrotermal (Rosière & Rios 2004).

O minério de alto teor pode ser concordante ao bandamento primário, que é mais comum no DBD, preservando as estruturas sedimentares e a mineralização primária. Algumas porções são truncadas por bandas de cisalhamento e falhas, onde pode se encontrar minério brechado e cataclasitos. Outro tipo morfológico do minério é o tabular, com desenvolvimento de xistosidade definida pela orientação de especularita (Rosière & Chemale 2000).

No QF, pelo menos três gerações de hematita são identificadas. A primeira geração de hematita ocorre de maneira pervasiva, desenvolvida às expensas da magnetita primária, que é frequente no oeste do QF e como cristais reliquiais a leste. A hematita da segunda geração, de caráter granoblástico, é decorrente do alto gradiente térmico das intrusões graníticas. A hematita III, assim como a especularita, ocorrem especialmente mais a leste, onde a deformação foi mais intensa e a circulação e interação dos fluidos foi facilitada pelas zonas de cisalhamento (Sanglard *et al.* 2014).

O modelo genético para a mineralização de Fe apresenta uma complexa história metamórfica-deformacional de, pelo menos, dois principais eventos tectônicos: o ciclo Transamazônico, no Paleoproterozoico (2.2 – 2.0 Ga) e o ciclo Brasileiro, no Neoproterozoico (0.8 – 0.6 Ga), com pelo menos três fases de mineralização. Durante os estágios iniciais do Transamazônico houve o primeiro episódio de mineralização, com condições redutoras promovendo o desenvolvimento de magnetita, de maneira pervasiva, sobretudo nos flancos dos sinclinais (Rosière & Rios 2004). A fase extensional desta orogenia, com a implantação de estruturas rúpteis, possibilitou a oxidação/martitização da magnetita e geração de hematita porosa e, juntamente com o aumento do gradiente termal derivado da ascensão dos plútons graníticos e possível contribuição de fluidos magmáticos, a hematita II é gerada (Rosière & Rios 2004). O evento Brasileiro foi responsável pela terceira geração de hematita e da especularita, comuns no minério de ferro de alto teor de geometria tabular, na porção leste do QF – DAD (Rosière & Rios 2004).

Uma série de análises texturais e estudos de inclusões fluidas em hematita/especularita do Quadrilátero Ferrífero foram efetuados com o uso de luz infravermelha próxima,

contribuindo para estabelecer o modelo genético dos diferentes tipos de minérios de ferro (Lima 2009, Lima *et al.* 2009, Oliveira *et al.* 2017, Rios *et al.* 2000, Rios *et al.* 2006, Rosière & Rios 2004).

5.2 PROVÍNCIA ESTANÍFERA PITINGA

As mineralizações estaníferas da mina Pitinga estão hospedadas nos plútons Madeira, associado à sua fácies mais tardia, o albita-granito (Bastos Neto *et al.* 2009, Borges *et al.* 2018, Costi 2000, Costi *et al.* 2009), e Água Boa, em *greisens* (Borges 2002, Borges *et al.* 2003, 2009) e epissienitos sódicos (Costi *et al.* 2002).

Os *greisens* são geneticamente associados a óxidos como minerais de minérios, em especial aos óxidos de estanho (cassiterita), formados a partir de plútons tipo-A. Os *greisens* do batólito Água Boa ocorrem na forma de lentes ou intercalados com granitos greisenizado em zonas contínuas de até 5 m de espessura, localizados na zona apical do plúton, com mergulho de 30-60°-SW, controlados por zonas de fraturas cortadas por veios de quartzo feldspático, de quartzo + cassiterita e de quartzo + sulfetos (Borges *et al.* 2009). Mineralogicamente são três tipos distintos de *greisens* e todos são produtos da fácies anfibólio-biotita sienogranito equigranular (Borges 2002).

Os epissienitos sódicos ocorrem na forma de corpos lenticulares com mergulho de 60°- SW controlados por falhas sob espessa cobertura saprolítica (30-40m), no setor oeste do plúton Água Boa, como produto de metassomatismo da fácies biotita-feldspato alcalino-granito. Estão localmente associados ao *greisens* estaníferos (Costi *et al.* 2002) e exibem texturas de desquartzificação com cavidades preenchidas por albita, siderofilita, clorita, cassiterita e, ocasionalmente, fluorita.

Epissienitos potássicos formam corpos de menor expressão na mina Pitinga, na borda oeste do albita-granito. Quando mineralizados, a cassiterita apresenta uma nítida associação com sulfetos de metais base (esfalerita, pirita, galena e calcopirita) e com lamelas de hematita e cristais de fluorita preenchendo cavidades formadas em estágios hidrotermais de baixa temperatura (Borges *et al.* 2018).

Três variedades de *greisens* ocorrem no granito Água Boa – Gr1, Gr2 e Gr3 (Borges 2002), se distinguindo nos aspectos mineralógicos. A cassiterita ocorre disseminada nos três tipos de *greisen* e nos epissienitos, com zonações irregulares, formando manchas avermelhadas, por vezes concêntricas. No Gr1, a cassiterita apresenta cor marrom avermelhado a incolor, pode ocorrer como coroas delgadas descontínuas em volta dos

sulfetos e apresenta zanações onde quantidades traço de Ti e Nb estão presentes nas porções mais escuras, enquanto que no Gr2, as zonas vermelhas são atribuídas à presença de Fe e Ti (Costi *et al.* 2000) e está associada a clorita quartzo e pirita. No Gr3, a cassiterita ocorre associada com rutilo e as suas porções mais escuras apresentam concentrações traço de Ti.

A esfalerita também é presente como mineral acessório em todos os tipos de *greisen* da Província Pitinga descritos por Borges (2002). No Gr 1 é um mineral abundante, ocorrendo nas seguintes variedades: aquelas com cor vermelho escuro, devido aos maiores conteúdos de Fe e aquela de cor laranja ocre, com menos conteúdo de Fe (Borges 2002), associada a clorita e pirita. No Gr3 ocorre uma esfalerita semelhante a variedade laranja ocre no Gr1, associada a fengita e clorita.

6 ETAPA EXPERIMENTAL

Para a realização dos estudos petrográficos das amostras de óxidos e sulfetos, o seguinte sistema foi utilizado (Figura 4): um microscópio de infravermelho OLYMPUS BX51-IR; objetivas IR com alcance de trabalho a longa distância: LMPLan N 5x/0.10IR, LMPLan N 10x/0.30 IR, LMPLan N 20x/0.45 IR, LMPLan N 50x/0.65 IR e LMPLan N 100x/0.85 IR; câmeras monocromáticas, com sensibilidade espectral até a região do infravermelho próximo: RETIGA 4000 Fast 1394 que permite observações até 1000 nm, com alta resolução (2048 x 2048 *pixels*) e ROLERA-XR Fast com sensibilidade de 260 nm a 1080 nm, mas com baixa resolução (696 x 520 *pixels*) da QIMAGING™, com tempo de exposição de 10 μ s a 17,9 minutos; programa QCAPTURE PRO 7 para captura e tratamento das imagens; filtros *bandpass* de infravermelho (IR900 e BP775), filtro refletor térmico e uma fonte de halogênica de tungstênio 12V-100W. Devido à baixa resolução da câmera ROLERA-XR, as fotomicrografias apresentadas neste trabalho foram obtidas pela câmera RETIGA 4000.

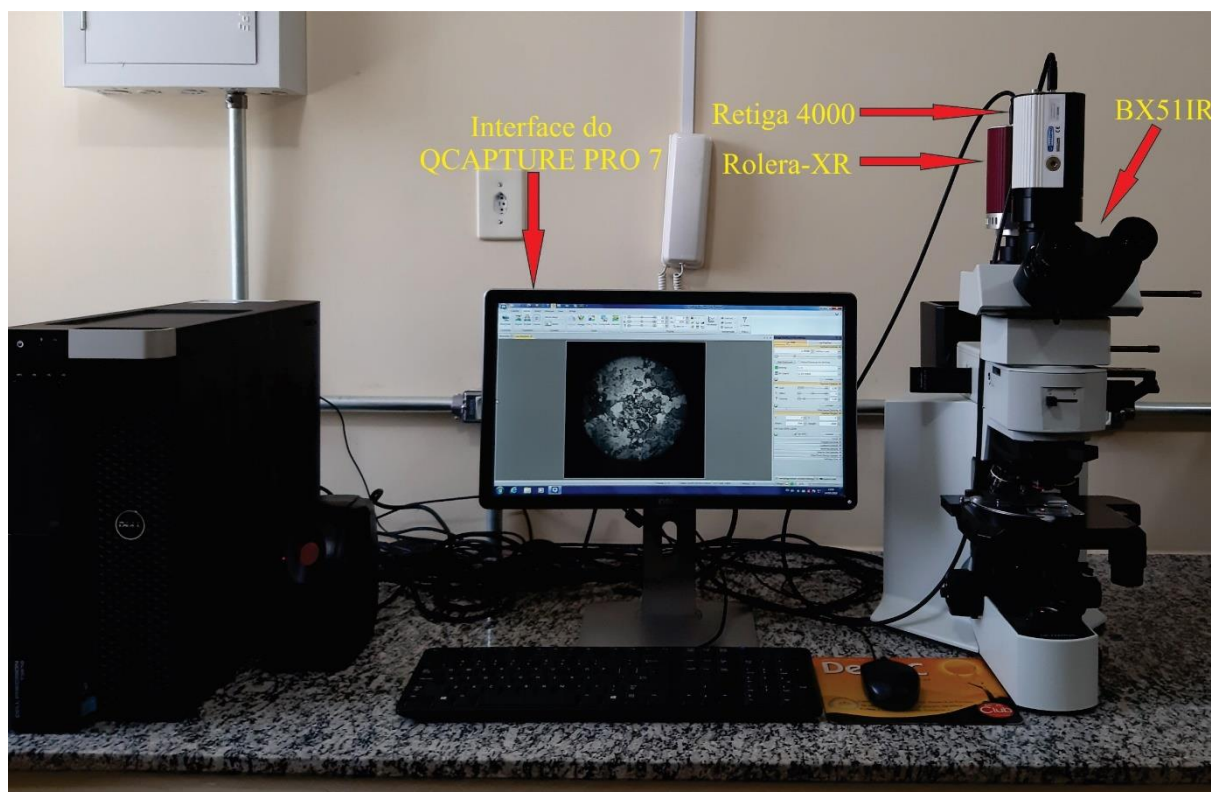


Figura 4- Sistema NIR e seus principais constituintes instalados no Laboratório de Inclusões Fluidas do Instituto de Geociências da UFPA.

As amostras analisadas nesta etapa foram lâminas polidas, com espessura de 20 a 30 μ m, com exceção da amostra de hematita do QF que é mais espessa do que aquelas que habitualmente são confeccionadas no laboratório de laminação do IG, com espessura de 100 μ m. Segundo informações concedidas pelo Prof. Francisco Javier (CDTN), depois de muitos

estudos, a equipe responsável pelo LIFM que trabalhou com microscopia NIR chegou à conclusão de que a espessura influencia na visibilidade das texturas internas da hematita do QF. Lindaas *et al.* (2002) discute a influência da espessura de amostras de pirita na qualidade da transparência, em que quanto menos espessa a amostra, mais transparente o material se comportará.

A análise visual dos minerais opacos requer a integração da câmera de infravermelho ao microscópio e ao *software*, com obtenção de imagens para o monitor do computador em tempo real. O programa QCAPTURE PRO 7 permite o controle e edição das imagens, com melhorias destas por mudanças na intensidade de luz, contraste, saturação entre outros, através de uma interface digital e posterior captura. Este *software* exibe comando para traçar perfis sobre as imagens relacionando valores de intensidades de luz em diferentes porções da imagem. O *script* com a configuração adequada para a análise, edição e captura das imagens é mostrada, em detalhes, no Anexo 1.

Este equipamento permite a caracterização textural de minerais de minérios opacos, bem como a microscopia óptica das inclusões fluidas (IF) presentes em sua estrutura, possibilitando a caracterização das mesmas quanto a sua morfologia, dimensões, modos de ocorrência, distribuição no mineral hospedeiro e distinção entre inclusões primárias e secundárias, entre outras características.

Os filtros de infravermelho utilizados transmitem bandas espectrais de diferentes comprimentos de ondas e mostram resultados ligeiramente diferentes quanto à transparência exibida pelos minerais. O filtro BP775 seleciona a radiação com comprimento de onda de 775 nm, enquanto que o filtro IR900 seleciona o comprimento de onda de 900 nm. As respostas obtidas a partir do emprego destes filtros, trabalhando nas mesmas condições operacionais: tempo de exposição e abertura do diafragma, para uma mesma amostra, exibem menores transparências das amostras (minerais) analisadas, comparativamente trabalhando sem a utilização dos mesmos.

7 RESULTADOS

7.1 MINEROGRAFIA – MICROSCOPIA CONVENCIONAL

7.1.1 Óxidos de Ferro da Província Mineral de Carajás

Dois tipos de rochas foram identificados, de acordo com seus aspectos texturais: Jaspilito bandado e uma variedade brechada- Brecha intraformacional oligomítica.

Jaspilito

De um modo geral, o jaspilito apresenta grau baixo de alteração supergênica, caracterizado por alternância de lâminas milimétricas a centimétricas de óxidos de ferro e sílica (jaspe ou *chert*), com contato brusco entre as bandas. As bandas de óxidos são predominantemente constituídas por hematita criptocristalina – Hem I (Figura 5A). A sílica normalmente exibe cavidades de dissolução, ocorre em bolsões/lentes com granulometria mais grossa que o quartzo microcristalino das bandas de *chert* e como produtos de recristalização, com hábitos prismáticos e orientados, resultantes da pressão exercida pelo pacote sedimentar sobrejacente. Algumas bandas de óxidos de ferro são interrompidas por sílica, feição interpretada por Macambira (2003) como resultado do comportamento mais rígido das bandas silicosas sobre o comportamento mais plástico das bandas de minerais opacos, originando pequenas falhas *sin*-diagenéticas (Figura 5B).

Pelo menos três gerações de hematita foram identificadas: Hematita Primária (Hem I), Hematita II, que altera a magnetita pelo processo de martitização e Hematita III, a *microplaty* (microplacosa). A Hem I, variedade resultante da acumulação relativa, ocorre como grãos muito finos em uma massa micro a criptocristalina, principal componente das bandas de óxidos de ferro. A microplacosa ocorre comumente como agregados radiais preenchendo cavidades provenientes da dissolução da sílica, microfraturas ou junto com a sílica dissolvida nas cavidades (Macambira 2003) dentro do microbandamento hematítico, com hábito lamelar, com dimensões em torno de 0,25 mm (Figura 5C).

Brecha Intraformacional Oligomítica

A brecha apresenta fragmentos angulosos do jaspilito, que atinge dimensões centimétricas, imersos em uma matriz composta predominantemente por óxidos de ferro e sílica (Figura 5D). O óxido dominante na matriz é a hematita, com ocorrência subordinada de magnetita; sulfetos ocorrem mais raramente.

A matriz é produto da ação de fluido ricos em sílica e óxido de ferro e com muito pouco conteúdo de cobre e enxofre, com posterior precipitação nos espaços brechados. A magnetita, em sequência, foi alterada para martita e por fim, a hematita microplacosa se

desenvolveu nos espaços livres.

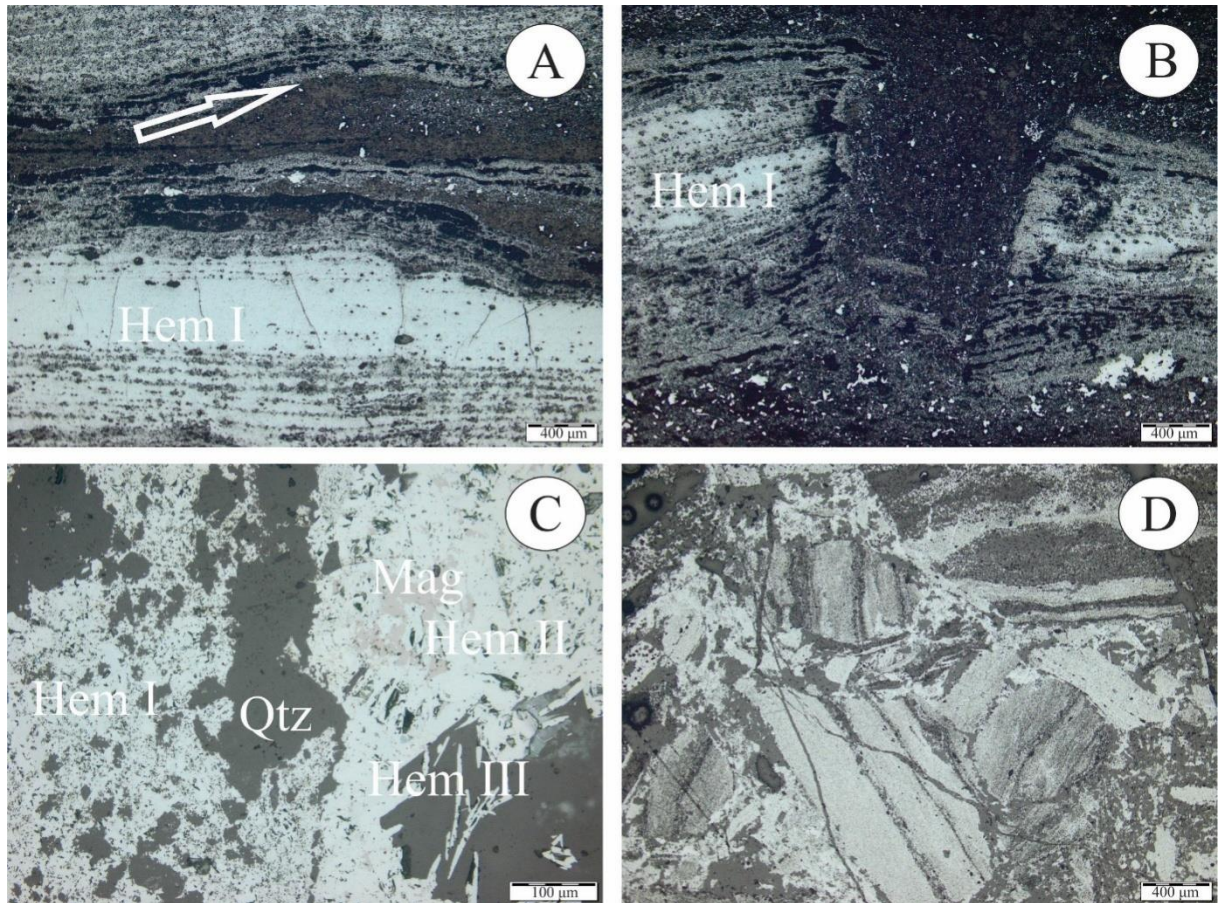


Figura 5- Fotomicrografias do minério de ferro de Carajás sob luz refletida por microscopia convencional. Em A) alternância de microbandas de Hematita (Hem I) e Quartzo/Jaspe; notar o comportamento plástico das bandas de hematita indicada pela seta; em B) a banda de Hm é interrompida por sílica. Em C) as três gerações de hematita: Hem I (microcristalina), Hem II alterando a magnetita e, Hem III desenvolvida nas bordas dos cristais de Mag-Hem II e preenchendo cavidades; em D) fragmentos angulosos do jaspilito, formando uma brecha oligomítica, com matriz de quartzo + hematita. Qtz=quartzo, Hem=hematita, Mag=magnetita.

7.1.2 Óxidos e Sulfetos do depósito de Pitinga

Na microscopia convencional, os cristais de cassiterita ocorrem nos seguintes modos:

a) a cassiterita presente nos *greisens* ocorre em cristais disseminados de granulação fina a média (<2mm) e cor castanho-avermelhada, com zonação normal, maclamento simples e bastante fraturados. Os cristais maiores exibem caráter subidiomórfico, comumente associados ao topázio e quartzo, enquanto que os cristais mais finos são anédricos a subédricos formando agregados, localmente associados à esfalerita; b) a cassiterita associada aos veios ocorre como agregados de cristais médios (até 2 mm), zonados (Figura 6).

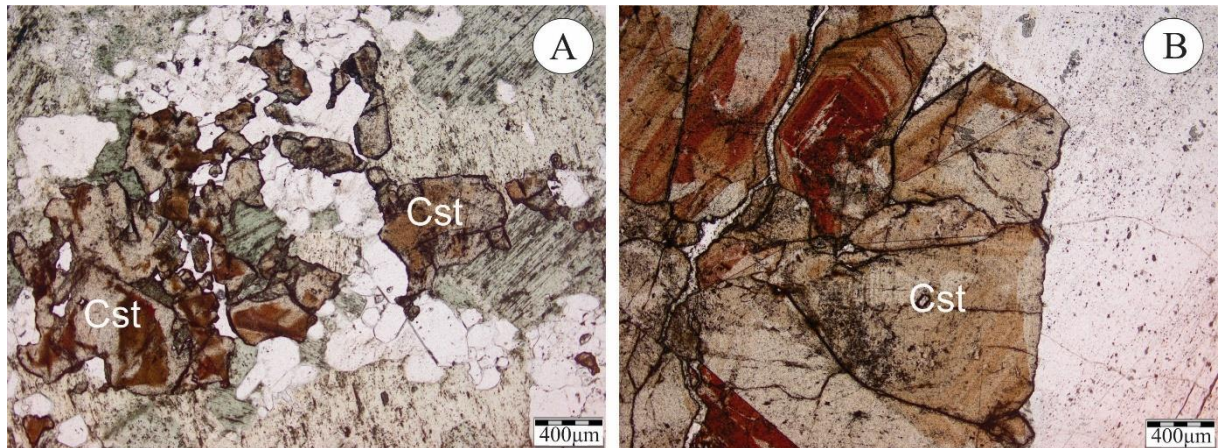


Figura 6-Fotomicrografias por microscopia convencional em cristais de cassiterita associada em a) *greisen* e em b) um veio de quartzo associado ao *greisen*; ambas as amostras são provenientes de um furo de sondagem da malha Grota Rica do plúton Água Boa, Província Estanífera Pitinga. Cst=cassiterita.

A esfalerita nos *greisens* ocorre como cristais anédricos de granulação fina a média (< 2 mm) nas cores amarelo, avermelhado e marrom pálido, em geral associada ao topázio aparentando estar preenchendo cavidades. A esfalerita, quando associada aos veios de quartzo, é anédrica de granulação media a fina e coloração vermelho a marrom, com zonas opacas (Figura 7).

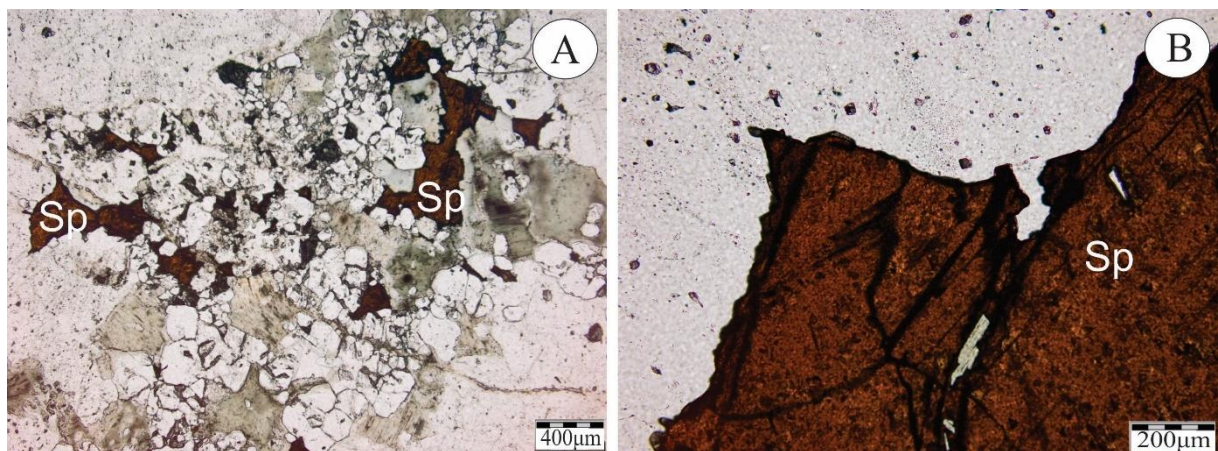


Figura 7-Fotomicrografias por microscopia convencional em cristais de esfalerita associada em a) topázio, preenchendo cavidades em *greisene* em b) um veio do plúton Água Boa, Província Estanífera Pitinga. Sp=esfalerita.

7.2 MICROSCOPIA DE NIR

7.2.1 Minério de Ferro – Hematita e Magnetita

Considerando a energia mínima teórica para a hematita absorver a radiação incidente, que é em torno de 2 eV (Shuey 1975), sua análise sob luz infravermelha próxima se torna possível. Pela configuração estabelecida no Sistema NIR (vide etapa experimental), a hematita microplacosa (Hem III) e a Hem II, em lâmina polida, apresenta melhor transparência do que a hematita primária – Hem I (Figura 10). Nestas variedades, os cristais

não são homogêneos quanto à luminosidade -exibem pontos de luminosidade diferentes em um mesmo cristal, variando de branco a cinza escuro (Figura9A).

A hematita pertence ao sistema trigonal, com os cristais normalmente tabulares paralelos a (0001), perpendiculares ao eixo c, com planos basais triangulares, com suas arestas podendo ser biseladas em terminações romboédricas (Klein & Dutrow 2012). A Figura 8 ilustra a forma cristalográfica da hematita.

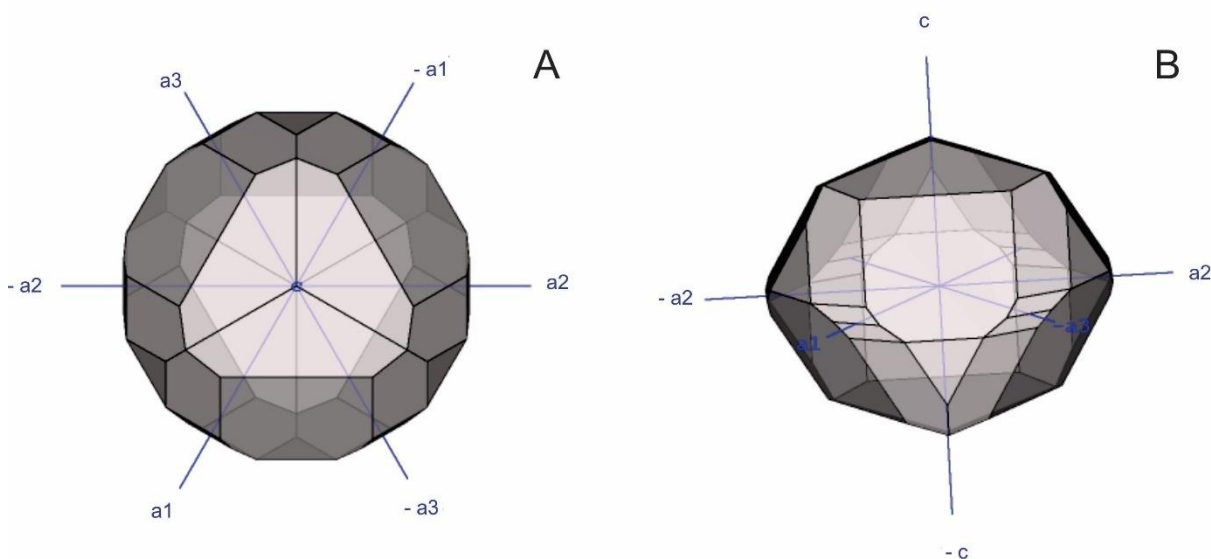


Figura 8-Representação de um cristal de hematita, visto em A) corte perpendicular ao eixo c e B) paralelo ao eixo c. Fonte: <https://museuho.com.br>.

A hematita microplacosa é caracterizada por ocorrer normalmente em conjuntos de cristais tabulares alongados e paralelos entre si, delimitadas por paredes bem definidas e retas e apresentam terminações triangulares (Figura9A); ao longo das lamelas é possível observar algumas inclusões fluidas e em algumas porções é observado linhas de crescimento (Figura 9B). Os conjuntos são compostos por até oito lamelas, sendo que tais conjuntos não apresentam uma orientação preferencial entre si. As inclusões nos núcleos dos cristais são caracterizadas por hábito prismático a levemente arredondado, de cor cinza escuro e com dimensões em torno de 4 a 10 micrômetros.

A hematita II, alteração da magnetita por martitização, mostra textura em padrão “*patchwork*” (Figura 9C). Inclusões fluidas não foram identificadas nesta variedade. Quanto à magnetita, esta se mostra opaca sob a configuração NIR estabelecida, sendo coerente com a sua energia *gap*, que absorve a quantidade da radiação infravermelha próxima trabalhada (Shuey 1975).

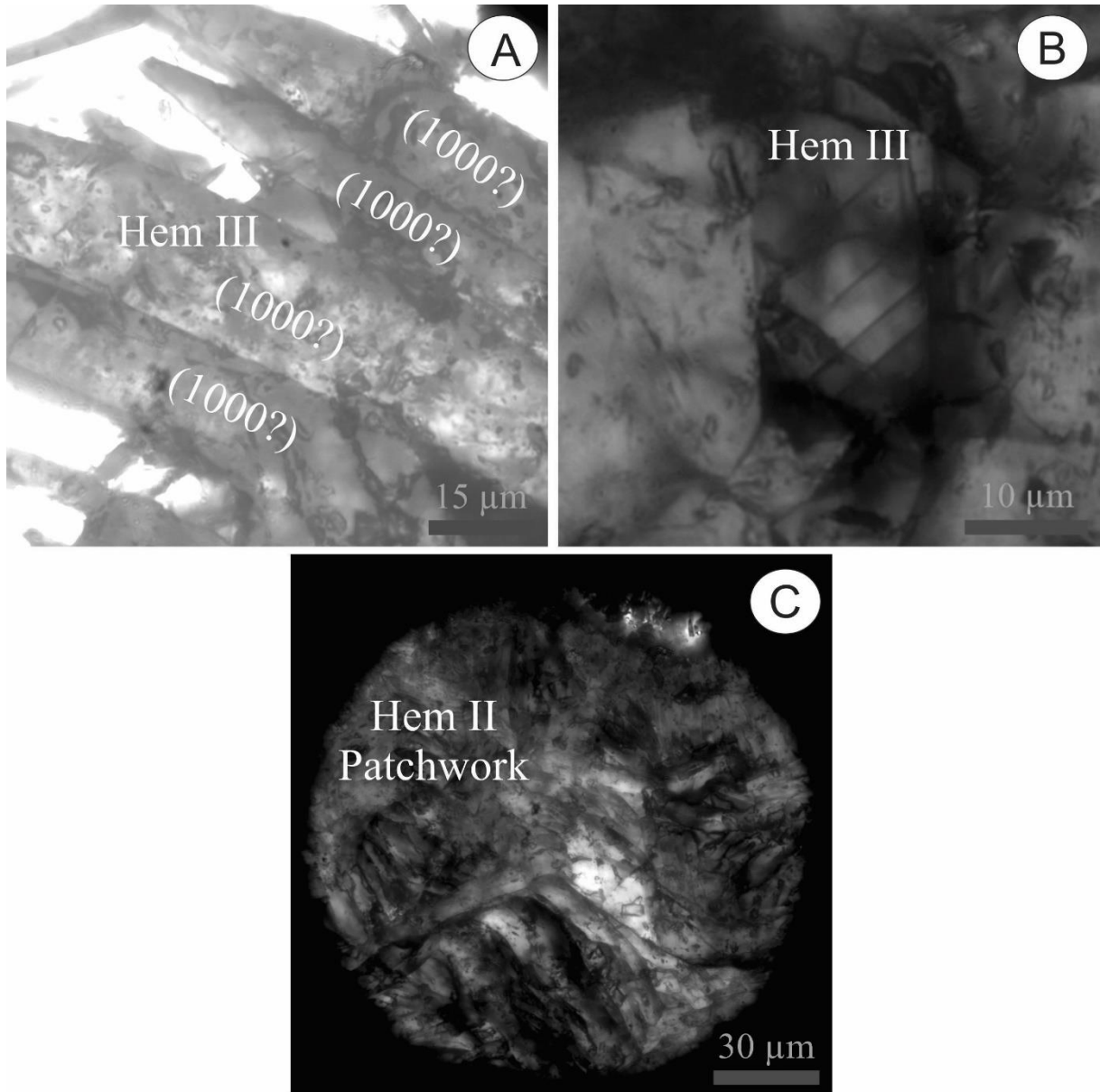


Figura 9-Fotomicrografias de cristais de hematita da Província Carajás por luz transmitida em microscópio NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R. Em a) corte da Hem III, evidenciando os planos (1000?) do cristal, mostrando paredes bem definidas e heterogeneidade quanto ao grau de luminosidade; em b) corte perpendicular ao eixo c, da Hem III, com destaque para a terminação pedial e forma triangular característica, porção com linhas de crescimento; em c) hematita II em padrão “*patchwork*”. Hem=hematita.

A magnetita, comparada à hematita, apresenta-se menos transparente, em tons de cinza escuro e, comumente, ocorre como resquícios de octaedros, devido ao processo de martitização, em que a hematita se desenvolve às expensas da magnetita. A hematita I, que ocorre como uma massa microcristalina, é menos transparente do que a Hem II e a Hem III (Figura 10).

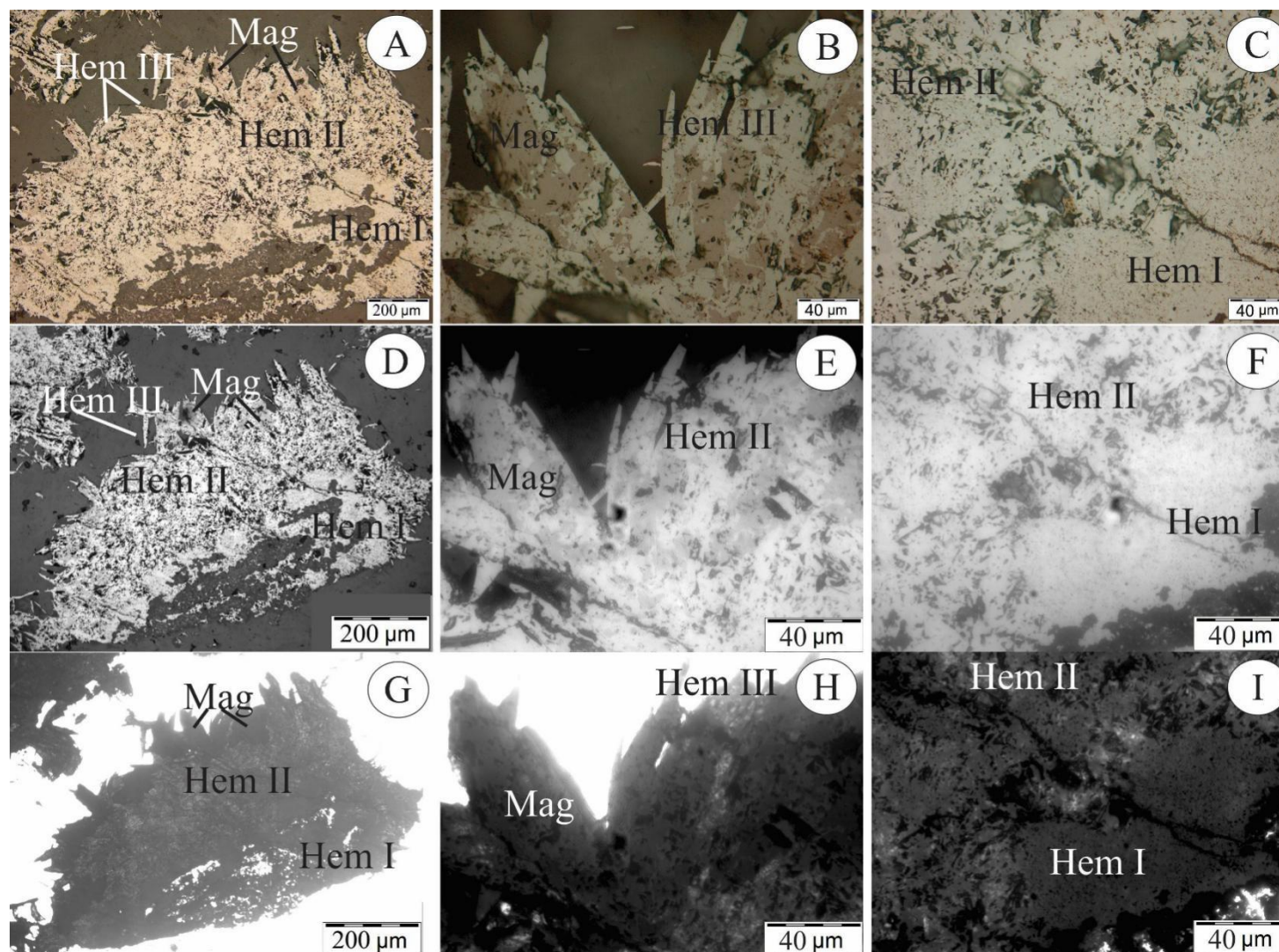


Figura 10-Fotomicrografias do minério de ferro de Carajás. Em a), b) e c) por microscopia convencional - luz refletida: a magnetita se caracteriza pela cor cinza rosada, ocorrendo como porções reliquias irregulares nos núcleos do cristal, em processo de substituição por hematita; em d) e) e f) por microscopia NIR - luz refletida, a magnetita se caracteriza por um tom de cinza mais escuro que a hematita, cinza esbranquiçada; em g), h) e i) por microscopia NIR - luz transmitida, a magnetita apresenta ausência de transparência, a hematita em tons de cinza variando a luminosidade até um cinza com intensa luminosidade; notar na figura i) que a Hem I é mais escura a Hem II e a Hem III

Com relação ao caminho óptico da luz, a microscopia por luz refletida se limita às interações da radiação com a superfície do mineral, resultando apenas na distinção dos diferentes minerais pela cor, intensidade da luz e outras propriedades superficiais. A microscopia NIR por luz transmitida permite observações das estruturas internas, supracitadas acima. A figura 11 ilustra tais diferenças, a partir de imagens obtidas por luz refletida e transmitida.

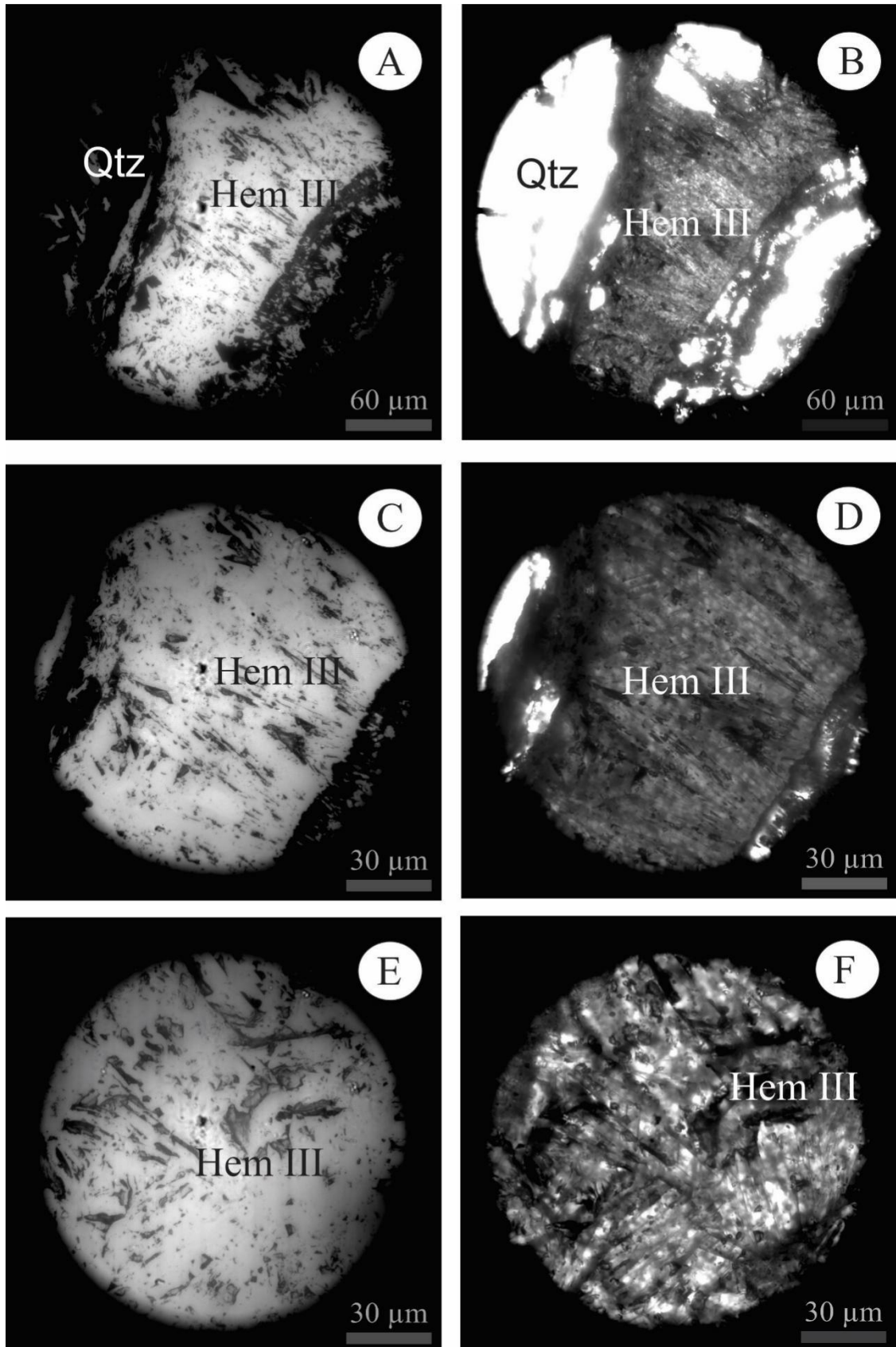


Figura 11-Cristais de hematita microplacosa de Carajás. Todas as fotomicrografias foram obtidas no microscópio de NIR e com a câmera RETIGA 4000R. À esquerda, imagens em luz refletida (LR) – figuras A, C e E, à direita, imagens correspondentes, obtidas por luz transmitida (LT), figuras B, D e F. Notar que as imagens por LR mostram apenas a hematita como uma massa de cor branca, enquanto que na LT é possível observar cristais tabulares individualizados e em conjuntos, delimitados por suas paredes. Hem=hematita.

A hematita do Quadrilátero Ferrífero, comparativamente a de Carajás, apresenta melhor transparência sob a luz NIR e, portanto, suas feições internas são mais visíveis. É caracterizada por cristais tabulares curtos, com as paredes mais definidas em relação aos da hematita de Carajás. Os cristais tabulares orientados definem uma textura granoblástica (Figura 12B) e apresenta inclusões fluidas (IF's) em seu interior (Figura 12D).

As IF's não apresentaram boa transmitância para definir sua tipologia, entretanto foi possível caracterizar formas irregulares a arredondadas, com dimensões de $1\mu\text{m}$ a $5\mu\text{m}$ e distribuídas em *clusters* no interior dos cristais. As famílias de IF's são duas, com relação às suas dimensões.

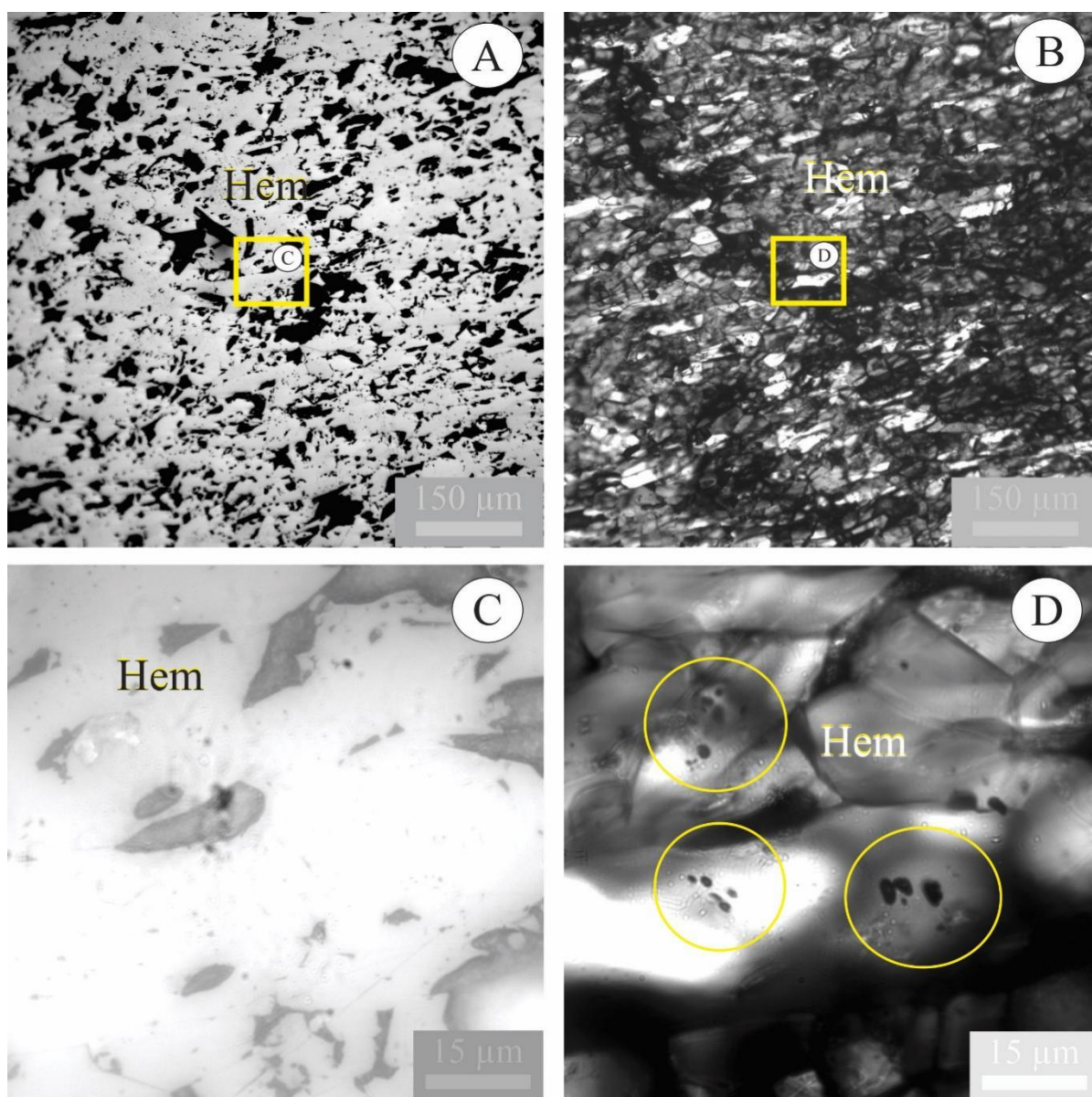


Figura 12-Fotomicrografias por microscopia NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R, em cristais de hematita do QF. Em a) e c) por luz refletida e em b) e d) por luz transmitida. Notar, nas figuras b) e, com mais detalhe na d) os cristais tabulares curtos de hematita. Os círculos na Figura 12d destacam algumas concentrações de inclusões fluidas. Hem=hematita.

Nos epissienitos potássicos da Província Pitinga foi registrada a ocorrência de hematita preenchendo cavidades com o quartzo. A hematita nessas rochas apresenta habito lamelar. Pela microscopia NIR, essa variedade não apresentou resultados satisfatórios, permanecendo opaca, entretanto, algumas porções mostram diferenças quanto ao grau de transparência (Figuras 13b e 13d).

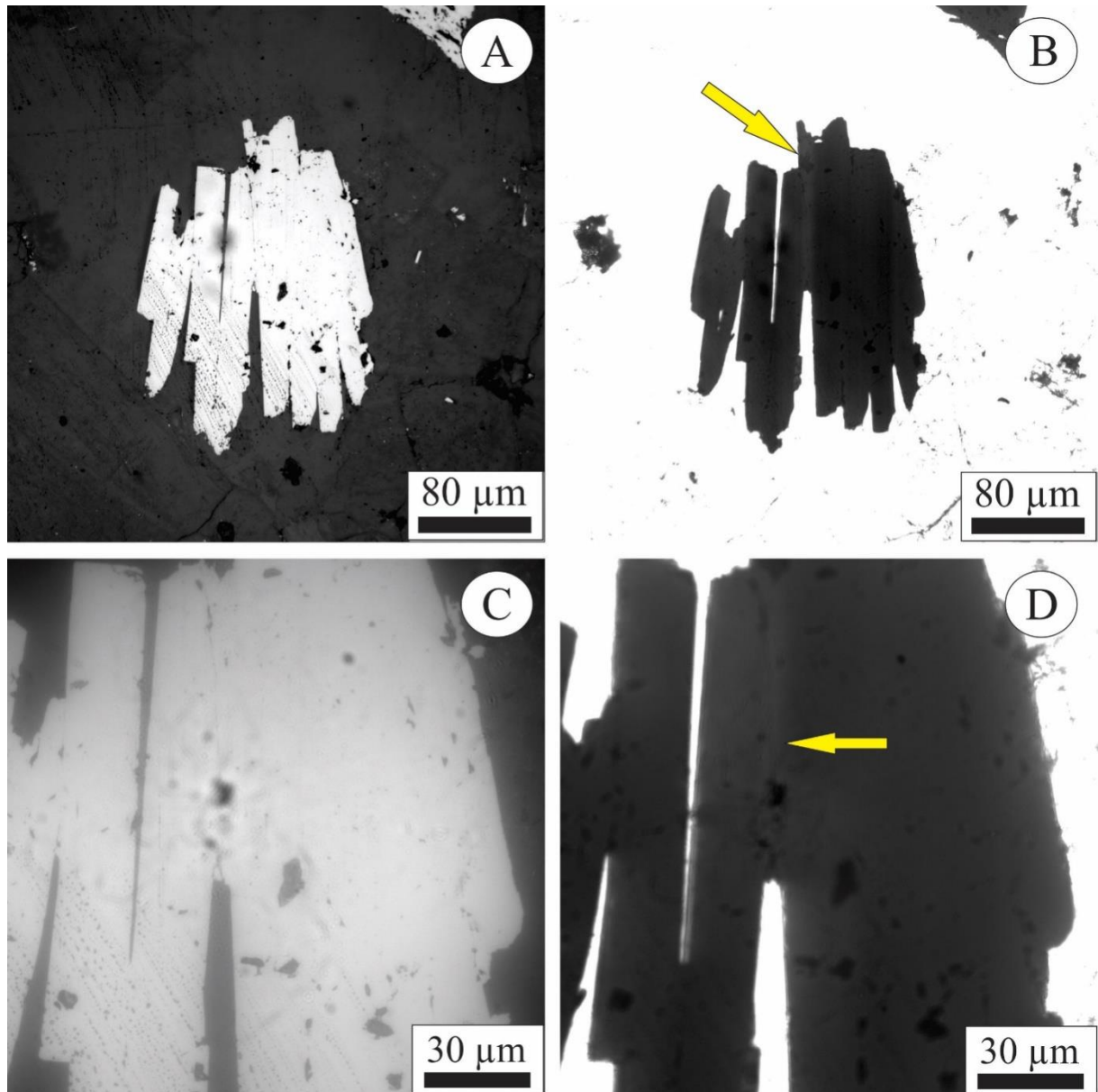


Figura 13- Fotomicrografias por microscopia NIR, obtidas pela câmera RETIGA 4000R, de cristais de hematita de epissienito potássico estanífero de Pitinga (AM). Em a) e c) por luz refletida e, em b) e d) por luz transmitida. As setas amarelas nas figuras 13b) e 13d) indicam faixas com tons de cinza mais claros.

7.2.2 Óxido de estanho - Cassiterita

O *band gap* teórico para a cassiterita varia de 3.6 a 2.6 eV (Shuey 1975), indicando transparência a luz visível, entretanto, como mencionado no tópico 4, o *band gap* tende a diminuir com a presença de impurezas na estrutura cristalina dos minerais. Os cristais de cassiterita dos *greisens* da Província Pitinga apresentam como impureza, principalmente, íons Ti^{+4} e a sua forte zonação, com zonas em vermelho escuro, é devido à presença de Nb (Costiet *al.* 2000).

Na microscopia NIR, os cristais de cassiterita apresentam uma boa transparência sob radiação infravermelho próximo, com a câmera Retiga 4000. Linhas de crescimento são observadas e a tipologia das inclusões fluidas contidas nos cristais é mais bem definida. Há a presença de pelo menos quatro famílias de inclusões fluidas nas cassiteritas do *greisen* e do veio associado: IF1, IF2, IF3 e IF4.

As IF1 são caracterizadas por serem monofásicas, em formato de prismas curtos, losangulares, distribuídos de maneira pouco densa e com dimensões inferiores a 5 μm (Figura 13). As IF2 são monofásicas, de formato arredondados e restritas a cassiteritas nos *greisens*. As IF3 são angulares, bifásicas e com dimensões em torno de 2-4 μm ; as IF4 são as maiores registradas, com tamanhos de até 15 μm micrômetros, caracterizadas por serem bifásicas, arredondadas e com feições de estrangulamento (Figuras 13F). É comum estas IF's ocorrerem em trilhas.

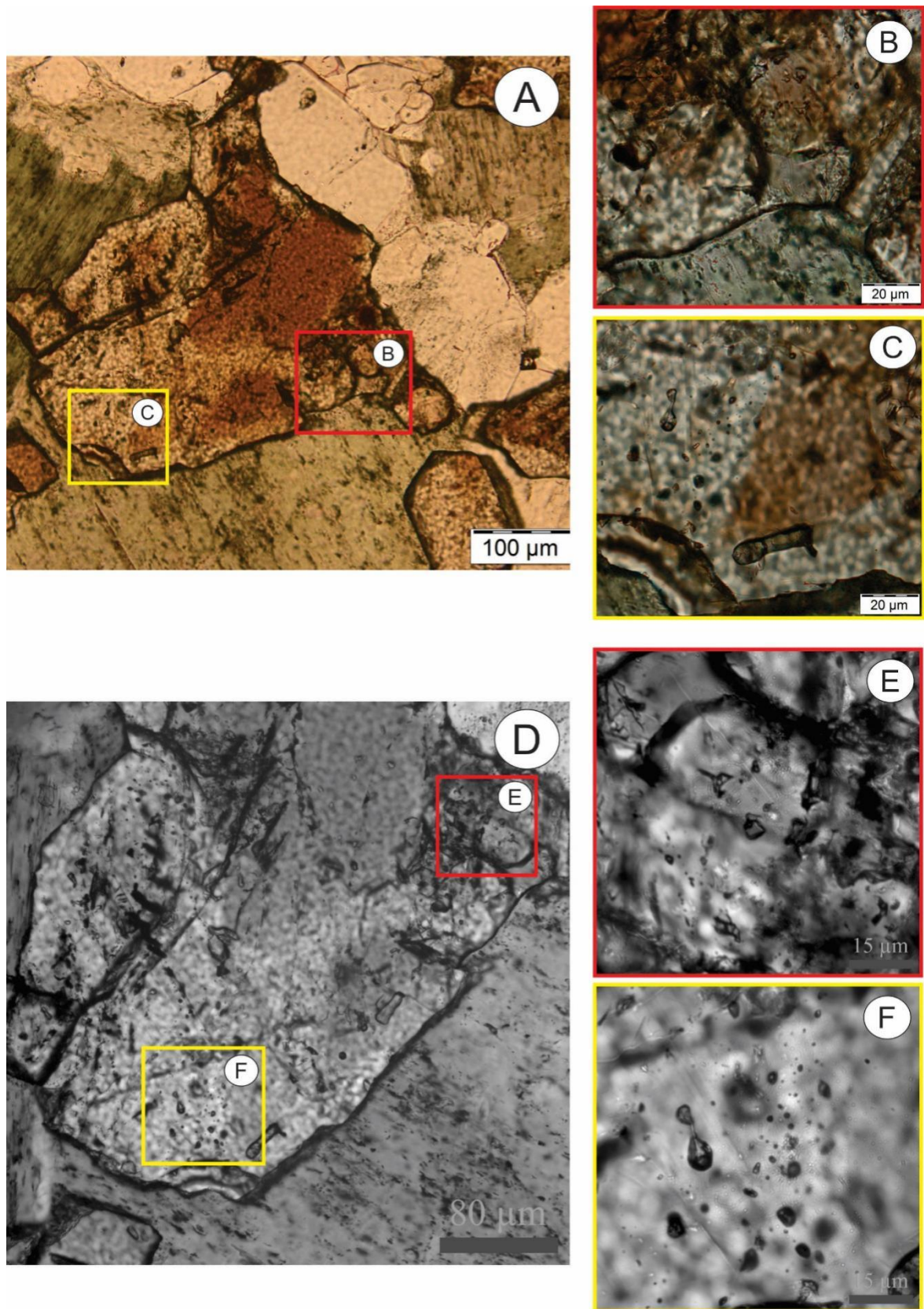


Figura 14-Fotomicrografias em cassiterita. A), B) e C) são imagens obtidas por luz transmitida em microscopia convencional; D), E) e F) são imagens obtidas por luz transmitida em microscopia de NIR. A) e D) mostram cristal de cassiterita com porções destacadas. B) e E) são fotomicrografias análogas, exibindo uma população de IF bifásicas e angulares; C) e F) mostram pelo menos dois conjuntos de IF's, um com dimensões de 4 a 8 μm , bifásicas e um com dimensões de 1 a 3 μm . As imagens de microscopia NIR foram obtidas pela câmera RETIGA 4000R.

7.2.3 Sulfeto de Zinco –Esfalerita

Quanto aos sulfetos de zinco, foram analisadas três variedades de esfalerita encontradas nos *greisen* se em veios de quartzo associados: uma de cor amarelo a transparente, uma laranja ocre associada a uma incolor e uma de cor marrom escuro a vermelho, com porções opacas, sob luz visível.

Sob radiação NIR, os cristais de esfalerita amarela apresentam melhor transparência comparadas às outras variedades; suas relações com os minerais de ganga são bem definidas e nela não foram encontradas inclusões fluidas. A esfalerita incolor apresenta inclusões fluidas, ocorrendo de maneira isolada, sendo caracterizadas como bifásicas, com formatos angulares, de dimensões em torno de 3 μm (Figura 15).

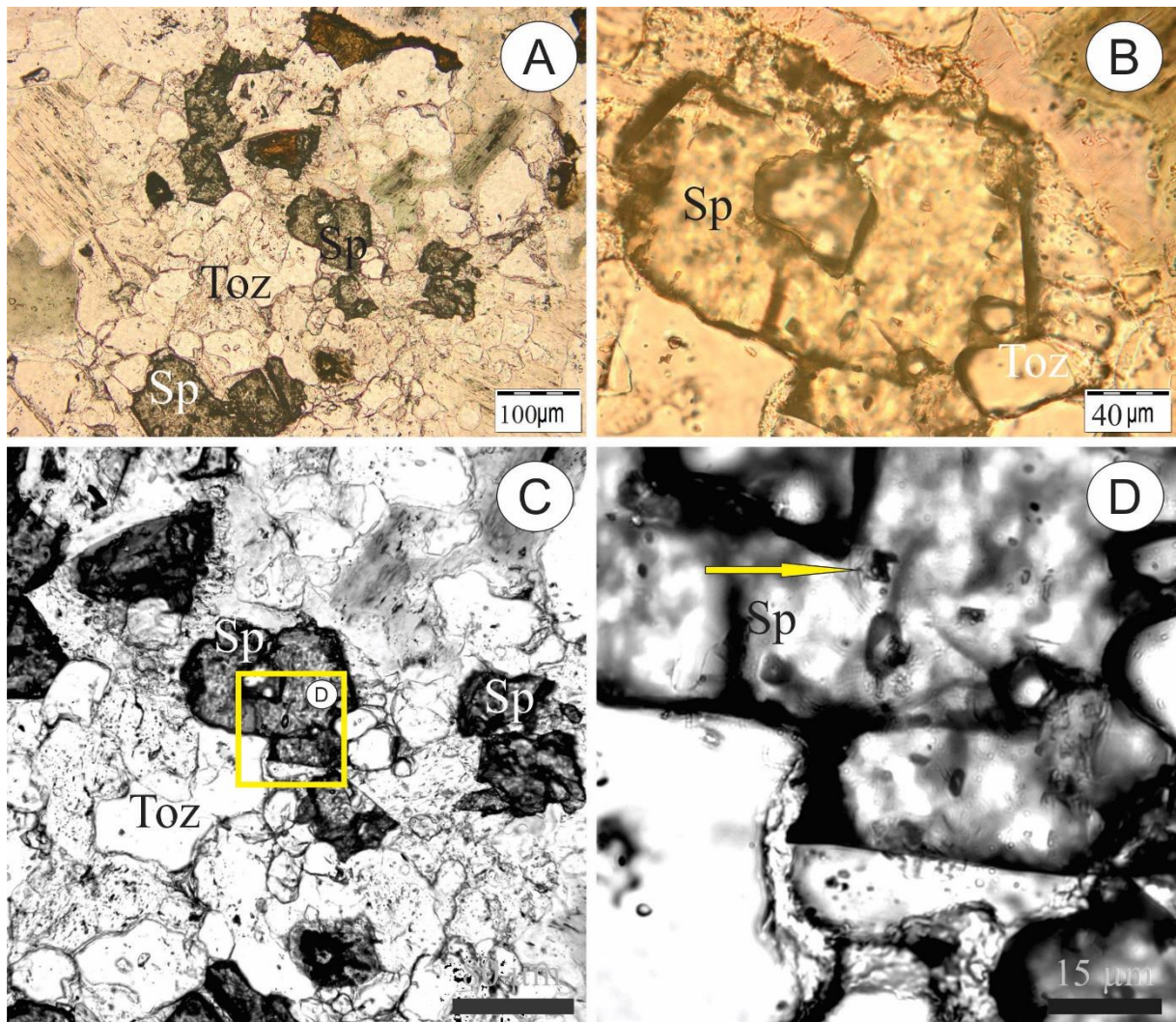


Figura 15-Fotomicrografias em cristais de esfalerita marrom pálido obtidas, em A e B) por microscopia convencional e, em C) e D) por microscopia NIR. A figura 14D) mostra em detalhe uma inclusão fluida bifásica e angular no cristal de esfalerita. Sp = esfalerita, Toz = topázio.

A esfalerita marrom escuro apresenta boa transparência, sendo possível a identificação de inclusões, especialmente nas bordas dos cristais, onde se agrupam. Estas inclusões, opacas sob a configuração NIR (Figura 16B e D), correspondem a exsoluções de calcopirita caracterizadas na microscopia NIR por luz refletida como pontos arredondados de alta luminescência (Figuras 16A e 16C). As porções “opacas” desta variedade são, conseqüentemente, menos transparentes, sendo necessário um aumento de iluminação para a sua visualização, entretanto, nenhuma feição foi registrada.

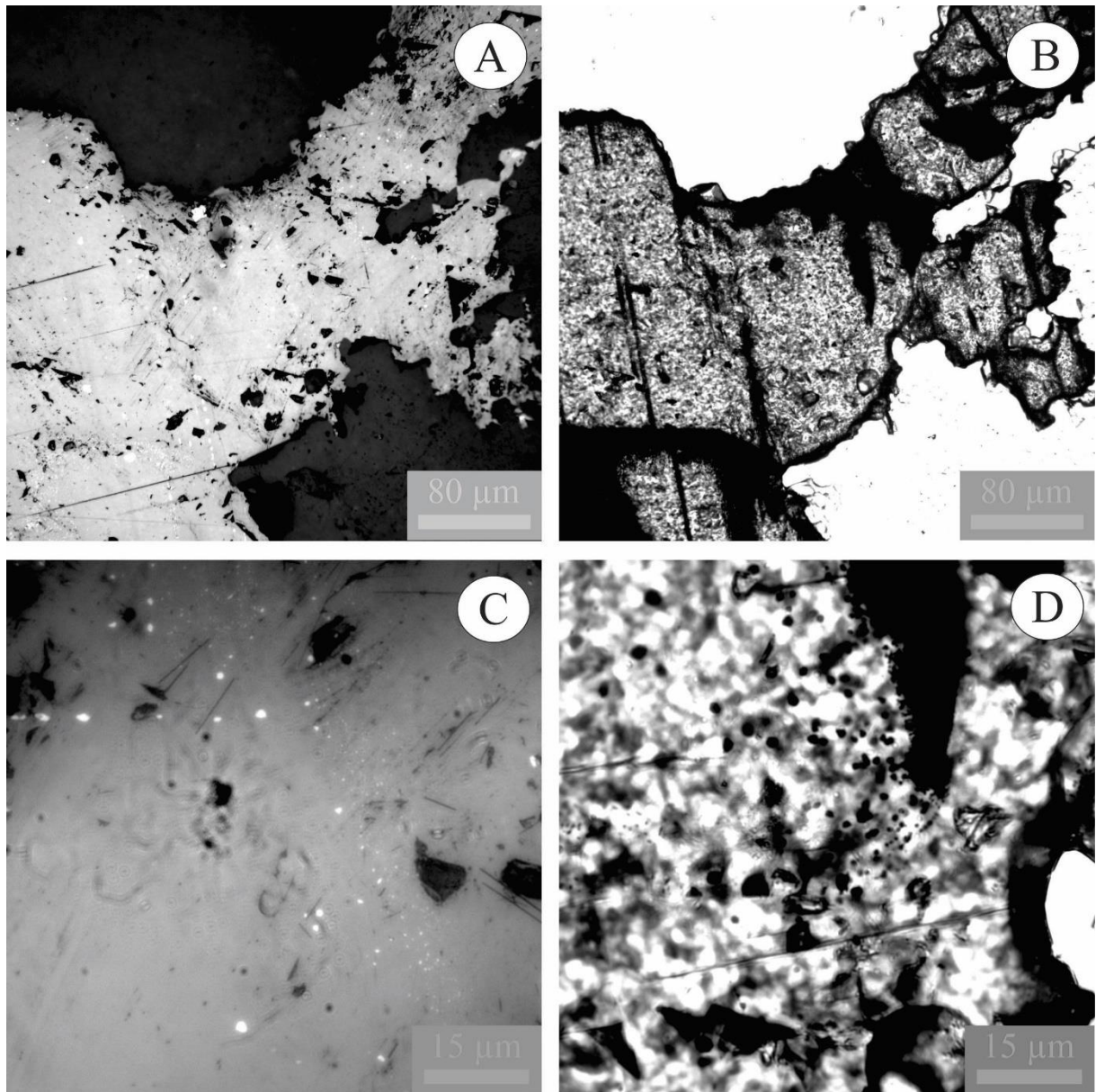


Figura 16- Fotomicrografias por microscopia NIR em cristal de esfalerita de *greisen* do Pitinga (AM). Em a) e c) por luz refletida e, em b) e d) por luz transmitida. A Figura 16d mostra, com maior detalhe, a presença de inclusões escuras que correspondem aos pontos de alta luminescência de calcopirita da figura 16c.

7.2.4 Outros sulfetos

Além da esfalerita, sulfetos como pirita, calcopirita e galena são encontrados nas rochas hidrotermais da mina Pitinga. Entretanto, devido ao baixo valor do *band gap* que esses minerais apresentam (Shuey 1975), não foi possível sua caracterização no microscópio NIR. A pirita possui valores de energia mínima da ordem de 0,77 eV até 1,12 eV (Shuey 1975).

8 DISCUSSÕES

A implantação da microscopia com luz infravermelha próxima foi bem-sucedida através de uma rotina analítica empregada ao longo da elaboração desta monografia. Os dados obtidos foram analisados e tratados em tempo real por meio de controladores em interface com um computador, aplicando *software* da Olympus – Qcapture Pro 7.

A análise de minerais opacos necessitou ser seguida por observação visual com a utilização de uma câmera monocromática que trabalha na região do infravermelho para a captura das imagens. A câmera Retiga 4000R Fast (QIMAGING) foi associada ao Qcapture Pro 7 com interface digital que permite o controle completo, com obtenção de fotomicrografias e transferindo facilmente as imagens da câmera para o computador.

Nas observações das imagens, os filtros BP775 e 900IR utilizados na microscopia por luz transmitida por radiação NIR diminuíram a transparência dos minerais em análise, portanto, as fotomicrografias foram obtidas preferencialmente sem a utilização de ambos. Como são filtros que selecionam radiação com comprimentos de onda de 775 nm e 900 nm, respectivamente, e que a câmera Retiga 4000 opera até 1000 nm, é compreensível que a qualidade das imagens obtidas sem os filtros é melhor. Esta constatação é permitida a partir do entendimento da interação da REM com a matéria e do conceito de energia *gap*: maior comprimento de onda interagindo com a matéria implica menor estímulo para os elétrons atingirem a banda de condução, ou seja, a radiação incidente tenderá a não ser absorvida.

Embora a eficiência da microscopia NIR seja altamente dependente da composição química da fase estudada (ou de impurezas na forma de elementos traço), em virtude de que cada mineral possui uma energia *gap* diferente, a espessura das amostras também influencia no grau de transparência do material analisado (Lindaas *et al.* 2002). A amostra de hematita de Carajás mostrou uma transparência maior com a diminuição de sua espessura.

O estudo petrográfico por microscopia NIR permitiu a caracterização de feições texturais e de inclusões fluidas não observadas pela microscopia convencional, em importantes fases minerais opacas a semiopacas dos depósitos estaníferos do Pitinga, ferríferos de Carajás e do Quadrilátero Ferrífero. As feições texturais mostram um bom avanço comparado com a microscopia por luz refletida dos minerais metálicos, em que somente é possível a determinação de feições superficiais.

A utilização da luz refletida por microscopia de NIR fornece resposta similar ao mesmo método de observação por microscopia convencional. Neste caso, a utilização de luz

refletida em microscópio de NIR se limita as características superficiais dos minerais, em que as imagens obtidas são distinguidas por diferentes tons de cinza.

As fases minerais analisadas pelo sistema NIR são compatíveis com suas características a níveis eletrônicos (Shuey 1975). Os sulfetos pirita e galena, registrados nas rochas hidrotermalizadas da Província Estanífera do Pitinga não são transparentes na região do infravermelho próximo disponível, em virtude das suas energias *gaps*, por isso não foram caracterizados. A região do infravermelho próximo trabalhada apresenta energia suficiente para ativação da banda de condução desses minerais: a energia mínima para a galena é de 0,37eV (Lüders 2017) e da pirita varia de 0,77 a 1,12 eV, com transmitância partir de 1100 nm (Ortelli *et al.* 2018).

Microscopia NIR

Os óxidos de ferro estudados, em especial a hematita, apresentam história evolutiva e gêneses distintas. Enquanto que a hematita do QF é proveniente de processos metamórfico-deformacionais - a hematita analisada neste trabalho corresponde à variedade II estudada por Rosière & Rios (2004), a hematita de Carajás foi formada por processos de enriquecimento supergênico (Costa *et al.* 2006).

Utilizando-se da microscopia NIR, a análise comparativa entre os cristais de hematita dos três depósitos mostrou algumas diferenças quanto ao grau de transparência e aos seus aspectos texturais. A hematita do QF, mesmo sendo analisada em lâmina um pouco mais espessa do que as outras amostras, apresentou um excelente grau de transparência em relação a hematita de Carajás, enquanto que a hematita dos epissienitos potássicos estaníferos de Pitinga não apresentou transmitância (Quadro 1).

Quadro 1- Comparação do grau de transmitância das hematitas de diferentes depósitos/origens analisadas a partir da câmera RETIGA 4000R (1000 nm).

Depósito/Origem	Grau de Transmitância em até 1000 nm
Quadrilátero Ferrífero (MG)/ Metamórfica (Rosière & Rios 2004).	Boa a muito boa
Carajás (PA)/ Sinsedimentar – Supergênico (Costa <i>et al.</i> 2006).	Moderada a boa
Pitinga (AM)/ Hidrotermal (Borges <i>et al.</i> 2018).	Opaca

A orientação preferencial dos cristais tabulares das hematitas do QF, bem como sua textura granoblástica, salienta seu caráter metamórfico.

As fases opacas do minério de ferro de Carajás correspondem à hematita e magnetita. A hematita apresenta grau de transparência moderado, sendo possível a caracterização de suas feições internas, embora as inclusões presentes ao longo de seus cristais não apresentem boa nitidez. A magnetita não apresenta transparência adequada para a análise petrográfica de suas feições internas.

As feições observadas dentro da hematita incluem linhas de crescimento, semelhantes às encontradas por Lima (2009), textura tipo “*patchwork*”, similares às observadas por Rosière & Rios (2004), cristais tabulares alongados, com terminações em romboedros, do sistema trigonal da hematita (Klein & Dutrow 2012), bem como seções perpendiculares ao seu eixo c, conferido pelos formatos triangulares. As inclusões fluidas presentes não foram caracterizadas de maneira satisfatória, em virtude da pouca nitidez apresentada. A heterogeneidade da luminosidade ao longo dos cristais dessa hematita, são referentes, provavelmente, a porções com defeitos cristalinos que podem estar preenchidos por sílica, nos pontos brancos de luminosidade intensa e a porções com resquícios de magnetita, conferindo os tons de cinza escuro (vide Figura 10).

A hematita do Quadrilátero Ferrífero é mais transparente comparado a hematita de Carajás, sob a radiação infravermelha próxima. Ressalta-se que a amostra de hematita do QF analisada apresenta uma espessura maior a de Carajás. As feições da hematita analisada a caracterizam como semelhante a Hematita I, estudada por Lima (2009), com grau de transparência similar a superior aos obtidos pelo sistema NIR empregado por esta autora.

Com relação aos cristais de esfalerita encontrados nos *greisens*, a variedade amarela apresentou melhor transparência ao infravermelho próximo que a esfalerita marrom escuro e ambas apresentaram menor transparência comparadas a variedade incolor. A variedade marrom escura, que apresenta porções opacas, contém maiores concentrações de Fe^{+2} e Cu (Borges 2002), caracterizados como impurezas na estrutura cristalina, justificando a sua menor transmitância. A presença de impurezas promove uma diminuição da energia *gap* necessária para a absorção da radiação pelos seus átomos (Lüders 2017).

Inclusões fluidas foram identificadas na esfalerita incolor associada a variedade laranja ocre. Essas IF ocorrem de maneira isolada, sendo classificadas como bifásicas e angulares.

Quanto aos cristais de cassiterita, as imagens obtidas permitiram uma boa caracterização de suas inclusões fluidas. Foram definidas quatro famílias de IF, de acordo com seus formatos, tamanhos e quantidades de fases. Na microscopia convencional essas IF são identificadas, entretanto, com menor nitidez e transparência.

9 CONCLUSÕES

O sistema NIR específico para a região do infravermelho próximo, composto por microscópio de NIR, câmera CCD Retiga e *software*, foi implantado e colocado em operação no Laboratório de Inclusões Fluidas, do Instituto de Geociências – UFPA durante o desenvolvimento desta monografia. A configuração adequada para a visualização, edição e obtenção das imagens foi estabelecida de maneira satisfatória, na medida das condições operantes disponíveis.

Os filtros disponíveis para a realização dos testes não apresentaram respostas satisfatórias quanto a qualidade na transparência das imagens capturadas pela câmera RETIGA 4000 Fast 1934. Apesar disto, foi possível a obtenção de fotomicrografias com boa transparência de óxidos e sulfetos sem a utilização dos filtros (BP775 e 900IR), sugerindo que a qualidade das imagens obtidas foi condicionada a sensibilidade espectral da câmera empregada.

A microscopia NIR, comparada à microscopia convencional, mostra um grande avanço na caracterização das feições internas de óxidos e sulfetos, como aspectos texturais e inclusões fluidas, permitindo avanços microtermométricos em minerais de minério.

As fases minerais sensíveis a região do infravermelho próximo empregado no sistema NIR são compatíveis com os seus respectivos *band gaps* teóricos.

As hematitas secundárias de Carajás mostraram boa transparência sob a região do NIR empregada, o que corroborou para a caracterização de suas feições texturais.

A petrografia das inclusões fluidas nas fases minerais estudadas permitiu a identificação de diferentes famílias:

Nas cassiteritas foram identificadas 4 tipologias de IF;

Na esfalerita de cor laranja ocre 2 tipologias;

Na hematita de Carajás não foi possível a definição das inclusões presentes;

Na magnetita não foram registradas inclusões fluidas.

Na hematita do QF 2 tipologias.

Foram identificadas texturas típicas das hematitas de Carajás encontradas em outros depósitos, como textura *patchwork*, seções paralelas e perpendiculares ao seu eixo cristalográfico *c*, linhas de crescimento. Na hematita do QF foi identificada textura granoblástica, além de inclusões fluidas.

Nos óxidos e sulfetos de Pitinga, que são minerais translúcidos – cassiterita e esfalerita, a identificação das inclusões fluidas e sua caracterização foi facilitada, sobretudo com a utilização dos comandos de contraste, permitido pelo *software* Qcapture PRO7.

Baseado na caracterização mineralógica e textural dos minerais opacos previamente selecionados para este trabalho, os equipamentos do sistema de infravermelho próximo instalados e colocados em rotina demonstraram boa eficiência. Vale ressaltar que a qualidade das imagens obtidas depende, sobretudo, do tipo de material em análise.

A qualidade da transparência é condicionada, sobretudo, pela composição química dos minerais estudados, que definem a energia *gap*. Aqueles minerais que apresentam energias *gap* baixas, como a pirita e galena, não foram caracterizadas, por permanecerem opacas mesmo sob a interação com a radiação NIR. Os minerais com energias *gap* moderados, como a hematita (em torno de 2 eV), apresentaram boa transparência, enquanto que aqueles com maiores energia *gap* – cassiterita e esfalerita apresentaram transparência excelente, com exceção das porções mais escuras da esfalerita rica em Fe.

É importante enfatizar que o estudo de inclusões fluidas nos minerais opacos será possível a medida que for possível acoplar uma platina microtermométrica (possivelmente uma similar àquela utilizada para ensaios em minerais transparentes de ganga, no Laboratório de Inclusões Fluidas) ao microscópio de NIR.

Por fim, foi elaborado um “Guia de procedimentos básicos” (vide Anexo 1) para a utilização do microscópio de infravermelho próximo (e todos os equipamentos instalados), pela comunidade científica do IG com interesse em estudos minerográficos mais detalhados.

REFERÊNCIAS

- Bastos Neto A.C., Pereira V.P., Ronchi L.H., Lima E.F., Frantz J.C. 2009. The world- class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type Granite, Pitinga mining district, Amazonas state, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, **47**: 1329-1357.
- Beisiegel V.R. 1982. Distrito ferrífero da Serra dos Carajás. In: SBG-NO, 1º Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém. *Anais[...]*. p. 21-43.
- Borges R.M.K. 2002. *Greisens e epissienitos potássicos associados ao Granito Água Boa, Pitinga (AM): um estudo dos processos hidrotermais geradores de mineralizações estaníferas*. PhD Thesis Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Belém, 383 p.
- Borges R.M.K., Dall'Agnol R., Costi H.T. 2003. Geologia, petrografia e química mineral das micas dos greisens estaníferos associados ao pluton Água Boa, Pitinga (AM). *Revista Brasileira de Geociências*, **33**(1): 51-62.
- Borges R.M.K., Villas R.N.N., Fuzikawa K., Dall'agnol R., Pimenta M.A. 2009. Phase separation, fluid mixing, and origin of the greisens and potassic episyenite associated with the Água Boa pluton, Pitinga tin province, Amazonian Craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**: 161-183.
- Borges R.M.K., Gaia S.M.S., Costi H. T., Lamarão C.N., Marques G.T. 2018. Interação entre magmas graníticos e a origem de epissienitos potássicos estaníferos do granito Madeira, mina Pitinga, Amazonas. *Geologia USP – Série Científica*, **18**(4): 21-42.
- Casanova V., Kouzmanov K., Audétat A., Wälle M., Ubrig N., Ortelli M., Fontboté L. 2018. Fluid inclusion studies in opaque ore minerals: II. A comparative study of syngenetic synthetic fluid inclusions hosted in quartz and opaque minerals. *Economic Geology*, **113**(8): 1861-1883.
- Campbell A.R., Hackbarth C.J., Plumlee G.S., Petersen U., 1984. Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope. *Econ. Geol.* **79**: 1387–1392.
- Costa U.A.P., Macambira J.B., Kotschoubey B. 2006. Origem sedimentar-supergênica para o minério de ferro da serra norte de Carajás. In: SBG, 43º Congresso Brasileiro de Geologia, Aracaju. *Anais[...]*. p. 1010-1015.
- Costi H.T. 2000. *Petrologia de granitos alcalinos com alto flúor mineralizados em metais raros: o exemplo do albite-granito da mina Pitinga, Amazonas, Brasil*. PhD Thesis Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 345 p.
- Costi H.T., Horbe A.M.C., Borges R.M.K., Dall'Agnol R., Rossi A., Sighnolfi G. 2000. Mineral Chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian Craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **30**(4): 775-782.

- Costi H.T., Dall'Agnol R., Borges R.M.K., Minuzzi O.R.R., Teixeira J.T. 2002. Tin-bearing sodic episyenites associated with the Proterozoic, A-type Água Boa granite, Pitinga mine, Amazonian Craton, Brazil. *Gondwana Research*, 5: 435-451.
- Costi H.T., Dall'Agnol R., Pichavant M., Rämö O.T. 2009. The peralkaline tin-mineralized madeira cryolite albite-rich granite of pitinga, amazonian craton, brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *The Canadian Mineralogist*, 47: 1301- 1327.
- Dorr J.V.N. & Barbosa A.L.M. 1963. Geology and ore deposits of the Itabira district, Minas Gerais, Brazil. Washington, *Geological Survey Professional Paper* 341-C, 110 p.
- Halliday D. & Resnick R. 2012. Fundamentos de física, volume 4: óptica e física moderna. Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 9ª edição, 406 p.
- Hensler A.S., Hagemann S.G., Rosière C.A., Angerer T., Gilbert S. 2015. Hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction associated with hypogene “hard” iron ore mineralisation in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: Implications from in-situ laser ablation ICP-MS iron oxide chemistry. *Ore Geology Reviews*, 69: 325-351.
- Klein C. & Dutrow B. 2012. *Manual de ciência dos minerais*. Porto Alegre, Bookman, 706p.
- Lindaas S.E., Kulis J., Campbell A.R. 2002. Near-infrared observation and microthermometry of pyrite-hosted fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 97: 603–618.
- Lima T.A.F. 2009. *Estudo de inclusões fluidas em hematitas e em quartzo associado das formações ferríferas da Serra do Sapo, Conceição do Mato Dentro, MG*. MS Dissertation, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, 191 p.
- Lima T.A.F., Rios F.J., Rosière C.A. 2009. Estudos de inclusões fluidas em hematita por LA-ICP-MS – ablação a laser – plasma indutivamente acoplado – espectrometria de massa. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza. 1 CD-ROM.
- Lobato L.M., Rosière C.A., Silva R.C.F., Zucchetti M., Baars F.J., Seoani J.C.S., Rios F.J., Pimentel M., Mendes G.E., Monteiro A.M. 2005. A mineralização hidrotermal de ferro da Província Mineral de Carajás – controle estrutural e contexto na evolução metalogenética na província. In: Marine O.J. *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília,DF, DNPM; ADIMB, p. 25-92.
- Lüders V., Gutzmer J., Beukes N.J. 1999. Fluid inclusion studies in cogenetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the Kalahari Manganese Field, South Africa. *Econ. Geol.* 94: 589 – 596.
- Lüders V & Ziemann M. 1999. Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to study of pyrite-hosted fluid inclusions. *Chemical Geology*, 154: 169-178.
- Lüders V. 2017. Contribution of infrared microscopy to studies of fluids inclusions hosted in some opaque ore minerals: possibilities, limitations, and perspectives. *Miner Deposita*, Heidelberg. 52(5): 663-673. achei como.

Macambira J.B. 2003. *O ambiente deposicional da Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará*. PhD Thesis, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 277 p.

Mancano D. P., Campbell A. R. 1995. Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(19): 3909-3916.

Monteiro L.V.S., Xavier R.P., Souza Filho C.R., Moreto C.P.N. 2014. Metalogênese da Província Carajás. In: Silva M.G., Rocha Neto M.B., Jost H., Kuyumjian R.M. (org.). *Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras*. Belo Horizonte, CPRM, p. 43-92.

Ni P., Wang X., Wang G.G., Huang J.B., Pan J., Wang T.G., 2015. An infrared microthermometric study of fluid inclusions in coexisting quartz and wolframite from Late Mesozoic tungsten deposits in the Gannan metallogenic belt, South China. *Ore Geology Reviews*. **65**: 1062-1077.

Oliveira L.A.R., Rios F.J., Rosière C.A., Wälle M., Orтели M., Kouzmanov K. 2017. Nature and evolution of fluids associated with specularite-bearing Fe and Au-PGE (Jacutinga) mineralization during the rasiliano orogeny in the eastern São Francisco Cráton, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*. **86**: 130-153.

Orтели M., Kouzmanov K., Wälle M., Ubrig N., Casanova V. 2018. Fluid inclusion studies in opaque ore minerals: I. Trace element content and physical properties of ore minerals controlling textural features in transmitted near-infrared light microscopy. *Economic Geology*, **113**(8): 1845 – 1860.

Richards J. P., Kerrich R. 1993. Observations of zoning and fluid inclusions in pyrite using a transmitted infrared microscope. *Economic Geology*. **88**: 716-723.

Rios F.J., Fuzikawa K., Alves J.V., Neves J.M.C. 2000. Aplicação da luz infravermelha (IV) no estudo petrográfico e de inclusões fluidas em minerais opacos. *Revista Brasileira de Geociências*. **30**: 783-784.

Rios F.J., Villas R.N., Fuzikawa K. 2003. Fluid evolution in Pedra Preta wolframite ore deposit, Paleoproterozoic Musa granite, eastern Amazon Craton, Brazil. *Journal of South America Earth Sciences*, **15**: 787 – 802.

Rios F.J., Alves J.V., Pérez C.A., Costa E.C., Rosière, C.A., Fuzikawa K., Correia Neves J.M., Chaves A. de O., Prates S.P., Barrio R.E. 2006. Combined investigations of fluid inclusions in opaque ore minerals by NIR/SWIR microscopy and microthermometry and synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Applied Geochemistry*. **21**: 813-819.

Rosière C.A. & Chemale Jr. F. 2000. Brazilian iron formations and their geological setting. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, **36**(2): 274-278.

Rosière C.A. & Rios F.J. 2004. The origin of hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and fluid inclusion studies: the example of the Conceição mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Economic Geology*, **99**: 611-624.

Rosière C.A., Spier C.A., Rios F.J., Suckau V.E. 2008. The itabirite from the Quadrilátero Ferrífero and related high-grade ores: an overview. *In: Hagemann S., Rosière C.A., Gutzmer J., Beukes N.J. (ed.). Banded iron formation-related high-grade iron ore. Reviews in Economic Geology*, **15**: 223-254.

Rosière C.A. & Rolim V.K. 2016. Formações ferríferas e minério de alto teor associado. O minério de ferro no Brasil - geologia, metalogênese e economia. *In: Melfi A.J., Misi A., Campos D.A., Cordani U.G. (org.). Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios*. 1ed. Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, p. 33-45.

Sanglard J.C.D., Rosière C.A., Santos J.O.S., McNaughton N.J., Fletcher I.R. 2014. A estrutura do segmento oeste da Serra do Curral, Quadrilátero Ferrífero, e o controle tectônico das acumulações compactas de alto teor em Fe. *Geol. USP, Série Científica*, São Paulo, **14**(1): 81-95.

Shimizu T. & Morishita Y. 2012. Petrography, chemistry, and near-infrared microthermometry of indium-bearing sphalerite from the Toyoha polymetallic deposit, Japan. *Economic Geology*, **107**: 723-735.

Shuey R.T. (ed.). 1975. *Semiconducting ore minerals*. Salt Lake City, Elsevier Scientific Publishing Company, 415 p.

Trendall A.F. & Blockley J.G. 1970. Origin of iron formation. *In: Trendall A.F. & Blockley J.G. The iron formations of the precambrian hamersley Group Western Australia*. [S.1.], GSWA Publications. (Geological Survey of Western Australia. Bulletin, 119).

Trendall A.F., Basei M.A.S., DeLaeter J.R., Nelson D.R. 1998. SHRIMP zircon U-Pb constraints on the age of the Carajás formation, Grão Pará group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, **11**: 265-277.

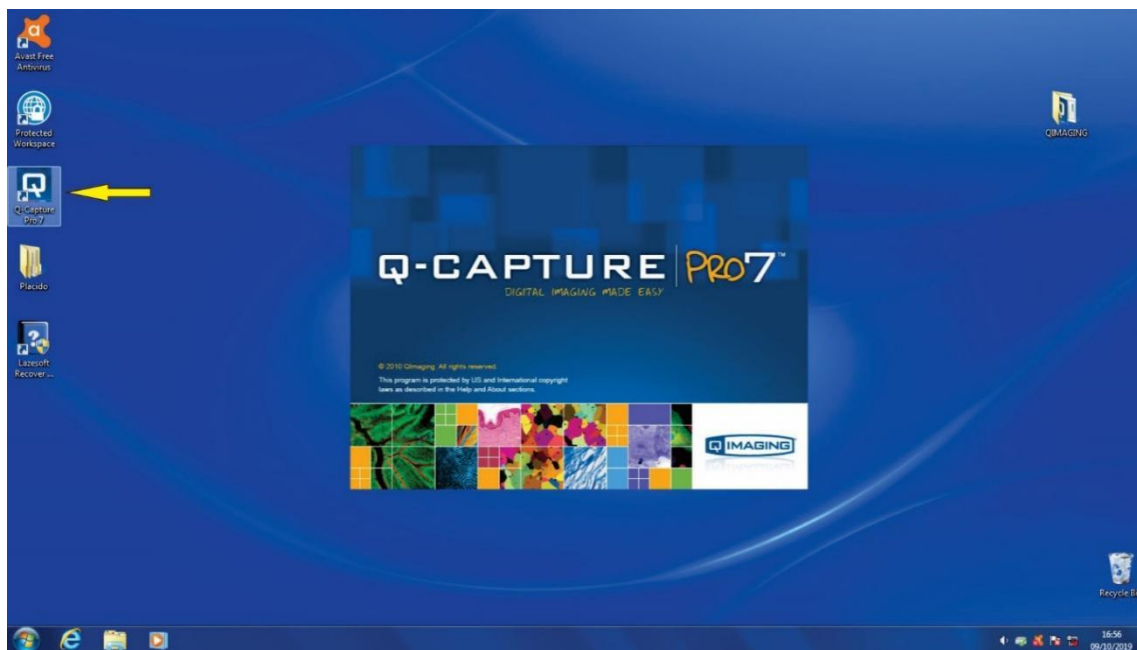
Wei W., Hu R., Bi X., Peng J., Su W., Song S., Shi S. 2012. Infrared microthermometric and stable isotopic study of fluid inclusions in wolframite at the Xihuashan tungsten deposit, Jiangxi province, China. *Miner Deposita*, **47**: 589-605.

Wicander R. & Monroe J.S. (ed.). 2010. *Historical geology: evolution of earth and life through time*. 6ª ed. Brooks/Cole, 444 p.

ANEXO A

GUIA DE PROCEDIMENTOS BÁSICOS PARA A UTILIZAÇÃO DO MICROSCÓPIO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

1- Iniciar o Programa Q-Capture Pro7 na área de trabalho

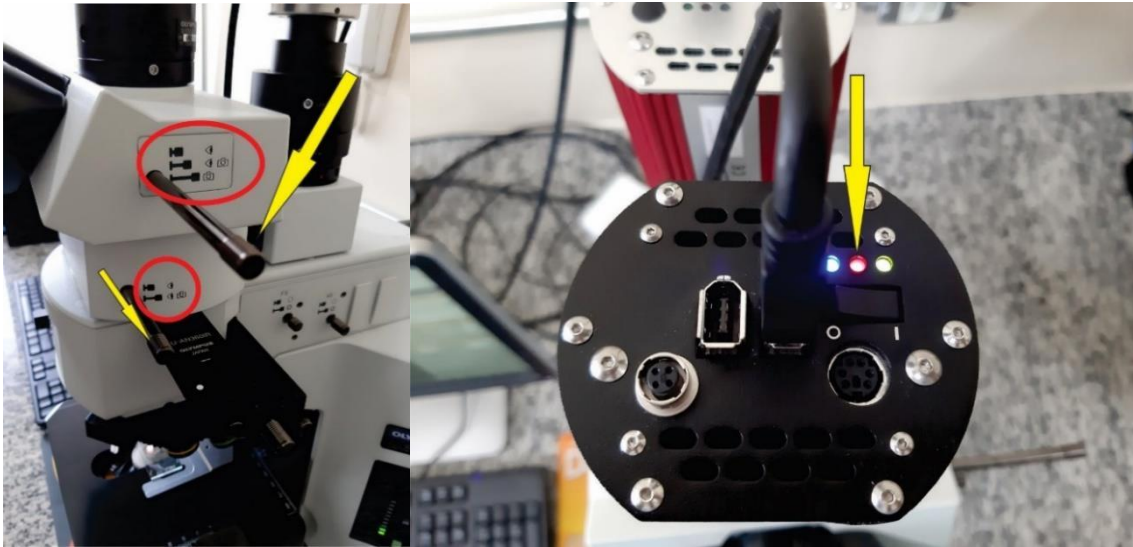


2- Visualização da amostra no programa

Certifique-se que a opção de observação pela câmera esteja acionada pelo botão seletor do caminho da luz no microscópio e que a câmera a ser utilizada esteja ligada.

A partir do botão seletor do caminho da luz, existem três opções de visualização: somente microscópio, *software* e microscópio ao mesmo tempo e somente *software*.

O pleno funcionamento da câmera de NIR é indicado pela luz em vermelho.



A opção *Live*, no software, deve ser habilitada para a observação da amostra(mineral) no monitor.

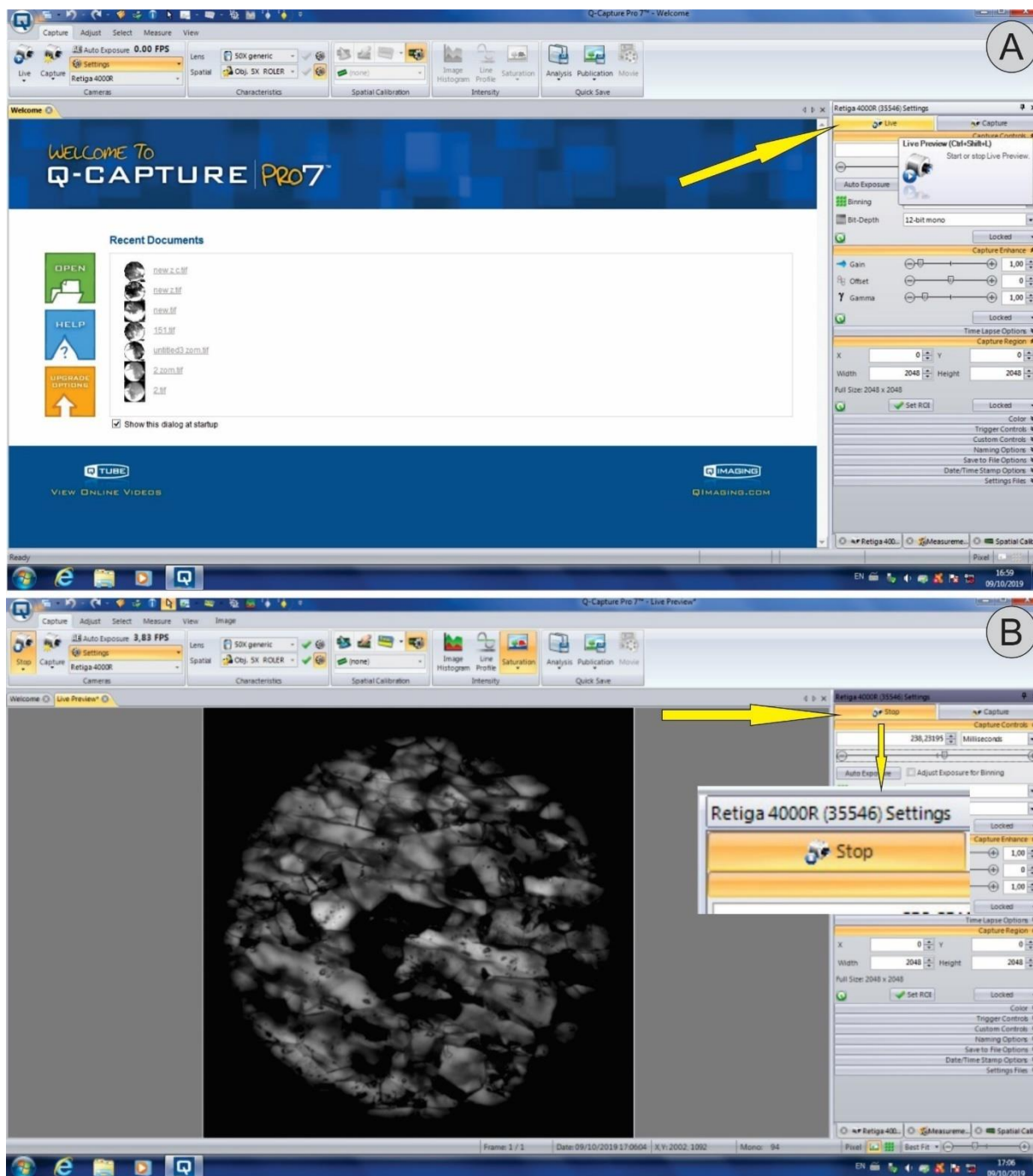


Figura: Em a) interface inicial do software; a seta indica a localização do botão Live, para iniciar a visualização da lâmina. Em b) a opção Live já habilitada, com a imagem em execução.

3- Edição das imagens

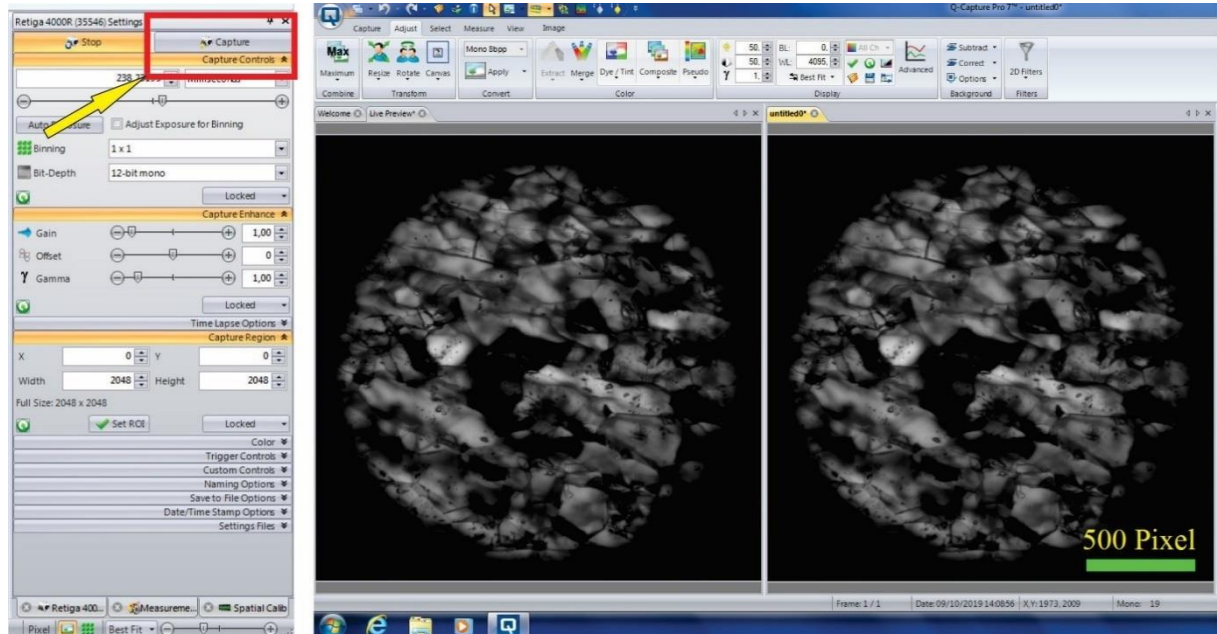
O foco da fotomicrografia deve ser definido pela visualização da imagem na interface do software.

Adequar a luminosidade ideal para a fotomicrografia (*Exposure Time*). O ideal é fazer uma mescla entre a intensidade do tempo de exposição e a intensidade da luz do microscópio. Essas informações são válidas para todos os tipos de fotomicrografias (luz transmitida e

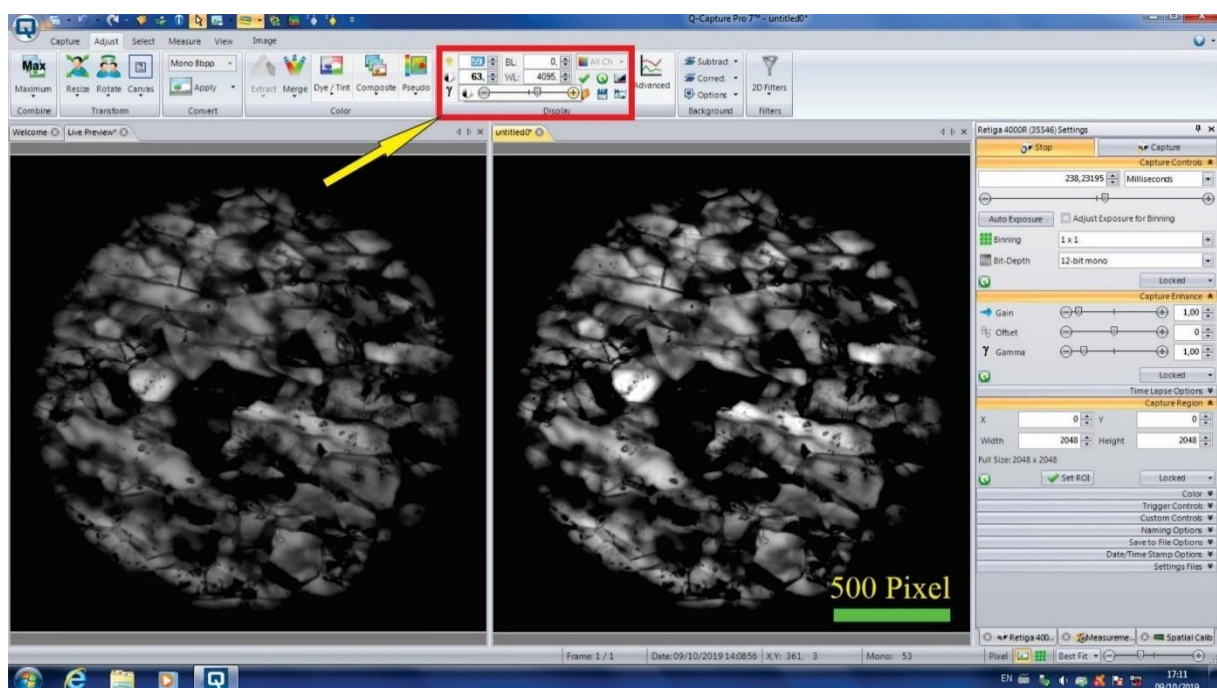
refletida).

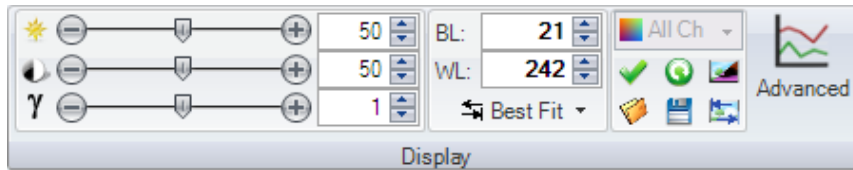
4- Capturar Fotomicrografias

Clicar em Snap: Ao clicar em Snap, a imagem em edição será duplicada. A duplicata deverá ser editada para a obtenção da fotomicrografia com os ajustes adequados.

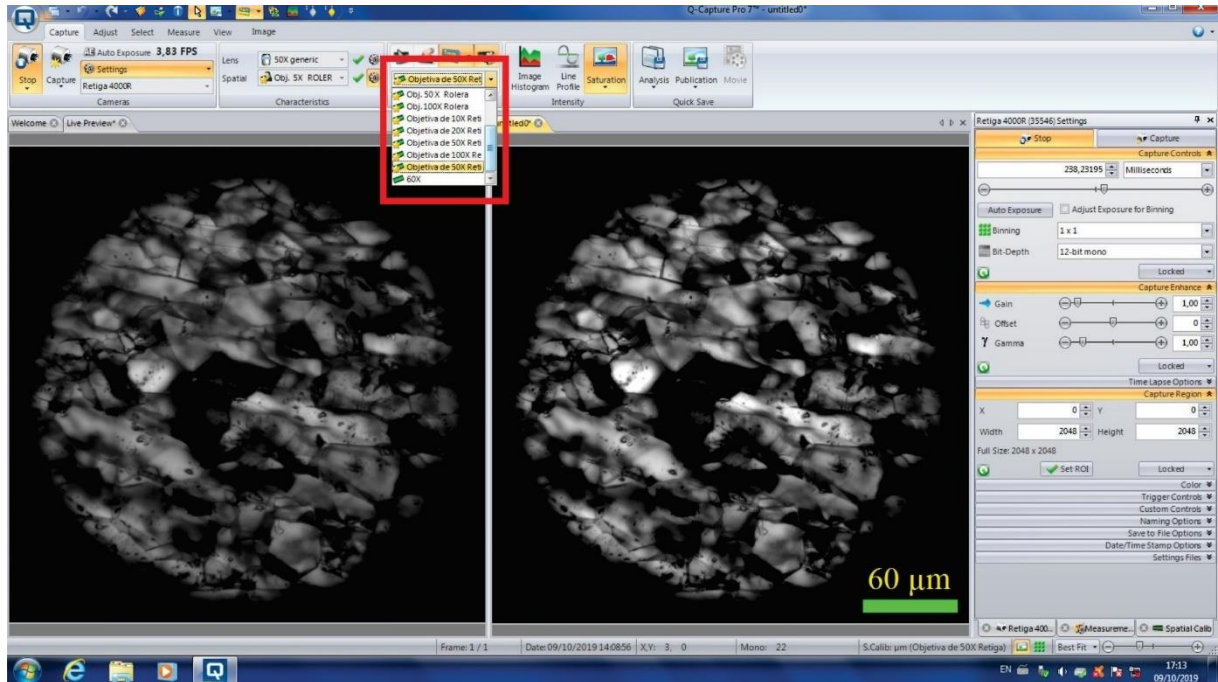


Escolher a melhor configuração para destacar alguma feição de interesse em uma imagem é feito ajustando os controles de brilho, contraste e gamma na opção *Display*. A imagem duplicada deverá ser clicada para os ajustes desses controles, que permitem melhorar a exibição das intensidades da imagem entre os níveis de preto e branco. Após as devidas adequações efetuadas, deve-se clicar no botão  para aplicar as modificações à imagem.



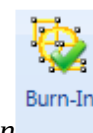


Selecionar a objetiva compatível com aquela utilizada no microscópio e com a câmera em operação. Isso interfere na escala da fotomicrografia.

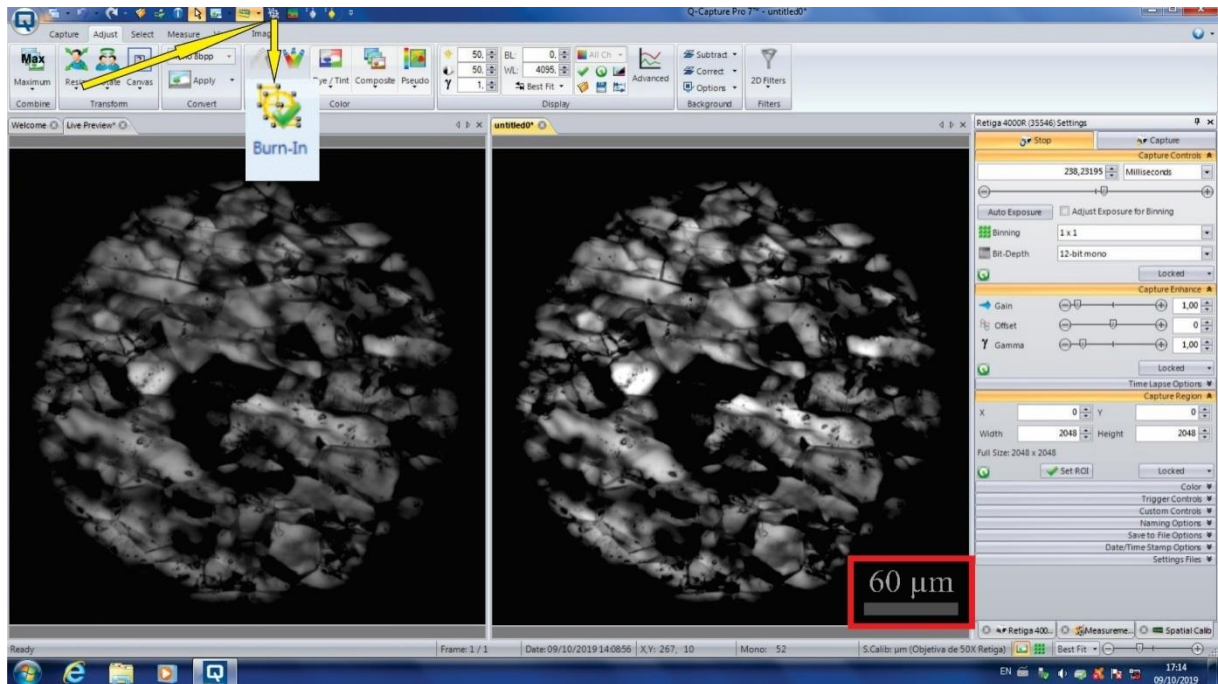


Para mudar a unidade da escala de Pixel para μm , deve-se seguir os seguintes passos:

Clicar na escala localizada no canto inferior direito da imagem duplicata, selecionar a aba “capture” > “spacial calibration” e selecionar a escala compatível com a câmera e objetiva em



uso. Com a escala selecionada, deve-se clicar em *Burn-in*, fixado na barra superior de tarefas para aplicar a escala correspondente a lente. Assim que a escala adequada for aplicada, esta aparecerá em tons de cinza.



5- Região de Interesse (ROI)

Para capturar uma região de interesse e obter a fotomicrografia em formato quadrado, deve-se clicar em set ROI, localizado na barra de tarefas da câmera em utilização.

Ao clicar em set ROI, uma visualização ao vivo se iniciará, com a câmera ativada, e uma sobreposição em formato quadrado aparecerá centralizado na imagem. Com o mouse, clicando em seu botão esquerdo sobre a área sobreposta é possível redimensionar ou mover o ROI para a área desejada na imagem. Em seguida, deve-se clicar em “Save ROI” para aplicar as novas coordenadas da região.

Coma região de interesse selecionada, segue-se os mesmos passos contidos no item 4, para a captura da fotomicrografia.

A imagem abaixo ilustra, da esquerda para a direita, o processo de captura por ROI.

